

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS
CAMPUS SOROCABA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI REFORÇADA
COM FIBRAS DE VIDRO E NANOPARTÍCULAS DE BORRACHA PARA
APLICAÇÃO NA ÁREA DE BLINDAGEM.**

André Zanchetta Garcia

Sorocaba
Março de 2013

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA PARA SUSTENTABILIDADE
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS
CAMPUS SOROCABA**

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI REFORÇADA
COM FIBRAS DE VIDRO E NANOPARTÍCULAS DE BORRACHA PARA
APLICAÇÃO NA ÁREA DE BLINDAGEM.**

André Zanchetta Garcia

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Ciência dos
Materiais como requisito parcial à
obtenção do título de MESTRE EM
CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Orientadora: Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva

Sorocaba
Março de 2013

Ficha Catalográfica

G216d Garcia, André Zanchetta
Desenvolvimento de compósitos de matriz epóxi reforçada com fibras de vidro e nanopartículas de borracha para aplicação na área de blindagem / André Zanchetta Garcia -- Sorocaba, 2013.
99 f. : il. color. ; 28 cm

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de São Carlos, *Campus* Sorocaba, 2013
Orientador: Jane Maria Faulstich de Paiva
Banca examinadora: Vagner Roberto Botaro, Rogério Scatena Biscaro
Bibliografia

1. Materiais compósitos. 2. Compósitos poliméricos. 3. Nanopartículas. I. Título. II. Sorocaba - Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.118

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do *Campus* de Sorocaba.

FOLHA DE APROVAÇÃO

ANDRÉ ZANCHETTA GARCIA

“DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS DE MATRIZ EPÓXI REFORÇADA
COM FIBRAS DE VIDRO E NANO PARTÍCULAS DE BÓRRACHA PARA
APLICAÇÃO NA ÁREA DE BLINDAGEM”

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 18 de março de 2013.

Orientador(a)



Prof (a). Dr.(a) Jane Maria Faulstich de Paiva
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr.(a) Vagner Roberto Botaro
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Dr.(a) Rogério Scatena Biscaro
Tecsis – Tecnologias e Sistemas Avançados



DEDICATÓRIA

À Deus

As minhas filhas Alanis e Isabela

Aos meus pais, Antonia e Ademar

Aos amigos presentes

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ANDRÉ ZANCHETTA GARCIA APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS – CAMPUS SOROCABA, EM 18 DE MARÇO DE 2013

BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO:

Profa. Dra. Jane Maria Faulstich de Paiva
Orientadora
Departamento de Engenharia de Produção
UFSCar / Campus de Sorocaba

Prof. Dr. Vagner Roberto Botaro
Departamento de Física, Química e Matemática
UFSCar / Campus de Sorocaba

Dr. Rogério Scatena Biscaro
Engenharia
TECSIS / Sorocaba

AGRADECIMENTOS

Meus sinceros e mais cordiais agradecimentos...

A Deus pela saúde e pelos dons a mim atribuídos.

A meus pais, Antonia e Ademar, pelo amor incondicional, educação e dedicação dispensada.

Aos meus irmãos Andrea e Bruno, pelo apoio e incentivo para iniciar este desafio.

A minhas filhas Alanis e Isabela que me fizeram sentir o verdadeiro amor e que muitas vezes me deram a força que faltava para prosseguir.

A Profa. Dra. Jane M. F. de Paiva, orientadora, pela oportunidade, ensinamentos e confiança.

Ao Prof. Antônio Riul Júnior, ex-coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, pela sua amizade e interesse.

À Advanced Engineered Products International (AEPI do Brasil), em especial aos amigos Silvio Mileo, Sergio Mileo e Dr Paulo Capetti pelo material fornecido, suas informações e atenção. Os frutos desta pesquisa são resultado da sua excelente acolhida.

A todos os outros que, direta ou indiretamente, me auxiliaram na elaboração deste trabalho.

