



LINCONL ARAUJO TEIXEIRA

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

**O EFEITO DE DIFERENTES CONDIÇÕES DE CURA NA FLUÊNCIA
DE COMPÓSITOS UNIDIRECIONAIS DE SISAL/EPÓXI**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
FACULDADE DE TECNOLOGIA - FT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA - UnB
FACULDADE DE TECNOLOGIA - FT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

**O EFEITO DE DIFERENTES CONDIÇÕES DE CURA NA FLUÊNCIA
DE COMPÓSITOS UNIDIRECIONAIS DE SISAL/EPÓXI**

LINCOLN ARAUJO TEIXEIRA

ORIENTADORA: PROF^a DR^a SANDRA MARIA DA LUZ

TESE DE DOUTORADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

PUBLICAÇÃO: 2023

BRASÍLIA/DF: DEZEMBRO DE 2023

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA -UnB
FACULDADE DE TECNOLOGIA – FT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

**O EFEITO DE DIFERENTES CONDIÇÕES DE CURA NA FLUÊNCIA
DE COMPÓSITOS UNIDIRECIONAIS DE SISAL/EPÓXI**

LINCONL ARAUJO TEIXEIRA

**TESE SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA DA
FACULDADE DE TECNOLOGIA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS MECÂNICAS**

APROVADA POR:

Prof^ª Dr^a Sandra Maria da Luz – Universidade de Brasília - FT/UnB (orientadora)

**Prof. Dr. Sandro Campos Amico - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS
(membro externo)**

**Prof. Dr. Sérgio Henrique Pezzin – Universidade do Estado de Santa Catarina – UDESC
(membro externo)**

**Prof. Dr. Jorge Luiz de Almeida Ferreira - Universidade de Brasília – FT/UnB – UFRGS
(membro interno)**

BRASÍLIA/DF, 14 DE DEZEMBRO DE 2023

FICHA CATALOGRÁFICA

Araujo Teixeira, Linconl

O efeito de diferentes condições de cura na fluência de compósitos unidirecionais de sisal/epóxi - Linconl Araujo Teixeira; orientadora Sandra Maria da Luz. DISTRITO FEDERAL - Brasília, 2023. 101p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutor, Ciências Mecânicas, 2023)

Tese (Doutorado - Doutorado em Ciências Mecânicas) ----- Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica, 2023.

1. Compósito
2. Epóxi
3. Sisal
4. Propriedades mecânicas
5. Teste de Fluência

I. ENM/FT/UnB

II. Doutor (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

TEIXEIRA, LINCONL (2023) O efeito de diferentes condições de cura na fluência de compósitos unidirecionais de sisal/epóxi – Tese de Doutorado em Ciências Mecânicas, Publicação 2023. Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília - DF, 101p.

CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Linconl Araujo Teixeira

TÍTULO: O efeito de diferentes condições de cura na fluência de compósitos unidirecionais de sisal/epóxi.

GRAU: Doutor

ANO: 2023.

É concedido à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta qualificação de Doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte dessa Tese de Doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Prepara-se o cavalo para o dia da batalha, porém do Senhor vem a vitória (Provérbios 21:31).

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me permitir chegar até aqui.

Aos meu pais, Lourinaldo e Edinamarca, e aos meus irmãos, Lourinaldo Junior e Emilly por todo amor, carinho, apoio, paciência e por sempre acreditarem em mim.

À minha orientadora, professora Sandra Luz, pela oportunidade, paciência, apoio, incentivo e generosidade. E por sempre acreditar no meu potencial.

Ao professor Thiago Doca por toda orientação, suporte e auxílio na execução dos ensaios mecânicos.

Aos meus colegas do grupo de pesquisa, Vilson, Mateus, Layse, Michaella e Lays, por toda ajuda, companheirismo e amizade.

As minhas amigas Maria e Yanne pela amizade.

À CAPES, pela bolsa concedida e todo apoio financeiro durante a realização deste projeto.

Ao DPG (Decanato de Pós-Graduação)/UnB, pelo auxílio financeiro do projeto.

À FAPDF (Fundação de Apoio à Pesquisa do Distrito Federal), pelo apoio financeiro e incentivo.

Ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), por todo auxílio financeiro e incentivo durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores da Universidade de Brasília por toda ajuda e conhecimento transmitido.

RESUMO

TEIXEIRA, L.A. **O efeito de diferentes condições de cura na fluência de compósitos unidirecionais de sisal/epóxi**. Brasília, 2023. 101 p. Tese (Doutorado em Ciências Mecânicas) – Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2023.

A cura é uma etapa crítica na fabricação de compósitos à base de resina epóxi, e a seleção adequada das condições de cura pode impactar significativamente nas propriedades mecânicas do material durante o teste de fluência. A fluência é essencial para avaliar o comportamento do material compósito sob carga constante e/ou temperaturas elevadas, replicando condições de serviço de longo prazo. Embora a compreensão das diferentes condições de cura sobre a resposta do material sob fluência seja fundamental para otimizar o desempenho dos compósitos, e ainda que a literatura científica aborde os efeitos gerais das condições de cura nos compósitos, a seleção adequada das condições de cura é um tema pouco discutido para compósitos reforçados com fibras naturais. Desta forma, este trabalho teve como objetivo investigar o efeito de diferentes condições de cura nas propriedades de fluência de compósitos de resina epóxi reforçados com fibras unidirecionais de sisal. Experimentalmente, foram preparados compósitos com fibras orientadas a 0°, 45° e cruzadas [0°/90°/90°/0°], e estes submetidos às seguintes condições de cura: compósitos curados em temperatura ambiente e com processo de pós-cura (120 °C/1h em estufa), compósitos curados a 100°C/4h em estufa e compósitos curados com o uso de acelerador de amina terciária (DY 062). As condições de cura investigadas neste estudo afetaram a estrutura química da resina epóxi. Isso resultou em variações no grau de cura, na estabilidade térmica e no nível de reticulação. Essas mudanças nas propriedades da resina desempenharam um papel fundamental nos ensaios mecânicos, destacando a importância crítica das condições de cura na compreensão do comportamento mecânico da resina epóxi e no processo de fabricação de compósitos. Quanto aos compósitos, aqueles curados com acelerador apresentaram maior estabilidade térmica, enquanto um maior grau de cura foi encontrado para os compósitos curados em temperatura ambiente e pós-cura. No que diz respeito às propriedades mecânicas, foi observado que todos os compósitos com fibras orientadas a 0° apresentaram desempenho superior em termos de resistência à tração e módulo de elasticidade em comparação com as outras orientações de fibras, como esperado. Em relação as condições de cura, os compósitos curados em temperatura ambiente e com pós-cura apresentaram melhor desempenho mecânico em tração. Referente aos ensaios de fluência, os resultados mostraram que a deformação por fluência tanto da resina quanto os compósitos curados com acelerador demonstraram maior resistência a esse fenômeno. A modelagem matemática para sisal/epóxi [0°] curado com acelerador resultou nos seguintes parâmetros: para o modelo de Findley, A (amplitude de deformação transiente) foi de $(3,01 \times 10^{-3})$ e ϵ_0 (deformação elástica inicial) de $(31,86 \times 10^{-5})$. Enquanto para o modelo de Burger, foram obtidos os valores de E_M (deformação elástica instantânea) (4270) e E_K (deformação viscoelástico) (10753) para o mesmo grupo de compósitos. Além disso, os modelos matemáticos de Findley e Burger se ajustaram bem aos resultados experimentais, sugerindo que são ferramentas úteis para prever e analisar o comportamento de fluência desses materiais em situações de longa duração em serviço.

Palavras-Chaves: Epóxi; sisal; compósitos unidirecionais; modelagem matemática; ensaio de fluência.

ABSTRACT

TEIXEIRA, L.A. The effect of different curing conditions on the creep of unidirectional sisal/epoxy composites. Brasília, 2023. 103 p. Thesis (PhD in Mechanical Sciences) – Graduate Program in Mechanical Sciences - Faculty of Technology, University of Brasília, Brasília, 2023.

Curing is a critical step in the manufacture of epoxy resin-based composites, and the proper selection of curing conditions can significantly impact the material's mechanical properties during creep testing. Creep testing is essential for evaluating the behavior of composite materials under constant load and/or elevated temperatures, mimicking long-term service conditions. While understanding the different curing conditions' effects on the material's creep response is crucial for optimizing composite performance, and even though the scientific literature addresses the general effects of curing conditions on composites, the appropriate selection of curing conditions is a topic that is seldom discussed for natural fiber-reinforced composites. Thus, this study aimed to investigate the effect of different curing conditions on the creep properties of sisal unidirectional fiber-reinforced epoxy composites. Experimentally, composites were prepared with fibers oriented at 0°, 45°, and cross-ply [0°/90°/90°/0°], and these were subjected to the following curing conditions: composites cured at room temperature with a post-cure process (120 °C/1h in an oven), composites cured at 100°C/4h in an oven, and composites cured with an accelerator tertiary amine (DY 062). The various curing conditions investigated in this study showed a significant effect on the epoxy resin's chemical structure, resulting in variations in the degree of cure, thermal stability, and crosslinking level. These changes in the resin properties played a crucial role in the mechanical tests, highlighting the critical importance of curing conditions in understanding the mechanical behavior of epoxy resin and the composite manufacturing process. Regarding the composites, those cured with an accelerator exhibited higher thermal stability, while a higher degree of cure was found for composites cured at room temperature with post-curing. As for the mechanical properties, it was observed that all composites with fibers oriented at 0° showed superior performance in terms of tensile strength and modulus of elasticity compared to other fiber orientations, as expected. Concerning the curing conditions, composites cured at room temperature with post-curing exhibited better mechanical performance in tension. Regarding the creep analysis, the results showed that both the resin and composites cured with an accelerator demonstrated higher resistance to this phenomenon. The mathematical modeling for sisal/epoxy [0°] cured with an accelerator resulted in the following parameters: for the Findley model, A (transient strain amplitude) was (3.01×10^{-3}) and ϵ_0 (initial elastic strain) was (31.86×10^{-5}) . Meanwhile, for the Burger model, the values obtained were EM (instantaneous elastic strain) (4270) and EK (viscoelastic strain) (10753) for the same group of composites. Additionally, the Findley and Burger mathematical models fit well with the experimental results, suggesting that they are useful tools for predicting and analyzing the creep behavior of these materials in long-term service situations.

Keywords: Epoxy; sisal; unidirectional composites; mathematical modeling; creep test.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	14
2 - OBJETIVOS	16
3 - REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS	17
3.2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO E ANÁLISE DE FLUÊNCIA EM COMPÓSITOS DE FIBRAS NATURAIS	21
3.3 CONDIÇÕES DE CURA EM COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI	29
3.4 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE RESINA EPÓXI	32
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1 MATERIAIS	37
4.2 MÉTODOS	37
4.2.1 ANÁLISE DE CURA DA RESINA EPÓXI POR FTIR	37
4.2.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS FIBRAS DE SISAL POR MERCERIZAÇÃO	38
4.2.3 FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS SISAL/EPÓXI	38
4.2.4 DENSIDADE, TEORES DE FIBRAS E VAZIOS DOS COMPÓSITOS	40
4.2.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS	41
4.2.5.1 ENSAIO DE TRAÇÃO	41
4.2.5.2 ENSAIO DE FLUÊNCIA (CREEP) SOB TRAÇÃO, MODELAGEM MATEMÁTICA E RUPTURA POR FLUÊNCIA	42
4.2.6 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA	43
4.2.7 CARACTERIZAÇÃO DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)	44
4.2.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	45
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 ESTUDO DA NATUREZA QUÍMICA DA RESINA EPÓXI E GRAU DE CURA	46
5.2 ESTUDO DO GRAU DE CURA, PROPRIEDADES TÉRMICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS DA RESINA EPÓXI	51
5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS	58
5.4 ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS	59
5.5 ANÁLISE DE TRAÇÃO E MORFOLÓGICA DOS COMPÓSITOS	64
5.6 RESISTÊNCIA À FLUÊNCIA, MODELAMENTO E PREVISÃO DE RUPTURA DOS COMPÓSITOS	72
5.7 - ANÁLISE DE PARÂMETROS OBTIDOS DO PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CURA	85
6 – CONCLUSÕES	87
BIBLIOGRAFIA	89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Uso de fibras naturais por diversos setores econômicos [23][24][25].	19
Tabela 2. Revisão da literatura de polímeros e compósitos poliméricos envolvendo o teste de fluência.	23
Tabela 3. Propriedades térmicas TGA/DTG e DSC das resinas epóxi submetidas à diferentes condições de cura.	53
Tabela 4. Dados análise DMA da resina epóxi com diferentes condições de cura.	57
Tabela 5. Densidade, teor de fibra, resina e vazios dos compósitos sisal/epóxi e resina epóxi. .	59
Tabela 6. Propriedades térmicas TGA/DTG e DSC compósitos sisal/epóxi [0°].	61
Tabela 7. Propriedades mecânicas de tração dos compósitos de sisal/epóxi e resina epóxi.	67
Tabela 8. Parâmetros do modelo de Findley para a resina epóxi e os compósitos sisal/epóxi. ..	77
Tabela 9. Parâmetros do modelo de Burger para os compósitos sisal/epóxi.	83
Tabela 10. Resumo das principais/melhores propriedades/parâmetros obtidos para os compósitos sisal/epóxi [0°].	86

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Deformação por fluência ao longo do tempo [81] [82].	28
Figura 2. Processo de cura da resina epóxi com a adição de agente de cura.1) Resina epóxi Bisfenol A. 2) Reação de cura do grupo amina primário com o grupo epóxi formando um grupo amina secundário. 3) Reação do grupo amina secundário com o grupo epóxi formando um grupo amina terciária.	35
Figura 3. Etapas de caracterização e obtenção dos compósitos sisal/epóxi.	36
Figura 4. A) Fibras penteadas; B) Manta selada com fita; C) Fibras costuradas; D) Aplicação de resina sobre as fibras unidirecionais; E) Impregnação da resina sobre as fibras; F) Compósitos finalizado.	39
Figura 5. Configuração experimental de análise de fluência.	42
Figura 6. Espectro de FTIR da resina epóxi Araldite LY 5052.	46
Figura 7. Condição de cura onde a resina epóxi foi curada em temperatura ambiente por 24 h e com processo de pós-cura em diferentes tempos.	48
Figura 8. Condição de cura onde a resina epóxi foi curada em estufa a 100 °C por 4 h em diferentes tempos.	49
Figura 9. Condição de cura onde a resina epóxi foi curada com acelerador em diferentes tempos.	50
Figura 10. Grau de cura da resina epóxi Araldite LY 5052 sob diferentes condições de cura.	51
Figura 11. Curvas TG/DTG (A) e DSC (B) da resina epóxi com as diferentes condições de cura.	52
Figura 12. Propriedades dinâmicas vs. temperatura das resinas epóxis A) Cura em temperatura ambiente e com pós-cura. B) Cura 100 °C/4h em estufa. C) Cura com acelerador. Na frequência de 1 Hz.	55
Figura 13. Frequência versus T_g para resina epóxi curada sob diferentes condições de cura.	56
Figura 14. Curvas TG/DTG (A) e DSC (B) dos compósitos sisal/epóxi [0°] curados com diferentes condições de cura.	60
Figura 15. Curvas representativas de tensão-deformação das resinas epóxi e dos compósitos sisal/epóxi submetidos às diferentes condições de cura.	65
Figura 16. Dados experimentais e teóricos (regra das misturas) das resinas epóxi puras e compósitos de sisal/epóxi com diferentes condições de cura referente ao limite de resistência à tração (A) e módulo de elasticidade (B).	70
Figura 17. Micrografias da área da fratura dos corpos de prova de tração. A) Sisal/epóxi [0°] cura em temperatura ambiente e pós-cura. B) Sisal/epóxi [0°] cura 100°C/4h em estufa. C) Sisal/epóxi	

[0°] cura com acelerador. D) Sisal/epóxi [45°] cura em temperatura ambiente e pós-cura. E) Sisal/epóxi [45°] cura 100°C/4h em estufa. F) Sisal/epóxi [45°] cura com acelerador. G) Sisal/epóxi [cross-ply] cura em temperatura ambiente e pós-cura. H) Sisal/epóxi [cross-ply] cura 100°C/4h em estufa. I) Sisal/epóxi [cross-ply] cura com acelerador.72

Figura 18. Curvas de fluência versus deformação. Resinas epóxis com tensão aplicada de 15 MPa. Sisal/epóxi [0°] com tensão aplicada de 40 MPa. Sisal/epóxi [45°] com tensão aplicada de 5 MPa. Sisal/epóxi [cross-ply] com tensão aplicada de 25 MPa.74

Figura 19. Curvas de fluência ajustadas pelos modelos de Findley e Burger para os grupos de compósitos e resinas epóxis curados com diferentes condições de cura.....76

Figura 20. Curva de tensão de Larson-Miller versus tempo dos compósitos sisal/epóxi [0°] e sisal/epóxi [cross-ply] para as diferentes condições de cura.....84

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A - amplitude de deformação de fluência transitória

$ASTM$ - American Society for Testing and Materials

Cr – taxa de carbonização

$DGEBA$ - resina epóxi de éter diglicidílico de bisfenol A

dl – densidade da água

E_M - módulo de elasticidade do Modelo de Maxwell

E_K - módulo de elasticidade do Modelo de Kelvin

M_i - massa inicial de cada amostra

M_r - massa da resina

M_f – massa da amostra submersa

n - constante independente do carregamento

T_g – temperatura de transição vítrea

t - deformação de fluência dependente do tempo

Símbolos gregos

$\varepsilon(t)$ - deformação com dependência do tempo

ε_0 - deformação elástica instantânea.

η_K - viscosidade de Kelvin

η_M - viscosidade de Maxwell

σ - tensão aplicada

1 - INTRODUÇÃO

O crescente interesse na busca por materiais sustentáveis e duráveis tem impulsionado a utilização de compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais em diversas aplicações. Entretanto, sua aplicação para fins semiestruturais ou estruturais precisa ser amplamente investigada.

Compósitos de matrizes epoxídicas apresentam boas propriedades termomecânicas, alta resistência à corrosão, excelentes propriedades de adesão e uma baixa densidade. E comumente, a inserção de aditivos, partículas, sílicas e fibras são reportadas como os principais meios de modificação das propriedades globais de um compósito [1]. Uma vez que essas cargas ou reforços são capazes de contribuir para o desenvolvimento de um compósito mais resistente aos esforços solicitados. Nesse contexto, a compreensão da durabilidade a longo prazo e o comportamento sob fluência desses materiais torna-se necessário para garantir sua integridade e desempenho. A técnica de fluência é uma ferramenta importante para caracterizar a resposta dos compósitos poliméricos sob carregamentos constantes e para prever a instabilidade dimensional ou mesmo falha desses materiais [2].

Mas especificamente, relacionando ao tema deste trabalho, estudos anteriores têm relatado que a resistência dos compósitos à deformação por fluência pode ser aprimorada com a adição de materiais, como as fibras naturais [3]. As fibras de sisal, por exemplo, podem ser uma excelente adição para retardar o efeito de fluência, uma vez que são capazes de restringir a mobilidade das cadeias do polímero.

A fibra de sisal destaca-se entre as inúmeras fibras naturais por se desenvolver em ambientes áridos e por ser uma fibra longa, com comprimento médio de 1,5 m. Além disso, essa fibra tem alta rigidez, baixa densidade e custo, além de ser renovável e reciclável [4]. No entanto, apesar desses materiais (resina epóxi e sisal) apresentarem boas propriedades separadamente, compreender tanto o comportamento sinérgico quanto as possíveis interações adversas desses dois materiais ainda é um desafio.

Apesar da relevância do tema, há a falta de estudos na literatura sobre o comportamento de fluência de compósitos poliméricos reforçados com fibras de sisal, especialmente quando se varia as condições de cura. A influência das diferentes condições de cura nesses materiais e seu impacto nas propriedades de fluência ainda são pouco explorados, tornando esse assunto uma lacuna significativa no conhecimento científico.

A cura de compósitos de resina epóxi e fibras naturais é uma etapa que influencia diretamente as propriedades mecânicas e térmicas do material final. Sendo assim, uma

variação das condições de cura, como temperatura, tempo e pressão, pode afetar a taxa de reação, a formação da rede polimérica e, conseqüentemente, as propriedades finais do compósito [5]. Estudos científicos aprofundados nessa área podem contribuir para o desenvolvimento de processos de cura adequados, que levem a compósitos com propriedades mecânicas superiores, maior durabilidade e melhor desempenho em aplicações específicas.

Além disso, o estudo da cura de compósitos de resina epóxi e fibras de sisal também pode abordar questões relacionadas à compatibilidade química entre a fibra e a matriz, à influência da umidade durante o processo de cura e à interação entre as fibras e a matriz. Essas informações são importantes para garantir uma boa adesão e uma distribuição uniforme das fibras no compósito, resultando em um material com propriedades mecânicas aprimoradas.

Desta forma, embora a literatura científica aborde pesquisas com fibras sintéticas em compósitos, é essencial direcionar mais atenção e recursos para estudos com fibras naturais. Essas pesquisas são fundamentais para explorar o potencial das fibras naturais como reforço, desenvolver compósitos sustentáveis e expandir as opções disponíveis na indústria. O avanço nessa área abrirá portas para a criação de materiais mais sustentáveis e a promoção de uma economia mais verde e consciente. Assim sendo, esta pesquisa se propõe a preencher um *gap* científico importante ao investigar o comportamento de fluência de compósitos poliméricos reforçados com fibras de sisal.

2 - OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Estudar o efeito de diferentes condições de cura sobre a fluência de compósitos sisal/epóxi.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito das condições de cura sobre as propriedades térmicas e químicas da resina a fim de estabelecer os parâmetros para a obtenção dos compósitos;
- Analisar o efeito de diferentes condições de cura nas propriedades químicas, mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos sisal/epóxi;
- Avaliar o efeito de diferentes condições de cura em compósitos com fibras em diferentes orientações; e
- Estudar o comportamento de fluência da resina e compósitos por meio dos modelos de Findley e Burger, validando os resultados experimentais com os analíticos.

3 - REVISÃO DA LITERATURA

3.1 COMPÓSITOS REFORÇADOS COM FIBRAS NATURAIS

Nos últimos anos, observou-se uma crescente demanda em relação ao mercado de polímeros reforçados com fibras naturais. Isso se deve a uma maior conscientização por parte da população e dos governos em relação à poluição ambiental. As fibras sintéticas, geralmente aplicadas como reforço, são nocivas ao meio ambiente por não serem biodegradáveis, o que leva a um acúmulo excessivo de resíduos ameaçando o equilíbrio do sistema ecológico [6]. Dessa forma, as indústrias automotiva, construção civil, entre outras, vêm impulsionando um crescimento abrangente em relação ao consumo de fibras naturais em substituição às fibras sintéticas [7].

Em face do exposto, análises de mercado relatam que a indústria global de compósitos foi avaliada em \$ 66 bilhões em 2021 e esse número deve crescer para \$ 130 bilhões até 2024 [8]. Perspectivas atuais preveem que a Europa se estabeleça como o maior mercado de compósitos reforçados com fibras naturais, pois aproximadamente 400.000 toneladas de compósitos de fibras naturais são produzidas anualmente. Isso é atribuído ao alto nível de aceitação desses materiais por parte das agências governamentais, além do consumo pela indústria automotiva e por imposição de leis ambientais que obrigam o uso de recursos naturais biodegradáveis na composição de materiais para uso comercial [9][10].

A indústria automotiva tem adotado amplamente os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais devido aos inúmeros benefícios que eles proporcionam, tanto para o setor quanto para o meio ambiente. Uma das aplicações mais relevantes dos compósitos poliméricos na indústria automotiva é na fabricação de componentes estruturais, como carrocerias, painéis e partes internas. Além disso, esses materiais são conhecidos por sua alta resistência e rigidez, proporcionando uma relação excelente entre resistência e peso. Como resultado, os veículos se tornam mais leves, o que influencia diretamente no desempenho e na eficiência energética [11].

Além disso, a redução de peso promovida pelos compósitos poliméricos traz inúmeros benefícios para a indústria automotiva. Primeiramente, veículos mais leves apresentam melhor desempenho em termos de aceleração, frenagem e manobrabilidade [12]. Outrossim, consomem menos combustível, o que resulta em menores emissões de gases poluentes e contribui para a sustentabilidade ambiental. Sendo assim, a utilização de compósitos poliméricos na fabricação de componentes automotivos pode ajudar a

reduzir as emissões de dióxido de carbono, um dos principais responsáveis pelo aquecimento global [13].

Outra vantagem dos compósitos poliméricos é sua resistência à corrosão. Diferentemente dos metais, esses materiais não sofrem oxidação, o que prolonga a vida útil dos componentes automotivos [14]. Além disso, os compósitos poliméricos oferecem maior liberdade de design, permitindo a criação de peças com geometrias complexas e personalizadas, resultando em veículos mais atraentes e inovadores.

No âmbito da sustentabilidade, o uso de compósitos poliméricos na indústria automotiva contribui para a redução do consumo de recursos naturais, como metais e combustíveis fósseis. Ainda, a produção desses materiais geralmente requer menos energia em comparação com a fabricação de peças metálicas, resultando em menores emissões de carbono.

Na indústria da construção civil, os compósitos com fibras naturais são utilizados em aplicações como blocos de terra comprimida, revestimentos de parede, painéis de deck e materiais de isolamento térmico. Um dos principais benefícios desses compósitos é seu desempenho no isolamento térmico. Pois, eles são capazes de proporcionar um isolamento eficiente, contribuindo para a redução do consumo de energia em edifícios. Isso se traduz em menor necessidade de aquecimento ou refrigeração, resultando em menor consumo de energia e, conseqüentemente, em redução de custos operacionais [15].

Considerando o contexto da indústria automotiva e construção civil e as preocupações ambientais, os compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais oferecem uma solução promissora. Com todas essas vantagens, os compósitos poliméricos estão se tornando cada vez mais populares na fabricação de veículos, impulsionando a indústria automotiva em direção a um futuro mais sustentável e ecologicamente consciente [16].

Dessa forma, observa-se que ocorreu um aumento do consumo comercial de compósitos poliméricos à base de fibras naturais pelos mais diversos setores econômicos. A Tabela 1 mostra os setores econômicos e a aplicação das fibras naturais por esses mercados.

Entretanto, apesar das fibras naturais ou lignocelulósicas possuírem inúmeras vantagens (baixo peso específico, alta resistência específica, alta rigidez, recursos renováveis, biodegradabilidade, boas características termomecânicas) [17], para que ocorra uma efetiva compatibilização entre fibra/ matriz polimérica, é necessário que as fibras naturais passem por um tratamento superficial [18]. O principal motivo é que a

hidrofilicidade das fibras é incompatível com a hidrofobicidade da matriz polimérica, o que ocasiona o desenvolvimento de compósitos menos estáveis estruturalmente [19]. Dessa forma, tratamentos químicos permitem reduzir essa natureza hidrofílica das fibras. Os mais diversos tratamentos químicos (alcalinização, acetilação, silanização, plasma, benzoilação, e outros) são relatados na literatura com o objetivo de melhorar a ancoragem mecânica entre matriz/fibra [19].

Todavia, o tratamento das fibras naturais com álcali, mais especificamente com hidróxido de sódio (NaOH), é o tratamento mais comum devido à sua praticidade e eficácia. Deste modo, por meio do processo de mercerização, os componentes amorfos das fibras, como a hemicelulose e a lignina, que dificultam a adesão entre a fibra e o polímero, são removidos. Esses componentes tornam a fibra menos suscetível à molhabilidade pela resina, prejudicando a adesão entre os materiais. A remoção desses componentes melhora a aderência entre a fibra e a resina, facilitando uma melhor interação entre ambos [20].

Além disso, parâmetros como fração volumétrica, orientação e comprimento das fibras devem ser investigados, pois têm impacto significativo nas propriedades mecânicas dos compósitos [17]. Conceitualmente, fração volumétrica de fibras ($%V_f$) é a porcentagem de fibra que compõe um material compósito [21]. Geralmente, uma grande fração volumétrica de fibra implicará no aumento da resistência mecânica do compósito [22].

Tabela 1. Uso de fibras naturais por diversos setores econômicos [23][24][25].

Setor	Aplicação
Automotivo	Molduras de portas e janelas, forro do porta-malas, quebra-sol, encosto do banco.
Construção Civil	Telhas, tijolos, painéis de móveis, painéis divisórios de ambiente.
Aeroespacial	Asas, hélices, pás do ventilador do helicóptero, bagageiro interno e assento do avião.
Esporte e artigos de lazer	Pranchas de patinação no gelo, quadros de bicicletas, tacos de beisebol, capacete.
Outros	Construção de armas, ventiladores industriais, papel e embalagens.

No entanto, para que se obtenha um reforço eficiente, a fração de volume crítico precisa ser alcançada. Pois, se o teor de fração volumétrica for menor que a fração de volume crítico em um compósito, isso resultará em um compósito governado pelas propriedades mecânicas da matriz polimérica. Deste modo, quando submetido a cargas mecânicas, o material compósito entrará em colapso sem transmitir a carga as fibras. Dessa forma, as fibras tornam o compósito com resistência mecânica inferior a matriz pura [17][21].

Outro tópico de grande importância relacionada as propriedades mecânicas de materiais compósitos é a orientação das fibras, pois de acordo com a disposição das fibras, o desempenho mecânico do material pode variar. Geralmente, quando as cargas são aplicadas perpendicularmente às fibras, os compósitos apresentam desempenho baixo em comparação aos compósitos onde as cargas são aplicadas paralelamente na direção das fibras [26].

Ademais, um compósito pode ser feito por meio de múltiplas camadas de fibras sobrepostas umas às outras, tudo em uma mesma direção ou com direções diferentes. O ângulo das fibras pode variar (0° , 45° , 90° , entre outros) com o objetivo de se adequar aos diversos sentidos que as cargas aplicadas podem afetar o material.

Os laminados podem ser dispostos unidirecionalmente onde todas as fibras serão alinhadas em um único sentido. Mas, existem também os laminados denominados “crossply”. Neste tipo de laminado ocorre uma alternância dos ângulos das fibras de 0° e 90° , onde o objetivo principal dessa alternância é tentar garantir uma maior resistência mecânica se o carregamento aplicado for perpendicular ou paralelo [27][28].

Pesquisas apontam que as fibras naturais como juta, sisal, curauá, coco, cânhamo, entre outras são comumente utilizadas no desenvolvimento de compósitos [7][29][30]. Nesse contexto, entre as diversas fibras citadas as fibras derivadas da planta sisal (*Agave sisalana*) se destaca por apresentar uma elevada resistência mecânica e rigidez, além de se desenvolver facilmente em regiões onde o solo não é rico em nutrientes (regiões áridas) e por ser uma planta de fácil disponibilidade no mercado [31].

De acordo com Senthilkumar et al. [32], cerca de 4,5 milhões de toneladas/ano de fibra de sisal são extraídas ao redor do mundo. E o Brasil tem um grande destaque na extração de sisal uma vez que cerca 40% da produção mundial é cultivada aqui, principalmente, na região de Sisaleira no estado da Bahia [33]. O sisal, como toda fibra natural, é constituído principalmente por celulose (65-70%), hemicelulose (10-22%) e lignina (9,9-14%). Sendo seu alto teor de celulose um dos principais motivos de sua

utilização pela indústria pois é a celulose que confere resistência mecânica a fibra [32][34]

A literatura ilustra diversas pesquisas, nas quais a fibra de sisal foi utilizada como reforço de matrizes poliméricas [35][36][37]. Anidha et al.[38] concluíram em seu estudo com compósito de poliamida/epóxi reforçado com fibra de sisal, que a inserção das fibras tratadas foram capazes de elevar a resistência à tração, flexão e impacto em comparação com os compósitos de fibras sem tratamento. Abera et al. [39] reportam também em seu trabalho com compósito de sisal/epóxi que a resistência ao impacto aumenta com o aumento da proporção de fibra de sisal no compósito. Já em trabalho similar, Sahu et al.[40] relatam comportamento semelhante onde as propriedades mecânicas (tração e flexão) de seus compósitos de resina sisal/epóxi obtiveram uma superior resistência com a introdução das fibras nos compósitos em comparação com as amostras de resina pura.

Observa-se que a maioria dos trabalhos científicos sobre compósitos de resina epóxi reforçados com fibra de sisal estão focados na caracterização mecânica por meio de ensaios estáticos (tração, flexão, compressão, impacto e outros). No entanto, as propriedades mecânicas de ensaios dinâmicos desses compósitos necessitam de maiores estudos, visto que características específicas são necessárias para sua real aplicabilidade pelos mais diversos setores econômicos. Isto é, para que se possa atender as mais diversas solicitações mecânicas a que o material está exposto no seu dia a dia, ensaios sob diversos esforços devem ser realizados.

3.2 MOTIVAÇÃO DO TRABALHO E ANÁLISE DE FLUÊNCIA EM COMPÓSITOS DE FIBRAS NATURAIS

O teste mecânico de fluência é uma técnica comumente utilizada na caracterização de materiais metálicos e compósitos reforçados com fibras sintéticas. Esse teste desempenha um papel fundamental na compreensão do comportamento dos materiais sob condições de carregamento constante e prolongado [41].