RESUMO

No Brasil e no mundo a utilização de blindagens em imóveis (prédios e casas), e na fabricação de portas, escudos e paredes blindadas vem aumentando e se tornando um mercado bastante promissor. Nesta área de blindagem, atualmente, predomina a utilização de aço como matéria-prima para construção de painéis para níveis de proteção balística denominados IIA. Uma alternativa para esse material é o desenvolvimento de materiais compósitos de matrizes poliméricas reforçados com fibras. Dentro deste contexto, este trabalho envolve o desenvolvimento de painéis em compósito de matriz epóxi (DGEBA) com nanopartículas de borracha reforçada com fibras de vidro HPG (High Performance Glass). A pesquisa teve como objetivo comparar o desempenho dos painéis compósitos com e sem a utilização das nanopartículas. O método utilizado para moldagem dos painéis compósitos foi a laminação de chapas com seis e dez camadas de fibras de vidro tipo HPG (High Performance Glass), por processo de prensagem à quente, utilizando como matriz a resina epóxi (DGEBA) aditivada com nanopartículas de borracha (butadieno). Para avaliar o desempenho dos compósitos moldados foram realizados ensaios mecânicos de resistência à tração, resistência à flexão, cisalhamento interlaminar; resistência ao Impacto Izod, ensaios de impacto balístico com pistola calibre .40 de polegada, além de ensaios físico-químicos, fração fibra/resina, concentração de vazios, densidade e gramatura. Também foram realizadas algumas análises de DMTA (análise térmica dinâmico-mecânica) em amostras da resina (matriz) e dos laminados. Dentre os laminados moldados e analisados pode-se destacar que o laminado contendo nanopartículas elastoméricas na matriz epóxi proporcionou a diminuição da densidade em torno de 14% e aumento da resistência ao impacto balístico do laminado.

Palavras chave: blindagem, compósitos, matriz epóxi, fibra de vidro, nanopartículas elastoméricas

Zanchetta, A.G.; (2012). **Development of Composites of Epoxy Matrix Reinforced with Fiberglass and Nanoparticles of Rubber for Application in the Shielding Area.**

ABSTRACT

The use of shields in real estates (buildings and houses) in Brazil and in the World, the manufacture of armored doors, shields and walls is increasing and becoming a very promising market worldwide. Nowadays, in this shield area, the use of steel as raw material in the construction of panels for levels of protection called IIA is predominant. An alternative for this material is the development of composite materials of polymer matrix reinforced with fibers. In this context, the work involves the development of panels in composite of epoxy matrixes reinforced with fiberglass and elastomeric nanoparticles. The objective of this research was comparing the performance of composite panels with and without use of the particles. The method used for molding the composite panels was the lamination of sheets with six and ten HPG (High Performance Glass) layers of fiberglass by hot pressing process, using epoxy resin (DGEBA) with nanoparticles of rubber (butadiene) in addition as a matrix. To evaluate the performance of the molded composites, mechanical tests were realized, including Tensile Strength, Flexure Strength, Interlaminar Shear Strength, Izod Impact Strength, and Ballistic Impact tests (with 40 hand gun). Beyond that, other tests were also performed: physical-chemical, rate fiber/resin, void content and mass per unit area (weight). Besides that, some DMTA (Dynamic Mechanical Thermal Analyzer) were also performed in samples of resin (matrix) and laminates. Within the laminates molded and analyzed, it can be highlighted that the laminates containing elastomeric particles in the epoxy matrix, promoted the decreasing of density about 14% and increasing of the ballistic impact strength of the laminate.

Keywords: shield, composite, epoxy, fiberglass.

SUMÁRIO

FICHA CATALOGRÁFICA	III
BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO	I
AGRADECIMENTOS	II
RESUMO	III
ABSTRACT	IV
ÍNDICE DE TABELAS	VIII
ÍNDICE DE FIGURAS	XI
1 INTRODUÇÃO	1
1.1. Considerações Gerais sobre Materiais Compósitos	1
1.2 Compósitos poliméricos em blindagens balísticas.	2
1.3 Objetivos	4
2. REVISÃO DA LITERATURA	5
2.1. Materiais Compósitos	5
2.2. Aplicação do Compósito	6
2.2.1. Desempenho do Material	6
2.3. Principais características dos materiais empregados no projeto	11
2.3.1. Fibra de vidro	11
2.3.2. Matriz Polimérica	12
2.3.3 Agentes de cura	17
2.3.4 Mecanismo de cura	19
2.3.5 Aceleradores	22
2.3.6 Diluentes	22
2.4 Parâmetros de Processamento das Resinas Epóxi;	23
2.4.1 Cálculo estequiométrico:	23
2.3.5.2 Funcionalidade das resinas epóxi	24
2.4.2 Viscosidade	25
2.4.3 Tempo de manuseio	26

2.4.4 Tempo de gel (Gel Time).....	26
2.4.5 Ciclo de Cura.....	26
2.5 Nanocompósitos e Nanopartículas de Borracha	27
2.6. Propriedades a serem consideradas no estudo	31
2.6.1. Relações entre Propriedades	32
2.7. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA ou DMTA).....	33
3. MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1 Materiais.....	35
3.2 Métodos:.....	36
3.2.1 Preparação das chapas:.....	36
3.2.1.1 Preparo da matriz	37
3.2.1.2 Laminação das chapas;.....	38
3.2.2 Preparação dos corpos de provas e caracterizações;.....	42
3.2.3 Ensaio mecânicos;.....	42
3.2.3.1 Resistência à tração e porcentagem de alongamento até a ruptura: ...	42
3.2.3.2 Resistência à flexão.....	45
3.2.3.3 Resistência ao cisalhamento interlaminar:	48
3.2.3.4 Resistência ao Impacto	51
3.2.3.5 Impacto balístico;.....	54
3.2.4. Ensaio Físico-químicos.....	57
3.2.4.1 Densidade	57
3.2.4.2 Gramatura	58
3.2.4.3 Teor de vazios:	59
3.2.5 - Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMA ou DMTA).....	60
3.2.6 - Análise Térmica Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	61
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	63
4.1.1 Resistência à Tração.....	63
4.1.3 Resistência à flexão.....	66
4.1.4 Resistência ao cisalhamento interlaminar	71
4.1.5 Ensaio de resistência ao impacto IZOD.....	77
4.1.6 Ensaio balístico	79

4.2.1 Ensaio Físico-químico.....	82
4.2.1.1 Densidade e Vazios.....	82
4.2.1.2 Gramatura	85
4.3.1 Análise dinâmico-mecânica	85
5. CONCLUSÕES	92
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
TRABALHOS PUBLICADOS EM EVENTOS	99

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Algumas propriedades de reforços comumente encontrados. (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003).....	7
Tabela 2.2 Algumas propriedades das resinas comumente encontradas. (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003).....	7
Tabela 2.4 - Composição básica do vidro e das fibras de vidro (Stek, C.; Owens Corning; 2009.).....	11
Tabela 3.1 Formulação sem nanopartículas de borracha.....	38
Tabela 3.2 Formulação com nanopartículas de borracha.....	38
Tabela 3.3 Medidas encontradas nos corpos de provas de 6 camadas:.....	42
Tabela 3.4 Medidas encontradas nos corpos de provas	46
Tabela 3.5 Medidas encontradas nos corpos de provas de 6 camadas para realização dos ensaios de flexão complementares.	46
Tabela 3.6 Medidas encontradas nos corpos de provas de 10 camadas para realização dos ensaios de flexão complementares.	47
Tabela 3.7 Medidas encontradas nos corpos de provas de ensaio de cisalhamento interlaminar.....	49
Tabela 3.8 Cotas e tolerâncias especificadas na norma para confecção dos cdp's.....	52
Tabela 4.1: Resultados encontrados no ensaio de Tração, para o laminado sem nanopartículas.....	63
Tabela 4.2: Resultados encontrados no ensaio de Tração, para o laminado com nanopartículas.....	64

Tabela 4.3 - Alongamento encontrado no ensaio de tração do laminado sem nanopartículas.....	65
Tabela 4.4 Alongamento encontrado no ensaio de tração do laminado com nanopartículas.....	65
Tabela 4.5 Resultados encontrados no ensaio de flexão do laminado sem nanopartículas.....	66
Tabela 4.6 Resultados encontrados no ensaio de flexão do laminado com nanopartículas.....	67
Tabela 4.7 Resultados do ensaio de flexão do laminado com 6 camadas com nanopartículas.....	68
Tabela 4.8 Resultados do ensaio de flexão do laminado com 6 camadas sem nanopartículas.....	69
Tabela 4.9 Resultados do ensaio de flexão do laminado com 10 camadas com nanopartículas.....	69
Tabela 4.10 Resultados do ensaio de flexão do laminado com 10 camadas sem nanopartículas.....	70
Tabela 4.11 Resultados do ensaio de cisalhamento interlaminar laminado sem nanopartículas.....	71
Tabela 4.12 Resultados do ensaio de cisalhamento interlaminar laminado com nanopartículas.....	71
Tabela 4.13: Valores encontrados durante o ensaio de impacto IZOD para o laminado sem nanopartículas.	78
Tabela 4.14: Valores encontrados durante o ensaio de impacto IZOD para o laminado com nanopartículas.	78