Durante o teste, o material é submetido a uma carga constante por um período prolongado, permitindo avaliar a resposta do material ao longo do tempo, medindo a deformação sob condições de carregamento constante. Esse tipo de análise mecânica é especialmente útil para avaliar a resistência do material à fluência, que é a deformação progressiva que ocorre com o passar do tempo sob tensões constantes e/ou temperaturas variadas [42].

Deste modo, por meio da análise de fluência, é possível obter dados valiosos sobre a resistência e a estabilidade dimensional dos materiais, sendo essas informações essenciais para projetar componentes e estruturas que atendam aos requisitos de desempenho e vida útil esperados em ambientes de serviço específicos [43]. A Tabela 2 resume os principais estudos sobre fluência envolvendo polímeros e compósitos poliméricos reforçados com fibras, obtidos a partir de pesquisas nas bases de dados da empresa editorial holandesa *Elsevier* e site Capes, publicados nos últimos 5 anos.

A revisão da literatura revela que os estudos existentes sobre o comportamento de fluência estão principalmente focados na compreensão da deformação por fluência, tensão de ruptura e desenvolvimento de modelos de fluência. Além disso, a revisão mostra que esses estudos têm como principal preocupação analisar os impactos e efeitos da variação de temperatura e/ou níveis de tensão na estabilidade estrutural do material.

Contudo, apesar da existência de diversos trabalhos de caracterização por fluência de compósitos reforçados com fibras sintéticas, o uso desse teste para na caracterização de compósitos reforçados com fibras naturais tem sido limitado, e até o momento, não foi aplicado para avaliar compósitos poliméricos de resina epóxi reforçados com fibra de sisal unidirecional, considerando variações nas condições de cura. E essa lacuna representa uma oportunidade para a pesquisa inovadora nessa área.

Compósitos de resina epóxi reforçados com fibras naturais, como a fibra de sisal, têm se destacado como uma alternativa sustentável e de baixo custo aos compósitos reforçados com fibras sintéticas [73]. Sendo assim, o teste de fluência, aplicado aos compósitos de resina sisal/epóxi, permitiria uma avaliação mais precisa do comportamento do material sob tensões constantes e em diferentes condições de ciclo de cura.

Para a engenharia, testes mecânicos como ensaios de tração, flexão, impacto e compressão, não são suficientes para caracterizar as propriedades de um material. Esses testes podem até ser usados para uma determinada aplicação, mas não são suficientes para determinar o ciclo de vida efetivo de um produto [66].

Tabela 2. Revisão da literatura de polímeros e compósitos poliméricos envolvendo o teste de fluência.

Tipo de reforço	Tipo de polímero	Modelagem numérica	Objetivo	Referências
-	Epóxi	-	Estudou o efeito da variação de temperatura no processo de reticulação da resina epóxi.	[44]
-	Epóxi	Norton-Bailey	Estudou o efeito de diferentes níveis de tensão.	[45]
-	Epóxi	Burger	Analisou o comportamento de fluência e estabeleceu a relação entre deformação/tempo por meio da modelagem numérica.	[46]
-	Epóxi	-	Avaliou o efeito da variação da tensão na resistência a fluência.	[47]
-	Epóxi	TTSP	Demostrou a aplicabilidade do modelo (TTSP) na geração de curva mestre de resina epóxi saturada com água.	[48]
-	Epóxi	Burger	Avaliou o impacto da variação de tensão e exposição higrotérmica nas propriedades viscoelásticas.	[49]
-	Polietileno de alta densidade	Findley/TTSP	Investigou o comportamento de fluência do polietileno de alta densidade considerando os efeitos da temperatura e da técnica de processamento.	[50]
-	Espuma rígida de poliuretano	Findley	Estudou o comportamento de fluência de espumas rígidas de poliuretano usados como núcleo de painéis sanduíches.	[51]
Vidro-E	Epóxi/viniléster	TTSP	Investigou o efeito de diferentes concentrações de resina nas propriedades mecânicas e viscoelásticas.	[52]

Carbono/ nanotubo- polidopamina	Polieterimida	Burger	Estudou o efeito da hibridização nas propriedades de fluência.	[53]
Vidro-E	Epóxi	Burger	Estudou o efeito da variação de temperatura no desempenho mecânico dos compósitos.	[54]
Óxido de grafeno	Poliestireno (OS)	Burger	Investigou o impacto da incorporação de óxido de grafeno nas propriedades de fluência de compósito de PS em diferentes temperaturas.	[55]
Vidro-E/nanotubo de carbono	Epóxi	Burger	Estudou o efeito da funcionalização química de nanotubos de carbono no desempenho mecânico dos compósitos a longo prazo.	[56]
Carbono/vidro	Epóxi	Findley/TTSP	Avaliou o efeito da hibridização no comportamento dos compósitos a longo prazo.	[57]
Carbono	Epóxi	TTSP	Estudou o efeito da variação de temperatura nas propriedades de fluência.	[58]
Vidro	Poliéster	Findley	Propôs e validou uma previsão teórica do tempo crítico de ruptura por fluência sob flambagem.	[59]
Vidro-E	Poliéster	Findley	Analisou o efeito do envelhecimento de compósitos em contato com água e óleo em função do tempo.	[60]
Carbono	Epóxi	Findley	Investigou o comportamento de fluência para o compósito epóxi/carbono sob alta temperatura por meio de testes de carga a	[61]

			temperatura constante em estado estacionário e carga e temperatura em estado transiente constante.	
Carbono	Polieterimida	Findley	Relacionou o impacto do teor de fibra no comportamento viscoelástico dos compósitos com variação do nível de tensão.	[62]
Carbono	Epóxi	Elementos finitos/Findley	Caracterizou e validou o modelo proposto do comportamento de fluência com os dados experimentais.	[63]
Vidro	Polipropileno	Nordin	Investigou o comportamento viscoplástico em função de tempo e tensão.	[64]
Pó de cortiça	Epóxi	Kohlrausch-Williams-Watts/Findley	Estudou o comportamento de fluência de compósitos reforçados com pó de cortiça.	[65]
Linho	Epóxi de base biológica	-	Caracterizou as principais respostas à fluência de uma matriz de epóxi de base biológica reforçado com fibra de linho sob cargas de tração em temperatura ambiente.	[66]
Cinzas da casca de arroz	Epóxi	-	Estudou o efeito da adição das cinzas da casca de arroz nas propriedades mecânicas dos compósitos.	[67]
Partículas de celulose	Epóxi	-	Estudou o efeito das diferentes partículas orgânicas de celulose no comportamento à fluência de compósitos epóxi.	[68]
Linho	Epóxi	Burger	Caracterizou as principais características de fluência e relaxamento de um compósito unidirecional à base de fibra de linho e resina epóxi, sob cargas de tração à temperatura ambiente.	[69]

Linho	Poliéster insaturado	TTSP	Caracterizou o comportamento de fluência dos compósitos e aplicou a modelagem TTSP.	[70]
Linho/cânhamo	Epóxi de base biológica	Burger	Estudou o comportamento de fluência com variação dos níveis de tensão e temperatura.	[71]
Farinha de madeira	Polietileno de alta densidade	Findley	Verificou a aplicabilidade dos modelos de fluência existentes para descrever a deformação por fluência.	[72]

E quando se fala em compósitos para aplicações estruturais, deve-se pensar em outros tipos de solicitações mecânicas que esses materiais são frequentemente expostos tais como cargas constantes por um longo período de tempo, variação de cargas cíclicas, entre outras [74]. E devido ao estresse causado por essas solicitações mecânicas mudanças estruturais ocorrem no material que vem a desenvolver falhas prematuras em sua estrutura. Portanto, uma resposta clara de como o material age sob cargas constantes por um longo período é de vital importância. Neste contexto, a análise de fluência consiste em uma aplicação de uma carga constante por um longo período de tempo sob uma temperatura específica, dessa forma, o material submetido a esse carregamento sofre deformação, o que leva a uma posterior falha estrutural do material analisado [75]. Para o estudo de fluência alguns parâmetros como tempo, temperatura e carga são fatores cruciais que estão intimamente correlacionadas pois esses parâmetros descrevem o comportamento viscoelástico do material [76].

Compósitos poliméricos reforçados com fibras naturais são materiais com características viscoelásticas, ou seja, apresentam propriedades elásticas até o limite de escoamento [77]. No entanto, as propriedades plásticas começam a se manifestar quando as forças aplicadas ultrapassam a capacidade de escoamento do material, o que contribui para a posterior ruptura do material.

Teoricamente, são necessários milhares de anos para que um material polimérico venha a deformar-se [78]. Portanto, o processo de caracterização de um material por fluência não é simples, pois requer muito tempo para obtenção de dados e para caracterização desses dados por fluência o material deverá ser exposto a cargas e temperaturas variadas afim de se acelerar o processo experimental [79].

Em um estudo conduzido por Anand et al. [80], foi reportado que a fluência de um material está diretamente relacionada com as características do material, pois o tipo de matriz polimérica, o tratamento químico utilizado para tratar superficialmente as fibras naturais, o comprimento e orientação das fibras dentro do compósito, além da exposição das condições ambientais (calor, umidade) são fatores que reduzem a vida útil do material resultando em deterioração da integridade estrutural no material.

O teste de fluência é dividido em três estágios principais. O primeiro estágio (fluência primária) é o estágio inicial de carregamento em que a taxa de fluência diminui com o tempo. Em seguida, inicia-se o segundo estágio (fluência secundária) onde a taxa de deformação é constante com o tempo (taxa de fluência de deformação constante). Nessa região, não ocorre uma variação significativa na taxa de deformação, uma vez que, as

ligações primárias já foram rompidas (quebra das cadeias) e a estrutura macromolecular do material sofreu uma organização de suas cadeias. E por fim, tem-se o terceiro estágio (fluência terciária) onde ocorre um rápido aumento na taxa de deformação e posterior fratura [81]. A Figura 1 mostra a deformação do material em relação ao tempo.

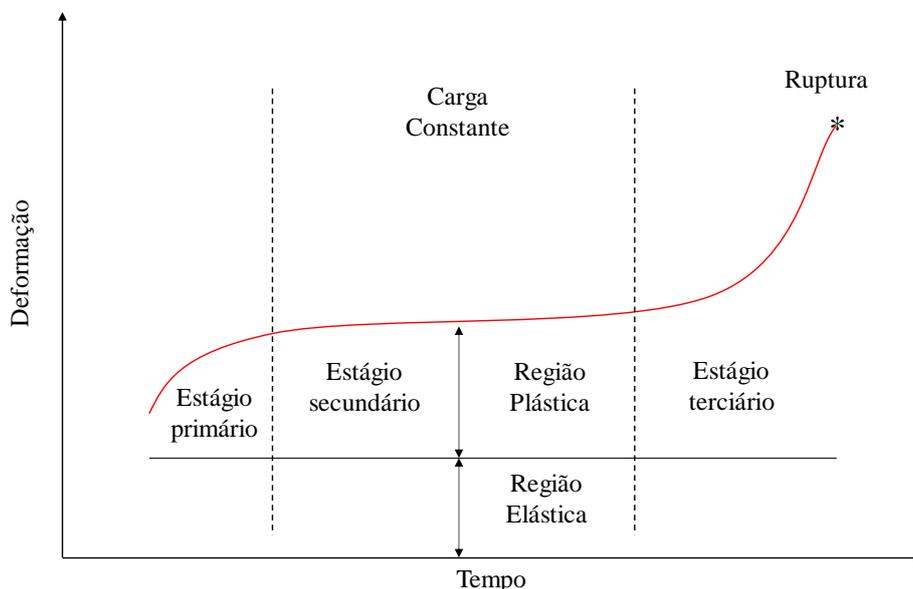


Figura 1. Deformação por fluência ao longo do tempo [81] [82].

De acordo com Asyraf et al. [78] um teste típico de fluência geralmente implementa uma variação de cargas sobre um material a fim de entender o comportamento a longo prazo. Além disso, as padronizações delineadas pela American Society for Testing and Materials (ASTM D2990) [83] reporta que o tempo gasto necessário para a realização do teste a fim de se obter as propriedades de fluência é de aproximadamente 1000 h ou mais. No entanto, afim de solucionar o fator tempo, preconiza-se que o teste ocorra em um ambiente com condições controladas (temperatura, umidade, mesmo padrão de amostras) para que os dados coletados possam ser extrapolados e a realização do ensaio se torne mais viável [78].

Diversos trabalhos fazem uso de extrapolações de dados para alcançar predição da vida útil de materiais compósitos por meio de modelos matemáticos [84][85][86]. Todavia, essa precisão está diretamente correlacionada ao modelo matemático utilizado. Vários modelos matemáticos foram propostos afim de prever o comportamento por fluência a longo prazo de polímeros e compósitos, cita-se os modelos de Findley, Burger, Schapery, o princípio da superposição do tempo-temperatura, entre outros [87][88].

Entre os modelos citados, o modelo empírico de Findley é a modelagem matemática mais utilizada para caracterizar o comportamento viscoelástico de compósitos poliméricos reforçados com fibras sob carga constante [89]. Ademais, Reis et al.[90] relatam que esse modelo é o mais adequado para caracterização de materiais sob baixa tensão. A Equação 1 descreve o modelo matemático de Findley:

$$\varepsilon(t)=At^n+ \varepsilon_0 \quad (1)$$

Onde $\varepsilon(t)$ é a deformação de fluência no tempo t , A é a amplitude de deformação de fluência transitória, t é a deformação de fluência dependente do tempo, n é a constante independente do carregamento (geralmente esse valor é menor que 1) e ε_0 é a deformação elástica instantânea.

Todavia, a modelagem proposta por Findley sofre algumas críticas pois a fórmula não leva em consideração as mudanças dimensionais que ocorrem com o material durante o ensaio de fluência [91]. Dessa forma, ressalta-se o modelo de Burger, esse modelo é tão importante quanto o modelo de Findley para o comportamento de fluência de compósitos poliméricos [92].

É conhecido também como o modelo de quatro parâmetros, que inclui os elementos essenciais de Maxwell e Kelvin-Voigt. Além do mais, esse modelo é capaz de simular o comportamento viscoelástico de materiais poliméricos. Por meio dessa modelagem é possível observar a deformação elástica, a região de equilíbrio e até a região de recuperação do material em análise. A Equação 2 descreve o modelo de Burger:

$$\varepsilon(t)= \frac{\sigma_0}{E_M} + \frac{\sigma_0}{e_K(1-e^{-E_K t/\eta_K})} + \frac{\sigma_0}{\eta_M} \quad (2)$$

Onde σ_0 é a tensão aplicada, t é o tempo, E_M é o módulo de elasticidade do modelo de Maxwell, E_K é o módulo de elasticidade do modelo de Kelvin, η_M e η_K são as viscosidades de Maxwell e Kelvin, respectivamente.

3.3 CONDIÇÕES DE CURA EM COMPÓSITOS DE RESINA EPÓXI

Devido à sua alta rigidez e resistência específica, compósitos poliméricos à base de resina epóxi e reforçados com fibras são amplamente utilizados como elementos estruturais. Embora compósitos de matriz polimérica tenham sido aplicados com sucesso

nos mais diversos campos da indústria e engenharia como materiais semiestruturais e estruturais, ainda há uma necessidade de se estudar o efeito que diferentes condições de cura podem acarretar o desempenho mecânico desses materiais.

Deste modo, o processo de cura desempenha um papel fundamental na produção de compósitos epóxi. A cura refere-se à reação química que ocorre entre a resina epóxi e o endurecedor, resultando na formação de uma rede tridimensional rígida e resistente. E essa rede confere ao compósito suas propriedades mecânicas e térmicas [93].

Alguns parâmetros podem afetar o processo de cura de resinas/compósitos termofixos, como por exemplo a temperatura. A temperatura de cura (T_{cura}) é um parâmetro de grande importância durante esse processo. Ela determina a taxa e extensão da reação de cura, afetando diretamente as propriedades finais do compósito. Outro parâmetro essencial a ser considerado é a temperatura de transição vítrea (T_g). A T_g é a temperatura na qual o material passa de um estado vítreo para um estado borrachoso. Além disso, ela está relacionada à mobilidade das cadeias poliméricas no material e um aumento na T_g pode indicar um aumento na rigidez e uma maior estabilidade dimensional do compósito [94].

Geralmente, espera-se que a T_{cura} seja maior do que a T_g , permitindo que a reação de cura ocorra antes que o material atinja a transição vítrea. Com isso, objetiva-se uma cura mais completa e eficaz do material, proporcionando boas propriedades mecânicas. No entanto, a relação entre T_{cura} e T_g pode variar dependendo do sistema de resina epóxi e do endurecedor utilizado. Além do mais, a formulação do compósito, a taxa de aquecimento e a duração da cura também podem afetar essa relação [95]. Portanto, é importante realizar estudos experimentais e otimizar o ciclo de cura para obter as propriedades desejadas no compósito epóxi.

Um ciclo de cura ideal para um compósito implicará na obtenção de um material com boas propriedades de resistência aos esforços mecânicos. E tanto a temperatura quanto o tempo de cura são fatores críticos nesse processo. De um modo geral, temperaturas mais baixas exigem tempos de cura mais longos para garantir a cura completa do material e isso pode resultar em compósitos menos rígidos.

Por outro lado, temperaturas mais altas e tempo de cura mais curtos podem levar ao desenvolvimento de um compósito mais rígido. Contudo, é importante ter cuidado ao aumentar a temperatura de cura, pois isso pode afetar a qualidade final do laminado. Ademais, temperaturas excessivamente altas podem causar problemas, como a degradação da resina, a formação de bolhas ou distorção do compósito [96].

A redução do tempo de cura é uma abordagem promissora para acelerar o processo de cura e economizar ciclos de processamento. Isso pode ser alcançado pelo uso de aceleradores de cura, que são capazes de acelerar a reação química entre resina e endurecedor, inclusive em temperaturas mais baixas [97].

Reduzir o tempo de cura é uma consideração importante e isso pode ser alcançado por meio do ajuste da formulação da resina, utilizando sistemas de cura de múltiplos componentes ou aditivos especiais que aceleram a reação química. Além disso, a aplicação de energia externa, como calor, luz ou radiação, pode ajudar a acelerar o processo de cura, reduzindo o tempo necessário para atingir o grau desejado de cura.

Embora os aceleradores possam ser eficazes na redução do tempo de cura, seu uso também apresenta desafios que devem ser considerados. Um dos principais desafios no uso de aceleradores na cura de resina epóxi é a compatibilidade química. A incompatibilidade química pode levar a problemas como reações indesejadas, alterações na viscosidade e propriedades mecânicas reduzidas [98].

Além disso, o uso de aceleradores pode afetar a vida útil do sistema de cura. Uma vez que os aceleradores aumentam a taxa de reação, o tempo de trabalho disponível para o processo de moldagem e laminação pode ser significativamente reduzido. Isso requer uma coordenação precisa dos tempos de preparação dos materiais, aplicação e cura para evitar problemas como a cura prematura da resina ou a incapacidade de completar a fabricação dentro do tempo disponível [99]. Em suma, o uso de aceleradores na cura de resina epóxi e compósitos oferece a vantagem de reduzir o tempo de cura, aumentando a produtividade. No entanto, é necessário enfrentar desafios relacionados à compatibilidade química, vida útil do sistema, uniformidade da cura e até considerações de segurança.

Para mais, é importante considerar outro fator, o grau de cura. O grau de cura de uma resina polimérica é um parâmetro crítico que impacta diretamente as propriedades do compósito. Um alto grau de cura geralmente resulta em um material mais rígido e resistente, enquanto um grau de cura insuficiente pode levar a propriedades mecânicas inferiores [100]. Portanto, é importante encontrar maneiras de otimizar o grau de cura da resina para atender às necessidades específicas de cada aplicação.

Vale mencionar também, a pós-cura que é um processo comumente utilizado para elevar o grau de cura de resinas epóxi e compósitos. A técnica consiste em submeter o material a temperaturas elevadas por um período adicional de tempo, permitindo que a reação química entre a resina e o endurecedor prossiga e atinja um estado mais completo [101]. Uma das principais vantagens da pós-cura é a melhoria das propriedades mecânicas

e térmicas do material. Além de que, a pós-cura também pode ajudar a reduzir o conteúdo de grupos funcionais não reagidos, melhorando a resistência química e a durabilidade do compósito [102].

Outrossim, a pós-cura pode permitir o alívio de tensões residuais no material, uma vez que, as reações químicas podem causar a formação de tensões internas, resultantes da contração da resina durante o processo de polimerização e a pós-cura ajuda a minimizar essas tensões residuais, melhorando a integridade estrutural e reduzindo o risco de delaminação ou falha prematura [103].

No entanto, a pós-cura também apresenta algumas desvantagens. Uma delas é o aumento do tempo total de fabricação. Pois, é necessário um tempo adicional para submeter o material a temperaturas elevadas, o que pode afetar negativamente a produtividade e o cronograma de produção [104]. Isso é particularmente relevante em aplicações onde a rapidez na fabricação é um requisito importante.

Outra desvantagem é a possibilidade de degradação térmica do material durante a pós-cura. Visto que temperaturas muito altas ou tempos de pós-cura prolongados podem levar à degradação das propriedades do compósito, como a resistência mecânica e a estabilidade dimensional. Portanto, é necessário um cuidado especial na seleção das condições de pós-cura para garantir que o material não seja exposto a níveis excessivos de temperatura ou tempo [105].

Em resumo, a seleção adequada das condições de cura é parte essencial para equilibrar os benefícios desejados e mitigar as desvantagens potenciais que cada condição de cura possa oferecer, garantindo assim um compósito de alta qualidade e desempenho. Pois, ao entender os diferentes estágios e fenômenos químicos e físicos envolvidos na cura da resina epóxi, é possível otimizar as condições de cura, garantir a obtenção das propriedades desejadas no material final e evitar problemas como cura inadequada, deformações ou falhas estruturais.

3.4 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS DE RESINA EPÓXI

O conhecimento do processo de cura permite o desenvolvimento de formulações personalizadas, a seleção adequada de agentes de cura e o controle preciso de variáveis como temperatura, tempo de cura e proporção dos componentes, contribuindo para a produção de compósitos de alta qualidade e desempenho confiável.

A estrutura molecular dos polímeros termorrígidos e das resinas epóxi é geralmente considerada amorfa devido à sua estrutura desordenada e aleatória, que é

formada durante o processo de reticulação [106]. Além disso, essa desordem molecular ocorre devido às forças intramoleculares e intermoleculares que atuam no material implicando em propriedades físicas e mecânicas características desse tipo de material [107].

Durante o processo de cura, as moléculas de endurecedor, como aminas ou anidridos, iniciam a abertura do anel do grupo epóxi; é nesse estágio que as moléculas se ligam entre si, formando uma rede tridimensional, e em seguida, essas moléculas de endurecedor atuam como correagentes para as moléculas da resina. À medida que as reações químicas prosseguem, as cadeias poliméricas vão crescendo e se interconectando, resultando em um aumento na viscosidade da mistura, tornando-a gradualmente mais sólida, esse estágio é denominado ponto de gel [108].

O ponto de gel marca o início da transição da resina epóxi líquida para um estado gelatinoso. Nesse estágio, a mistura de resina e endurecedor começa a apresentar uma viscosidade mais alta, o que impede que ela flua livremente. Continuamente, a formação de ligações químicas está ocorrendo, mas o material ainda é maleável e pode ser moldado, além do mais ainda ocorre uma certa mobilidade molecular nesse estágio [109].

Após o ponto de gel, ocorre o processo conhecido como gelificação, nesse momento, a resina epóxi continua a reagir e as ligações químicas se multiplicam. Nesse estágio, a viscosidade do material aumenta consideravelmente, tornando-se mais rígido e menos deformável é nessa parte do processo que o material adquire uma estrutura gelatinosa, com as cadeias poliméricas conectadas em uma rede. Além disso, a gelificação é o momento em que o material começa a ganhar força e coesão, permitindo que mantenha sua forma sem escorrer [110].

Por fim, o processo de cura chega no estágio de vitrificação e é nesse momento que o material alcança uma viscosidade tão alta que ele se torna rígido e sólido, sem a capacidade de fluxo significativo. Nesse estágio, a resina epóxi passa por uma transição vítrea, em que a mobilidade molecular é extremamente limitada. A temperatura em que ocorre a vitrificação é conhecida como temperatura de transição vítrea (T_g) [111]. Acima da T_g , o material se comporta de forma mais elástica e flexível, enquanto abaixo da T_g ele se torna mais frágil e rígido [112].

É importante notar que a velocidade e a extensão dos estágios de ponto de gel, gelificação e vitrificação podem variar dependendo de vários fatores, como a formulação da resina epóxi, a temperatura de cura e o tempo de cura.

Conforme mencionado anteriormente, o processo de cura de uma matriz termofixa tem um impacto significativo nas propriedades termodinâmicas de um compósito polimérico. Portanto, torna-se necessário controlar e monitorar todo o seu processo de cura [113]. E para garantir a estabilidade estrutural de um material deve-se levar em conta também o processo de fabricação, uma vez que, a qualidade do produto final está atrelada à manufatura [114].

Com a automação do setor industrial, o processo de fabricação de peças industriais também se automatizou para suportar as altas taxas de produção em massa. No campo de fabricação de materiais compósitos, os métodos de pultrusão, moldagem por compressão, enrolamento filamentar e moldagem por transferência de resina são os processos mais utilizados na produção compósitos de alto desempenho [114][115].

Embora as técnicas citadas já existam há anos, esses processos são mais utilizados em escala industrial, dessa forma, tem-se a necessidade de adaptação de processos construtivos de compósitos para ambientes laboratoriais. O processo de laminação manual, conhecida pelo nome *hand lay-up* é amplamente utilizado para a fabricação de peças e é amplamente empregado na fabricação de compósitos devido às suas diversas vantagens. Essa abordagem envolve a disposição manual de camadas de fibras de reforço em uma matriz polimérica líquida, resultando na formação de um compósito laminado [8]. E ao fim do processo de impregnação das fibras, ocorre a cura do material que pode ser em temperatura ambiente ou em estufa, isso depende bastante do tipo de resina ou da necessidade de cura [116]. Além do mais, a técnica *hand lay-up* permite a fabricação de compósitos com diferentes formas e tamanhos, adaptando-se facilmente a diferentes requisitos de projeto e requer menos equipamentos especializados e moldes complexos, resultando em custos de produção mais baixos [117].

Para o processo de fabricação de compósitos poliméricos, a resina epóxi se destaca entre as matrizes termofixas no desenvolvimento de materiais compósitos. Referente a valores de mercado, as resinas termofixas movimentaram cerca de 14 bilhões de dólares no ano de 2021, o que demonstra o seu grande uso pelos mais diversos setores econômicos [118],[119].

A resina epóxi como matéria-prima é utilizada na estrutura de automóveis, aeronaves, embarcações, e outros [120]. A aplicabilidade das resinas epóxi está dividida percentualmente em 41% para revestimento, 31% para aplicações como adesivos e os 28% restantes para os outros tipos de aplicações [121].

Compósitos à base de resina epóxi apresentam boas propriedades mecânicas, além de serem resistentes à corrosão [122][123]. No mercado uma grande variedade de resinas epoxídicas estão disponíveis para consumo, entretanto, a resina mais utilizada é a resina epóxi de éter diglicidílico de bisfenol A (DGEBA) [120]. Além disso, o processo de cura das resinas epóxis pode ser realizado por meio agentes de cura do tipo amina, anidrido, álcalis entre outros [124]. A Figura 2 mostra a estrutura química de resina epóxi a base de bisfenol A e todo processo de cura com a adição do agente cura de base amina. Agentes de cura de base amina realizam uma reação de adição ao anel epoxídico sem gerar subprodutos. Essa adição ocorre da forma descrita na Figura 2.

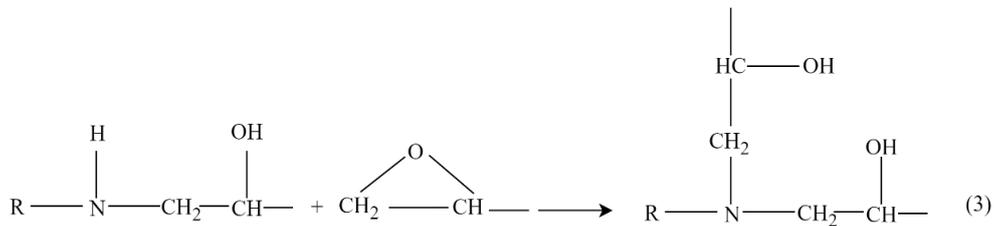
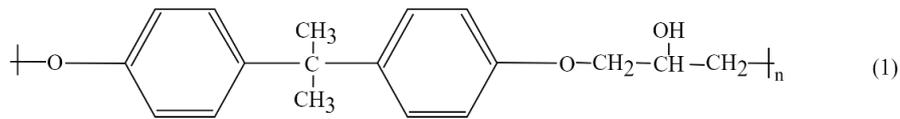


Figura 2. Processo de cura da resina epóxi com a adição de agente de cura. 1) Resina epóxi Bisfenol A. 2) Reação de cura do grupo amina primário com o grupo epóxi formando um grupo amina secundário. 3) Reação do grupo amina secundário com o grupo epóxi formando um grupo amina terciária.

Embora, as resinas epóxi apresentem boas propriedades termomecânicas, o seu uso como materiais estruturais é bastante limitado, pois devido o processo de reticulação (ligações cruzadas) que ocorre com esse polímero no seu processo de cura, as tornam um material extremamente rígido, o que torna esse material com uma baixa resistência ao crescimento de trincas. Com o intuito de melhorar suas propriedades físicas algumas técnicas podem ser implementadas a resina epóxi, tais como: a adição de aditivos, fibras sintéticas ou naturais, partículas inorgânicas, entre outras [125].

4 – MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 3 ilustra as etapas de obtenção e caracterização dos compósitos de sisal/epóxi desenvolvidos neste estudo. Inicialmente, as amostras foram produzidas sob três condições de cura distintas: a primeira condição consistiu na cura em temperatura ambiente por 24 horas, seguida por um processo de pós-cura a 120 °C por 1 hora em estufa. A segunda condição envolveu a cura em estufa a 100 °C por 4 horas, enquanto a terceira condição compreendeu a utilização de um acelerador, com as amostras sendo curadas em temperatura ambiente por 24 horas. Adicionalmente, os compósitos foram confeccionados com fibras orientadas a 0°, 45° e dispostas em formato cruzado [0°/90°/90°/0°].

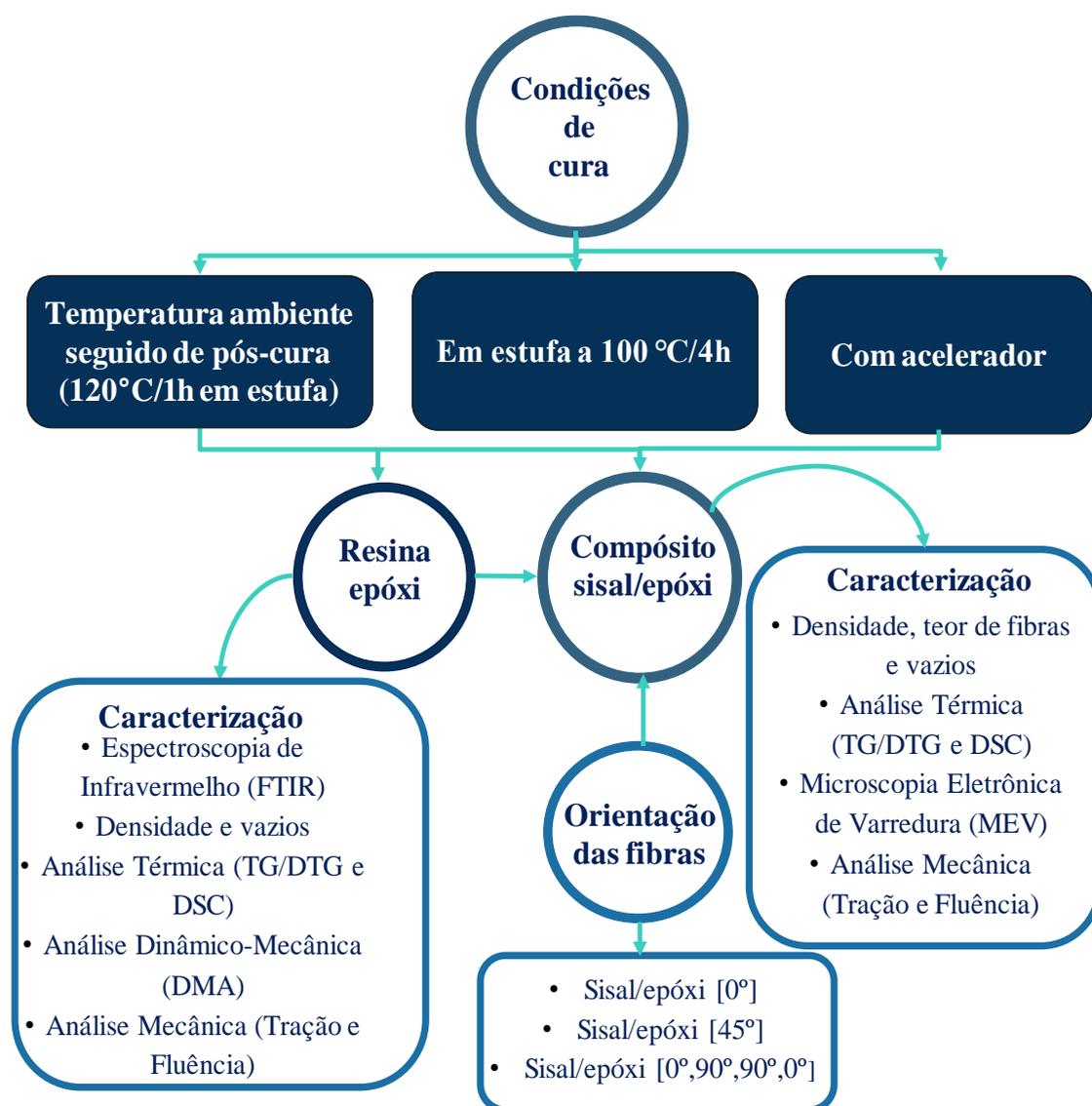


Figura 3. Etapas de caracterização e obtenção dos compósitos sisal/epóxi.

4.1 MATERIAIS

As fibras de sisal utilizadas nesse estudo foram cedidas pela empresa SisalSul, provenientes da região Sisaleira do estado da Bahia. As fibras foram disponibilizadas em seu estado *in natura* com um comprimento médio de 1 m. A matriz polimérica utilizada foi a resina epóxi *Araldite LY 5052*, combinada com o endurecedor *Aradur 5052*, ambos da marca *HUNTSMAN*. Além disso, foi utilizado o acelerador *DY 062*, também da marca *HUNTSMAN*.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 ANÁLISE DE CURA DA RESINA EPÓXI POR FTIR

Os espectros de FTIR foram coletados usando um espectrômetro (NICOLET IS10 da *Thermo Scientific*). Cada espectro foi registrado na faixa entre 400 - 4000 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e 128 scans.

O estudo do comportamento de cura foi realizado considerando três condições de cura: 1) temperatura ambiente seguida de pós cura (120 °C/1 h); 2) 100 °C por 4 h em estufa; e 3) uso de acelerador (24 h em temperatura ambiente). Primeiramente para a preparação das amostras de resina (primeira e segunda condições de cura), estas foram misturadas com o endurecedor na proporção de 100:38. Na primeira condição de cura, o sistema de resina epóxi/endurecedor foi colocado sobre uma janela de placa circular de KBr de 33 x 3 mm e analisada utilizando a técnica de transmissão nos tempos 0 min, 1 h, 3 h, 4 h, 6 h, 24 h e uma etapa de pós cura a 120 °C por 1 h.

Para avaliar o mecanismo de cura sob temperatura, as amostras foram curadas a 100 °C. Inicialmente, a amostra no tempo 0 min, ainda no estado líquido, foi analisada em janela de placa circular de KBr. Já as amostras nos tempos 1 h, 2 h, 3 h e 4 h, foram curadas a 100 °C, resultando em filmes que foram analisados utilizando um suporte magnético.

Na terceira condição de cura, a amostra foi preparada misturando resina epóxi, endurecedor e acelerador na proporção 100:38:1, curada em temperatura ambiente e analisadas nos tempos 0 min, 1 h, 3 h, 4 h, 6 h e 24 h com o auxílio de janela de placa circular de KBr.

A extensão das reações de cura da resina epóxi foi determinada pelas áreas das curvas das bandas das bandas em torno de 915 e 1512 cm^{-1} . Utilizou-se a banda invariável de 1512 cm^{-1} como banda de referência. [126]. Para determinação do grau de conversão

(α), que expressa a quantidade percentual dos grupos epóxi reagidos, empregou-se a lei de *Beer-Lambert*, definida pela Equação (3):

$$\text{Grau de conversão } (\alpha) = 100 \times \left[1 - \frac{\left(\frac{A_{915}}{A_{1512}} \right)_t}{\left(\frac{A_{915}}{A_{1512}} \right)_0} \right] \quad (3)$$

Onde A é a absorvância da banda e os subscritos 0 tempo de reação zero (reação inicial) e t refere-se a área do pico após determinado tempo.

4.2.2 TRATAMENTO SUPERFICIAL DAS FIBRAS DE SISAL POR MERCERIZAÇÃO

O tratamento químico das fibras de sisal seguiu a metodologia adotada Teixeira et. al [127]. Primeiramente, as fibras foram cortadas em um comprimento médio de 25 cm e separadas em feixes com uma de suas extremidades amarradas. Ao fim do processo de separação, as fibras de sisal passaram por um pré-tratamento com água quente em uma temperatura de 70 °C por 1 h, seguido de secagem em temperatura ambiente por 120 h. As fibras secas foram imersas em solução hidróxido de sódio (NaOH) 5% (m/v) na proporção de 10:1 (solução: fibra) a 50 °C por 2 h, sob agitação manual. Após o processo de mercerização, as fibras de sisal foram lavadas com água destilada até pH neutro.

4.2.3 FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS SISAL/EPÓXI

Para a fabricação dos compósitos, as fibras tratadas foram imersas em água e penteadas com uma rasqueadeira para eliminar nós. Em seguida, as fibras foram secas à temperatura ambiente e novamente penteadas para obter uma orientação completa e livre de nós. Após esse processo, deu-se início à preparação das fibras unidirecionais, inicialmente dispostas nessa orientação e fixadas no lugar com fita adesiva para manter sua posição. Em seguida, com auxílio de uma máquina de costura automática (SINGER, modelo 872), as fibras foram costuradas com linha 100% algodão. A Figura 4 mostra as etapas de confecção das fibras unidirecionais e compósito finalizado.



Figura 4. A) Fibras penteadas; B) Manta selada com fita; C) Fibras costuradas; D) Aplicação de resina sobre as fibras unidirecionais; E) Impregnação da resina sobre as fibras; F) Compósitos finalizado.

Quatro camadas de fibras foram utilizadas para a fabricação de cada compósito. O processo de fabricação utilizado foi o de moldagem por compressão. Para a preparação da resina epóxi, uma mistura da resina epóxi e de seu endurecedor na proporção de 100:38 foi realizada de forma manual e para remoção de bolhas, utilizou-se um banho ultrassônico (CD-4820, Kondortech, Brasil) por 5 min. Em seguida, em cima de uma placa de vidro colocou-se molde em aço inox (220 x 200 x 3 mm) coberto por uma camada de filme de polietileno. Então uma camada de fibra foi sobreposta e a primeira camada do conjunto (resina/endurecedor) foi aplicada sobre a manta com uma espátula. O processo repetiu-se até a disposição da última camada de fibra. Ao fim dessa etapa, o molde foi fechado com uma placa de aço inox.

O conjunto então foi prensado utilizando uma prensa hidráulica (P15T, Ribeiro, Brasil), para que a resina fosse distribuída de forma regular sob uma carga de 3 ton por 15 min. Neste estudo, foram produzidos compósitos sisal/epóxi e placas de resina epóxi, submetidos a três diferentes condições de cura. Na primeira, as amostras foram curadas à temperatura ambiente por 24 horas, seguidas por um processo de pós-cura de 1 h a 120 °C em estufa. Na segunda condição de cura, as amostras foram curadas em estufa a 100 °C por 4 h. Na terceira condição, os espécimes continham acelerador e foram preparados na proporção de 100:38:1, sendo curados à temperatura ambiente sem pós-cura. Para este

estudo, foram fabricados compósitos unidirecionais orientados a 0°, 45° e cross-ply [0°/90°/90°/0°], contendo teor de 50% em volume de fibras, além de placas de resina epóxi pura curadas nas diferentes condições de cura estudadas nesse trabalho.

4.2.4 DENSIDADE, TEORES DE FIBRAS E VAZIOS DOS COMPÓSITOS

A densidade dos compósitos foi determinada de acordo com a norma ASTM D792-08 (Princípio de Arquimedes). Primeiramente, cortaram-se as amostras nas dimensões de 20 x 20 x 3 mm, logo após, pesou-se cada amostra em uma balança analítica. A seguir, prendeu-se a amostra em uma linha e com a ajuda de uma haste metálica. Esse conjunto (amostra-linha) foi suspenso para posterior submersão em um Becker com 100 mL de água destilada. Com o Becker na balança, tarou-se seu peso e amostra foi submersa em água e seu peso anotado. A densidade das amostras foi definida pela Equação 4:

$$d_c = d_l \times \frac{M_i}{M_f} \times 100 \quad (4)$$

Onde d_c é a densidade da amostra, M_i é massa inicial da amostra, M_f é a massa da amostra submersa em água e d_l é a densidade da água na temperatura do ensaio. O teor de fibra dos compósitos, W_f , pode ser calculado por de acordo com a seguinte Equação 5:

$$W_f = (D_{pf} \times M_t) \times 100 \quad (5)$$

Onde D_{pf} é a densidade percentual da fibra no compósito, M_t é a massa total da compósito. Para determinação do valor de D_{pf} , utilizou a Equação 6:

$$D_{pf} = \left(\frac{D_f}{D_c} \right) \times 100 \quad (6)$$

Onde D_f é a densidade da fibra de sisal e D_c é a densidade do compósito.

O teor de vazios foi determinado pela Equação 7, onde ρ é a densidade calculada e ρ_0 é a densidade do material sem vazios. Todas as análises foram feitas em triplicata.

$$V_{\text{vazios}} = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \quad (7)$$

4.2.5 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS

Para os testes mecânicos, primeiramente, os compósitos foram cortados, nas dimensões específicas para cada ensaio, com o auxílio de uma máquina guilhotina da marca NEWTON modelo RR1 com capacidade de corte de 2 x 1220 mm. Após o corte dos compósitos, observou-se que as amostras não apresentavam rebarbas de fibras, dispensando a necessidade de realizar um processo de lixamento para sua finalização.

4.2.5.1 ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração foi conduzido com corpos de prova no formato retangular com as seguintes dimensões: 200 x 20 x 2,5 mm. Seguiu-se as recomendações da norma ASTM D3039 (ASTM, 2017). Cinco amostras foram analisadas para cada grupo (resina epóxi, unidirecional [0°], unidirecional [45°] e cross-ply [0°/90°/90°/0°]). Os corpos de prova foram testados em equipamento da marca MTS (Material Test System), modelo 810 com célula de carga calibrada para força axial de até 5 kN. Os atuadores foram configurados para uma pressão de contato nas cunhas igual a 1 MPa e velocidade de 1 mm/min. Também foi empregado um extensômetro da marca MTS modelo 634.11F-24, para aferição da deformação do corpo de prova.

A regra das misturas foi usada para prever a resistência à tração e o módulo de elasticidade, conforme as Equações 8 e 9, respectivamente.

$$\sigma_c = \sigma_f \times v_f + \sigma'_m(1 - v_f) \quad (8)$$

Onde σ_c é a resistência à tração teórica compósito, σ_f é a resistência à tração da fibra, σ'_m é a resistência à tração da matriz correspondente à deformação na ruptura do compósito e v_f é a fração volumétrica da fibra. Para fins de cálculo, a densidade da fibra sisal adotada foi a de 1,2 g/cm³ fornecida pela literatura [128].

$$E_c = E_f \times v_f + E_m \times v_m \quad (9)$$

Onde E_c é o módulo de elasticidade teórico compósito, E_f é o módulo de elasticidade da fibra, E_m é o módulo de elasticidade da matriz, v_f e v_m são a fração volumétrica da fibra e da matriz, respectivamente.

4.2.5.2 ENSAIO DE FLUÊNCIA (CREEP) SOB TRAÇÃO, MODELAGEM MATEMÁTICA E RUPTURA POR FLUÊNCIA

O ensaio de fluência sob tração foi conduzido de acordo com a norma ASTM D2990-17 [83]. Os testes foram realizados em laboratório com temperatura de aproximadamente $24\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade entre 45 – 55 %. Os corpos de prova foram testados em duplicata utilizando equipamento da marca MTS (Material Test System), modelo 810 com célula de carga calibrada para força axial de até 5 kN (*interlock* ativo para 4,5 kN), sensibilidade de 20 N, resolução de 0,01 N e erro de 2 %. Os testes foram realizados sob pressão de contato de 1 MPa, carga de tração constante e monitoramento da deformação [extensômetro da marca MTS modelo 634.11F-24], capacidade de 15% (*interlock* ativo para 12 %), sensibilidade de 0,01% N, resolução de 0,1 micro e erro de 0,6%, durante o período de 24 h. A Figura 5 representa a configuração experimental da análise de fluência.



Figura 5. Configuração experimental de análise de fluência.

As cargas aplicadas foram de 0,31 kN (sisal/epóxi [45°]), 0,92 kN (resina pura), 1,5 kN (sisal/epóxi [cross-ply]) e 2,4 kN (sisal/epóxi [0°]), que correspondem a ~40% do limite máximo de resistência à tração de cada grupo de materiais. Para demonstrar e validar os modelos matemáticos, os resultados experimentais de Fluência foram calculados pelo *software* comercial ORIGIN PRO 2016 e EXCEL 365. Os ajustes das curvas para cada análise de fluência foram feitos usando os modelos propostos por Findley e Burger, mostradas nas Equações 1 e 2, respectivamente.

Para definir o tempo de ruptura por fluência é necessário construir uma curva mestre em diferentes níveis de tensão e temperatura, usando como parâmetro de extrapolação tempo-temperatura. O parâmetro Larson-Miller (P_{LM}) é comumente utilizado e é determinado em função do tempo-temperatura [129]. O parâmetro P_{LM} é expresso pela Equação 10:

$$P_{LM} = (T + 273) \times (\log_{10} t_R + C) \quad (10)$$

Onde T é a temperatura em $^{\circ}\text{C}$, t_R é o tempo de ruptura dado em horas, C é a constante de material chamada constante de Larson-Miller. O parâmetro de Larson-Miller é bastante aplicado para à exploração de dados de ruptura por fluência de ligas metálicas e adota-se $C = 20$. Entretanto, essa equação também é aplicada para extrapolação de dados poliméricos e cerâmicos. Diversos trabalhos envolvendo polímeros adotaram $C = 20$ para determinação do tempo de ruptura por fluência. Por exemplo, nesse estudo [130] adotou-se para policarbonato $C = 20,2$, para o laminado de epóxi/carbono com $C = 20$ [131] e por fim, para polietileno de alto peso molecular com $C = 20$ [50].

Para mostrar como os resultados convergem para as amostras analíticas, os erros percentuais em cada das amostras obtidas pelas modelagens matemáticas foram calculadas, conforme a seguinte Equação 11:

$$E = \frac{u_a - u_n}{u_a} \quad (11)$$

Onde E é o erro percentual, u_a é o valor analítico e u_n é o valor numérico experimental.

4.2.6 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA

Os compósitos e resinas epóxis foram caracterizados por meio da análise termogravimétrica (TGA-DSC). A análise foi realizada simultaneamente em equipamento da TA Instruments SDT Q600, equipamento disponível no Laboratório de Análise Instrumental, FGA (UnB). Aproximadamente 10 mg de amostras foram dispostas em cadinho de alumina. As amostras foram aquecidas, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de 600°C com uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de gás de $50 \text{ mL}/\text{min}$. O grau de cura da resina epóxi e dos compósitos foi determinado usando a Equação (12):

$$\alpha_{\text{cura}} = 1 - \frac{\Delta H_{\text{res}}}{\Delta H_{\text{dyn}}} \quad (12)$$

Onde ΔH_{res} é o calor residual da reação medido a partir da amostra curada e ΔH_{dyn} é o calor da reação medido da amostra não curada. Os valores de entalpia relacionados ao processo de cura foram obtidos da faixa de temperatura entre 100 – 180 °C para a matriz curada e 60 – 180 °C para a não curada.

4.2.7 CARACTERIZAÇÃO DINÂMICO-MECÂNICA (DMA)

O analisador dinâmico-mecânico foi utilizado para caracterizar as resinas epóxi submetidas às diferentes condições de cura. Foi utilizado um equipamento DMA da marca NERZSCH, modelo 242 E Artemis. O teste foi realizado em amostras retangulares planas com dimensões de 50 × 10 × 2,5 mm, utilizando um dispositivo de flexão de três pontos com comprimento livre de 20 mm. Em seguida, a análise foi realizada com uma taxa de aquecimento constante de 2 °C/min, multifrequência de 1,10 e 100 Hz na faixa de temperatura de 35 a 220 °C.

Adicionalmente, calculou-se ainda a energia de ativação (ΔE) e a densidade de ligações cruzadas. A Equação 13 (Arrhenius) expressa a seguir, foi utilizada para determinar a energia de ativação:

$$\ln f = \ln A - \frac{\Delta E}{RT_g} \quad (13)$$

Onde f é a frequência utilizada no ensaio, A é o fator de frequência e ΔE é dado pela inclinação das retas e R é a constante universal dos gases (8,314 J/ mol.K).

Ademais, os valores de T_g obtido das diferentes condições de cura das resinas a partir do pico da curva de $\tan \delta$, foi utilizado para determinar a densidade de ligações cruzadas. Utilizou-se a Equação 14 para determinar a densidade das ligações cruzadas:

$$\nu = \frac{E'_r}{3RT_r} \quad (14)$$

Onde ν é a densidade de ligações cruzadas (mol/cm³), E'_r é o módulo de armazenamento elástico obtido a 30 °C acima da T_g , R é a constante universal dos gases (8,314 J/mol.K) e T_r é a temperatura na qual o módulo de armazenamento foi medido.

4.2.8 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia da fratura de todos os compósitos após o ensaio de tração foi analisada para avaliar a aderência resina/fibra. A análise foi realizada em amostras retangulares com dimensões de 1,5 x 1 x 1 mm. Todas as amostras foram cortadas com o auxílio de uma micro retífica da marca DREMEL modelo 3000. Antes dos ensaios, as amostras foram metalizadas com ouro. Em seguida, utilizou-se um microscópio da marca JEOL modelo JSM-7001F, operando com aceleração de 15 kV e corrente de emissão de 81 μ A com aumento de 120 X.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ESTUDO DA NATUREZA QUÍMICA DA RESINA EPÓXI E GRAU DE CURA

A análise por FTIR foi fundamental para a caracterização da resina epóxi submetida às diferentes condições de cura. As informações resultantes serão utilizadas para a fabricação de compósitos, ajudando a garantir a consistência da resina, sua aderência às fibras e, conseqüentemente, a qualidade final do compósito, impactando diretamente em sua durabilidade e desempenho.

O espectro da resina epóxi é mostrado na Figura 6. Em detalhes, cada uma das bandas mostra vibrações específicas da resina, que irão subsidiar informações em relação as principais modificações de sua estrutura após as diferentes condições de cura. As bandas observadas em 772 cm^{-1} e 831 cm^{-1} são associadas ao alongamento C-O do anel aromático da resina epóxi. Além disto, pode-se confirmar também por meio da banda em 915 cm^{-1} a presença do grupo epoxídico da resina. Essa banda é associada à funcionalidade do éter glicídico e ao modo de vibração de estiramento C-O do anel epoxídico [132].

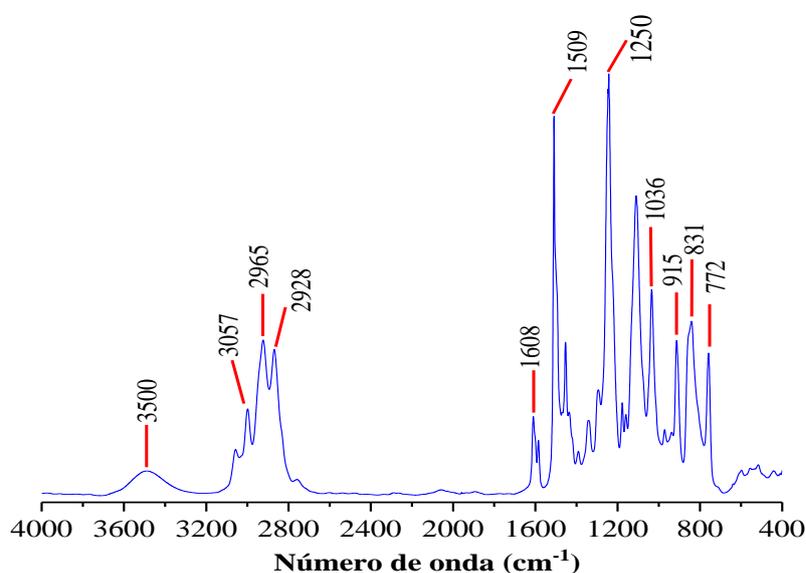


Figura 6. Espectro de FTIR da resina epóxi *Araldite LY 5052*.

Vibrações de estiramento da ligação C-O-C são atribuídas à ligação do grupo éter e são confirmadas pela presença de bandas em 1036 e 1250 cm^{-1} . Enquanto aquelas localizadas em aproximadamente 2928 cm^{-1} correspondem aos modos de vibração de

estiramento das ligações CH₂ [133]. As bandas localizadas entre 3057 - 3060 cm⁻¹ são atribuídas ao modo de estiramento da ligação C-H do grupo epoxídico. Finalmente, a banda localizada em 3500 cm⁻¹ atribuída ao estiramento da ligação O-H do grupo hidroxila [134].

Para entender melhor o processo e grau de cura da resina epóxi e o efeito que os processos de pós-cura, cura em alta temperatura e uso de acelerador de cura podem provocar nas propriedades químicas do material, realizou-se então uma investigação por FTIR em diferentes tempos de cura (0 min, 1 h, 3 h, 4 h, 6 h, 24 h e uma etapa de pós cura).

A Figura 7 mostra os espectros da resina epóxi e as bandas típicas do material durante o processo de cura em diferentes tempos. Observou-se que durante essa condição de cura a presença da banda em torno de 1032 cm⁻¹ que corresponde as vibrações das ligações C-H do grupo benzeno e C-O-C do grupo éter, e a presença da banda em aproximadamente 1245 cm⁻¹ que é atribuída a vibração do anel epoxídico. Além disso, as bandas em 1510 e 1612 cm⁻¹ são associadas ao estiramento da ligação C=C que estão associadas ao anel epoxídico. Por fim, a banda 2874 cm⁻¹ é atribuída ao alongamento do grupo CH₃ e a banda 2942 cm⁻¹ é associada a vibração do grupo CH [135]. A Figura 7 mostra os espectros ampliados na faixa entre 810 - 930 cm⁻¹. Nota -se que no tempo 0 min a intensidade de duas bandas em aproximadamente (858 e 917 cm⁻¹) diminuíram.

A literatura [132] afirma que esses espectros no tempo 0 min evidenciou uma resina epóxi não curada, pois as bandas identificadas são ambas bandas de deformações da ligação C-O, que correspondem as vibrações do anel epoxídico. Nota-se que com o passar do tempo a intensidade das bandas em 858 e 917 cm⁻¹ diminuiu e no tempo 24 h praticamente desapareceram, sugerindo que os anéis epoxídicos reagiram durante a cura e se tornaram parte da rede epóxi [135].

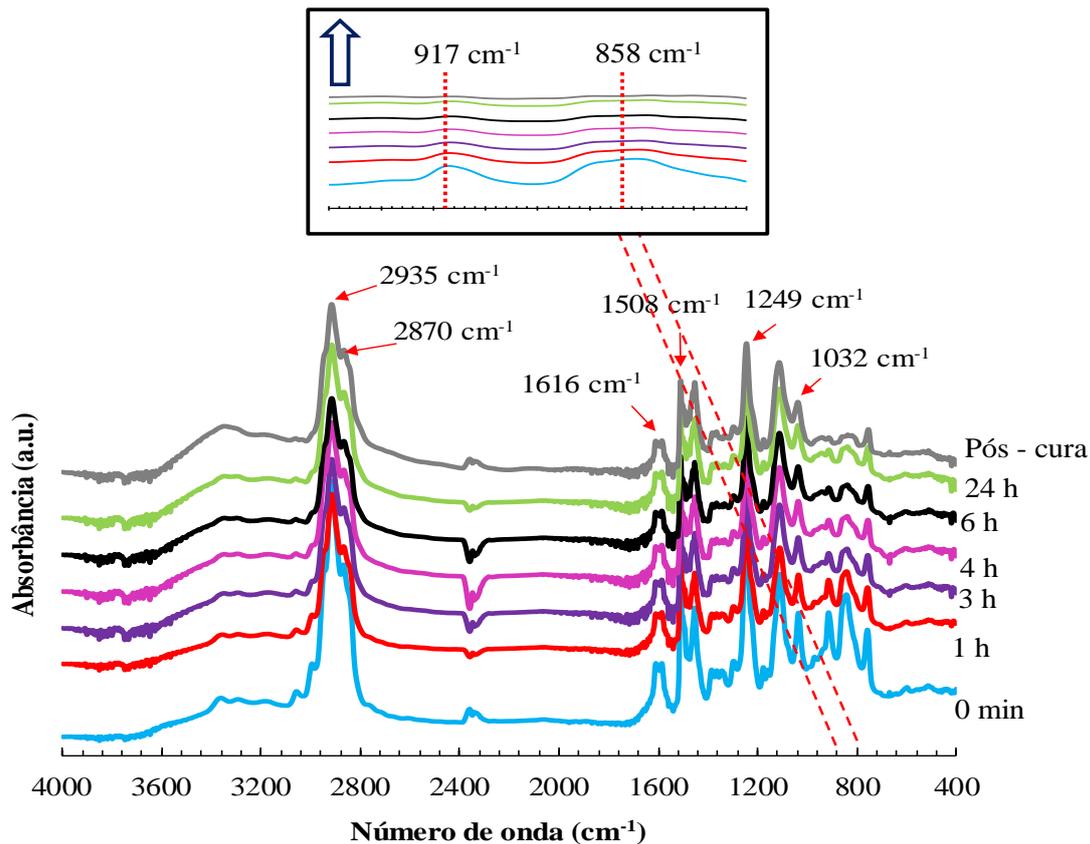


Figura 7. Condição de cura onde a resina epóxi foi curada em temperatura ambiente por 24 h e com processo de pós-cura em diferentes tempos.

A Figura 8 mostra os espectros da resina epóxi curada em estufa a 100 °C por 4 h. A análise dos espectros revelou que não houve deslocamento de bandas típicas da resina epóxi em comparação com a resina curada em temperatura ambiente seguido de pós-cura. No entanto, foram observadas diferenças nas intensidades das bandas, indicando variações na composição e na estrutura molecular da resina epóxi de acordo com as condições de cura.

A Figura 9 exhibe os espectros da resina epóxi curada com acelerador nos intervalos de tempo (0 min, 1 h, 3 h, 4 h, 6 h e 24 h). Observa-se que a adição do acelerador no processo de cura do material foi capaz de modificar e deslocar a intensidade de algumas bandas, modificando assim sua estrutura molecular.

A banda característica em torno de 1510 cm^{-1} é atribuída a vibração do grupo N-H. A banda em 1609 cm^{-1} corresponde ao estiramento da ligação C-N, ademais, essas bandas indicam a existência de grupos amida na resina epóxi. Além disso, a banda em 3310 cm^{-1} é atribuída ao grupo hidroxila (O-H) [136]. As bandas localizadas em

aproximadamente em 2875 e 2924 cm^{-1} são atribuídas aos grupos CH_2 e CH_3 das cadeias de poliamida do acelerador [137]. Além do mais, a banda em 1250 cm^{-1} é associada ao estiramento dos anéis epoxídicos [136].

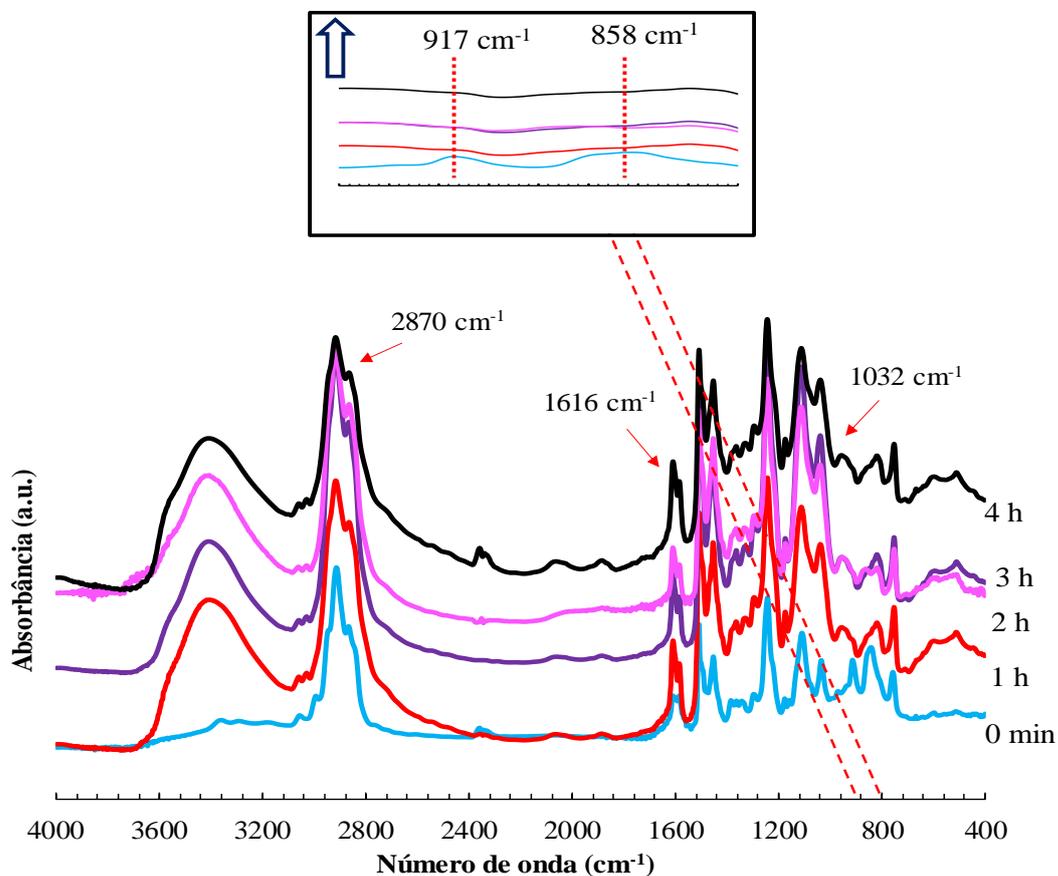


Figura 8. Condição de cura onde a resina epóxi foi curada em estufa a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 4 h em diferentes tempos.

A Figura 8 mostra os espectros ampliados na faixa entre $810 - 930\text{ cm}^{-1}$. Nota-se que o comportamento de cura foi semelhante ao processo de cura da resina epóxi com pós-cura. Pois, as bandas próximas a 858 e 915 cm^{-1} praticamente desapareceram e isso é característico da absorção dos anéis epoxídicos, o que evidencia a ocorrência de reação de cura [138].

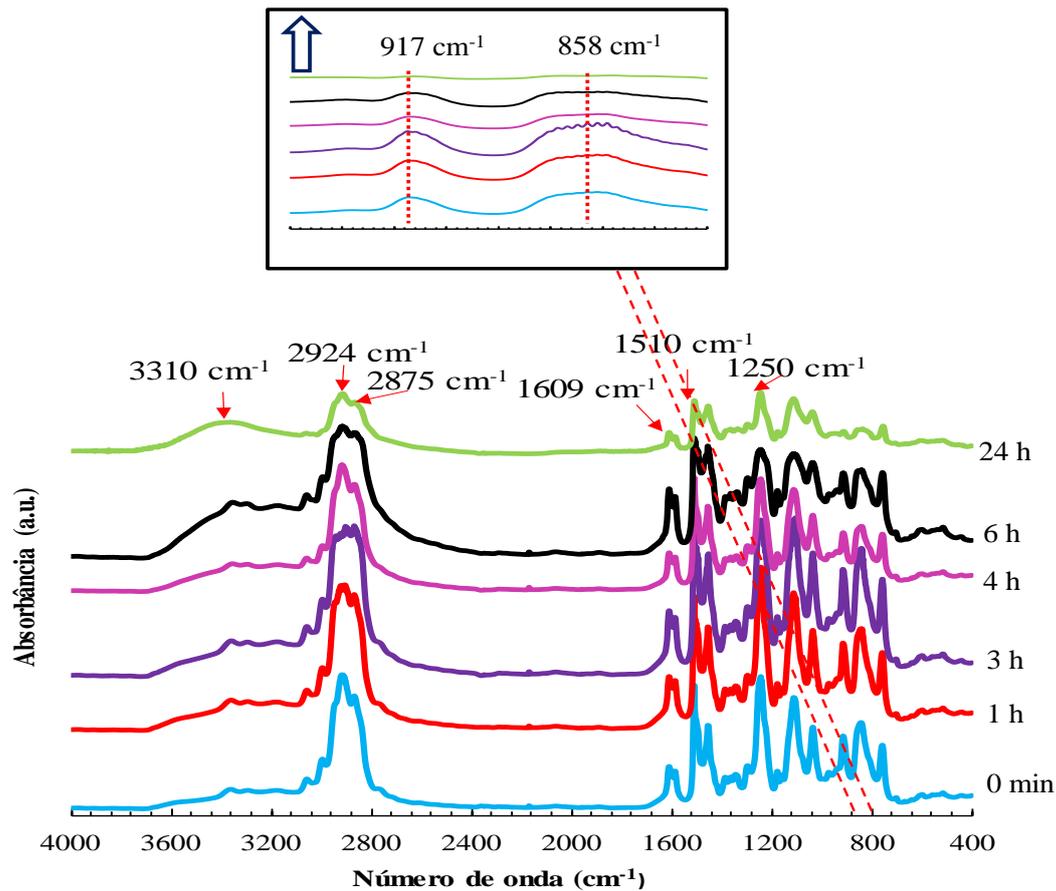


Figura 9. Condição de cura onde a resina epóxi foi curada com acelerador em diferentes tempos.