Tabela 4.15: Velocidade e energia de cada projétil na placa sem nanopartículas.....	80
Tabela 4.16 Valores encontrados durante o ensaio de impacto balístico para o laminado com nanopartículas.....	81
Tabela 4.17 Resultados de amostras sem nanopartículas.....	83
Tabela 4.18 Resultados de amostras com nanopartículas.....	83
Tabela 4.19 Resumo dos valores de densidade e vazios do laminado sem nanopartículas.....	84
Tabela 4.20 Resumo dos valores de densidade e vazios do laminado com nanopartículas.....	84
Tabela 4.21 Resultados da massa por unidade de área do laminado sem nanopartículas.....	85
Tabela 4.22 Resultados da massa por unidade de área do laminado com nanopartículas.....	85

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 Resistência à tração de compósitos de fibra de vidro / resina epóxi - Diglicidil Éter de Bisfenol A (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003)	8
Figura 2.2 Resistência específica para diferentes compósitos (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003)	8
Figura 2.3: Algumas formas de fabricação de tecidos.	9
Figura 2.4: Disposição dos fios (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003)	9
Figura 2.5: Seção transversal de um laminado de fibras cruzadas (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003)	10
Figura 2.6: Equipamento de aquecimento.(STEK, C.; 2009)	12
Figura 2.7: Vidro em estado líquido viscoso (STEK, C.; 2009)	12
Figura 2.8: Formação das fibras (STEK, C.; 2009)	12
Figura 2.9: Aplicação do tratamento superficial (STEK, C.; 2009)	12
Figura 2.10: Anel epóxi, onde R representa uma cadeia alifática, aromática ou ciclo alifática. (BAUER, R. S. 1989)	13
Figura 2.11: Estrutura química geral da resina epóxi (DGEBA) não curada (BAUER, R. S. 1989).	13
Figura 2.12: Representação esquemática do processo de cura. Onde: estágio (a) de monômeros, procede via crescimento linear com ramificação para o estágio (b), continuando com formação de um gel de massa não totalmente reticulado para o estágio (c), e, finalmente, estágio (d), completamente reticulado. (DUSEK, K. 1986).....	15
Figura 2.13: DGEBA (Di-glicidileter do bisfenol A) - (DUSEK, K. 1986).....	16

Figura 2.14: TGMDA (Tetra-glicidil - metileno dianilina) (PARDINI, L.C., LEVY NETO, F.; 2006.)	16
Figura 2.15: REPN (Epoxi Novolaca) (PARDINI, L.C., LEVY NETO, F.; 2006.)	17
Figura 2.16: Dietilenotriamina DETA	18
Figura 2.17: Tetraetilenotriamina TETA.....	18
Figura 2.18: 4,4'- diaminodifenilmetano (DDM)	18
Figura 2.19: 4,4'- diaminodifenilsulfona (DDS)	18
Figura 2.20: Anidrido ftálico.....	19
Figura 2.21: Anidrido tetrahidroftálico.....	19
Figura 2.22: Anidrido metiltetrahidroftálico	19
Figura 2.23: Anidrido hexahidroftálico	19
Figura 2.24: Anidrido metil náutico	19
Figura 2.25: Anidrido cloroêndico	19
Figura 2.26: Exemplificação da participação de agentes de cura. (SHECTHER, L.; WYNSTRA, J., 1956).....	20
Figura 2.27 Etapas do mecanismo de reação do epóxi com amina primária. (SMITH, I.T., 1961) (SHECTHER, L.; WYNSTRA, J., 1956)	21
Figura 2.28: C12 - C14 alifático glicidil éter	22
Figura 2.29: n - butil glicidil éter.....	22
Figura 2.30: o - cresol glicidil éter.....	23