Com base nas mudanças químicas observadas na banda de absorção do grupo epoxídico (915 cm^{-1}) para os diferentes tempos de cura, foi possível definir a extensão da reação de cura em termos dos grupos epoxídicos de acordo com a equação da lei de *Beer-Lambert*. A área sob a curva de cada banda encontrada foi utilizada para estimar o grau de cura em termos de grupos epoxídicos para os diferentes tempos de cura. A Figura 10 mostra o grau de cura da resina epóxi curada sob diferentes condições de cura.

Em todas as condições de cura impostas a resina epóxi, nota-se que o grau de cura aumenta gradualmente à medida que a tempo passa; no entanto, em termos de grupos epoxídicos, nota-se que a resina curada em temperatura ambiente com processo de pós-cura obteve um grau de cura ligeiramente maior ($\sim 67\%$) após a pós-cura. Ademais, ainda de acordo com a Figura 10 observa-se que para esta condição de cura, o processo ocorreu de forma mais lenta em comparação com a resina curada com acelerador.

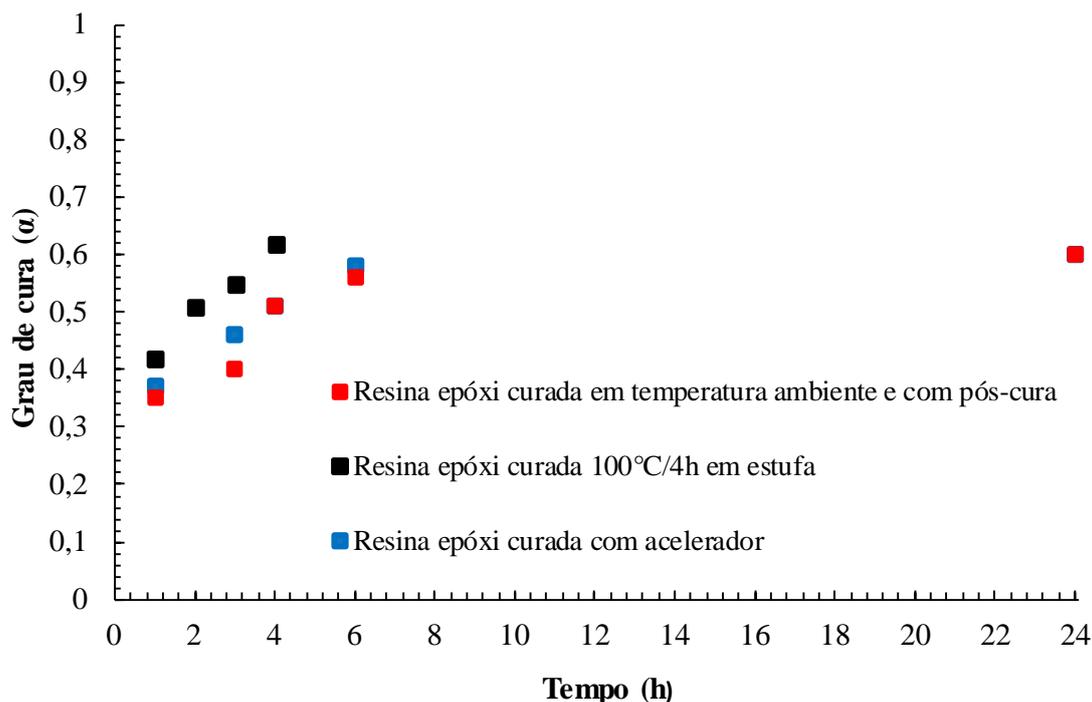


Figura 10. Grau de cura da resina epóxi *Araldite LY 5052* sob diferentes condições de cura.

Percebe-se que para a resina curada com acelerador o grau cura (60%) foi alcançado com aproximadamente 6 h, ou seja, não houve uma mudança tão significativa de cura após 6 h de cura. Além disso, a resina curada em estufa obteve um grau de cura de cerca de (~62%).

Diversos trabalhos [115], [140] relatam a obtenção do grau de cura de resinas termofixas por meio da integração da área sob as curvas da banda (915 cm^{-1}). De acordo com esse estudo [140] onde a resina epóxi foi curada em temperatura ambiente ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$), obteve-se um grau de cura de ~69%, valor similar ao grau de cura da resina epóxi curada em temperatura ambiente seguido de pós-cura. O grau de cura obtido a partir das mudanças na intensidade dessas bandas do grupo epoxídico ao longo diferentes tempos de cura podem representar uma boa aproximação de cura da resina epóxi [141].

5.2 ESTUDO DO GRAU DE CURA, PROPRIEDADES TÉRMICAS E DINÂMICO-MECÂNICAS DA RESINA EPÓXI

A Figura 11A apresenta as curvas TG-DTG da resina epóxi com as diferentes condições de cura.

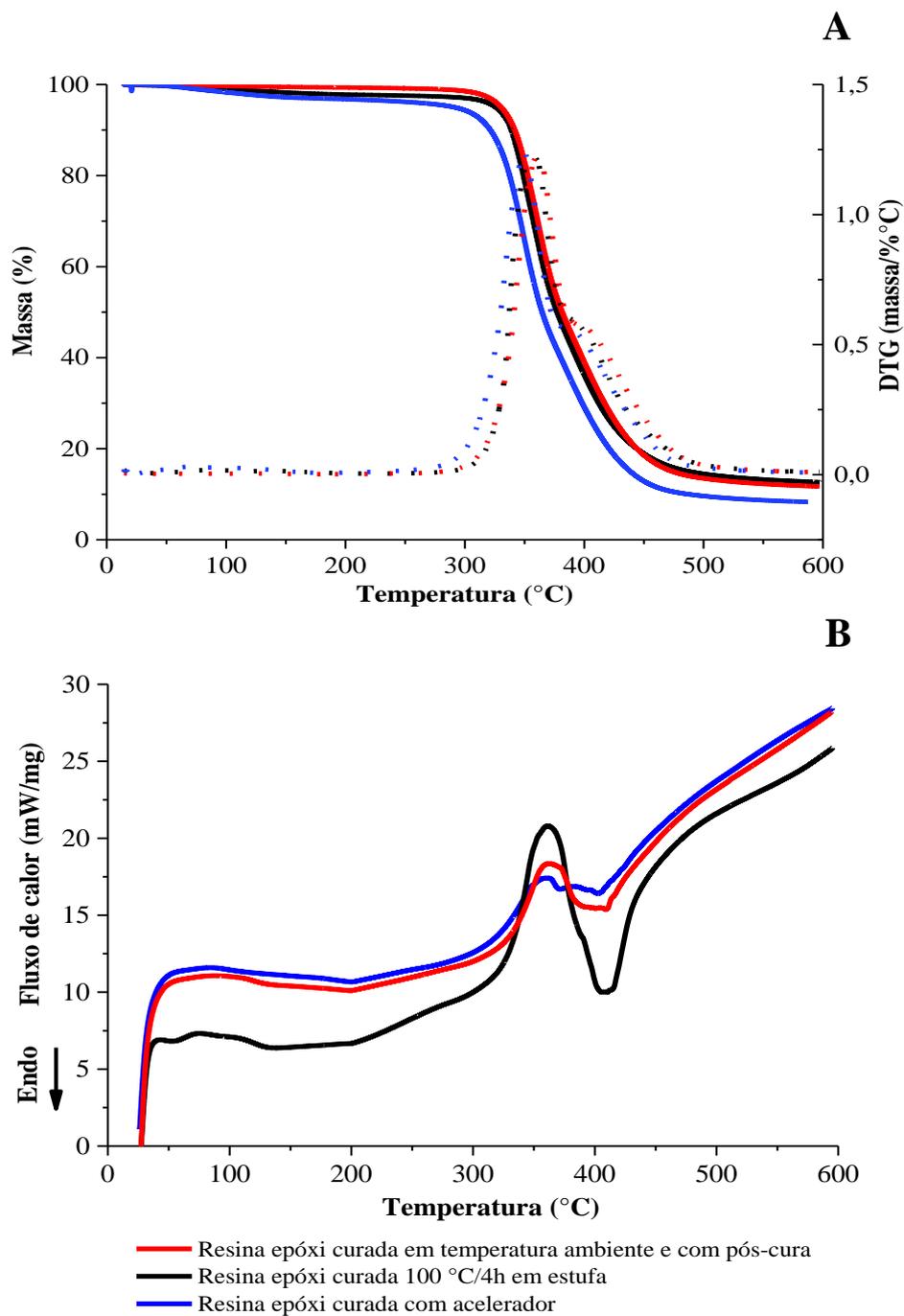


Figura 11. Curvas TG/DTG (A) e DSC (B) da resina epóxi com as diferentes condições de cura.

A Figura 11A mostra que as resinas puras e suas diferentes condições de cura apresentaram uma estabilidade térmica em torno de $\sim 280^{\circ}\text{C}$, seguindo com o estágio de degradação em uma única etapa a aproximadamente 490°C (ver curvas TG). A Tabela 3 mostra os dados extraídos das curvas de TG-DTG e DSC das amostras de resina epóxi.

A análise dos dados a partir Tabela 3 mostra que não houve diferenças significativas nas temperaturas de início de degradação térmica, estabilidade térmica e resíduos, em função dos diferentes tipos de condições de cura aplicados às matrizes puras. Contudo, é perceptível que as diferentes condições de cura foram capazes de impactar as propriedades térmicas das resinas mesmo que minimamente.

Tabela 3. Propriedades térmicas TGA/DTG e DSC das resinas epóxi submetidas à diferentes condições de cura.

Amostras/Propriedade	Resina curada em temperatura ambiente e com pós-cura	Resina epóxi curada 100 °C/4h em estufa	Resina curada com acelerador
Estabilidade Térmica (°C)	289	285	278
T_{onset} (°C)	337	330	327
Resíduos até 600°C (%)	11	12	9
T_{pico} (°C)	362	365	357
T_{pico} (°C)	349	339	355
ΔH (J/g)	74,66	72,13	76,58
α_{cura} (%)	88,01	84,48	86,24

Observa-se que a resina curada em temperatura ambiente e com processo de pós-cura apresentou uma ligeira maior estabilidade térmica (289 °C) e temperatura de degradação (337 °C). A estabilidade térmica das amostras foi avaliada considerando uma variação de perda de massa de 5% em relação à massa total inicial. Este estudo [142] reporta que esse aumento nas propriedades térmicas é atribuído ao processo de pós-cura que foi capaz de permitir um grau maior de reticulação e conseqüentemente um melhor desempenho térmico. Além disso, este outro estudo [143] aponta que a pós-cura é apropriada em polímeros termofixos pois é capaz de aumentar a densidade das ligações cruzadas necessitando, assim, de maior energia para romper as cadeias poliméricas.

Ainda de acordo com os dados obtidos e apresentados na Tabela 3, observa-se que as resinas puras apresentaram um único estágio de degradação entre 350 – 365 °C que é atribuído a degradação da resina epóxi [144]. Comportamento similar foi observado por esse estudo [145], onde a resina epóxi estudada apresentou um estágio de degradação em

torno de 369 °C. Percebe-se ainda que não houve uma diferença significativa entre as temperaturas de degradação das resinas puras.

Outro parâmetro observado na Tabela 3 é o grau de cura (α). O grau de cura foi determinado com base nas entalpias residuais (ΔH_{res}) usando o cálculo descrito na equação 12.

Sobre os dados relacionados ao grau de cura para as resinas puras, um ligeiro destaque para a resina curada em temperatura ambiente e com pós-cura com teor de cura de 88,01%. É relatado que esse aumento do teor de cura é atribuído ao processo de pós-cura que é indicado para aumentar o grau de ligações cruzadas possibilitando assim uma maior interligação molecular, pois essa fonte externa de calor aplicada a resina fornece calor necessário para completar o ciclo de ligações cruzadas que foram impedidas durante o processo de cura em temperatura ambiente [148].

Uma outra técnica aplicada a resina epóxi para caracterizar o efeito das diferentes condições de cura foi a análise mecânica dinâmica (DMA). Por meio dessa técnica parâmetros como $Tan\delta$, módulo de armazenamento e módulo de perda foram obtidos.

A Figura 12 mostra as propriedades dinâmicas vs. temperatura e a Figura 13 mostra a variação da frequência versus T_g para as amostras de resina pura e os valores correspondente aos dados obtidos da Figura 12 e 13 são exibidos na Tabela 4.

Observa-se que as diferentes condições de cura foram capazes de influenciar as propriedades dinâmicas da resina epóxi. A partir da Figura 12 determinou-se a temperatura do tempo de gel (ligações cruzadas que progrediram até formar uma rede "infinitamente" estendida ao longo da estrutura molecular da resina) das amostras estudadas cruzando as curvas E' , E'' . Observa-se (ver Figura 12), que a temperatura do tempo de gel mudou de acordo com as diferentes condições de cura.

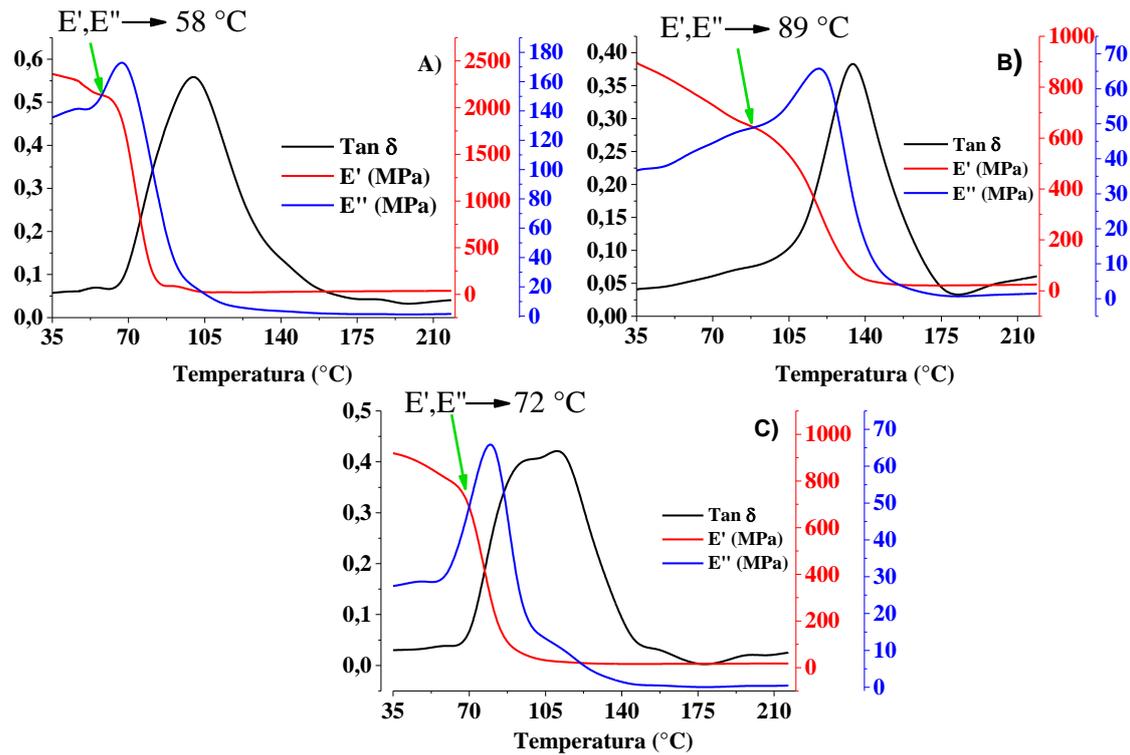


Figura 12. Propriedades dinâmicas vs. temperatura das resinas epóxis A) Cura em temperatura ambiente e com pós-cura. B) Cura 100 °C/4h em estufa. C) Cura com acelerador. Na frequência de 1 Hz.

Os valores de $\text{Tan } \delta$ (que é definido como a razão do módulo de armazenamento pelo módulo de perda e mensura as propriedades de impacto dos materiais)[149], evidenciado na Tabela 4 mostra que a resina curada 100 °C/4h em estufa teve o pico mais alto de $\text{Tan } \delta$ (0,57).

Isso pode ser atribuído a uma intensa mobilidade molecular causada pela cura em temperaturas mais elevadas. Além disto, este $\text{Tan } \delta$ mais alto indica que a capacidade de absorção de energia pelo material é maior [150]. Os valores de pico $\text{Tan } \delta$ para a resina curada em temperatura ambiente e com pós-cura e resina curada com acelerador diminuíram 33% e 27%, respectivamente, em relação a resina curada 100 °C/4h em estufa, o que significa que o processo de pós-cura e a inserção do acelerador nas condições de cura reduziram a capacidade do material de dissipar energia.

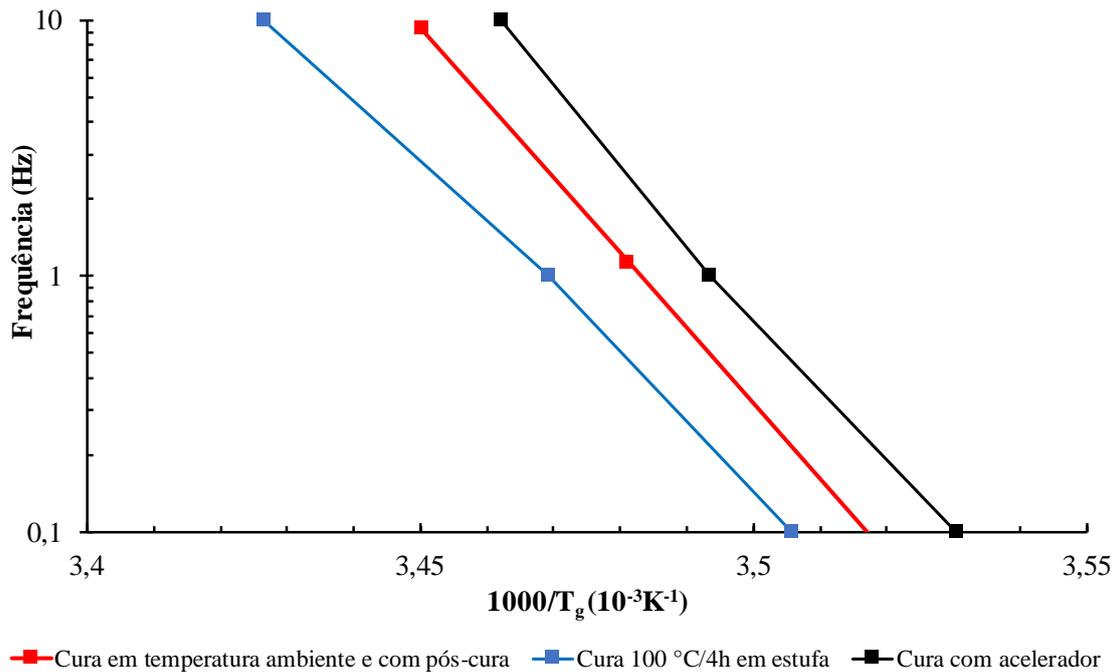


Figura 13. Frequência versus T_g para resina epóxi curada sob diferentes condições de cura.

Contudo, a resina curada em temperatura ambiente e com pós-cura permitiu uma maior T_g ocasionada pelo processo de pós-cura. A pós-cura na resina epóxi diminui a rigidez do material devido à redução da cadeia mobilidade causada por reticulação adicional nas amostras pós-curada [151].

Outro parâmetro fornecido pela técnica de DMA é o módulo de armazenamento (E'), que fornece dados sobre a rigidez do material em função da temperatura, mede também a energia absorvida pelo material por ciclo de oscilação além de fornecer informações sobre a capacidade de absorção de carga dos materiais [152]. A Tabela 4 mostra uma variação do E' da resina epóxi. A resina curada 100 °C/4h em estufa apresentou um módulo de armazenamento de 2300 GPa, um aumento de 155% em comparação com a resina curada em temperatura ambiente e com pós-cura e a resina epóxi curada com acelerador, que revelou um módulo de armazenamento semelhante de 900 GPa.

Tabela 4. Dados análise DMA da resina epóxi com diferentes condições de cura.

Amostras	T_g do $Tan\delta_{máx}$ [°C]	Pico da curva $Tan\delta$	Módulo de armazenamento (E' máx) [MPa]	Módulo de perda (E'' máx) [MPa]	ΔE (kJ/mol)	$\nu \times 10^{-3}$ (mol/cm ³)
Cura em temperatura ambiente e pós-cura	127	0,38	900	38	253	2,11
Cura a 100 °C/4h em estufa	105	0,57	2300	137	632	3,01
Cura com acelerador	105	0,43	900	28	221	2,13

Isso significa que a resina curada 100 °C/4h em estufa aumentou a capacidade da resina epóxi de suportar restrições mecânicas com deformação viscoelástica recuperável. Em particular, a rigidez é substancialmente aumentada dentro deste ciclo. Com relação à redução de E' para a resina epóxi curada em temperatura ambiente e com pós-cura e resina epóxi curada com acelerador, uma menor mobilidade molecular da cadeia polimérica para essas amostras ocorreu o que implicou em perda de rigidez [153]. Além do mais, observa-se ainda os dados relacionados ao módulo de perda (E'') que apresenta informações sobre a quantidade de energia dissipada do material na forma de calor por ciclo de oscilação [152].

A resina epóxi curada com acelerador apresentou um menor valor de módulo de perda, 28 MPa, devido ao aumento da mobilidade molecular da cadeia polimérica causada pelo acelerador. Além do que esse menor valor de E'' mostra que esse ciclo não foi capaz de dissipar a energia aplicada a esse material de forma tão eficiente como os outros ciclos. Nota-se ainda que ocorreu uma melhora de cerca de 380% no E'' para a resina epóxi curada 100°C/4h em estufa em comparação com a resina epóxi curada em temperatura ambiente e pós-cura. Isso pode ser atribuído à forte resistência à mobilidade molecular oferecida pelas redes de ligações cruzadas [154].

Determinou-se, ainda, a energia de ativação (ΔE) com base na análise da variação da frequência e dos valores correspondentes de T_g obtidos pela técnica de DMA. Para esse cálculo, utilizou-se a Equação de *Arrhenius* (Equação 12).

O maior valor de energia de ativação foi encontrado para a resina curada a 100°C/4h em estufa, o que é atribuído ao maior módulo de armazenamento (E') que essa

condição de cura conferiu à resina. Essa maior rigidez do material está relacionada à restrição da mobilidade das cadeias poliméricas devido a uma maior densidade de ligações cruzadas. Além do mais, a presença de mais ligações cruzadas imposta por essa condição de cura resulta em uma estrutura molecular mais compacta e uma maior resistência ao movimento das cadeias, levando a uma maior rigidez e estabilidade do material [155].

Como mencionado no parágrafo anterior, a resina curada 100 °C/4h obteve a maior densidade de reticulação. Essa maior densidade pode ser explicada pela cura em alta temperatura [156]. Vale mencionar que embora os resultados de (ν) não sejam altamente precisos, uma vez que é mais recomendado para polímeros com menor densidade de ligações cruzadas, utilizou-se essas literaturas [157],[158] para realizar uma comparação qualitativa de resultados e os resultados ficaram em uma faixa de valores bem similares, 1,89 e 2,18 mol/cm⁻³, respectivamente.

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS

Os resultados da caracterização de densidade, teor de fibra, resina e vazios dos compósitos de sisal/epóxi são mostrados na Tabela 5.

Para fins de cálculo, a densidade da fibra sisal adotada foi a de 1,2 g/cm³ fornecida pela literatura [159]. A adição da fibra de sisal ao material compósito resultou em um aumento da densidade. Os resultados mostraram que em função do mesmo teor de fibras aplicados ao compósito, e ao mesmo processo de fabricação, a densidade não variou, mostrando a homogeneidade na preparação desses materiais. Além disso, essa mínima variação pode indicar uma boa ligação entre fibra/matriz [160].

Também foram observados teores de fibra e vazios semelhantes, o que pode ser atribuído ao método de fabricação, que apesar de totalmente manual, foi capaz de ser reproduzido de forma igualitária para os compósitos estudados neste trabalho. Além disso, foi reportado por esse trabalho [161] que esse pequeno desvio padrão indica que o método de carbonização pode ser usado para medir o teor de fibra dos compósitos.

Tabela 5. Densidade, teor de fibra, resina e vazios dos compósitos sisal/epóxi e resina epóxi.

Amostras	Densidade (g/cm ³)	Teor de Fibra (%)	Teor de Vazios (%)
Resina curada em temperatura ambiente e com pós-cura	1,17±0,01	-	1,21±0,02
Resina epóxi curada 100 °C/4h em estufa	1,18±0,02	-	1,20±0,01
Resina curada com acelerador	1,18±0,01	-	1,21±0,01
Sisal/epóxi [0°] curado em temperatura ambiente e com pós-cura	2,12±0,02	56,02±0,03	1,72±0,02
Sisal/epóxi [0°] curado 100°C/4h em estufa	2,11±0,02	56,01±0,03	1,69±0,02
Sisal/epóxi [0°] curado com acelerador	2,12±0,04	55,01±0,03	1,71±0,03
Sisal/epóxi [45°] curado em temperatura ambiente e com pós-cura	2,12±0,02	55,07±0,04	1,73±0,01
Sisal/epóxi [45°] curado 100°C/4h em estufa	2,12±0,03	55,02±0,03	1,70±0,03
Sisal/epóxi [45°] curado com acelerador	2,19±0,02	55,30±0,02	1,70±0,01
Sisal/epóxi [cross-ply] curado em temperatura ambiente e com pós-cura	2,17±0,06	55,11±0,04	1,72±0,02
Sisal/epóxi [cross-ply] curado 100°C/4h em estufa	2,11±0,03	55,08±0,03	1,72±0,03
Sisal/epóxi [cross-ply] curado com acelerador	2,12±0,04	56,21±0,04	1,67±0,02

Notou-se ainda que para todas as amostras, o teor de vazios foi inferior a 2%. De acordo com Costa et al.[162], esse valor é considerado satisfatório para compósitos cuja a aplicação final seja estrutural, pois o limite aceitável é de 2%.

5.4 ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS COMPÓSITOS

Neste capítulo não será discutido a influência da orientação das fibras nos compósitos. Será abordado apenas o efeito das diferentes condições de cura e inserção das fibras de sisal nos compósitos epóxi. Além disso, devido ao tamanho das amostras analisadas torna-se impossível analisar a efeito da orientação das fibras por meio da análise térmica TGA/DSC. Ademais como forma de padronização, todos as amostras de compósitos analisados foram retiradas dos compósitos sisal/epóxi [0°]. A Figura 14A apresenta as curvas TG/DTG dos compósitos com as diferentes condições de cura.

Nota-se mais uma vez que as diferentes condições de cura foram capazes de afetar o comportamento térmico dos compósitos (ver Tabela 6). De acordo com os dados

obtidos, percebe-se que entre os compósitos, a estabilidade térmica do compósito sisal/epóxi [0°] curado com acelerador aumentou cerca de 14% e 16% em comparação aos compósitos de compósito sisal/epóxi [0°] curado 100 °C/4h em estufa e compósito sisal/epóxi [0°] curado em temperatura ambiente e com pós cura, respectivamente.

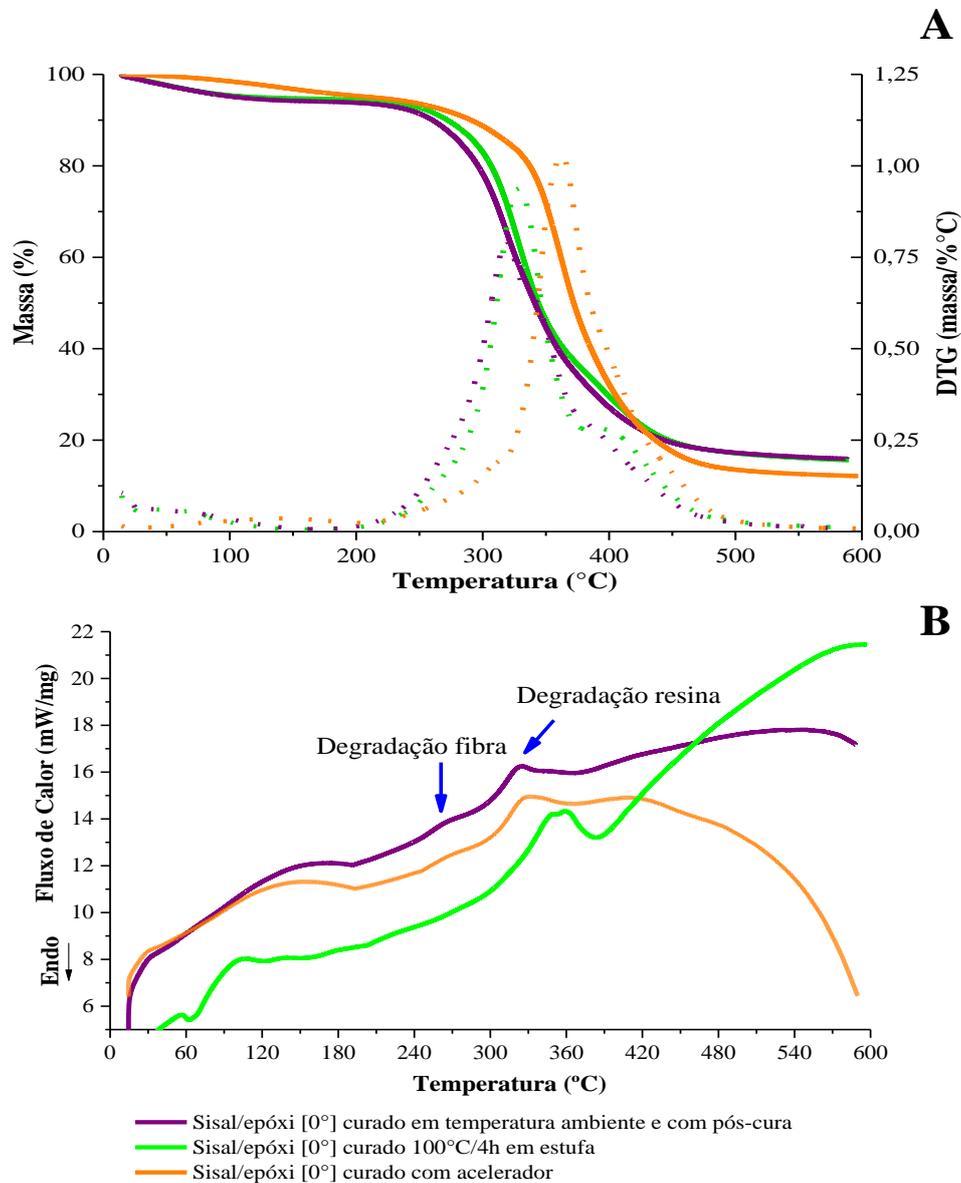


Figura 14. Curvas TG/DTG (A) e DSC (B) dos compósitos sisal/epóxi [0°] curados com diferentes condições de cura.

Além do mais, referente às temperaturas *onset* (T_{onset}), que marca o início da perda de massa das amostras, ou seja, início da degradação dos materiais em análise, percebe-se que o compósito sisal/epóxi [0°] curado com acelerador exibiu uma maior temperatura

(309 °C), em comparação ao sisal/epóxi [0°] curado em temperatura ambiente e com pós-cura (259 °C) e sisal/epóxi [0°] curado 100 °C/4h em estufa (265 °C).

Tabela 6. Propriedades térmicas TGA/DTG e DSC compósitos sisal/epóxi [0°].

Amostras/propriedades		Cura em		
		temperatura ambiente e com pós-cura	Cura 100 °C/4h em estufa	Cura com acelerador
-	Estabilidade Térmica (°C)	132	137	177
-	T_{onset} (°C)	259	265	309
-	Resíduos até 600 °C (%)	15	18	12
1° Estágio	T_{pico} (°C)	89	93	109
2° Estágio	T_{pico} (°C)	330	337	302
3° Estágio	T_{pico} (°C)	350	347	361
-	T_g (°C)	106	107	127
-	T_{pico} (°C)	273	276	279
-	ΔH (J/g)	16,88	16,07	17,56
-	T_{pico} (°C)	329	338	352
-	ΔH (J/g)	6,57	6,78	7,02
-	α_{cura} (%)	78,57	74,44	77,91

Estudos apontam [163], [164] que esse ganho de propriedade térmica para os compósitos sisal/epóxi [0°] curado com acelerador está relacionado com o processo de cura da resina epóxi, pois aceleradores a base amina, durante o processo de cura, formam um mecanismo de abertura dos anéis epoxídicos da resina por meio de uma reação direta com a amina promovendo a homopolimerização da resina epóxi, que por sua vez em contato com os grupos hidroxilas presentes nas fibras naturais promovem uma complexa interação amina/hidroxila formando assim uma interação molecular mais resistente.

Ainda de acordo com os dados apresentados na Tabela 6, percebe-se que a inserção das fibras de sisal provocou uma diferença bem expressiva tanto para

estabilidade térmica quanto para a T_{onset} dos compósitos em comparação as amostras de resina pura.

Em suma, à medida que as resinas termofixas curam, elas reticulam e passam por transformações físico-químicas que irão resultar nas propriedades finais do material. Portanto, múltiplos fatores podem interferir no processo de cura afetando assim, o grau de cura ou reticulação da resina epóxi [165]. Sendo assim, durante a cura, a inserção das fibras naturais pode ser capaz de impedir/diminuir o número de ligações cruzadas resultando em uma perda de propriedades térmicas em comparação com a resina pura que não sofreu esse tipo de interferência [166].

Comportamento similar foi relatado por esta literatura [167] que conclui que a fibra de cânhamo utilizada para reforçar seu compósito a base de epóxi também sofreu com a interferência da fibra nas interações físico-químicas do seu compósito contribuindo com uma menor estabilidade térmica e temperatura de degradação.

Contudo, apesar dessa perda de propriedade térmica (estabilidade térmica e temperatura de degradação) dos compósitos em comparação a resina pura, deve-se levar em conta a cura final do material, pois, essa propriedade térmica, a extensão de cura em si tem um forte efeito nas propriedades finais dos compósitos [168]. Portanto, um estudo sobre esse parâmetro será discutido mais adiante deste capítulo, para analisar de forma mais efetiva o efeito que a inserção das fibras provocaram na cura final dos compósitos.

Nota-se ainda que todos os compósitos apresentaram três estágios de degradação (ver Figura 14A). O primeiro estágio que ocorreu com uma ligeira perda de massa na faixa de 90 - 110 °C é atribuído a liberação da umidade retida na fibra natural [169]; o segundo estágio, que ocorreu entre 300 - 330 °C corresponde à quebra das ligações cruzadas e à degradação da própria resina [170]; o último estágio que se manifestou em aproximadamente entre 340 - 450 °C está relacionada à degradação da celulose [171]. Picos semelhantes foram observados em 341 °C, 358 °C, 348 °C e 359 °C para compósitos reforçados com fibras de bambu, cânhamo, juta e kenaf, respectivamente [172].

A seguir, as curvas DSC dos compósitos sisal/epóxi [0°] são mostradas na Figura 14B. Observa-se um comportamento semelhante nas curvas das amostras analisadas. Na Tabela 6, são apresentados os principais parâmetros obtidos a partir da Figura 14B. É possível observar que as amostras de resina epóxi (ver Figura 11B) pura exibiram dois picos térmicos, enquanto os compósitos de sisal/epóxi [0°] apresentaram três picos térmicos. O primeiro pico, observado em todas as amostras na faixa de temperatura de

106 a 127 °C, é atribuído à temperatura de transição vítrea (T_g) da matriz polimérica. O segundo pico, encontrado na faixa de temperatura entre 273 e 279 °C, não é tão pronunciado em comparação com os outros picos e é observado apenas nos compósitos, sendo associado à degradação térmica das fibras de sisal. O terceiro pico, localizado na faixa de temperatura de 329 a 355 °C, corresponde à degradação da resina epóxi [146].

Além disso, foi observado um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) nos compósitos em comparação com as amostras de resina pura. Esse aumento indica uma maior restrição molecular devido à presença das fibras de sisal na matriz polimérica. Ou seja, as fibras proporcionaram uma maior dificuldade na mobilidade das moléculas da resina epóxi, sugerindo uma boa interação entre a matriz e as fibras. Esse resultado ressalta a influência positiva das fibras de sisal na melhoria das propriedades dos compósitos [146].

É importante destacar que o tratamento alcalino aplicado às fibras de sisal também desempenhou um papel significativo na restrição da mobilidade das cadeias moleculares. Uma vez que o tratamento químico tornou as fibras mais rugosas promovendo uma maior aderência entre as fibras e a matriz polimérica, resultando em uma melhoria adicional nas propriedades térmicas dos compósitos. Portanto, o tratamento alcalino desempenha um papel crucial na obtenção de compósitos com desempenho aprimorado [173].

Vale mencionar ainda, o valor da T_g do compósito sisal/epóxi [0°] curado com acelerador (127 °C) que foi maior entre os compósitos. Esse aumento da T_g está associado a uma maior interação molecular sisal/epóxi causada pelo uso do acelerador que proporcionou uma maior ancoragem molecular entre o grupo OH das fibras com o anel aromático da resina, o que permitiu uma posterior reação com grupo amina do acelerador, formando assim uma interação molecular mais complexa e mais difícil de ser degradada, resultando em uma T_g mais alta [174],[175].

Referente aos dados de entalpia (ΔH), salienta-se que ocorreu uma variação de amplitude dos picos das amostras analisadas. E a essa variação de amplitude que ocorreu por volta de ~270 °C é atribuída a interferência das fibras de sisal de estrutura cristalina no processo de ligações cruzadas da resina epóxi que possui estrutura molecular totalmente amorfa, referente a segunda variação de amplitude (~350 °C), em média, corresponde a degradação das ligações cruzadas da resina epóxi, conseqüentemente, quanto maior for a quantidade de ligações cruzadas maior será o calor necessário para degradar a matriz [176].

Para a determinação do grau de cura dos compósitos, apenas a massa correspondente à resina foi considerada, visando uma melhor avaliação da extensão do processo de cura dos compósitos. Os valores de grau de cura dos compósitos (ver Tabela 6) foram menores que os das resinas puras. Uma possível explicação para esse menor valor do grau de cura para os compósitos é apontada por esse trabalho que sugere que a inserção das fibras nos compósitos restringiu o número de ligações cruzadas contribuindo para um menor grau de cura, pois as fibras podem atuar como barreiras físicas, dificultando a impregnação da resina no interior do compósito durante o processo de cura, limitando a interação entre a matriz polimérica e o agente de cura, reduzindo a eficiência do processo de cura e levando a um menor grau de reticulação [177].

Além disso, as fibras podem absorver parte dos componentes da resina, como o agente de cura, durante a fabricação do compósito. Essa absorção reduz a quantidade disponível de agentes de cura na matriz polimérica, afetando negativamente o processo de cura e resultando em um menor grau de reticulação [178].

5.5 ANÁLISE DE TRAÇÃO E MORFOLÓGICA DOS COMPÓSITOS

Curvas representativas de tração dos compósitos de sisal/epóxi e da resina epóxi são mostrados na Figura 17. Inicialmente, é possível observar que as matrizes epóxi demonstraram uma ruptura frágil e rápida em comparação aos compósitos. Essa característica pode ser atribuída à capacidade limitada da resina epóxi de absorver energia, o que indica uma natureza mais quebradiça desse material. Esses resultados ressaltam a importância do reforço proporcionado pelas fibras presentes nos compósitos, que conferem maior resistência e tenacidade ao material, evitando uma falha abrupta e melhorando a capacidade de absorção de energia [179].

É notável que os compósitos de sisal/epóxi exibiram uma maior taxa de deformação em comparação às matrizes de epóxi. Essa melhoria na deformação pode ser atribuída à presença das fibras de sisal, que contribuem para a capacidade dos compósitos de suportar maior tensão, retardando assim o processo de ruptura. Ou seja, a incorporação das fibras fortalece a matriz polimérica, proporcionando uma maior resistência aos esforços aplicados e aumentando a capacidade de absorção de energia do material [180].

Os resultados relacionados ao limite de resistência à tração, módulo de elasticidade e deformação dos compósitos de sisal/epóxi e das matrizes epóxi puras são apresentados na Tabela 7.

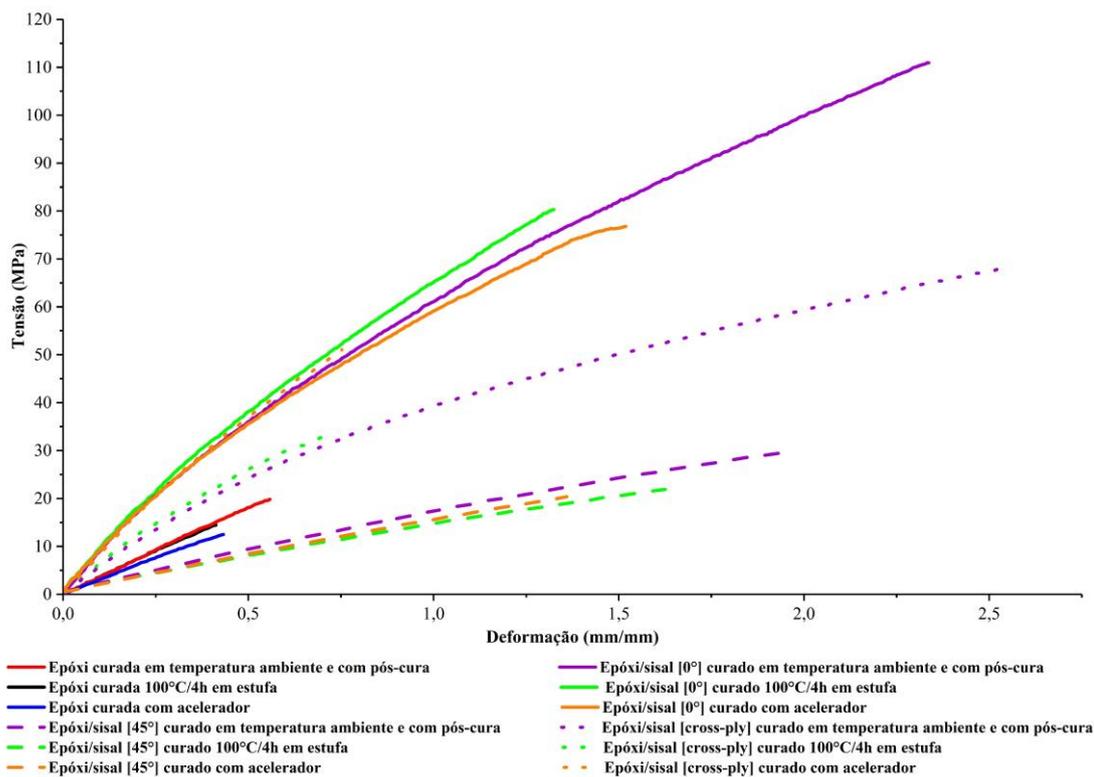


Figura 15. Curvas representativas de tensão-deformação das resinas epóxi e dos compósitos sisal/epóxi submetidos às diferentes condições de cura.

É observado que os compósitos de sisal/epóxi com orientação de [45°] apresentaram valores de resistência à tração bastante semelhantes entre si, independente das condições de cura aplicadas. A disposição diagonal das fibras sisal nos compósitos sisal/epóxi [45°] impactaram de forma notável o comportamento de falha deste grupo, pois esta disposição com ângulo [45°] é capaz de contribuir de forma mais eficaz com cargas transversais e de cisalhamento [181]. Além disso, os resultados mostram que a orientação de [45°] proporcionou menor resistência à tração em comparação com os outros compósitos, indicando que a orientação das fibras tem um impacto significativo nessa propriedade mecânica. Segundo Ricotta [182], essa redução no limite de resistência é atribuída a orientação das fibras que estavam dispostas no sentido transversal a carga de tração. Desse modo, a inserção das fibras na matriz não foi capaz de contribuir de forma efetiva com a resistência mecânica à tração, no entanto, esse tipo de disposição pode contribuir com a dissipação de energia e no retardo de trincas.

A análise dos resultados revelou que a orientação das fibras teve um impacto nas propriedades mecânicas dos compósitos. Foi observado que o grupo de compósitos sisal/epóxi [0°] apresentou maior resistência à tração. Esse desempenho mecânico

superior é atribuído à orientação das fibras, que estavam alinhadas na mesma direção da carga aplicada. Essa disposição das fibras permitiu um reforço mais efetivo do compósito, contribuindo para sua maior resistência [183]. Kumaresan et al. [26], em seu estudo com compósitos epóxi reforçado com fibra de sisal concluíram que a orientação e comprimento da fibra está intrinsicamente ligada as propriedades de tração dos compósitos. Essa conclusão é consistente com os resultados obtidos neste trabalho, que também evidenciaram a influência da orientação das fibras nos compósitos sisal/epóxi. Além disso, foi realizado um teste estatístico (teste de Tukey) com um nível de significância de 5% para comparar as médias das matrizes epóxi e dos compósitos. Essa análise permitiu identificar se houve diferença significativa entre as amostras. Os resultados estatísticos confirmaram que os compósitos sisal/epóxi [0°] apresentaram um ganho significativo de resistência à tração em relação às resinas epóxi puras.

Ainda em relação aos dados de limite de resistência à tração referente a orientação, notou-se que o limite de resistência à tração dos compósitos sisal/epóxi [cross-ply] foi maior em comparação ao grupo dos compósitos sisal/epóxi [45°] e menor que o grupo sisal/epóxi [0°]. Esse comportamento é atribuído pela menor disposição de fibras orientadas a 0°, uma vez que, no processo de confecção desse compósito apenas 2 camadas de fibras estão orientadas a 90° e as outras 2 camadas estão dispostas a 0° [184].

Além disso, observou-se que a inserção das fibras de sisal nos compósitos aumentou o módulo de elasticidade de todos os compósitos de sisal/epóxi em comparação às resinas epóxi puras. De acordo com Simonassi et al. [192], esse aumento do módulo de elasticidade é atribuído a interação sisal/epóxi que contribui para o desenvolvimento de um grupo de compósitos mais dúcteis. Ademais, a análise estatística comprova que houve diferença significativa em relação ao módulo de elasticidade das resinas puras em comparação ao grupo de compósitos.

Os resultados mostraram que as condições de cura também tiveram um efeito significativo na tensão de falha dos compósitos. Entre os compósitos, o grupo sisal/epóxi [0°] curado em temperatura ambiente e com pós-cura obteve um aumento aproximado de 27% e 30% em comparação aos compósitos de sisal/epóxi [0°] curado 100 °C/4h em estufa e sisal/epóxi [0°] curado com acelerador, respectivamente.

Tabela 7. Propriedades mecânicas de tração dos compósitos de sisal/epóxi e resina epóxi.

Amostras	Limite de resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Deformação (mm/mm)
Resina epóxi curada em temperatura ambiente e com pós-cura	20 ^a ± 1,76	1,8 ^a ± 0,86	0,55 ± 0,57
Resina epóxi curada 100 °C/4h em estufa	15 ^a ± 1,35	1,5 ^a ± 1,59	0,41 ± 0,06
Resina epóxi curada com acelerador	13 ^a ± 1,75	1,5 ^a ± 1,39	0,43 ± 0,20
Sisal/epóxi [0°] curado em temperatura ambiente e com pós-cura	110 ^d ± 1,13	8,9 ^e ± 1,36	2,33 ± 0,23
Sisal/epóxi [0°] curado 100 °C/4h em estufa	80 ^{c,d} ± 0,95	6,9 ^d ± 1,72	1,32 ± 0,03
Sisal/epóxi [0°] curado com acelerador	76 ^{c,d} ± 1,61	5,4 ^d ± 1,72	1,02 ± 0,12
Sisal/epóxi [45°] curado em temperatura ambiente e com pós-cura	25 ^a ± 1,33	3,8 ^b ± 1,51	1,97 ± 0,07
Sisal/epóxi [45°] curado 100 °C/4h em estufa	22 ^a ± 1,48	3,6 ^b ± 1,10	1,65 ± 0,01
Sisal/epóxi [45°] curado com acelerador	20 ^a ± 1,48	3,4 ^b ± 1,86	1,36 ± 0,18
Sisal/epóxi [cross-ply] curado em temperatura ambiente e com pós-cura	72 ^{c,d} ± 2,64	6,2 ^d ± 1,17	2,51 ± 0,21
Sisal/epóxi [cross-ply] curado 100 °C/4h em estufa	33 ^{a,b} ± 1,85	4,9 ^c ± 1,06	0,72 ± 0,04
Sisal/epóxi [cross-ply] curado com acelerador	51 ^{b,c} ± 2,01	5,6 ^d ± 1,87	0,75 ± 0,05

^{a,b,c,d,e} Indicam as diferenças significativas entre as amostras pelo teste de Tukey.

Esse maior desempenho mecânico à tração dos compósitos sisal/epóxi [0°] curado em temperatura ambiente e com pós-cura é associado ao maior grau de reticulação obtido com o processo de pós-cura aplicado ao material, uma vez que, esse processo de pós-cura desempenha um papel decisivo no processo de reticulação das resinas epóxis [93].

Ademais, conforme mencionado anteriormente a resistência à tração dos compósitos sisal/epóxi [0°] curado 100 °C/4h em estufa apresentou uma menor resistência quando comparada ao grupo sisal/epóxi [0°] curado em temperatura ambiente e com pós-cura. Essa falha mecânica prematura evidenciou que o grau de reticulação foi insuficiente pois a exposição desse grupo a uma cura com menor tempo (4h) e uma maior temperatura (100 °C) não produziu um efeito tão significativo quando comparado com o grupo que foi curado em temperatura ambiente por 24h e que passou pelo processo de pós-cura.

Algumas pesquisas apontam que fatores como temperatura e o tempo interferem diretamente na cura e por consequência nas propriedades mecânicas dos compósitos [185]. Assim sendo, compósitos poliméricos curados entre 60 °C e 100 °C podem não completar a cura contribuindo com uma menor taxa de reticulação [186]. Observou-se ainda que os compósitos sisal/epóxi [0°] curado com acelerador ($76 \pm 1,61$ MPa) mostraram comportamento mecânico semelhante ao grupo sisal/epóxi [0°] curado 100 °C/4h em estufa ($80 \pm 0,95$ MPa).

Um dos grandes problemas em relação ao uso de acelerador no processo de cura está na rápida reação de reticulação, o que pode implicar em um menor grau de ligações cruzadas, o que conseqüentemente pode tornar o material mais frágil. No entanto, a resistência à tração obtida para os compósitos de sisal/epóxi [0°] curado com acelerador nesse estudo se mostrou satisfatório, conforme resultado obtido de DSC. Além da análise estatística comprovar que o limite de resistência à tração desse grupo obteve valor similar ao grupo sisal/epóxi [0°] curado em temperatura ambiente e com pós-cura. Resultado similar foi reportado por esse estudo [187] onde o acelerador utilizado foi capaz de melhorar simultaneamente a densidade de reticulação e tornar a resina mais dúctil sem sacrificar o desempenho mecânico.

Adicionalmente, foi realizada uma análise micromecânica utilizando a regra das misturas para compósitos reforçados com fibras contínuas. Essa abordagem permitiu estimar as propriedades mecânicas dos compósitos com base nas propriedades individuais da matriz e das fibras, levando em consideração a fração volumétrica de cada componente. Essa análise micromecânica complementa os resultados experimentais,

fornecendo uma compreensão mais aprofundada do comportamento mecânico dos compósitos reforçados com fibras [188],[189]. A Figura 16A (limite de resistência à tração) e 16B (módulo de elasticidade) mostram os dados experimentais e regra das misturas das resinas epóxis puros e compósitos de sisal/epóxi com diferentes condições de cura.

O modelo matemático da regra das misturas para o limite de resistência à tração apresentou valores ligeiramente superiores aos dados experimentais (ver Figura 16A). No entanto, a regra de misturas mostrou-se capaz de produzir resultados aceitáveis em comparação com os dados experimentais. É importante ressaltar que a discrepância observada pode estar relacionada aos diferentes tamanhos dos diâmetros das fibras naturais, uma vez que variações nesse parâmetro podem afetar a resistência mecânica dos compósitos. A regra das misturas não leva em consideração essa variação de diâmetro, assumindo que todas as fibras possuem diâmetros iguais e que todas irão romper com o mesmo limite de resistência à tração. Apesar dessa limitação, a regra de misturas continua sendo uma ferramenta valiosa na previsão das propriedades mecânicas dos compósitos reforçados com fibras [190].

A análise da Figura 16B revela que os dados obtidos pela regra de misturas apresentaram valores superiores aos dados experimentais. Essa diferença foi mais acentuada nos compósitos sisal/epóxi [45°], o que pode ser atribuído à orientação das fibras que contribuiu para tornar os compósitos menos rígidos [191].

A regra de misturas foi aplicada previamente a testes de tração em compósitos de poliéster reforçados com fibras de curauá e piaçava. Nos dois casos, foi observado um comportamento semelhante ao mostrado nas Figuras 16A e 16B, no qual houve uma discrepância entre os dados experimentais e os dados teóricos obtidos pela regra de misturas.

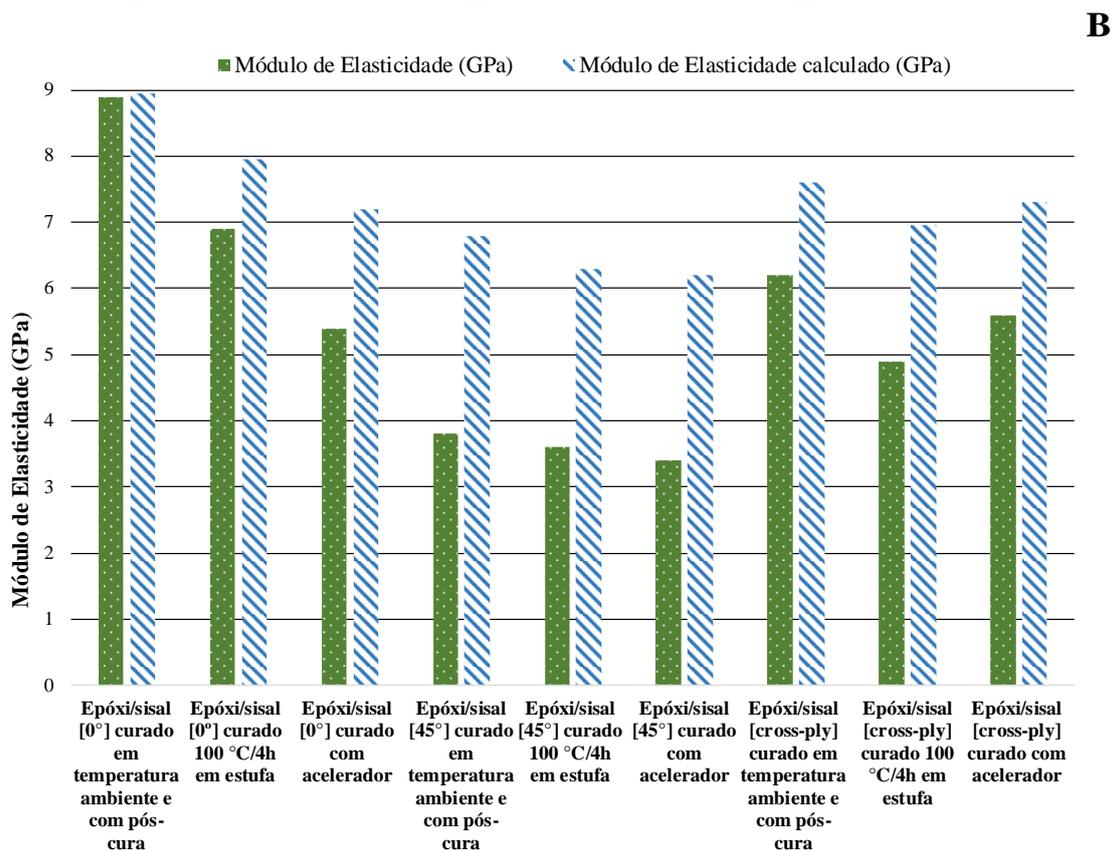
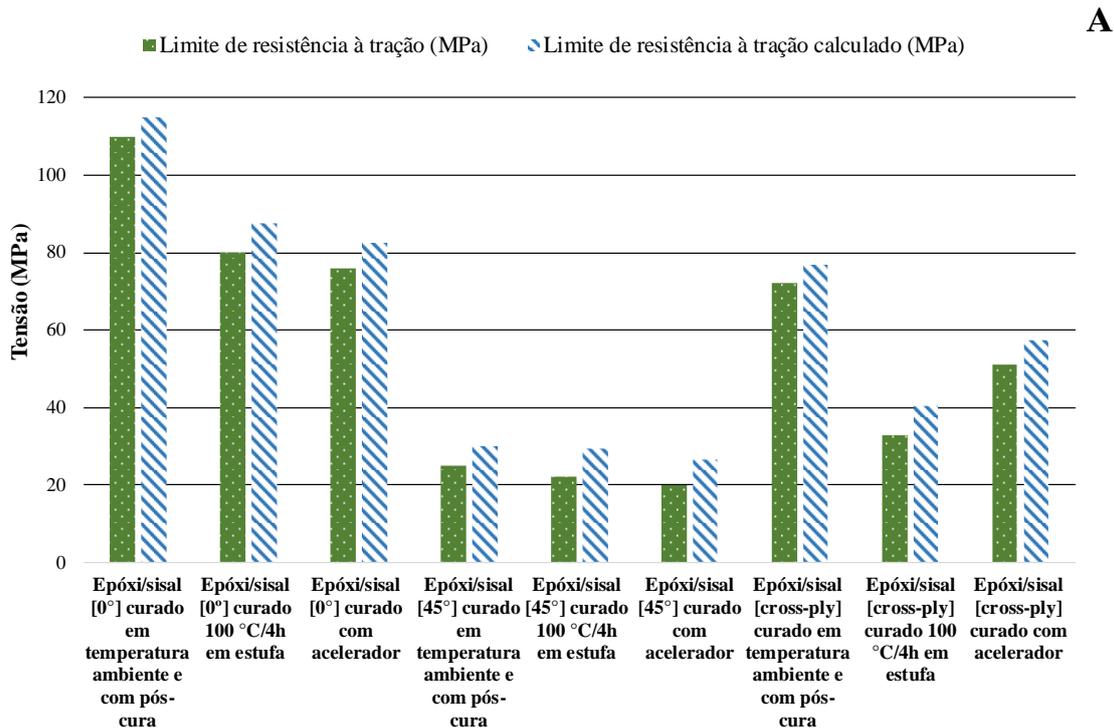


Figura 16. Dados experimentais e teóricos (regra das misturas) das resinas epóxi puras e compósitos de sisal/epóxi com diferentes condições de cura referente ao limite de resistência à tração (A) e módulo de elasticidade (B).

Essa diferença pode ser atribuída ao fato de que a modelagem considera tanto a fibra quanto a resina com um comportamento linear elástico perfeito, o que pode não

refletir completamente as características reais do material. É importante levar em consideração essas limitações ao utilizar a regra de misturas e explorar abordagens mais avançadas para melhorar a precisão na previsão das propriedades mecânicas dos compósitos [192],[193].

Uma análise morfológica da fratura foi conduzida por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figuras 17 (A, B e C) correspondem aos compósitos reforçados com fibras orientadas a 0° . Nota-se que as micrografias indicam que houve arrancamento da fibra (*pull-out*) da matriz. Além disso, o tratamento químico foi capaz de provocar a remoção dos componentes amorfos (lignina e hemicelulose) que foram semelhantes para os três tipos de condições de cura, com seções transversais planas da fibra de sisal. Esse comportamento com seção transversal plana da fibra de sisal pode indicar uma natureza intrinsecamente da fibra que é suscetível a fraturas sem grandes deformações prévias [194].

As Figuras 17 (D, E e F) correspondem aos compósitos com orientação de 45° . Observa-se que houve ancoragem mecânica entre fibra e resina, resultando em propriedades mecânicas uniformes e consistentes para esse grupo de compósitos. De acordo com esse trabalho [195], essa boa aderência entre sisal/epóxi pode ser atribuída ao tratamento químico que foi realizado para melhorar a adesão entre a matriz polimérica (resina) e as fibras de sisal.

Por fim, as Figuras 17 (G, H e I) exibem os compósitos sisal/epóxi [cross-ply]. Observa-se que as fibras orientadas a 0° apresentam corte de seção transversal plana, enquanto nas fibras orientadas no sentido longitudinal. O corte da seção transversal plana das fibras orientadas a 0° pode ser explicado pela natureza do material fibroso em relação à orientação. Fibras com orientação paralela à superfície do corte tendem a exibir seções transversais mais planas, visto que a lâmina do corte atravessa a fibra em um plano paralelo às suas fibras individuais [196].

Uma boa adesão fibra/matriz pode ser atribuída a diversos fatores. Durante o processo de fabricação do compósito, as fibras de sisal são impregnadas pela resina epóxi, permitindo uma interação efetiva entre as duas fases do material. A resina epóxi tem a capacidade de penetrar entre as fibras, envolvendo-as completamente e criando uma interface forte e coesa.

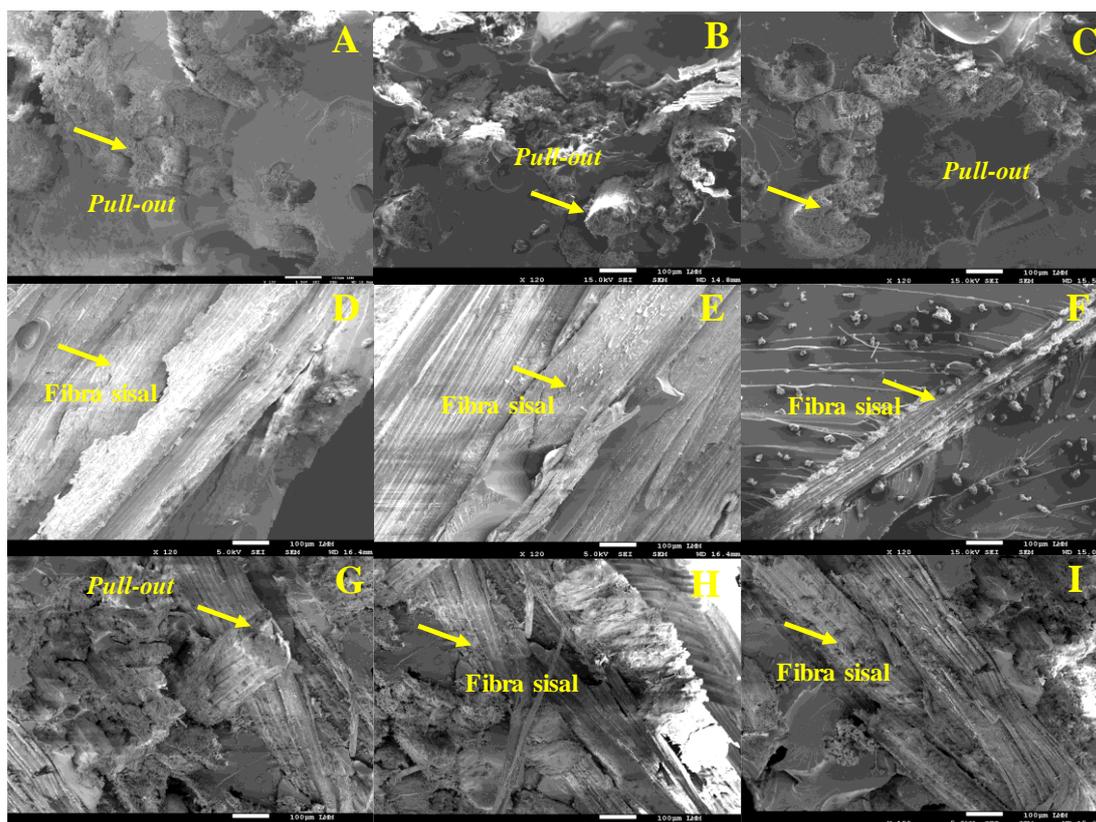


Figura 17. Micrografias da área da fratura dos corpos de prova de tração. A) Sisal/epóxi [0°] cura em temperatura ambiente e pós-cura. B) Sisal/epóxi [0°] cura 100°C/4h em estufa. C) Sisal/epóxi [0°] cura com acelerador. D) Sisal/epóxi [45°] cura em temperatura ambiente e pós-cura. E) Sisal/epóxi [45°] cura 100°C/4h em estufa. F) Sisal/epóxi [45°] cura com acelerador. G) Sisal/epóxi [cross-ply] cura em temperatura ambiente e pós-cura. H) Sisal/epóxi [cross-ply] cura 100°C/4h em estufa. I) Sisal/epóxi [cross-ply] cura com acelerador.

Os tratamentos superficiais aplicados às fibras de sisal antes da fabricação do compósito podem melhorar a adesão entre as fibras e a matriz [197]. Assim, a combinação do processo de impregnação adequado da resina epóxi nas fibras de sisal e o tratamento superficial contribuiu para a obtenção de uma boa adesão fibra/matriz nas fibras orientadas no sentido longitudinal, o que foi essencial para garantir o bom desempenho mecânico e a integridade estrutural dos compósitos sisal/epóxi.