Figura 2.31: neopentil glicol diglicidil éter.....	23
Figura 2.32: Comparação de escalas http://www.demar.eel.usp.br/compositos/Notas_aula/nanocompositos) Erro! Indicador não definido.	
Figura 2.33: Tipos de cargas nano-estruturadas.....	28
Figura 2.34: Core Shell Rubber CSR (KANEKA CORP.).....	30
Figura 2.35: Cavitação da nanopartícula de borracha, mecanismo de absorção de energia durante impactos (KANEKA CORP.).....	30
Figura 3.1: Mistura dos componentes com batedor tipo caulins.	38
Figura 3.2: Sequência da laminação das camadas por processo de laminação manual. Por final colocação de um filme plástico (BOPP) como desmoldante, para evitar que a chapa ficasse aderida nas placas da prensa.....	39
Figura 3.3: Prensagem da chapa do laminado na prensa hidráulica.	39
Figura 3.4: Corpos de provas utilizados para o ensaio de resistência à tração.	43
Figura 3.5: Máquina de ensaios universais utilizada.....	43
Figura 3.6: Corpo de prova fixado na garra para realização da tração.	44
Figura 3.7: Corpo de prova rompido após realização da tração.	44
Figura 3.8: Corpos de provas em formato de barras para ensaio de flexão	45
Figura 3.9: Corpo de prova apoiado no dispositivo de ensaio de flexão.....	47
Figura 3.10: Corpo de provas sob tensão de flexão.....	48

Figura 3.11: Corpos de provas em formato de barras para ensaio de cisalhamento interlaminar.....	49
Figura 3.12: Corpo de prova apoiado no dispositivo de ensaios de cisalhamento interlaminar.....	50
Figura 3.13: Máquina de ensaio de impacto e suporte de fixação do corpo de provas para IZOD.	51
Figura 3.14: Características dimensionais e formato do corpo de provas.	52
Figura 3.15: Ilustração da fixação do corpo de provas no equipamento, de acordo com a ASTM D 256.	53
Figura 3.16: Ilustração do equipamento utilizado e o sentido do impacto no corpo de provas (ASTM D 256)......	53
Figura 3.17: Munição .40 CBC tipo ETPP (Encamisado Total Ponta Plana)...	54
Figura 3.18 Importância da perpendicularidade do alvo em relação ao projétil.	55
Figura 3.19: Suporte e fixação da amostra de laminado.	55
Figura 3.20: Esquema utilizado para realização do ensaio balístico (NIJ 0108).	56
Figura 3.21: Cronógrafo utilizado para medir a velocidade do projétil.....	56
Figura 3.22: Balança analítica com kit para determinação de densidade por imersão.....	58
Figura 3.23: Formato do corpo de provas utilizado para ensaio de DMA.....	60
Figura 3.24: Fixação da amostra no dispositivo 3-point bending do DMA.	61

Figura 4.1: Gráfico comparativo da resistência à tração dos laminados com e sem nanopartículas.....	64
Figura 4.2: Gráfico comparativo da porcentagem de alongamento entre os laminados.....	65
Figura 4.3: Gráfico comparativo da resistência à flexão entre os laminados. ...	67
Figura 4.4: Gráfico comparativo da resistência ao cisalhamento interlaminar dos laminados.....	72
Figura 4.5: Corpo de provas número 1 (sem nanopartículas).....	73
Figura 4.6: Corpo de provas número 2 (sem nanopartículas).....	73
Figura 4.7: Corpo de provas número 3 (sem nanopartículas).....	74
Figura 4.8: Corpo de provas número 4 (sem nanopartículas).....	74
Figura 4.9: Corpo de provas número 5 (sem nanopartículas).....	75
Figura 4.10: Corpo de provas número 1 (com nanopartículas).....	75
Figura 4.11: Corpo de provas número 2 (com nanopartículas).....	76
Figura 4.12: Corpo de provas número 3 (com nanopartículas).....	76
Figura 4.13: Corpo de provas número 4 (com nanopartículas).....	77
Figura 4.14: Corpo de provas número 5 (com nanopartículas).....	77
Figura 4.15: Detalhe das placas sem nanopartículas após ensaio balístico. ...	79
Figura 4.16: Corte transversal na região do impacto do projétil de número 2..	79
Figura 4.17.: Detalhe da placa com nanopartículas após ensaio balístico.....	80

- Figura 4.18: Corte transversal na região de impacto dos projéteis de número 3 e 4, onde é possível observar que existem varias camadas intactas. 81
- Figura 4.19 Gráfico comparativo da densidade dos laminados com e sem nanopartículas. 84
- Figura 4.20 Gráfico comparativo da porcentagem de vazios dos laminados com e sem nanopartículas. 85
- Figura 4.21: Gráfico comparativo do módulo de armazenamento entre os laminados com nanopartículas (curva na cor verde) e sem nanopartículas (curva na cor vermelha). 86
- Figura 4.22: Curvas de DMTA do laminado sem nanopartículas, onde: E' (módulo de armazenamento); E'' (módulo de perda) e $\tan \delta$ (E''/E'). 87
- Figura 4.23: Curvas de DMTA do laminado com nanopartículas, onde: E' (módulo de armazenamento); E'' (módulo de perda) e $\tan \delta$ (E''/E'). 87