5.6 RESISTÊNCIA À FLUÊNCIA, MODELAMENTO E PREVISÃO DE RUPTURA DOS COMPÓSITOS

A Figura 18 mostra o comportamento típico de deformação ao longo do tempo em conformidade com o modelo proposto por Findley et al. [41], (ver Figura 1). Esse comportamento típico, conforme descrito por Findley, é caracterizado por uma deformação elástica inicial que ocorre imediatamente após a aplicação da tensão. Posteriormente, observa-se um comportamento de deformação mais estável, em que a

deformação tende a suavizar-se com o aumento do tempo [67]. De maneira geral, quanto maior a tensão aplicada, maior será o nível de deformação nas amostras.

A Figura 18 mostra os resultados de fluência das amostras de resina epóxi pura. Ao comparar os efeitos das diferentes condições de cura sob o mesmo nível de tensão (15 MPa), observou-se que a resina epóxi curada em temperatura ambiente e com pós-cura apresentou uma taxa de deformação mais elevada ($\sim 0,20$ mm/mm), enquanto a resina epóxi curada com acelerador exibiu uma menor deformação ($\sim 0,095$ mm/mm).

O comportamento de deformação dos polímeros é determinado principalmente pelas ligações intra/intermoleculares formadas durante o processo cura das resinas epóxi e tanto a temperatura quanto a adição de aceleradores podem afetar a estrutura molecular dos polímeros termofixos. Assim sendo, a resina epóxi curada em temperatura ambiente e com pós-cura proporcionou uma maior deformação ao material, e como resultado, uma maior quantidade de energia pode ser absorvida [46].

Por outro lado, a resina epóxi curada com acelerador mostrou-se com uma menor taxa de deformação. Desta forma, o uso do acelerador tornou essa amostra mais rígida, o que implicou em uma maior resistência a fluência. Compreender a estrutura molecular requer também entender que o uso de acelerador no processo de reticulação de resinas epóxi têm grande influência na quantidade de espaços livres entre os átomos (volume livre). Este estudo [44] afirma que essa menor taxa de deformação da resina epóxi curada com acelerador pode ser atribuída a um menor empacotamento molecular.

De um modo geral, a inserção das fibras naturais ou sintéticas têm a capacidade de modificar as propriedades de fluência desses compósitos. A Figura 18 exhibe o comportamento de fluência dos compósitos sisal/epóxi $[0^\circ]$ curado sob as diferentes condições de cura. Seguindo o mesmo comportamento de fluência da resina epóxi curada com acelerador, o compósito sisal/epóxi $[0^\circ]$ curado com acelerador exibiu a menor taxa de deformação à fluência entre os compósitos.

A menor deformação mostrada na Figura 18 pelo compósito sisal/epóxi $[0^\circ]$ curado com acelerador implica em uma melhor transferência de tensão, absorvida em forma de energia pelas fibras e transferida para a resina. Ademais, o uso do acelerador provocou uma melhora na interface resina/fibra diminuindo o deslizamento das cadeias poliméricas, além de tornar o compósito mais rígido [198].

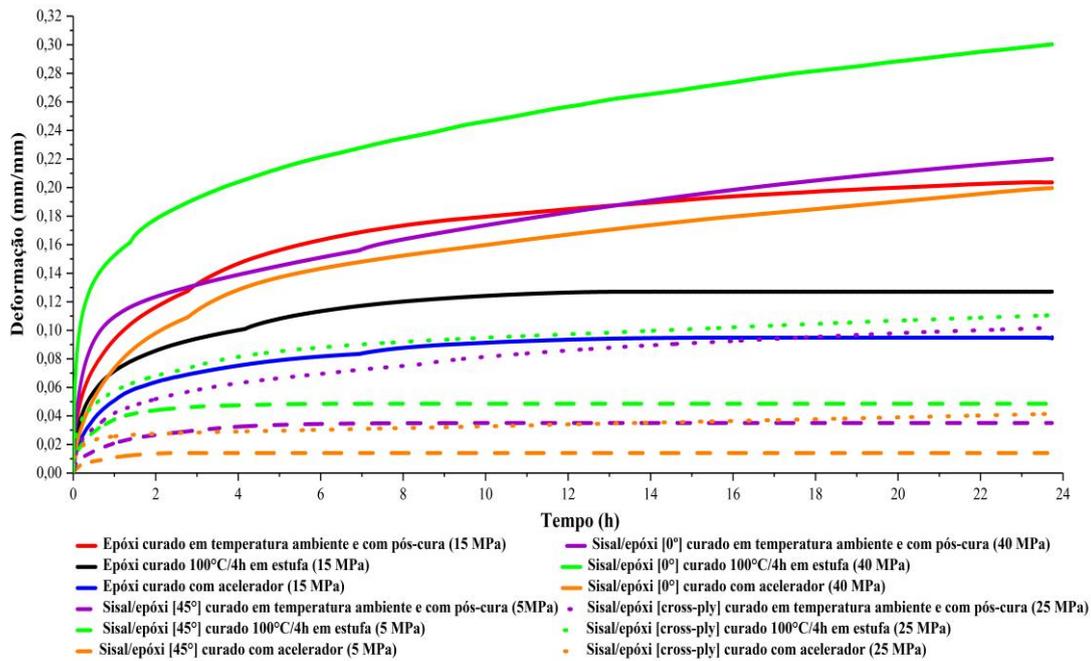


Figura 18. Curvas de fluência versus deformação. Resinas epóxis com tensão aplicada de 15 MPa. Sisal/epóxi [0°] com tensão aplicada de 40 MPa. Sisal/epóxi [45°] com tensão aplicada de 5 MPa. Sisal/epóxi [cross-ply] com tensão aplicada de 25 MPa.

A Figura 18 exibe as curvas de fluência dos compósitos sisal/epóxi [45°] curados em diferentes condições. Observa-se que esses compósitos apresentaram taxas de deformação mais baixas. Isso se deve à orientação das fibras a 45°, que teve um impacto direto nas propriedades mecânicas de tração, resultando em menor resistência à tração para esse grupo de compósitos. Vale ressaltar que os compósitos de sisal/epóxi [45°] curado 100 °C/4h em estufa se mostraram com o maior nível de deformação entre os compósitos.

O processo de cura dos compósitos de sisal/epóxi curado 100 °C/4h em estufa em tese acelera o movimento entre as moléculas e intensifica o processo de reticulação aumentando assim as ligações cruzadas. Contudo, esse ciclo proposto não foi capaz impor uma maior restrição molecular em comparação aos outros ciclos, o que resultou em uma maior deformação. Além disso, essa pesquisa [199] aponta que esse sistema de cura em alta temperatura pode contribuir com o aumento do volume livre dentro da estrutura molecular, dessa forma, o espaço de movimento molecular não foi bloqueado com a inserção da fibra, o que levou a um aumento da deformação desse grupo.

A Figura 18 mostra as curvas de fluência das amostras sisal/epóxi [cross-ply] curadas sob às diferentes condições de cura. Percebe-se que o comportamento à fluência desse grupo de compósitos seguiu um padrão de deformação similar para todas as

amostras onde os compósitos de sisal/epóxi curados com acelerador exibiram as menores deformações e os compósitos de sisal/epóxi curados 100 °C/4h em estufa mostraram as maiores de taxas de deformação.

É importante notar que os compósitos de sisal/epóxi na configuração [cross-ply] apresentaram maiores deformações em comparação ao grupo sisal/epóxi [45°]. Essa diferença pode ser atribuída ao nível de tensão aplicado durante os testes, sendo 25 MPa para o grupo [cross-ply] e menor para o grupo [45°]. O aumento da tensão aplicada resultou em uma maior sollicitação mecânica nos compósitos, levando a maiores deformações.

É importante ressaltar novamente a influência da condição de cura com acelerador nos compósitos de sisal/epóxi na configuração [cross-ply]. Observou-se que o compósito curado com acelerador apresentou a menor deformação durante o ensaio de fluência em comparação às outras condições de cura. Isso ocorreu devido ao acelerador promover uma reticulação mais eficiente da resina epóxi, resultando em uma maior rigidez e resistência do material. Essa maior rigidez proporciona uma menor deformação sob a mesma carga aplicada, indicando um desempenho superior à fluência. Essa maior resistência à deformação por fluência desse grupo é atribuída a uma melhora da interface causada pelo processo de reticulação que atinge um estado de distribuição uniforme entre o grupo epoxídico da resina com o hidrogênio ativo do grupo amina do acelerador que juntamente com o grupo hidroxila da fibra formam uma estrutura molecular mais rígida impondo um maior restrição a mobilidade molecular [200].

A Figura 19 exhibe as curvas de fluência dos compósitos e resinas epóxis curados com diferentes condições. Ao analisar a Figura 19, podemos observar que as curvas experimentais de fluência dos compósitos apresentam uma semelhança com as curvas dos modelos de Findley e Burger. A concordância entre as curvas sugere que as equações utilizadas nos modelos podem ser aplicadas para prever o comportamento de fluência desses compósitos em diferentes condições de cura. Essa consistência entre os dados experimentais e os modelos matemáticos contribui para uma melhor compreensão do fenômeno de fluência e auxilia na análise e no projeto de compósitos com propriedades desejadas.

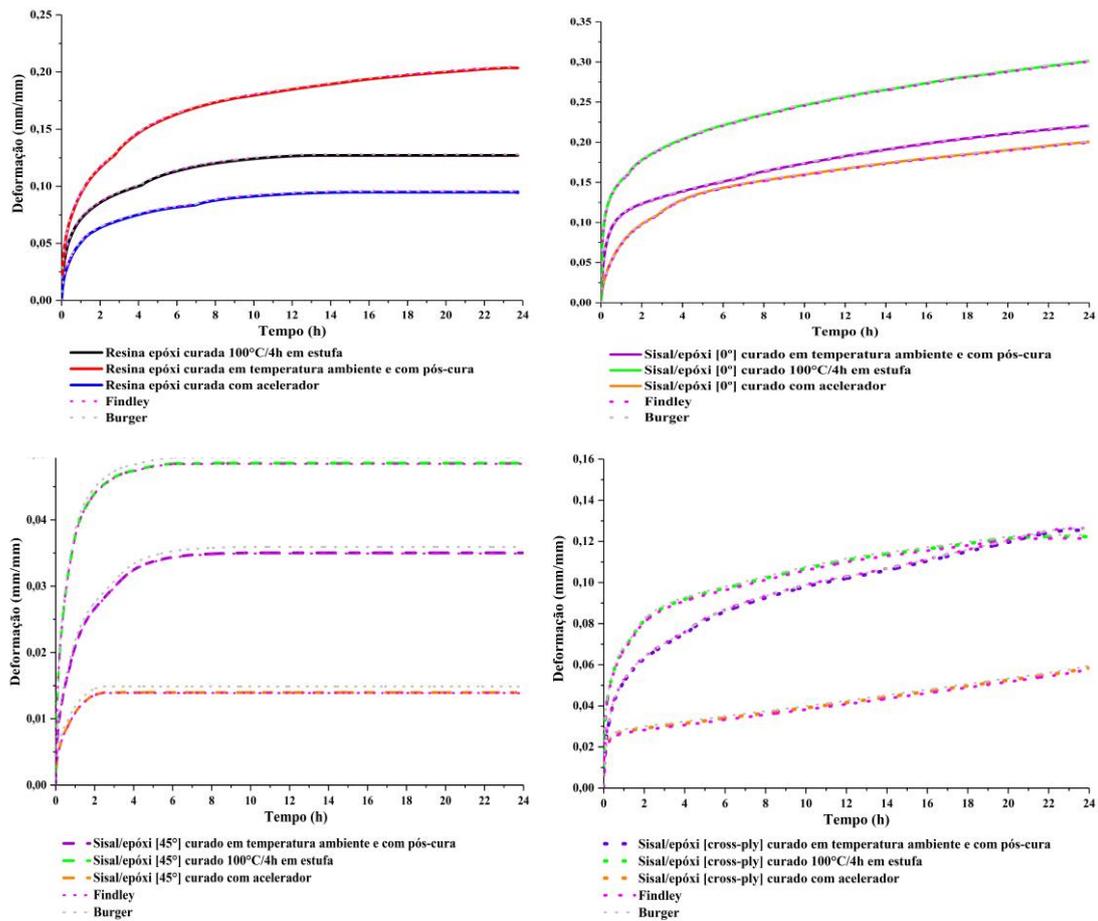


Figura 19. Curvas de fluência ajustadas pelos modelos de Findley e Burger para os grupos de compósitos e resinas epóxis curados com diferentes condições de cura.

Os valores relativos ao erro percentual calculado nos deslocamentos do eixo y indicam que o erro padrão foi praticamente uniforme para todas as amostras do mesmo grupo. Especificamente, o erro percentual para as resinas foi de 0,82%, para o grupo de compósitos [0°] foi de 0,85%, para o grupo de compósitos [45°] também foi de 0,85%, e para os compósitos [cross-ply] o erro percentual foi de 0,88%. Esses valores de erro abaixo de 1% sugerem uma excelente concordância entre as curvas experimentais e as analíticas, evidenciando uma adequação da modelagem matemática aos resultados experimentais.

A Tabela 8 fornece os valores dos parâmetros do modelo de Findley obtidos a partir da Equação 1. Ao analisar os dados, podemos observar que as diferentes condições de cura tiveram um impacto significativo no comportamento de fluência tanto da resina epóxi quanto nos compósitos. Através dos valores dos parâmetros do modelo de Findley, podemos entender e quantificar a relação entre as condições de cura e o comportamento

de fluência dos materiais estudados, proporcionando *insights* importantes para o desenvolvimento e otimização desses compósitos.

De acordo com os dados extraídos da Tabela 8, o parâmetro A segue uma tendência semelhante ao parâmetro ϵ_0 , que representa a deformação elástica instantânea. Verifica-se que as amostras curadas a 100 °C/4h em estufa apresentaram os maiores valores para esses parâmetros, enquanto as amostras curadas com acelerador apresentaram os menores valores. Já as amostras curadas em temperatura ambiente e com pós-cura apresentaram valores intermediários em relação a esses dois grupos de compósitos. Esses resultados são interessantes, pois indica que as condições de cura têm um papel significativo na determinação do comportamento de fluência dos materiais, afetando diretamente a deformação elástica inicial das amostras.

Tabela 8. Parâmetros do modelo de Findley para a resina epóxi e os compósitos sisal/epóxi.

Condição de cura	Parâmetro	Resina Epóxi	Sisal/epóxi [0°]	Sisal/epóxi [45°]	Sisal/epóxi [Cross-ply]
	-	$\sigma = 15 \text{ MPa}$	$\sigma = 40 \text{ MPa}$	$\sigma = 5 \text{ MPa}$	$\sigma = 25 \text{ MPa}$
Cura em temperatura ambiente e pós-cura	A^*	$2,95 \times 10^{-3} \pm 0,03$	$4,11 \times 10^{-3} \pm 0,03$	$1,23 \times 10^{-3} \pm 0,05$	$2,56 \times 10^{-3} \pm 0,05$
	ϵ_0^*	$12,98 \times 10^{-5} \pm 0,05$	$33,01 \times 10^{-5} \pm 0,02$	$4,73 \times 10^{-5} \pm 0,05$	$20,85 \times 10^{-5} \pm 0,05$
	n	$0,1151 \pm 0,04$	$0,2566 \pm 0,04$	$0,0860 \pm 0,02$	$0,1542 \pm 0,03$
	R^2	$0,9922 \pm 0,02$	$0,9933 \pm 0,02$	$0,9908 \pm 0,02$	$0,9924 \pm 0,02$
Cura 100 °C/4h em estufa	A^*	$2,67 \times 10^{-3} \pm 0,05$	$5,51 \times 10^{-3} \pm 0,02$	$2,31 \times 10^{-3} \pm 0,01$	$3,78 \times 10^{-3} \pm 0,02$
	ϵ_0^*	$12,09 \times 10^{-5} \pm 0,05$	$37,47 \times 10^{-5} \pm 0,01$	$5,79 \times 10^{-5} \pm 0,02$	$21,21 \times 10^{-5} \pm 0,04$
	n	$0,1196 \pm 0,02$	$0,2585 \pm 0,05$	$0,0864 \pm 0,02$	$0,1539 \pm 0,03$
	R^2	$0,9901 \pm 0,02$	$0,9900 \pm 0,04$	$0,9917 \pm 0,02$	$0,9911 \pm 0,02$
Cura com acelerador	A^*	$2,13 \times 10^{-3} \pm 0,04$	$3,01 \times 10^{-3} \pm 0,02$	$1,04 \times 10^{-3} \pm 0,04$	$1,05 \times 10^{-3} \pm 0,02$
	ϵ_0^*	$11,69 \times 10^{-5} \pm 0,03$	$31,86 \times 10^{-5} \pm 0,03$	$3,71 \times 10^{-5} \pm 0,05$	$20,73 \times 10^{-5} \pm 0,04$
	n	$0,1199 \pm 0,02$	$0,2587 \pm 0,02$	$0,0863 \pm 0,03$	$0,1540 \pm 0,02$
	R^2	$0,9930 \pm 0,03$	$0,9988 \pm 0,02$	$0,9924 \pm 0,03$	$0,9955 \pm 0,02$

* A ($\text{mm} \cdot \text{mm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$); ϵ_0 ($\text{mm} \cdot \text{mm}^{-1}$).

O parâmetro A da equação de Findley está relacionado à amplitude de deformação transiente, representando a deformação inicial do compósito. No caso dos compósitos

sisal/epóxi curados a 100 °C/4h em estufa, verificou-se uma maior deformação inicial, o que resultou em valores mais elevados para o parâmetro A . Isso ocorreu devido às condições de cura específicas aplicadas, que favoreceram uma maior mobilidade molecular e uma maior deformação elástica inicial. Dessa forma, a cura em temperatura elevada contribuiu para um aumento nos valores do parâmetro A , indicando uma maior amplitude de deformação transiente nos compósitos.

A cura de compósitos em altas temperaturas pode ocasionar um aumento no volume livre e no espaçamento entre as macromoléculas. Isso pode resultar na quebra de ligações secundárias entre as cadeias poliméricas, permitindo uma maior deformação do material. Ou seja, quando ocorre a cura em temperaturas mais elevadas, as interações intermoleculares são afetadas, possibilitando um maior movimento das cadeias poliméricas.

Além disso, o parâmetro A na equação de Findley está relacionado à fluência na região primária, que é a fase inicial do processo de fluência. Nessa região, a taxa de deformação é alta e a resistência à fluência do material é menor. Portanto, quanto maior for o valor do parâmetro A , menor será a resistência à fluência do material na região primária. Isso significa que o material terá uma maior tendência a se deformar rapidamente nessa fase inicial de fluência [201].

Ademais, como mencionado anteriormente, a condição de cura com acelerador mostrou uma melhor resistência à fluência de acordo com os valores do parâmetro A apresentados na tabela. Isso pode ser atribuído à formação de uma maior área interfacial entre as fibras e a matriz durante a cura desse grupo de compósitos. Essa maior área interfacial resultou em uma maior restrição molecular, impedindo ou retardando a deformação e a fluência do material. Como resultado, os compósitos curados com acelerador apresentaram menores valores do parâmetro A , indicando uma maior resistência à fluência na região primária [202]. O estudo realizado por Reis et al. [65] reportaram para o compósito de epóxi/pó de cortiça valores do parâmetro A superiores aos listados na Tabela 8, variando entre $1,3 \times 10^{-1}$ e $8,4 \times 10^{-1} \text{ mm} \cdot \text{mm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

De acordo com os dados da Tabela 8, observou-se que os valores do parâmetro n não apresentaram uma variação significativa em relação às diferentes condições de cura. Isso pode ser atribuído ao fato de que o parâmetro n é altamente dependente da temperatura e, de acordo com a literatura, também pode ser influenciado pela tensão aplicada [58], [57]. No entanto, neste estudo, as análises de fluência foram realizadas em

uma temperatura ambiente constante de 27 °C, o que pode explicar a falta de variação significativa nos valores do parâmetro n .

Durante o estudo, observou-se uma variação significativa no parâmetro ϵ_0 em relação às diferentes condições de cura. De acordo com a literatura [203] o parâmetro ϵ_0 está relacionado à deformação instantânea do material, ou seja, representa a magnitude da deformação inicial durante a fluência. Quanto maiores forem os valores de ϵ_0 , maior será a deformação por fluência. Os resultados mostraram que os compósitos curados a 100 °C/4h em estufa apresentaram uma menor resistência à fluência, indicando uma maior deformação inicial em comparação aos compósitos em temperatura ambiente e com pós-cura. Por outro lado, os compósitos curados com acelerador apresentaram uma maior resistência à fluência, sugerindo uma menor deformação inicial.

O processo de pós-cura pode resultar em um aumento da rigidez do material polimérico devido ao aumento do grau de reticulação. Essa maior reticulação leva a uma estrutura molecular mais rígida. Portanto, a condição de cura com pós-cura pode levar a um ligeiro aumento da rigidez do material [204].

Além disso, observa-se que os diferentes níveis de tensão aplicados aos compósitos também influenciaram o comportamento de fluência. Verifica-se que quanto maior o nível de tensão aplicada, maior foi a deformação por fluência, indicando uma forte dependência dos compósitos em relação às tensões aplicadas. Isso evidencia que a tensão exerce um impacto significativo no comportamento de fluência dos materiais estudados [45].

É evidente que os compósitos sisal/epóxi [0°] apresentaram maiores deformações em comparação com os compósitos sisal/epóxi [45°], resultando em alterações em todos os parâmetros analisados. Essa diferença de desempenho pode ser atribuída à orientação das fibras, uma vez que no grupo sisal/epóxi [0°] as fibras estavam alinhadas paralelamente à direção da tensão aplicada. Essa orientação favoreceu uma maior capacidade de absorção de energia, contribuindo para um melhor desempenho mecânico dos compósitos [205].

Em resumo, a utilização da Equação de Findley como modelo matemático mostrou-se adequada para descrever o comportamento de fluência dos compósitos sisal/epóxi sob diferentes condições de cura aplicadas neste estudo.

A modelagem de Burger, representada pelas linhas tracejadas em cinza na Figura 20, foi utilizada para descrever o comportamento de fluência dos compósitos sisal/epóxi. Os valores dos parâmetros E_M , η_M , E_K e η_K foram determinados a partir dos dados

experimentais e estão apresentados na Tabela 9. É interessante observar que os parâmetros da modelagem de Burger seguem um padrão semelhante aos parâmetros da modelagem de Findley, ou seja, eles também sofrem modificações com a variação das condições de cura, mesmo quando a tensão aplicada é mantida constante. Isso indica mais uma vez que as diferentes condições de cura têm um impacto direto no comportamento de fluência dos compósitos sisal/epóxi.

A partir da análise da modelagem analítica, foi possível identificar uma alta correlação entre os valores do parâmetro E_M e as propriedades de deformação instantânea dos compósitos. Isso significa que o parâmetro E_M possui uma forte relação com a capacidade do material em sofrer deformações de forma imediata quando submetido a uma carga. Portanto, valores mais altos de E_M indicam uma maior suscetibilidade à deformação instantânea, enquanto valores mais baixos estão associados a uma menor capacidade de deformação imediata [49], além de mostrarem uma clara influência dos métodos de cura aplicados. Este parâmetro está associado ao deslocamento das cadeias poliméricas, e nota-se mais uma vez que os compósitos sisal/epóxi curados 100 °C/4h em estufa com os maiores valores do parâmetro E_M .

Conforme é reportado por esses autores [206], a maior deformação observada nos compósitos curados em alta temperatura pode ser atribuída a uma redução da rigidez dos compósitos, permitindo uma maior mobilidade molecular.

Por outro lado, os compósitos sisal/epóxi submetidos à cura com acelerador exibiram os menores valores do parâmetro E_M . De acordo com esses estudos, a interface entre a resina e a fibra desempenha um papel fundamental ao impor uma maior restrição à deformação por fluência. Isso significa que uma interação mais efetiva entre a matriz polimérica e as fibras resulta em uma menor mobilidade da rede polimérica. Em outras palavras, quando a resina e as fibras estão mais bem conectadas, ocorre uma maior resistência à deformação por fluência devido à maior rigidez do sistema [207],[53]. Além do que, a cura com acelerador, adicionou uma maior rigidez ao material o que possibilitou uma menor deformação conforme observado nos resultados de tração para esse grupo.

A elasticidade retardante representada pelo parâmetro E_K mostra que os compósitos curados 100 °C/4h exibiram menores valores para esse parâmetro (ver Tabela 9). No geral, quanto menor for os valores atribuídos a esse parâmetro (E_K) significa dizer que menor será a rigidez das cadeias poliméricas amorfas [55], ou seja, percebe-se mais uma vez que a condição de cura 100°C/4h em estufa contribuiu para o desenvolvimento de uma material com maior taxa de deformação.

Observou-se que os compósitos de resina epóxi reforçados com fibra de sisal e curados com acelerador apresentaram os menores valores para o parâmetro η_K em comparação aos outros grupos de compósitos. Esse resultado indica que a capacidade do material curado com acelerador de fluir foi retardada devido a uma inibição do relaxamento das cadeias poliméricas. Essa inibição está associada à presença de uma interface matriz/fibra mais eficiente, que impede o movimento molecular e restringe a fluidez do material. Como resultado, o material curado com acelerador exibiu uma viscosidade menor, indicando uma maior rigidez e resistência à deformação [208].

Além disso, referente ao parâmetro η_M , percebe-se que ele é bem maior que os dados obtidos pelo parâmetro η_K (ver Tabela 9). E relacionando o parâmetro η_M aos picos de $\text{Tan}\delta$ do ensaio de DMA, é possível fazer uma associação, uma vez que o $\text{Tan}\delta$ (relaciona a resposta viscosa em relação à elástica) e η_M também é associada a viscosidade do material. Quanto maior for os valores obtidos para esse parâmetro (η_M), maior será a predominância da viscosidade em relação à parte elástica do material. Isso significa que o material terá uma maior capacidade de fluir. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 9, os compósitos sisal/epóxi curados a 100 °C/4h em estufa demonstraram uma maior capacidade de fluência em comparação aos compósitos curados com acelerador. Isso indica que esses compósitos apresentaram uma maior viscosidade e menor resistência à deformação, permitindo que o material fluísse com maior facilidade sob a ação de uma tensão aplicada.

Apesar de o foco principal do trabalho ser a influência das diferentes condições de cura na resposta à fluência dos compósitos sisal/epóxi, observou-se que a variação da tensão aplicada em relação à orientação das fibras nos compósitos também foi capaz de modificar os parâmetros da modelagem analítica de Burger. Isso ocorre porque a orientação das fibras afeta a distribuição de tensões e a transferência de carga dentro do compósito. Portanto, diferentes níveis de tensão aplicados podem levar a diferentes comportamentos de deformação e alterações nos parâmetros analíticos. Essa relação entre tensão aplicada e orientação das fibras destaca a importância de considerar ambas as variáveis ao avaliar o comportamento da fluência dos compósitos sisal/epóxi. Para o parâmetro E_M , percebe-se que houve um aumento dos valores com aumento da tensão para todas as amostras. Esse comportamento está relacionado com rigidez do material que diminuiu conforme elevou-se a tensão [209].

Ainda segundo esses autores [209], o parâmetro E_M corresponde a deformação elástica instantânea do material e a deformação que seria recuperada após a eliminação da tensão aplicada, dessa forma, quanto maior a tensão inicial maior será os valores de E_M . Fazendo um comparativo entre as amostras analisadas é notável maiores valores de E_M para os compósitos de sisal/epóxi [0°], resultado que indica esse material teve uma maior deformação elástica instantânea, conseqüentemente, uma maior mobilidade molecular.

Na Equação de Burger, o parâmetro E_K é atribuído ao comportamento viscoelástico do material. Além disso, esse parâmetro corresponde a elasticidade retardante do material. Dessa forma, observando os dados referente a esse parâmetro na Tabela 9, notou-se que ocorreu um aumento desses valores com o aumento da tensão para todas as amostras. Isso implica dizer que a rigidez do material diminuiu com o aumento das tensões aplicadas nas amostras. Pois, a rigidez do material diminui devido as tensões aplicadas que tornam as cadeias poliméricas capazes de absorver mais energia o que conseqüentemente aumenta a resistência à deformação viscoelástica do material [210].

Outro parâmetro que aumentou com o aumento da tensão foi o parâmetro η_K . Desse modo, com o aumento de η_K logo a rigidez do material também diminui, mais uma vez, esse comportamento é causado pela maior mobilidade das cadeias poliméricas causadas pela tensão constante sobre o material, o que faz com a natureza viscosa do material se manifeste. Comportamento similar foi relatado por Ornaghi Jr et al.[211] em seu estudo com compósito de resina epóxi reforçado com fibra de carbono.

Já em relação ao parâmetro η_M que é responsável pelas deformações irreversíveis da região amorfa de polímeros amorfos [212]. Verifica-se que houve uma variação significativa desse parâmetro com o aumento da tensão para todas as amostras. Em um estudo conduzido por Majda [213], concluiu-se que esse parâmetro se mostra extremamente dependente da tensão aplicada, dessa forma, isso justifica a variação desse parâmetro com o aumento tensão durante as análises de fluência.

Além disso, é importante mencionar que para todas as amostras analisadas, os ajustes realizados por meio da Equação de Burger apresentaram um alto coeficiente de correlação médio (R^2) de aproximadamente 0,99. Isso indica uma boa concordância entre os dados experimentais e os valores estimados pelos modelos analíticos. Vale ressaltar que os ajustes obtidos estão em conformidade com a literatura existente, o que reforça a validade e a robustez dos resultados obtidos neste estudo.

Tabela 9. Parâmetros do modelo de Burger para os compósitos sisal/epóxi.

Condição de cura	Parâmetro	Resina Epóxi	Sisal/epóxi [0°]	Sisal/epóxi [45°]	Sisal/epóxi [cross-ply]
Cura em temperatura ambiente e pós-cura	-	$\sigma = 15 \text{ MPa}$	$\sigma = 40 \text{ MPa}$	$\sigma = 5 \text{ MPa}$	$\sigma = 25 \text{ MPa}$
	E_M	$2496 \pm 0,03$	$4547 \pm 0,05$	$1103 \pm 0,02$	$3458 \pm 0,03$
	E_K	$4159 \pm 0,04$	$10526 \pm 0,05$	$2569 \pm 0,03$	$7003 \pm 0,02$
	η_K	$7,25 \times 10^5 \pm 0,04$	$6,42 \times 10^5 \pm 0,02$	$2,29 \times 10^5 \pm 0,03$	$4,77 \times 10^5 \pm 0,06$
	η_M	$2,74 \times 10^6 \pm 0,02$	$18,16 \times 10^6 \pm 0,03$	$4,20 \times 10^6 \pm 0,05$	$9,29 \times 10^6 \pm 0,05$
	R^2	$0,9920 \pm 0,02$	$0,9936 \pm 0,03$	$0,9896 \pm 0,02$	$0,9944 \pm 0,02$
Cura 100 °C/4h em estufa	E_M	$2226 \pm 0,03$	$4860 \pm 0,02$	$1197 \pm 0,03$	$3669 \pm 0,05$
	E_K	$4325 \pm 0,03$	$10368 \pm 0,04$	$2151 \pm 0,05$	$6855 \pm 0,04$
	η_K	$5,30 \times 10^5 \pm 0,02$	$11,00 \times 10^5 \pm 0,04$	$6,36 \times 10^5 \pm 0,02$	$9,82 \times 10^5 \pm 0,04$
	η_M	$9,91 \times 10^6 \pm 0,03$	$25,90 \times 10^6 \pm 0,03$	$5,56 \times 10^6 \pm 0,05$	$12,87 \times 10^6 \pm 0,03$
	R^2	$0,9909 \pm 0,02$	$0,9977 \pm 0,02$	$0,9892 \pm 0,01$	$0,9937 \pm 0,02$
Cura com acelerador	E_M	$2117 \pm 0,03$	$4270 \pm 0,05$	$1084 \pm 0,03$	$3303 \pm 0,02$
	E_K	$4499 \pm 0,03$	$10753 \pm 0,03$	$2693 \pm 0,04$	$7212 \pm 0,03$
	η_K	$3,48 \times 10^5 \pm 0,04$	$3,95 \times 10^5 \pm 0,02$	$1,47 \times 10^5 \pm 0,02$	$2,21 \times 10^5 \pm 0,03$
	η_M	$2,09 \times 10^6 \pm 0,03$	$11,70 \times 10^6 \pm 0,02$	$2,16 \times 10^6 \pm 0,05$	$5,01 \times 10^6 \pm 0,05$
	R^2	$0,9931 \pm 0,01$	$0,9945 \pm 0,02$	$0,9889 \pm 0,03$	$0,9939 \pm 0,02$

Além do mais, é importante destacar que não foram observados indícios de ruptura do material durante o período de análise de 24 horas, uma vez que as tensões aplicadas não atingiram níveis críticos para causar falha ou ruptura. Além disso, é interessante notar que, nas condições de teste deste estudo, não foi observado o terceiro estágio de fluência, o qual geralmente requer tensões mais elevadas ou um tempo de teste mais prolongado para se manifestar. Isso sugere que as condições de análise utilizadas foram adequadas para estudar os estágios iniciais de fluência dos compósitos, mas não foram suficientes para observar o estágio o terceiro estágio de fluência.

No entanto, com o objetivo de obter uma estimativa de ruptura dos compósitos sisal/epóxi [0°] e sisal/epóxi [cross-ply] para as diferentes condições de cura por meio da análise de fluência, foi empregada uma abordagem técnica. Essa abordagem consistiu na

extrapolação dos dados de ruptura de fluência para cenários de longo prazo, considerando a combinação de parâmetros de tempo, temperatura e tensão. Dessa forma, foi possível fornecer uma estimativa da resistência do material ao longo do tempo, considerando as condições de serviço relevantes.

A metodologia adotada para estimar a vida útil dos materiais foi o parâmetro Larson-Miller, que é amplamente utilizado para prever a vida útil de materiais metálicos. Embora seja menos comum em materiais poliméricos, alguns estudos têm empregado esse método para estimar a vida útil de polímeros [50],[131],[214],[215]. O parâmetro Larson-Miller considera a combinação de tempo e temperatura para determinar a vida útil do material, fornecendo uma abordagem documentada e estabelecida para a previsão de vida útil em diferentes condições de serviço.

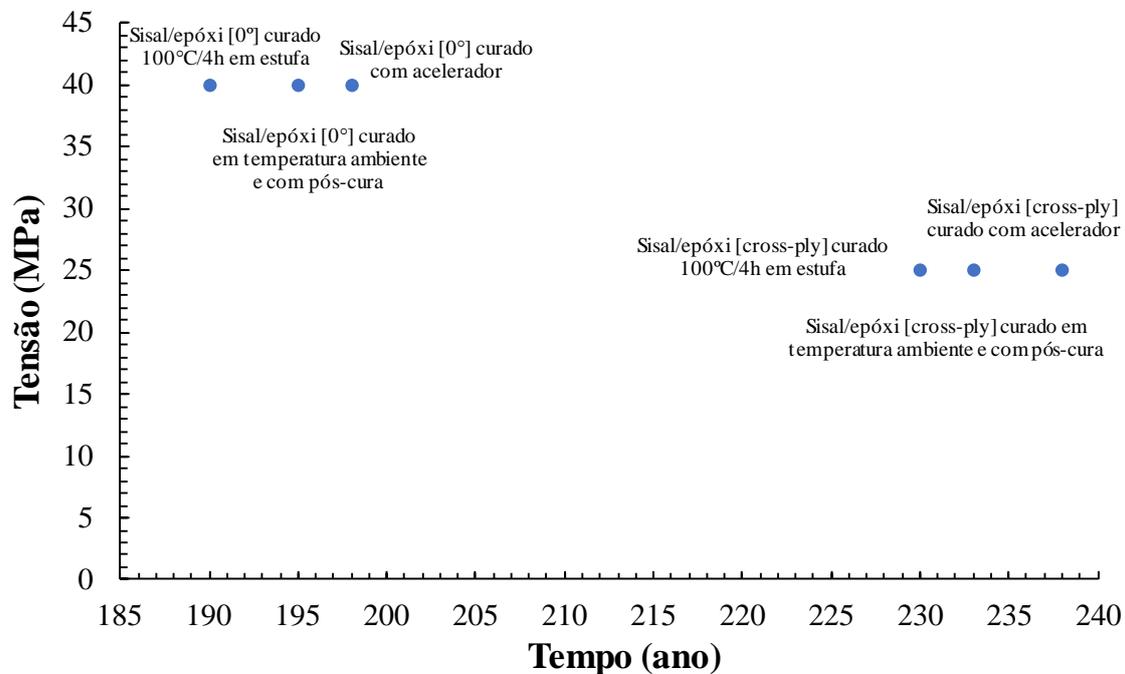


Figura 20. Curva de tensão de Larson-Miller versus tempo dos compósitos sisal/epóxi [0°] e sisal/epóxi [cross-ply] para as diferentes condições de cura.

Conforme observado na Figura 20, foi possível determinar o tempo de ruptura dos compósitos de sisal/epóxi [0°] e [cross-ply]. Verificou-se que, à medida que a tensão aplicada aumentou, o tempo de ruptura do material diminuiu. Para os compósitos de sisal/epóxi [0°], sujeitos a uma tensão de 40 MPa, terão uma vida útil de cerca de 190 - 198 anos para as diferentes condições de cura, com destaque para os compósitos sisal/epóxi curado com acelerador que apresentam um tempo de ruptura estimado em

torno de 198 anos. Por fim, os compósitos de sisal/epóxi [cross-ply] submetidos a uma tensão de 25 MPa, suportarão a tensão por aproximadamente 230 - 238 anos. Mais uma vez, o compósito sisal/epóxi [cross-ply] curado com acelerador destacou-se com maior tempo de ruptura cerca de 238 anos. Essas estimativas indicam a capacidade dos materiais em suportar a tensão constante ao longo do tempo, fornecendo uma referência importante para a vida útil dos compósitos.

Esse estudo [220], que também fez uma previsão da vida útil de um tubo de polietileno concluiu que a equação de Larson-Miller pode ser utilizada para o cálculo de predição de ruptura de material polimérico. No entanto, o método de Larson-Miller para compósitos poliméricos reforçados com fibras exigiria pesquisas mais aprofundadas e mais estudos experimentais para estabelecer correlações confiáveis entre as propriedades mecânicas, as condições termomecânicas e a vida útil desses materiais.

Dessa forma para compósitos poliméricos reforçados com fibras de sisal, seria necessário estabelecer relações mais claras entre as propriedades mecânicas do compósito, como resistência à tração, módulo de elasticidade, entre outros, e a temperatura. Isso exigiria a realização de testes experimentais em diferentes temperaturas e tempos de ensaio para compreender melhor como o compósito responde em condições termomecânicas específicas.

5.7 - ANÁLISE DE PARÂMETROS OBTIDOS DO PROCESSAMENTO DOS COMPÓSITOS SOB DIFERENTES CONDIÇÕES DE CURA

Nesta seção, resumem-se os resultados e parâmetros obtidos de todas as análises das resinas e compósitos desenvolvidos neste estudo.

Por meio dos testes experimentais, diversos parâmetros foram identificados, e a influência deles nas propriedades finais dos compósitos foram avaliadas. Com base nas informações fornecidas, é possível concluir que o principal objetivo do trabalho que consistia em identificar a melhor condição de cura para resistir ao fenômeno de fluência foi obtido. Além disso, foram identificados outros parâmetros que permitirão o desenvolvimento de um compósito mais adequado ao comportamento mecânico/térmico desejado.

Tabela 10. Resumo das principais/melhores propriedades/parâmetros obtidos para os compósitos sisal/epóxi [0°].

Propriedades	Cura em temperatura ambiente e com pós-cura	Cura 100°C/4h em estufa	Cura com acelerador
Estabilidade térmica (°C)	132	137	177
α_{cura} (%)	78,57	74,44	77,91
T_g (°C)	106	107	127
Limite de resistência à tração (MPa)	110	80	76
Módulo de elasticidade (GPa)	8,9	6,9	5,4
Amplitude de deformação transiente (A)	$4,11 \times 10^{-3}$	$5,51 \times 10^{-3}$	$3,01 \times 10^{-3}$
Deformação elástica inicial (ϵ_0)	$33,01 \times 10^{-5}$	$37,47 \times 10^{-5}$	$31,86 \times 10^{-5}$
Deformação elástica instantânea (E_M)	4547	4860	4270
Deformação viscoelástico (E_K)	10526	10368	10753

6 – CONCLUSÕES

Neste estudo, foram avaliados os efeitos de diferentes condições de cura sobre as propriedades químicas, térmicas, mecânicas e morfológicas da resina epóxi comercial (Araldite LY 5052) e compósitos sisal/epóxi.

Para a resina epóxi, em temperatura ambiente, seguida de uma pós-cura, houve um maior grau de cura (~67%), conforme evidenciado pelos dados de FTIR. E uma ligeira melhora na estabilidade térmica, alcançando 289°C, e um maior grau de cura (~ 88,01%), de acordo com a técnica de DSC, em comparação com as outras condições de cura testadas. A resina curada a 100°C/4h em estufa apresentou maior valor de módulo de armazenamento (2300 MPa), maior energia de ativação e densidade das ligações cruzadas. Em relação às propriedades mecânicas de tração, a resina curada em temperatura ambiente e com pós-cura demonstrou maior resistência. Em relação às propriedades de fluência, observou-se que a resina curada com acelerador demonstrou a maior resistência ao fenômeno. Esses resultados destacam o impacto significativo das condições de cura nas propriedades finais da resina epóxi, evidenciando que a cura com acelerador em termos de resistência à fluência em comparação com a cura em temperatura ambiente com pós-cura foi mais vantajosa. Ademais, a cura em temperatura ambiente com pós-cura revelou vantagens em relação ao grau de cura, estabilidade térmica e propriedades mecânicas de tração.

Os compósitos sisal/epóxi foram inicialmente caracterizados para determinar o teor de fibra, vazios e densidade. Em geral, os compósitos apresentaram 2% de teor de vazios, valores aceitáveis para compósitos com finalidade semiestrutural ou estrutural e ~55% v/v em fibras para todos os compósitos. Esses resultados indicam que os compósitos produzidos apresentaram uma boa qualidade em relação ao teor de vazios e a uniformidade do teor de fibra sugere que o processo de fabricação utilizado foi eficiente e resultou em compósitos consistentes. Essas informações são cruciais para a avaliação e seleção adequada desses compósitos em aplicações semiestruturais ou estruturais.

A análise térmica revelou que o compósito sisal/epóxi curado com acelerador apresentou a maior estabilidade térmica, evidenciando sua eficácia na promoção de uma maior estabilidade térmica para os compósitos sisal/epóxi curados com essa condição. Por sua vez, a análise de DSC mostrou que o compósito sisal/epóxi curado em temperatura ambiente e com pós-cura alcançou o maior grau de cura entre todos os compósitos (~78,57%). No que diz respeito à tração, o compósito sisal/epóxi [0°], curado

em temperatura ambiente e com pós-cura, apresentou melhores resultados. Esses resultados indicam que as diferentes condições de cura afetaram as propriedades térmicas e mecânicas do compósito sisal/epóxi. Pois, o compósito curado com acelerador demonstrou melhor estabilidade térmica, enquanto o processo de cura em temperatura ambiente com pós-cura resultou em uma maior taxa de grau de cura. Além disso, a resistência à tração foi otimizada com a cura em temperatura ambiente e pós-cura para a configuração [0°] do compósito.

Nos estudos relacionados à análise de fluência sob tração, a resina epóxi e todos os grupos de compósitos sisal/epóxi curados com acelerador apresentaram as maiores resistências à fluência. Para a fluência, os parâmetros obtidos por meio dos modelos de Findley e Burger foram correlacionados com as propriedades dos materiais analisados. Concluiu-se que ambos os modelos foram adequados e se ajustaram aos dados experimentais. As diferentes condições de cura afetaram significativamente as propriedades de fluência dos compósitos. O uso do acelerador mostrou-se vantajoso, resultando em compósitos com maior resistência à fluência. Em resumo, a análise de fluência sob tração, juntamente com o uso de modelos de ajuste adequados, permitiu compreender as propriedades dos compósitos sisal/epóxi sob diferentes condições de cura.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Waghmare S, Shelare S, Aglawe K, Khope P. A mini review on fibre reinforced polymer composites. *Mater Today Proc* 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.379>.
- [2] William N. Findley JSL, Onaran. and K. Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials. vol. 19. 1976. <https://doi.org/9780444601926>.
- [3] Mahjoub W, Harzallah O, Gurlot J-P, Drean J-Y. Modelling the creep behavior of *Gossypium hirsutum* cotton fibers based on their physical and mechanical properties. *Ind Crops Prod* 2023;203:117223. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117223>.
- [4] Olhan S, Antil B, Khatkar V, Behera BK. Mechanical, thermal, and viscoelastic behavior of sisal fibre-based structural composites for automotive applications: Experimental and FEM analysis. *Compos Struct* 2023;322:117427. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2023.117427>.
- [5] Mgbemena CO, Li D, Lin M-F, Liddel PD, Katnam KB, Thakur VK, et al. Accelerated microwave curing of fibre-reinforced thermoset polymer composites for structural applications: A review of scientific challenges. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2018;115:88–103. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.09.012>.
- [6] Gunti R, Ratna Prasad A V., Gupta AVSSKS. Mechanical and degradation properties of natural fiber-reinforced PLA composites: Jute, sisal, and elephant grass. *Polym Compos* 2018;39:1125–36. <https://doi.org/10.1002/pc.24041>.
- [7] Thyavihalli Girijappa YG, Mavinkere Rangappa S, Parameswaranpillai J, Siengchin S. Natural Fibers as Sustainable and Renewable Resource for Development of Eco-Friendly Composites: A Comprehensive Review. *Front Mater* 2019;6:1–14. <https://doi.org/10.3389/fmats.2019.00226>.
- [8] Malhan RK, Shembekar A V., Kabir AM, Bhatt PM, Shah B, Zanio S, et al. Automated planning for robotic layup of composite prepreg. *Robot Comput Integr Manuf* 2021;67:102020. <https://doi.org/10.1016/j.rcim.2020.102020>.
- [9] Partanen A, Carus M. Wood and natural fiber composites current trend in consumer goods and automotive parts. *Reinf Plast* 2016;60:170–3. <https://doi.org/10.1016/j.repl.2016.01.004>.
- [10] Sanjay MR, Siengchin S, Parameswaranpillai J, Jawaid M, Pruncu CI, Khan A. A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites: Preparation, processing and characterization. *Carbohydr Polym* 2019;207:108–21. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.083>.
- [11] dua S, Khatri H, Naveen J, Jawaid M, Jayakrishna K, Norraahim MNF, et al. Potential of natural fiber based polymeric composites for cleaner automotive component production -a comprehensive review. *J Mater Res Technol* 2023;25:1086–104. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.06.019>.
- [12] Dattatreya K, Sathees Kumar S, Prasad VVSH, Ranjan Pati P. Mechanical properties of waste natural fibers/fillers reinforced epoxy hybrid composites for automotive applications. *Mater Today Proc* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.001>.
- [13] Elfaleh I, Abbassi F, Habibi M, Ahmad F, Guedri M, Nasri M, et al. A comprehensive review of natural fibers and their composites: An eco-friendly alternative to conventional materials. *Results Eng* 2023;19:101271. <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2023.101271>.
- [14] Huang Y, Yan H, Cai M, Song S, He C, Fan X, et al. Polyurea as a reinforcing filler for the anti-corrosion and wear-resistant application of epoxy resin. *Prog Org Coatings* 2022;171:107049. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107049>.
- [15] Bharath KN, Basavarajappa S. Applications of biocomposite materials based on natural fibers from renewable resources: a review. *Sci Eng Compos Mater* 2016;23:123–33. <https://doi.org/10.1515/secm-2014-0088>.
- [16] Faruk O, Bledzki AK, Fink HP, Sain M. Progress report on natural fiber reinforced composites. *Macromol Mater Eng* 2014;299:9–26. <https://doi.org/10.1002/mame.201300008>.
- [17] Lotfi A, Li H, Dao DV, Prusty G. Natural fiber-reinforced composites: A review on material, manufacturing, and machinability. *J Thermoplast Compos Mater* 2021;34:238–84.

- <https://doi.org/10.1177/0892705719844546>.
- [18] Rokbi M, Osmani H, Imad A, Benseddiq N. Effect of chemical treatment on flexure properties of natural fiber-reinforced polyester composite. *Procedia Eng* 2011;10:2092–7. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.346>.
- [19] de Araujo Alves Lima R, Kawasaki Cavalcanti D, de Souza e Silva Neto J, Meneses da Costa H, Banea MD. Effect of surface treatments on interfacial properties of natural intralaminar hybrid composites. *Polym Compos* 2020;41:314–25. <https://doi.org/10.1002/pc.25371>.
- [20] Fiore V, Di Bella G, Valenza A. The effect of alkaline treatment on mechanical properties of kenaf fibers and their epoxy composites. *Compos Part B Eng* 2015;68:14–21. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.08.025>.
- [21] Pickering KL, Efendy MGA, Le TM. A review of recent developments in natural fibre composites and their mechanical performance. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2016;83:98–112. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.08.038>.
- [22] Mao Y, Coenen JW, Riesch J, Sistla S, Almanstötter J, Terra A, et al. Fiber Volume Fraction Influence on Randomly Distributed Short Fiber Tungsten Fiber-Reinforced Tungsten Composites. *Adv Eng Mater* 2020;22:1901242. <https://doi.org/10.1002/adem.201901242>.
- [23] Sanjay MR, Siengchin S, Parameswaranpillai J, Jawaid M, Pruncu CI, Khan A. A comprehensive review of techniques for natural fibers as reinforcement in composites: Preparation, processing and characterization. *Carbohydr Polym* 2019;207:108–21. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.083>.
- [24] Puttegowda M, Rangappa SM, Jawaid M, Shivanna P, Basavegowda Y, Saba N. Potential of natural/synthetic hybrid composites for aerospace applications. *Sustain. Compos. Aerosp. Appl.*, Elsevier; 2018, p. 315–51. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102131-6.00021-9>.
- [25] Kozłowski RM, Muzyczek M. Natural fibers: Properties, mechanical behavior, functionalization and applications. 2017.
- [26] Kumaresan M, Sathish S, Karthi N. Effect of fiber orientation on mechanical properties of sisal fiber reinforced epoxy composites. *J Appl Sci Eng* 2015;18:289–94. <https://doi.org/10.6180/jase.2015.18.3.09>.
- [27] Lan X, Liu L, Liu Y, Leng J. Thermomechanical properties and deformation behavior of a unidirectional carbon-fiber-reinforced shape memory polymer composite laminate. *J Appl Polym Sci* 2020;137:48532. <https://doi.org/10.1002/app.48532>.
- [28] Rafie A, Madadi H, Farrokhabadi A, Herráez M. In situ strength analysis of cross-ply composite laminates containing defects and interleaved woven layer using a computational micromechanics approach. *Fatigue Fract Eng Mater Struct* 2021;44:1225–40. <https://doi.org/10.1111/ffe.13425>.
- [29] Gholampour A, Ozbakkaloglu T. A review of natural fiber composites: properties, modification and processing techniques, characterization, applications. *J Mater Sci* 2020;55:829–92. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03990-y>.
- [30] Saba N, Jawaid M, Allothman OY, Paridah MT. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. *Constr Build Mater* 2016;106:149–59. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.075>.
- [31] Militello C, Bongiorno F, Epasto G, Zuccarello B. Low-velocity impact behaviour of green epoxy biocomposite laminates reinforced by sisal fibers. *Compos Struct* 2020;253:112744. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112744>.
- [32] Senthilkumar K, Saba N, Rajini N, Chandrasekar M, Jawaid M, Siengchin S, et al. Mechanical properties evaluation of sisal fibre reinforced polymer composites: A review. *Constr Build Mater* 2018;174:713–29. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.143>.
- [33] Duarte EAA, Damasceno CL, de Oliveira TAS, Barbosa L de O, Martins FM, de Queiroz Silva JR, et al. Putting the Mess in Order: *Aspergillus welwitschiae* (and *Not A. niger*) Is the Etiological Agent of Sisal Bole Rot Disease in Brazil. *Front Microbiol* 2018;9. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.01227>.
- [34] Ababayehu SG, Engida AM. Preparation of Biocomposite Material with Superhydrophobic Surface by Reinforcing Waste Polypropylene with Sisal (*Agave sisalana*) Fibers. *Int J Polym Sci*

- 2021;2021:1–15. <https://doi.org/10.1155/2021/6642112>.
- [35] Silva SO, Teixeira LA, Gontijo AB, Luz SM. Processing Characterization of Sisal/Epoxy Prepregs. *J Res Updat Polym Sci* 2021;10:42–50. <https://doi.org/10.6000/1929-5995.2021.10.6>.
- [36] Kumar GM, Uthranarayan C, Joseph Jebaraj DJ, Keerthana S. Exploration of Flexural, Impact and Morphology Test of Sisal Glass Fiber Reinforced Epoxy Composite Incorporated with Molybdcic Acid. *J Phys Conf Ser* 2019;1362:012016. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1362/1/012016>.
- [37] Ferreira BT, da Silva LJ, Panzera TH, Santos JC, Freire RTS, Scarpa F. Sisal-glass hybrid composites reinforced with silica microparticles. *Polym Test* 2019;74:57–62. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.12.026>.
- [38] Anidha S, Latha N, Muthukkumar M. Effect of polyaramid reinforced with sisal epoxy composites: Tensile, impact, flexural and morphological properties. *J Mater Res Technol* 2020;9:7947–54. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.04.081>.
- [39] Abera Betelie A, Nicholas Sinclair A, Kortschot M, Li Y, Tilahun Redda D. Mechanical properties of sisal-epoxy composites as functions of fiber-to-epoxy ratio. *AIMS Mater Sci* 2019;6:985–96. <https://doi.org/10.3934/matserci.2019.6.985>.
- [40] Sahu P, Gupta MK. Eco-friendly treatment and coating for improving the performance of sisal composites. *Polym Test* 2021;93:106923. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106923>.
- [41] Findley Lai, James S., Onaran, Kasif,, WN. Creep and relaxation of nonlinear viscoelastic materials, with an introduction to linear viscoelasticity 1976.
- [42] Kurguzkin MG. The Long-Term Failure of the Dispersively Filled Polymer under Creep Conditions. In: Fridlyander IN, Kostikov VI, editors. *MICC 90*, Dordrecht: Springer Netherlands; 1991, p. 1199–205. https://doi.org/10.1007/978-94-011-3676-1_231.
- [43] Yang X, Arockiasamy M, Mirmiran A, Potter W. High Creep Stress Test of Carbon Fiber–Composite Cable with Generic Field-Made Anchorage. *J Compos Constr* 2017;21:6017001. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)CC.1943-5614.0000810](https://doi.org/10.1061/(ASCE)CC.1943-5614.0000810).
- [44] Rao K V., Ananthapadmanabha GS, Dayananda GN. Effect of Cross-linking Density on Creep and Recovery Behavior in Epoxy-Based Shape Memory Polymers (SMEPs) for Structural Applications. *J Mater Eng Perform* 2016;25:5314–22. <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2409-5>.
- [45] Wei F-Q, Yang W, Zhan Z, Yu C. Study on creep perform of epoxy resin for launch canister. *J Phys Conf Ser* 2021;2125:012054. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2125/1/012054>.
- [46] Li H, Luo Y, Hu D. Long term creep assessment of room-temperature cured epoxy adhesive by time-stress superposition and fractional rheological model. *Appl Rheol* 2018;28:1–10. <https://doi.org/10.3933/ApplRheol-28-64796>.
- [47] Houjou K, Shimamoto K, Akiyama H, Sato C. Experimental investigations on the effect of a wide range of strain rates on mechanical properties of epoxy adhesives, and prediction of creep and impact strengths. *J Adhes* 2022;98:449–63. <https://doi.org/10.1080/00218464.2020.1840368>.
- [48] Krauklis AE, Akulichev AG, Gagani AI, Echtermeyer AT. Time–Temperature–Plasticization Superposition Principle: Predicting Creep of a Plasticized Epoxy. *Polymers (Basel)* 2019;11:1848. <https://doi.org/10.3390/polym11111848>.
- [49] Cruz R, Correia L, Cabral-Fonseca S, Sena-Cruz J. Effects of the preparation, curing and hygrothermal conditions on the viscoelastic response of a structural epoxy adhesive. *Int J Adhes Adhes* 2021;110:102961. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2021.102961>.
- [50] Amjadi M, Fatemi A. Creep behavior and modeling of high-density polyethylene (HDPE). *Polym Test* 2021;94:107031. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.107031>.
- [51] Yanes-Armas S, de Castro J, Keller T. Long-term design of FRP-PUR web-core sandwich structures in building construction. *Compos Struct* 2017;181:214–28. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.08.089>.
- [52] Ganesh Gupta K BNVS, Sen B, Hiremath MM, Prusty RK, Ray BC. Enhanced creep resistance of GFRP composites through interpenetrating polymer network. *Int J Mech Sci* 2021;212:106728. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2021.106728>.

- [53] Sun Z, Guo F-L, Li Y-Q, Hu J-M, Liu Q-X, Mo X-L, et al. Effects of carbon nanotube-polydopamine hybridization on the mechanical properties of short carbon fiber/polyetherimide composites. *Compos Part B Eng* 2022;236:109848. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2022.109848>.
- [54] Kumar Ghosh S, Prusty RK, Rathore DK, Ray BC. Creep behaviour of graphite oxide nanoplates embedded glass fiber/epoxy composites: Emphasizing the role of temperature and stress. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2017;102:166–77. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.08.001>.
- [55] Wang X, Gong L-X, Tang L-C, Peng K, Pei Y-B, Zhao L, et al. Temperature dependence of creep and recovery behaviors of polymer composites filled with chemically reduced graphene oxide. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2015;69:288–98. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2014.11.031>.
- [56] Anand A, Banerjee P, Sahoo D, Rathore DK, Prusty RK, Ray BC. Effects of temperature and load on the creep performance of CNT reinforced laminated glass fiber/epoxy composites. *Int J Mech Sci* 2019;150:539–47. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2018.09.048>.
- [57] Ornaghi HL, Monticeli FM, Neves RM, Zattera AJ, Cioffi MOH, Voorwald HJC. Effect of stacking sequence and porosity on creep behavior of glass/epoxy and carbon/epoxy hybrid laminate composites. *Compos Commun* 2020;19:210–9. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2020.04.006>.
- [58] Yang Z, Wang H, Ma X, Shang F, Ma Y, Shao Z, et al. Flexural creep tests and long-term mechanical behavior of fiber-reinforced polymeric composite tubes. *Compos Struct* 2018;193:154–64. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.03.083>.
- [59] Harries KA, Guo Q, Cardoso D. Creep and creep buckling of pultruded glass-reinforced polymer members. *Compos Struct* 2017;181:315–24. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.08.098>.
- [60] de Souza LR, Marques AT, D’Almeida JRM. Effects of aging on water and lubricating oil on the creep behavior of a GFRP matrix composite. *Compos Struct* 2017;168:285–91. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.02.041>.
- [61] Jiang Z, Fang Z, Fang C, Li Q, Wang Z. Experimental investigation on high-temperature creep behavior of carbon fiber reinforced polymer cable. *Compos Struct* 2022;291:115533. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115533>.
- [62] Zhang Y-Y, Mo X-L, Guan B-W, Chen Q, Huang P, Li Y-Q, et al. Experimental and theoretical investigations of the viscoelastic behaviour of short carbon fiber reinforced polyetherimide composites. *Compos Struct* 2022;298:116016. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.116016>.
- [63] Lv J, Xiao Y, Zhou Y, Xie Y. Characterization and modeling of the creep behavior of fiber composites with tension and compression asymmetry. *Int J Mech Sci* 2020;170:105340. <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.2019.105340>.
- [64] Dasappa P, Lee-Sullivan P, Xiao X. Development of viscoplastic strains during creep in continuous fibre GMT composites. *Compos Part B Eng* 2010;41:48–57. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2009.03.008>.
- [65] Reis PNB, Silva MP, Santos P, Parente JM, Bezazi A. Viscoelastic behaviour of composites with epoxy matrix filled by cork powder. *Compos Struct* 2020;234:111669. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111669>.
- [66] Jia Y, Fiedler B. Tensile creep behaviour of unidirectional flax fibre reinforced bio-based epoxy composites. *Compos Commun* 2020;18:5–12. <https://doi.org/10.1016/j.coco.2019.12.010>.
- [67] Balaji N, Kumar JVSP, Ramesh G, Dhinakaran V, Gobu N, Maridurai T. Investigation on DMA, Fatigue and Creep Behaviour of Rice Husk Ash Biosilica-Prickly Pear Short Fibre-Reinforced Epoxy Resin Composite. *Silicon* 2022;14:12773–9. <https://doi.org/10.1007/s12633-022-01981-4>.
- [68] Karthik D, Baheti V, Novotná J, Samková A, Pulíček R, Venkataraman M, et al. Effect of particulate fillers on creep behaviour of epoxy composites. *Mater Today Proc* 2020;31:S217–20. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.064>.
- [69] Giuliani PM, Giannini O, Panciroli R. Creep and stress relaxation of unidirectional flax fiber reinforced laminates. *Compos Struct* 2023;310:116755. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2023.116755>.
- [70] Xu B, van den Hurk B, Blok R, Teuffel P. The application of the accelerated test methods on the

- creep analysis of flax fiber reinforced polymer composites. *Mater Today Proc* 2023;85:33–7. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.05.251>.
- [71] Sala B, Gabrion X, Trivaudey F, Guicheret-Retel V, Placet V. Influence of the stress level and hygrothermal conditions on the creep/recovery behaviour of high-grade flax and hemp fibre reinforced GreenPoxy matrix composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2021;141:106204. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106204>.
- [72] Fu H, Dun M, Wang H, Wang W, Ou R, Wang Y, et al. Creep response of wood flour-high-density polyethylene/laminated veneer lumber coextruded composites. *Constr Build Mater* 2020;237:117499. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117499>.
- [73] Agrawal A, Chandraker S. An experimental investigation of epoxy-based hybrid composites with hexagonal boron nitride and short sisal fiber as reinforcement for high performance microelectronic applications. *Polym Eng Sci* 2022;62:160–73. <https://doi.org/10.1002/pen.25841>.
- [74] Li C, Yin X, Wang Y, Zhang L, Zhang Z, Liu Y, et al. Mechanical property evolution and service life prediction of pultruded carbon/glass hybrid rod exposed in harsh oil-well condition. *Compos Struct* 2020;246:112418. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112418>.
- [75] Almeida JHS, Ornaghi HL, Lorandi NP, Bregolin BP, Amico SC. Creep and interfacial behavior of carbon fiber reinforced epoxy filament wound laminates. *Polym Compos* 2018;39:E2199–206. <https://doi.org/10.1002/pc.24537>.
- [76] Youssef G. Creep analysis of E-glass vinyl-ester laminated composites for underground vault structures. *Polym Compos* 2020;41:3564–74. <https://doi.org/10.1002/pc.25643>.
- [77] Hunt JF, Zhang H, Huang Y. Analysis of Cantilever-Beam Bending Stress Relaxation Properties of Thin Wood Composites. *BioResources* 2015;10:3131–45. <https://doi.org/10.15376/biores.10.2.3131-3145>.
- [78] Asyraf MRM, Ishak MR, Sapuan SM, Yidris N, Ilyas RA. Woods and composites cantilever beam: A comprehensive review of experimental and numerical creep methodologies. *J Mater Res Technol* 2020;9:6759–76. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.01.013>.
- [79] Fulmali AO, Sen B, Ray BC, Prusty RK. Effects of carbon nanotube/polymer interfacial bonding on the long-term creep performance of nanophased glass fiber/epoxy composites. *Polym Compos* 2020;41:478–93. <https://doi.org/10.1002/pc.25381>.
- [80] Anand A, Ghosh SK, Prusty RK. Effects of seawater absorption and desorption on the long-term creep performance of graphene oxide embedded glass fiber/epoxy composites. *Polym Compos* 2020;41:4861–71. <https://doi.org/10.1002/pc.25758>.
- [81] Mancusi G, Spadea S, Berardi VP. Experimental analysis on the time-dependent bonding of FRP laminates under sustained loads. *Compos Part B Eng* 2013;46:116–22. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.10.007>.
- [82] Liu Y, Bian Y, He D, Liu J, Zhou A. Temperature and Stress Effects on the Compressive Creep Behavior of Parallel Strand Bamboo. *Adv Civ Eng* 2021;2021:1–9. <https://doi.org/10.1155/2021/6637572>.
- [83] ASTM Standard D2990-09. Standard Test Methods for Tensile , Compressive , and Flexural Creep and Creep- Rupture of Plastics. vol. i. 2011. <https://doi.org/10.1520/D2990-17.2>.
- [84] Gong C, Gong J, Xuan F. A time-dependent stress and strain estimation method for notched components of power-law creep materials under combined primary and secondary loads. *Fatigue Fract Eng Mater Struct* 2021;44:2307–22. <https://doi.org/10.1111/ffe.13491>.
- [85] Mahmoodi M, Hassanzadeh-Aghdam M, Safi M. Effects of nano-sized silica particles on the off-axis creep performance of unidirectional fiber-reinforced polymer hybrid composites. *J Compos Mater* 2021;55:1575–89. <https://doi.org/10.1177/0021998320973742>.
- [86] Al-Maqdasi Z, Pupure L, Gong G, Emami N, Joffe R. Time-dependent properties of graphene nanoplatelets reinforced high-density polyethylene. *J Appl Polym Sci* 2021;138:50783. <https://doi.org/10.1002/app.50783>.
- [87] Psarra E, Papanicolaou GC. Luffa Cylindrica as a durable biofiber reinforcement for epoxy systems. *Compos Sci Technol* 2021;203:108597. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2020.108597>.