1 INTRODUÇÃO

1.1. Considerações Gerais sobre Materiais Compósitos

Materiais compósitos poliméricos, geralmente, são reforçados com fibras envolvidas e aderidas por uma matriz polimérica, com interfaces distintas entre elas. Desta forma, ambas, fibra e matriz mantêm suas identidades físicas e químicas, mas produzem uma combinação de propriedades que não são alcançadas com apenas um dos constituintes agindo sozinho. (DAY, D.; HORA, S.V.; TSAI, S.W., 2003).

Em geral, as fibras são os principais responsáveis pela resistência às cargas, enquanto a matriz circundante as mantém no local desejado e as orienta, atuando também como um meio de transferência de cargas entre elas, e ainda as protege de danos causados por intempéries, umidade e agentes químicos.

A ligação entre a matriz e as fibras é, geralmente, criada durante a fase de fabricação ou moldagem dos materiais compósitos. Isso tem influência fundamental nas propriedades mecânicas desses materiais. A maioria das fibras utilizadas em compósitos de alto desempenho, consistem de milhares de filamentos, cada filamento possui um diâmetro entre 5 e 15 micrômetros.

As principais fibras utilizadas como reforços de tais compósitos são: vidro, aramida (Kevlar®), carbono, boro e carbeto de silício. (DAY, D.; HORA, S.V.; TSAI, S.W., 2003).

O conjunto das fibras de reforço podem ser utilizadas de diversas formas, dentre as quais pode-se destacar algumas, como por exemplo: fibras descontínuas, fibras contínuas unidirecionais, fibras contínuas em tecidos com vários tipos arranjos.

As matrizes poliméricas que podem ser utilizadas na moldagem de vários tipos de compósitos consistem basicamente em 2 grupos principais:

- Matrizes termoplásticas como, por exemplo, polipropileno, polietileno, polifenileno, etc...
- Matrizes termofixas ou termorrígidas ou termoestáveis, como: poliésteres insaturados, fenólicas, melaminas, silicones, poliuretanos, epóxis, etc ...

Outras matrizes que podem ser utilizadas na fabricação de compósitos são:

- Matrizes minerais, como: carbetos de silício.
- Matrizes metálicas, como: ligas de alumínio, ligas de titânio. (DAY, D.; HORA, S.V.; TSAI, S.W., 2003).

1.2 Compósitos poliméricos em blindagens balísticas.

Os materiais compósitos poliméricos oferecem uma das melhores relações entre rigidez e densidade. Esta característica é uma propriedade excelente para aplicação em proteção balística.

A redução de peso, mantendo o mesmo nível de proteção, pode ser relacionada a uma maior capacidade de manobra para um carro militar e também menor consumo de combustível ou, em termos de proteção balística pessoal, um colete confortável ou um capacete mais leve. (SILVA JUNIOR, J.E.L; PACIORNIK, S; ALMEIDA, J.R.M; 2004)

Há alguns anos, as armaduras leves à base de matriz de resina epóxi estão sendo estudadas devido à proteção balística que podem proporcionar tanto para os militares quanto para os civis comuns, em aplicações diárias, tais como automóveis blindados, de passageiros e guaritas de segurança. (WAMBUA, P; VANGRINDE, B; LOMOV, S; VERPOEST, I; 2007)

Geralmente, os compósitos reforçados com fibras de Aramida possuem a melhor relação peso-proteção para essas aplicações. No entanto, compósitos

reforçados com fibras de vidro também estão sendo utilizados, devido, principalmente, ao seu menor custo. (WAMBUA, P; VANGRINDE, B; LOMOV, S; VERPOEST, I; 2007)