- [88] Asyraf MRM, Ishak MR, Sapuan SM, Yidris N. Utilization of Bracing Arms as Additional Reinforcement in Pultruded Glass Fiber-Reinforced Polymer Composite Cross-Arms: Creep Experimental and Numerical Analyses. *Polymers (Basel)* 2021;13:620. <https://doi.org/10.3390/polym13040620>.
- [89] Misra M, Ahankari SS, Mohanty AK, Nga AD. Creep and fatigue of natural fibre composites. *Interface Eng. Nat. Fibre Compos. Maximum Perform.*, Elsevier; 2011, p. 289–340. <https://doi.org/10.1533/9780857092281.2.289>.
- [90] Reis AK dos, Monticelli FM, Neves RM, de Paula Santos LF, Botelho EC, Luiz Ornaghi H. Creep behavior of polyetherimide semipreg and epoxy prepreg composites: Structure vs. property relationship. *J Compos Mater* 2020;54:4121–31. <https://doi.org/10.1177/0021998320927774>.
- [91] Wong S, Shanks R. Creep behaviour of biopolymers and modified flax fibre composites. *Compos Interfaces* 2008;15:131–45. <https://doi.org/10.1163/156855408783810894>.
- [92] Berardi VP, Perrella M, Armentani E, Cricrì G. Experimental investigation and numerical modeling of creep response of glass fiber reinforced polymer composites. *Fatigue Fract Eng Mater Struct* 2021;44:1085–95. <https://doi.org/10.1111/ffe.13415>.
- [93] Pattanaik A, Mukherjee M, Mishra SB. Influence of curing condition on thermo-mechanical properties of fly ash reinforced epoxy composite. *Compos Part B Eng* 2019;176:107301. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107301>.
- [94] Seretis G, Kouzilos G, Manolakos D, Provatidis C. Multi-Objective Curing Cycle Optimization for Glass Fabric/Epoxy Composites Using Poisson Regression and Genetic Algorithm. *Mater Res* 2018;21. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0815>.
- [95] Hernández S, Sket F, González C, LLorca J. Optimization of curing cycle in carbon fiber-reinforced laminates: Void distribution and mechanical properties. *Compos Sci Technol* 2013;85:73–82. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2013.06.005>.
- [96] Gholipour-Mahmoudalilou M, Roghani-Mamaqani H, Azimi R, Abdollahi A. Preparation of hyperbranched poly (amidoamine)-grafted graphene nanolayers as a composite and curing agent for epoxy resin. *Appl Surf Sci* 2018;428:1061–9. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.237>.
- [97] Anusic A, Resch-Fauster K, Mahendran AR, Wuzella G. Anhydride Cured Bio-Based Epoxy Resin: Effect of Moisture on Thermal and Mechanical Properties. *Macromol Mater Eng* 2019;304:1900031. <https://doi.org/10.1002/mame.201900031>.
- [98] Yousefi N, Evans AD, Harper LT, Maples HA, James T, Bismarck A. Solid epoxy resin systems for automated composite manufacturing. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2021;142:106205. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2020.106205>.
- [99] Hübner F, Meuchelböck J, Wolff-Fabris F, Mühlbach M, Altstädt V, Ruckdäschel H. Fast curing unidirectional carbon epoxy prepregs based on a semi-latent hardener: The influence of ambient aging on the prepregs Tg0, processing behavior and thus derived interlaminar performance of the composite. *Compos Sci Technol* 2021;216:109047. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2021.109047>.
- [100] Palmieri FL, Hudson TB, Smith AJ, Cano RJ, Kang JH, Lin Y, et al. Latent cure epoxy resins for reliable joints in secondary-bonded composite structures. *Compos Part B Eng* 2022;231:109603. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.109603>.
- [101] Kumar DS, Shukla MJ, Mahato KK, Rathore DK, Prusty RK, Ray BC. Effect of post-curing on thermal and mechanical behavior of GFRP composites. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2015;75:012012. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/75/1/012012>.
- [102] Kuppusamy RRP, Zade A, Kumar K. Time-temperature-cure process window of epoxy-vinyl ester resin for applications in liquid composite moulding processes. *Mater Today Proc* 2021;39:1407–11. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.048>.
- [103] Goncalves PT, Arteiro A, Rocha N. Micro-mechanical analysis of the effect of ply thickness on curing micro-residual stresses in a carbon/epoxy composite laminate. *Compos Struct* 2023;319:117158. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2023.117158>.
- [104] Romberg SK, Kotula AP. Simultaneous rheology and cure kinetics dictate thermal post-curing of thermoset composite resins for material extrusion. *Addit Manuf* 2023;71:103589.

<https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103589>.

- [105] Munoz J-C, Ku H, Cardona F, Rogers D. Effects of catalysts and post-curing conditions in the polymer network of epoxy and phenolic resins: Preliminary results. *J Mater Process Technol* 2008;202:486–92. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.10.025>.
- [106] Xie J, Liu Z, Tian H, Zhou Z, Xie Q, Lü F, et al. Influence of water penetration on glass fiber-epoxy resin interface under electric field: A DFT and molecular dynamics study. *J Mol Liq* 2023;385:122346. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2023.122346>.
- [107] He J, Li L, Zhou J, Zhang H, Yuan M, Heng Z, et al. Computation-based design of multifunctional self-curing epoxy resin containing intensive hydrogen bond network: A novel super-strong, high reactivity and flame-retardant coating. *Prog Org Coatings* 2023;183:107725. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107725>.
- [108] Qiao H, Chen M, Chen B, Zhang H, Zheng B. Understanding the curing kinetics of boron-based hyperbranched polysiloxane reinforced and toughened epoxy resin by rheology. *Chem Eng J* 2023;467:143542. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.143542>.
- [109] Al-Qatatsheh A, Peerzada M, Salim N, Parameswaranpillai J, Hameed N. Introduction to rapidly cured epoxy resins and composites. In: Hameed N, Peerzada M, Salim N, Parameswaranpillai JBT-RCC, editors. *Rapid Cure Compos.*, Elsevier; 2023, p. 1–14. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98337-2.00003-1>.
- [110] Antonucci V, Giordano M, Cusano A, Nasser J, Nicolais L. Real time monitoring of cure and gelification of a thermoset matrix. *Compos Sci Technol* 2006;66:3273–80. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.07.009>.
- [111] Montserrat S, Roman F, Colomer P. Vitrification and dielectric relaxation during the isothermal curing of an epoxy-amine resin. *Polymer (Guildf)* 2003;44:101–14. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00745-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00745-0).
- [112] Perdigão NF, Castro VG, Silva GG. Glass transition behavior in epoxy nanocomposites with oxidized and aminated carbon nanotubes, graphene oxide and nano-calcium carbonate. *Thermochim Acta* 2022;717:179331. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2022.179331>.
- [113] Zhao X, Huang Z, Song P, Yang H, Zhang Y. Curing kinetics and mechanical properties of fast curing epoxy resins with isophorone diamine and N-(3-aminopropyl)-imidazole. *J Appl Polym Sci* 2019;136:47950. <https://doi.org/10.1002/app.47950>.
- [114] Mallick PK. *Fiber-Reinforced Composites*. vol. 2. CRC Press; 2007. <https://doi.org/10.1201/9781420005981>.
- [115] Lee G-W, Lee N-J, Jang J, Lee K-J, Nam J-D. Effects of surface modification on the resin-transfer moulding (RTM) of glass-fibre/unsaturated-polyester composites. *Compos Sci Technol* 2002;62:9–16. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00091-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00091-4).
- [116] Giridharan R. Preparation and property evaluation of Glass/Ramie fibers reinforced epoxy hybrid composites. *Compos Part B Eng* 2019;167:342–5. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.12.049>.
- [117] Peerzada M, Abbasi S, Larik AS, Sanbhal NA, Sahito IA. Fabrication methods of rapid cured composites. In: Hameed N, Peerzada M, Salim N, Parameswaranpillai JBT-RCC, editors. *Rapid Cure Compos.*, Elsevier; 2023, p. 57–69. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98337-2.00006-7>.
- [118] Laasri L. Natural fiber composite features, applications, and markets. In: Midani M, Hamouda T, Hassanin AH, Seyam A-FMBT-MTP and S for NFC, editors. *Multiscale Text. Preforms Struct. Nat. Fiber Compos.*, Elsevier; 2023, p. 31–61. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-95329-0.00005-3>.
- [119] Kumar S, Gupta D, Sharma V, Kumar Chaudhary A, Lal Meena M, Ajay. Recent development in natural fiber composites, testing and fabrication methods: A review. *Mater Today Proc* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2023.02.073>.
- [120] Sprenger S. Epoxy resin composites with surface-modified silicon dioxide nanoparticles: A review. *J Appl Polym Sci* 2013;130:1421–8. <https://doi.org/10.1002/app.39208>.
- [121] Baroncini EA, Kumar Yadav S, Palmese GR, Stanzione JF. Recent advances in bio-based epoxy resins and bio-based epoxy curing agents. *J Appl Polym Sci* 2016;133.

<https://doi.org/10.1002/app.44103>.

- [122] Ebrahimnezhad-Khaljiri H, Eslami-Farsani R. The tensile properties and interlaminar shear strength of microcapsules-glass fibers/epoxy self-healable composites. *Eng Fract Mech* 2020;230:106937. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2020.106937>.
- [123] Kisiel M, Mossety-Leszczak B. Development in liquid crystalline epoxy resins and composites – A review. *Eur Polym J* 2020;124:109507. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2020.109507>.
- [124] Neves RM, Ornaghi HL, Zattera AJ, Amico SC. Recent studies on modified cellulose/nanocellulose epoxy composites: A systematic review. *Carbohydr Polym* 2021;255:117366. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117366>.
- [125] Jin FL, Li X, Park SJ. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *J Ind Eng Chem* 2015;29:1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.
- [126] Colthup NB. Spectra-Structure Correlations in the Infra-Red Region. *J Opt Soc Am* 1950;40:397. <https://doi.org/10.1364/JOSA.40.000397>.
- [127] Teixeira LA, Vilson Dalla Junior L, Luz SM. Chemical treatment of curaua fibres and its effect on the mechanical performance of fibre/polyester composites. *Plast Rubber Compos* 2020:1–11. <https://doi.org/10.1080/14658011.2020.1862978>.
- [128] Sahu P, Gupta M. Sisal (*Agave sisalana*) fibre and its polymer-based composites: A review on current developments. *J Reinf Plast Compos* 2017;36:1759–80. <https://doi.org/10.1177/0731684417725584>.
- [129] Larson FR, Miller J. A Time-Temperature Relationship for Rupture and Creep Stresses. *J Fluids Eng* 1952;74:765–71. <https://doi.org/10.1115/1.4015909>.
- [130] Challa SR, Progelhof RC. A study of creep and creep rupture of polycarbonate. *Polym Eng Sci* 1995;35:546–54. <https://doi.org/10.1002/pen.760350613>.
- [131] Kawai M, Sagawa T. Temperature dependence of off-axis tensile creep rupture behavior of a unidirectional carbon/epoxy laminate. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:523–39. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.12.006>.
- [132] Li YF, Xiao MZ, Wu Z, Peng K, Han CM, Xiang W, et al. Effects of epoxy/hardener stoichiometry on structures and properties of a diethanolamine-cured epoxy encapsulant. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2016;137:012012. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/137/1/012012>.
- [133] González MG, Cabanelas JC, Baselga J. Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake. *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol.*, vol. 16, InTech; 2012, p. 208. <https://doi.org/10.5772/36323>.
- [134] Ramírez-Herrera CA, Cruz-Cruz I, Jiménez-Cedeño IH, Martínez-Romero O, Elías-Zúñiga A. Influence of the Epoxy Resin Process Parameters on the Mechanical Properties of Produced Bidirectional [$\pm 45^\circ$] Carbon/Epoxy Woven Composites. *Polymers (Basel)* 2021;13:1273. <https://doi.org/10.3390/polym13081273>.
- [135] Pereira Barros JJ, Dayane dos Santos Silva I, Jaques NG, Lia Fook MV, Ramos Wellen RM. Influence of PCL on the epoxy workability, insights from thermal and spectroscopic analyses. *Polym Test* 2020;89:106679. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106679>.
- [136] Ali F, Ali N, Altaf M, Said A, Shah SS, Bilal M. Epoxy Polyamide Composites Reinforced with Silica Nanorods: Fabrication, Thermal and Morphological Investigations. *J Inorg Organomet Polym Mater* 2020;30:3869–77. <https://doi.org/10.1007/s10904-020-01518-5>.
- [137] Tomić M, Dunjić B, Nikolić MS, Trifković K, Stanković N, Pavlović VB, et al. Polyamidoamine as a clay modifier and curing agent in preparation of epoxy nanocomposites. *Prog Org Coatings* 2019;131:311–21. <https://doi.org/10.1016/J.PORGCOAT.2019.02.037>.
- [138] Ferrari VCGM, Lourenço VL, Dutra R de CL, Diniz MF, Azevedo MFP, David LH. Caracterização de um pré-impregnado aeronáutico por FT-IR e análise térmica. *Polímeros* 2012;22:369–77. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000048>.
- [139] Nikolic G, Zlatkovic S, Cakic M, Cakic S, Lacnjevac C, Rajic Z. Fast Fourier Transform IR Characterization of Epoxy GY Systems Crosslinked with Aliphatic and Cycloaliphatic EH Polyamine Adducts. *Sensors* 2010;10:684–96. <https://doi.org/10.3390/s100100684>.

- [140] Ftir S, Scanning D, Dsc C. Cure Kinetics Study of Two Epoxy Systems with Fourier Transform Infrared Journal of Macromolecular Science , Part A : Pure and Applied Chemistry Cure Kinetics Study of Two Epoxy Systems with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential 2012. <https://doi.org/10.1080/10601325.2012.696995>.
- [141] Rigail-Cedeño A, Sung CSP. Fluorescence and IR characterization of epoxy cured with aliphatic amines. *Polymer (Guildf)* 2005;46:9378–84. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2005.04.063>.
- [142] Dutra GB, Zargiski RT, Fiorentin TA, Bahr Junor R, Zanneti PF. Evaluation of the post cure use on the thermal and mechanical properties of a room temperature curing epoxy system. *Matéria (Rio Janeiro)* 2019;24. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620190003.0744>.
- [143] Moller JC, Berry RJ, Foster HA. On the Nature of Epoxy Resin Post-Curing. *Polymers (Basel)* 2020;12:466. <https://doi.org/10.3390/polym12020466>.
- [144] Chen S, Xu Y, Wang Z. Thermal analysis of epoxy resin matrix and carbon fiber epoxy laminate cured by imidazole. *J Therm Anal Calorim* 2022;147:13611–23. <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11584-1>.
- [145] Chamkouri H, Pooresmaeil M, Namazi H. Carbon fiber/epoxy resin/ α -aluminum oxide nanocomposites; fabrication, mechanical and thermal analysis. *Iran Polym J* 2021;30:523–33. <https://doi.org/10.1007/s13726-021-00909-w>.
- [146] Dayo AQ, Gao B, Wang J, Liu W, Derradji M, Shah AH, et al. Natural hemp fiber reinforced polybenzoxazine composites: Curing behavior, mechanical and thermal properties. *Compos Sci Technol* 2017;144:114–24. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.03.024>.
- [147] Mendes Castro A, Luiz Francisquetti E, Luís Gasparin A. Influence of temperature and cure time in the glass transition of epoxy resin. *Sci Cum Ind* 2019;7:15–23. <https://doi.org/10.18226/23185279.v7iss3p14>.
- [148] Zhang J, Xu Y, Huang P. Effect of cure cycle on temperature/degree of cure field and hardness for epoxy resin. *E-Polymers* 2010;10:1–16. <https://doi.org/10.1515/epoly.2010.10.1.41>.
- [149] Selvakumar K, Meenakshisundaram O. Mechanical and dynamic mechanical analysis of jute and human hair-reinforced polymer composites. *Polym Compos* 2019;40:1132–41. <https://doi.org/10.1002/pc.24818>.
- [150] Menard KP. *Dynamic Mechanical Analysis : A Practical Introduction*. vol. 2. New York: 2008.
- [151] Goertzen WK, Kessler MR. Dynamic mechanical analysis of carbon/epoxy composites for structural pipeline repair. *Compos Part B Eng* 2007;38:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2006.06.002>.
- [152] Gupta M. Thermal and dynamic mechanical analysis of hybrid jute/sisal fibre reinforced epoxy composite. *Proc Inst Mech Eng Part L J Mater Des Appl* 2018;232:743–8. <https://doi.org/10.1177/1464420716646398>.
- [153] Vinu Kumar SM, Senthil Kumar KL, Siddhi Jailani H, Rajamurugan G. Mechanical, DMA and Sound Acoustic behaviour of Flax woven fabric reinforced Epoxy composites. *Mater Res Express* 2020;7:085302. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/abaea5>.
- [154] Murugan R, Ramesh R, Padmanabhan K. Investigation on Static and Dynamic Mechanical Properties of Epoxy Based Woven Fabric Glass/Carbon Hybrid Composite Laminates. *Procedia Eng* 2014;97:459–68. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.270>.
- [155] Chen S, Feng J. Epoxy laminated composites reinforced with polyethyleneimine functionalized carbon fiber fabric: Mechanical and thermal properties. *Compos Sci Technol* 2014;101:145–51. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2014.07.003>.
- [156] Benedetti A, Fernandes P, Granja JL, Sena-Cruz J, Azenha M. Influence of temperature on the curing of an epoxy adhesive and its influence on bond behaviour of NSM-CFRP systems. *Compos Part B Eng* 2016;89:219–29. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.11.034>.
- [157] Jin Q, Misasi JM, Wiggins JS, Morgan SE. Simultaneous reinforcement and toughness improvement in an aromatic epoxy network with an aliphatic hyperbranched epoxy modifier. *Polymer (Guildf)* 2015;73:174–82. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.07.031>.
- [158] Allen DJ, Ishida H. Physical and mechanical properties of flexible polybenzoxazine resins: Effect

- of aliphatic diamine chain length. *J Appl Polym Sci* 2006;101:2798–809. <https://doi.org/10.1002/app.22501>.
- [159] Li Y, Hu C, Yu Y. Interfacial studies of sisal fiber reinforced high density polyethylene (HDPE) composites. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2008;39:570–8. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2007.07.005>.
- [160] Rajulu AV, Chary KN, Reddy GR, Meng YZ. Void Content, Density and Weight Reduction Studies on Short Bamboo Fiber–Epoxy Composites. *J Reinf Plast Compos* 2004;23:127–30. <https://doi.org/10.1177/0731684404029326>.
- [161] Wang Q, Ning H, Vaidya U, Pillay S, Nolen L-A. Fiber content measurement for carbon fiber–reinforced thermoplastic composites using carbonization-in-nitrogen method. *J Thermoplast Compos Mater* 2018;31:79–90. <https://doi.org/10.1177/0892705716679481>.
- [162] Costa ML, Almeida SFM de, Rezende MC. Interlaminar Shear Strength of Composites with Epoxy Resin with Different Arrangement of Fibers in the Presence of Voids. *Polímeros* 2001;11:182–9. <https://doi.org/10.1590/s0104-14282001000400008>.
- [163] Gou H, Zhao Y, Zhou Y, Wei W, Fei X, Li X, et al. Effects of different imidazole accelerators on curing behavior and cross-linked network of epoxy resin/phenolic resin/benzoxazine ternary system. *Polym Adv Technol* 2022;33:610–26. <https://doi.org/10.1002/pat.5543>.
- [164] Chen F, Liu F, Du X. Molecular dynamics simulation of crosslinking process and mechanical properties of epoxy under the accelerator. *J Appl Polym Sci* 2023;140:e53302. <https://doi.org/10.1002/app.53302>.
- [165] Jawaid M, Khalil HA, Bakar AA, Hassan A, Dungani R. Effect of jute fibre loading on the mechanical and thermal properties of oil palm–epoxy composites. *J Compos Mater* 2013;47:1633–41. <https://doi.org/10.1177/0021998312450305>.
- [166] Xu Y, Dayo AQ, Wang J, Wang A, Lv D, Zegaoui A, et al. Mechanical and thermal properties of a room temperature curing epoxy resin and related hemp fibers reinforced composites using a novel in-situ generated curing agent. *Mater Chem Phys* 2018;203:293–301. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.004>.
- [167] Lee JJ, Nam I, Kim H. Thermal stability and physical properties of epoxy composite reinforced with silane treated basalt fiber. *Fibers Polym* 2017;18:140–7. <https://doi.org/10.1007/s12221-017-6752-4>.
- [168] ElKhoury L, Berg JC. The effect of curing schedules on fiber-matrix adhesion in carbon fiber–epoxy resin composites. *J Compos Mater* 2022;56:699–712. <https://doi.org/10.1177/00219983211060467>.
- [169] Neto JSS, Lima RAA, Cavalcanti DKK, Souza JPB, Aguiar RAA, Banea MD. Effect of chemical treatment on the thermal properties of hybrid natural fiber-reinforced composites. *J Appl Polym Sci* 2019;136:47154. <https://doi.org/10.1002/app.47154>.
- [170] Teixeira LA, Vilson Dalla Junior L, Luz SM. Chemical treatment of curaua fibres and its effect on the mechanical performance of fibre/polyester composites. *Plast Rubber Compos* 2020;0:1–11. <https://doi.org/10.1080/14658011.2020.1862978>.
- [171] Shraavanabelagola Nagaraja Setty VK, Goud G, Peramanahalli Chikkegowda S, Mavinkere Rangappa S, Siengchin S. Characterization of Chemically Treated Limonia Acidissima (Wood Apple) Shell Powder: Physicochemical, Thermal, and Morphological Properties. *J Nat Fibers* 2022;19:4093–104. <https://doi.org/10.1080/15440478.2020.1853925>.
- [172] Mittal V, Saini R, Sinha S. Natural fiber-mediated epoxy composites – A review. *Compos Part B Eng* 2016;99:425–35. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.051>.
- [173] Wang F, Lu M, Zhou S, Lu Z, Ran S. Effect of Fiber Surface Modification on the Interfacial Adhesion and Thermo-Mechanical Performance of Unidirectional Epoxy-Based Composites Reinforced with Bamboo Fibers. *Molecules* 2019;24:2682. <https://doi.org/10.3390/molecules24152682>.
- [174] Ignatenko VY, Ilyin SO, Kostyuk A V., Bondarenko GN, Antonov S V. Acceleration of epoxy resin curing by using a combination of aliphatic and aromatic amines. *Polym Bull* 2020;77:1519–40. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-02815-x>.

- [175] Hayaty M, Honarkar H, Beheshty MH. Curing behavior of dicyandiamide/epoxy resin system using different accelerators. *Iran Polym J* 2013;22:591–8. <https://doi.org/10.1007/s13726-013-0158-y>.
- [176] Flores Ramirez N, Sanchez Hernandez Y, Cruz de Leon J, Vasquez Garcia SR, Domratheva Lvova L, Garcia Gonzalez L. Composites from water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) and polyester resin. *Fibers Polym* 2015;16:196–200. <https://doi.org/10.1007/s12221-015-0196-5>.
- [177] Bang KG, Kwon JW, Lee DG, Lee JW. Measurement of the degree of cure of glass fiber–epoxy composites using dielectrometry. *J Mater Process Technol* 2001;113:209–14. [https://doi.org/10.1016/S0924-0136\(01\)00657-4](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(01)00657-4).
- [178] Shah DB, Patel KM, Joshi SJ, Modi BA, Patel AI, Pariyal V. Thermo-mechanical characterization of carbon fiber composites with different epoxy resin systems. *Thermochim Acta* 2019;676:39–46. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.03.041>.
- [179] Misumi J, Ganesh R, Sockalingam S, Gillespie JW. Experimental characterization of tensile properties of epoxy resin by using micro-fiber specimens. *J Reinf Plast Compos* 2016;35:1792–801. <https://doi.org/10.1177/0731684416669248>.
- [180] Stanciu MD, Drăghicescu HT, Roșca IC. Mechanical Properties of GFRPs Exposed to Tensile, Compression and Tensile–Tensile Cyclic Tests. *Polymers (Basel)* 2021;13:898. <https://doi.org/10.3390/polym13060898>.
- [181] GOPINATH P, SURESH P. Influence of Laying Angles in Reinforcement of Epoxy in Sisal Plain Woven Structures. *Mater Sci* 2022;28:236–41. <https://doi.org/10.5755/j02.ms.28608>.
- [182] Ricotta M, Sorgato M, Zappalorto M. Tensile and compressive quasi-static behaviour of 40% short glass fibre - PPS reinforced composites with and without geometrical variations. *Theor Appl Fract Mech* 2021;114:102990. <https://doi.org/10.1016/j.tafmec.2021.102990>.
- [183] Hatti PS, L. SK, Somanakatti AB, M. R. Investigation on tensile behavior of glass-fiber reinforced polymer matrix composite with varying orientations of fibers. *Mater Today Proc* 2022;54:137–40. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.196>.
- [184] Milenkovic S, Slavkovic V, Fragassa C, Grujovic N, Palic N, Zivic F. Effect of the raster orientation on strength of the continuous fiber reinforced PVDF/PLA composites, fabricated by hand-layup and fused deposition modeling. *Compos Struct* 2021;270:114063. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114063>.
- [185] Liu Z, Guan Z, Liu F, Xu J. Time-temperature dependent mechanical properties of cured epoxy resin and unidirectional CFRP. 2017 8th Int. Conf. Mech. Aerosp. Eng., IEEE; 2017, p. 113–7. <https://doi.org/10.1109/ICMAE.2017.8038626>.
- [186] Campana C, Leger R, Sonnier R, Ferry L, Jenny P. Effect of post curing temperature on mechanical properties of a flax fiber reinforced epoxy composite. *Compos Part A Appl Sci Manuf* 2018;107:171–9. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.12.029>.
- [187] Seo J, Yui N, Seo J-H. Development of a supramolecular accelerator simultaneously to increase the cross-linking density and ductility of an epoxy resin. *Chem Eng J* 2019;356:303–11. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.020>.
- [188] Tham MW, Fazita MN, Abdul Khalil H, Mahmud Zuhudi NZ, Jaafar M, Rizal S, et al. Tensile properties prediction of natural fibre composites using rule of mixtures: A review. *J Reinf Plast Compos* 2019;38:211–48. <https://doi.org/10.1177/0731684418813650>.
- [189] Lee C, Hwang W. Modified rule of mixtures for prediction of tensile strength of unidirectional fiber-reinforced composites. *J Mater Sci Lett* 1998;17:1601–3. <https://doi.org/https://doi.org/10.1177/096369359700600>.
- [190] Margem JI, Gomes VA, Margem FM, Ribeiro CGD, Braga FO, Monteiro SN. Flexural Behavior of Epoxy Matrix Composites Reinforced with Malva Fiber. *Mater Res* 2015;18:114–20. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.359514>.
- [191] Burchak M, Harasani W. Analytical and experimental investigation of tensile properties of cross-ply and angle-ply GFRP composite laminates. *Sci Eng Compos Mater* 2015;22:297–301. <https://doi.org/10.1515/secm-2013-0105>.
- [192] Monteiro SN, Lopes FPD, Ferreira AS, Nascimento DCO. Natural-fiber polymer-matrix composites: Cheaper, tougher, and environmentally friendly. *JOM* 2009;61:17–22.

<https://doi.org/10.1007/s11837-009-0004-z>.

- [193] Rangaraj SS, Bhaduri SB. A modified rule-of-mixtures for prediction of tensile strengths of unidirectional fibre-reinforced composite materials. *J Mater Sci* 1994;29:2795–800. <https://doi.org/10.1007/BF00356835>.
- [194] Das SC, La Rosa AD, Goutianos S, Grammatikos S. Effect of accelerated weathering on the performance of natural fibre reinforced recyclable polymer composites and comparison with conventional composites. *Compos Part C Open Access* 2023;12:100378. <https://doi.org/10.1016/j.jcomc.2023.100378>.
- [195] Marichelvam MK, Kumar CL, Kandakodeeswaran K, Thangagiri B, Saxena KK, Kishore K, et al. Investigation on mechanical properties of novel natural fiber-epoxy resin hybrid composites for engineering structural applications. *Case Stud Constr Mater* 2023;19:e02356. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2023.e02356>.
- [196] Yusoff RB, Takagi H, Nakagaito AN. A comparative study of polylactic acid (PLA)-Based unidirectional green hybrid composites reinforced with natural fibers such as kenaf, bamboo and coir. *Hybrid Adv* 2023;100073. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2023.100073>.
- [197] Prabhu L, Krishnaraj V, Sathish S, Gokulkumar S, Karthi N, Rajeshkumar L, et al. A review on natural fiber reinforced hybrid composites: chemical treatments, manufacturing methods and potential applications. *Mater Today Proc* 2021;45:8080–5. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.280>.
- [198] Mitani R, Yamamoto H, Sumimoto M. Theoretical Study of the Reaction Mechanism of Phenol–Epoxy Ring–Opening Reaction Using a Latent Hardening Accelerator and a Reactivity Evaluation by Substituents. *Molecules* 2023;28:694. <https://doi.org/10.3390/molecules28020694>.
- [199] Ismail AS, Jawaid M, Hamid NH, Yahaya R, Hassan A, Asim M, et al. Effect of Curing Temperature on Mechanical Properties of Bio-phenolic/Epoxy Polymer Blends. *J Polym Environ* 2022;30:878–85. <https://doi.org/10.1007/s10924-021-02244-w>.
- [200] Liang J, Liu L, Qin Z, Zhao X, Li Z, Emmanuel U, et al. Experimental Study of Curing Temperature Effect on Mechanical Performance of Carbon Fiber Composites with Application to Filament Winding Pressure Vessel Design. *Polymers (Basel)* 2023;15:982. <https://doi.org/10.3390/polym15040982>.
- [201] Li X, Liu W, Fang H, Huo R, Wu P. Flexural creep behavior and life prediction of GFRP-balsa sandwich beams. *Compos Struct* 2019;224:111009. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.111009>.
- [202] Berardi VP, Feo L, Mancusi G, De Piano M. Influence of reinforcement viscous properties on reliability of existing structures strengthened with externally bonded composites. *Compos Struct* 2018;200:532–9. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2018.05.111>.
- [203] Yang J-L, Zhang Z, Schlarb AK, Friedrich K. On the characterization of tensile creep resistance of polyamide 66 nanocomposites. Part II: Modeling and prediction of long-term performance. *Polymer (Guildf)* 2006;47:6745–58. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.07.060>.
- [204] Alipour Skandani A, Al-Haik M. Viscoplastic characterization and modeling of hybrid carbon fiber/carbon nanotubes reinforced composites. *Compos Part B Eng* 2016;99:63–74. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.06.029>.
- [205] Khatkar V, Behera BK. Experimental investigation of textile structure reinforced composite leaf spring for their cyclic flexural and creep behaviour. *Compos Struct* 2021;258:113439. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.113439>.
- [206] He Y, Chen C, Yan Y, Swain M V., Li Q, Jian Y, et al. Methodology improvement of bulk compressive creep test: Deformation measurement and loading rate. *Dent Mater* 2022;38:1575–86. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2022.07.008>.
- [207] Xu Y, Wu Q, Lei Y, Yao F. Creep behavior of bagasse fiber reinforced polymer composites. *Bioresour Technol* 2010;101:3280–6. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.12.072>.
- [208] Guedes RM, Faria H. *Composite Materials in Piping Applications*. 2015.
- [209] Militký J, Jabbar A. Comparative evaluation of fiber treatments on the creep behavior of jute/green epoxy composites. *Compos Part B Eng* 2015;80:361–8.

<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.06.014>.

- [210] Georgiopoulos P, Kontou E, Christopoulos A. Short-term creep behavior of a biodegradable polymer reinforced with wood-fibers. *Compos Part B Eng* 2015;80:134–44. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.05.046>.
- [211] Ornaghi HL, Almeida JHS, Monticeli FM, Neves RM, Cioffi MOH. Time-temperature behavior of carbon/epoxy laminates under creep loading. *Mech Time-Dependent Mater* 2020. <https://doi.org/10.1007/s11043-020-09463-z>.
- [212] Yildirim N, Shaler S, West W, Gajic E, Edgar R. The usability of Burger body model on determination of oriented strand boards' creep behavior. *Adv Compos Lett* 2020;29:2633366X2093589. <https://doi.org/10.1177/2633366X20935895>.
- [213] Majda P, Skrodzewicz J. A modified creep model of epoxy adhesive at ambient temperature. *Int J Adhes Adhes* 2009;29:396–404. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2008.07.010>.
- [214] Morais Gautério J, Cofferi L, da Silva AHM da F, Tempel Stumpf F. Lifetime prediction of high-modulus polyethylene yarns subjected to creep using the Larson–Miller methodology. *Polym Polym Compos* 2019;27:400–6. <https://doi.org/10.1177/0967391119847534>.
- [215] Starkova O, Gagani AI, Karl CW, Rocha IBCM, Burlakovs J, Krauklis AE. Modelling of Environmental Ageing of Polymers and Polymer Composites—Durability Prediction Methods. *Polymers (Basel)* 2022;14:907. <https://doi.org/10.3390/polym14050907>.