Em relação aos testes balísticos, a física de penetração balística de alvos tem sido muito investigada. No entanto, a natureza da interação e do efeito do impacto depende fortemente das propriedades de ambos, alvo e projétil. Um aspecto importante de desempenho é a dinâmica da frequência no momento do impacto. Quando essa condição for atendida, taxas de deformação suficientemente elevadas podem induzir uma transição do polímero do estado viscoelástico para o estado vítreo, que é acompanhada pela grande absorção de energia, proporcionando fratura frágil. Convencionalmente, a ruptura frágil está associada com dissipação mínima de energia. Os revestimentos de elastômeros são eficazes no aumento do limite balístico minimizando a extensão dos danos ao substrato. (ROLAND, C.M.D.; FRAGIADAKIS, R.M.; GAMACHE, 2010)

Dentro deste contexto, neste trabalho será avaliado o comportamento do laminado com o uso de nanopartículas de borracha dispersas na matriz de resina epóxi como um meio para melhorar a resistência à penetração do projétil.

1.3 Objetivos

O objetivo geral deste trabalho está relacionado ao desenvolvimento de estruturas de blindagem (tipo placa) em compósitos, resistentes e relativamente leves, quando comparadas ao aço, e aplicáveis como proteção balística em regiões ou locais, onde o peso também tem fundamental importância no projeto.

Especificamente, este trabalho envolveu a moldagem de compósitos de matrizes de resina epóxi modificada (com nanopartículas elastoméricas), e reforçada com tecidos de fibras de vidro, bem como a avaliação comparativa do comportamento dos compósitos moldados (laminados) em termos de propriedades mecânicas, com destaque para impacto balístico, propriedades físico-químicas e térmicas.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Materiais Compósitos

Compósitos, consistem de dois ou mais materiais que são facilmente distinguíveis. Os compósitos poliméricos, geralmente, formam estruturas em que os componentes individuais conservam sua identidade e propriedades mecânicas. De igual modo, seus componentes deverão ser imiscíveis, compatíveis quimicamente, e com propriedades mecânicas complementares. As propriedades dessa nova estrutura são dependentes das propriedades dos constituintes e de sua interface. Os compósitos são formados por duas ou mais fases denominadas, respectivamente, reforço e matriz. As propriedades mecânicas dos compósitos dependem da geometria, fração fibra / matriz, das propriedades do reforço e da matriz. Portanto, muitas vezes classifica-se os materiais compósitos baseando na geometria e orientação do reforço utilizado. (PARDINI, L.C., LEVY NETO, F.; 2006.)

Os compósitos com reforços contínuos estão distribuídos mundialmente, nas seguintes indústrias: 60% na aeronáutica, 20% na defesa e espacial, 10% na esportiva e os 10% restantes nas indústrias em geral. (PARDINI, L.C., LEVY NETO, F.; 2006.)

Tratando-se do tipo de reforço utilizado, as fibras contínuas unidirecionais ganham destaque, sendo utilizada em 60% dos ramos aeronáutico / espacial / defesa e com 80% de uso na indústria de artigos esportivos. Com uma crescente utilização desses materiais e devido à exigência do mercado, os compósitos estruturais vêm ganhando espaço no mercado, sendo os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento nessa área cada vez mais importantes e necessários (PARDINI, L.C., LEVY NETO, F.; 2006).

2.2. Aplicação do Compósito

2.2.1. Desempenho do Material

O desempenho mecânico de um material de engenharia é julgado por suas propriedades e comportamento sob tração, compressão, cisalhamento, impacto e outras condições de carga estáticas ou dinâmicas, em condições de trabalho normais ou adversas.

O conhecimento de várias propriedades é essencial para selecionar o material adequado para uma determinada aplicação, bem como uma concepção de uma futura estrutura com o material selecionado. Desta forma, há uma preocupação em relação ao desempenho dos compósitos reforçados com fibra de vidro, com ênfase sobre as tendências gerais observadas em suas propriedades e comportamento (PARDINI, L.C., LEVY NETO, F.; 2006).

As propriedades mecânicas e físicas dos materiais são geralmente determinadas através da realização de ensaios mecânicos e ensaios físicos, em condições controladas de laboratório. A natureza ortotrópica de compósitos reforçados com fibras tem levado ao desenvolvimento de métodos de ensaio que muitas vezes são diferentes daqueles usados tradicionalmente para materiais isotrópicos. (DAY, D.; HORA, S.V.; TSAI, S.W., 2003).

Nas tabelas 2.1 e 2.2 estão apresentados valores típicos de propriedades mecânicas e físicas para algumas fibras e algumas matrizes poliméricas utilizadas na produção de compósitos. Nas figuras 2.1 e 2.2 estão apresentadas comparações de resistência à tração de compósitos de fibras com resina epóxi.

Como se pode verificar nas Tabelas 2.1 e 2.2, e Figuras 2.1 e 2.2, existem vários aspectos e propriedades que devem ser levados em consideração ao se elaborar projetos utilizando compósitos.

Tabela 2.1 Algumas propriedades de reforços comumente encontrados (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003) em compósitos de matriz polimérica.

REFORÇOS	DIÂMETRO DA FIBRA d(μm)	DENSIDADE ρ(kg/m ³)	MÓDULO DE ELÁSTICIDADE E (MPa)	MÓDULO DE CISALHAMENTO G (MPa)	COEFICIENTE DE POISSON ν	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO σ lt.(MPa)	ALONGAMENTO E (%)	COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA α (°C ⁻¹)	COEFICIENTE DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA λ (W/m.°C)	CALOR ESPECÍFICO c(J/kg°C)
VIDRO "R"	10	2500	86.000	-	0,2	3.200	4	0.3 x 10 ⁻⁵	1	800
VIDRO "E"	16	2600	74.000	30.000	0,25	2500	3,5	0.5 x 10 ⁻⁵	1	800
KEVLAR 49	12	1450	130.000	12.000	0,4	2900	2,3	-0.2 x 10 ⁻⁵	0,03	1400
CARBONO ALTO MÓDULO	6,5	1800	390.000	20.000	0,35	2500	0,6	0.08 x 10 ⁻⁵	200	800

Tabela 2.2 Algumas propriedades das resinas comumente encontradas (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003) em compósitos de matriz polimérica.

RESINAS	DENSIDADE ρ(kg/m ³)	MÓDULO DE ELÁSTICIDADE E (MPa)	MÓDULO DE CISALHAMENTO G(MPa)	COEFICIENTE DE POISSON ν	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO σ Ult.(MPa)	ALONGAMENTO E (%)	COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA α (°C ⁻¹)	COEFICIENTE DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA λ (W/m.°C)	CALOR ESPECÍFICO c(J/kg°C)	TEMPERATURA LIMITE DE USO (°C)
EPOXI	1200	4500	1600	0,4	130	2 (100°C)	11 x 10 ⁻⁵	0,2	1000	90 à 200
FENÓLICA	1300	3000	1100	0,4	70	2,5	1 x 10 ⁻⁵	0,3	1000	120 à 200
POLIESTER	1200	4000	1400	0,4	80	2,5	8 x 10 ⁻⁵	0,2	1400	60 à 200
ESTER-VINILICA	1150	3300	1400	0,5	75	4	5 x 10 ⁻⁵	0,2	1200	≥ 100

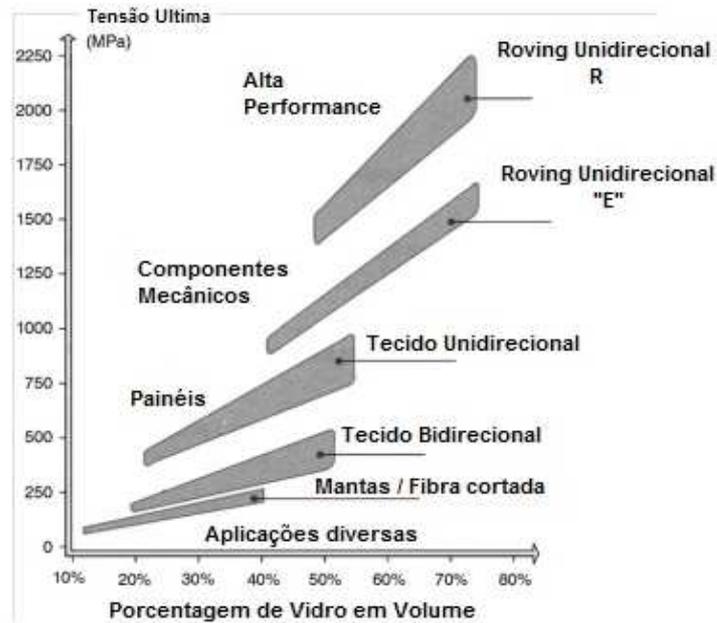


Figura 2.1 Resistência à tração de compósitos de fibra de vidro / resina epóxi - Diglicidil Éter de Bisfenol A (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003)

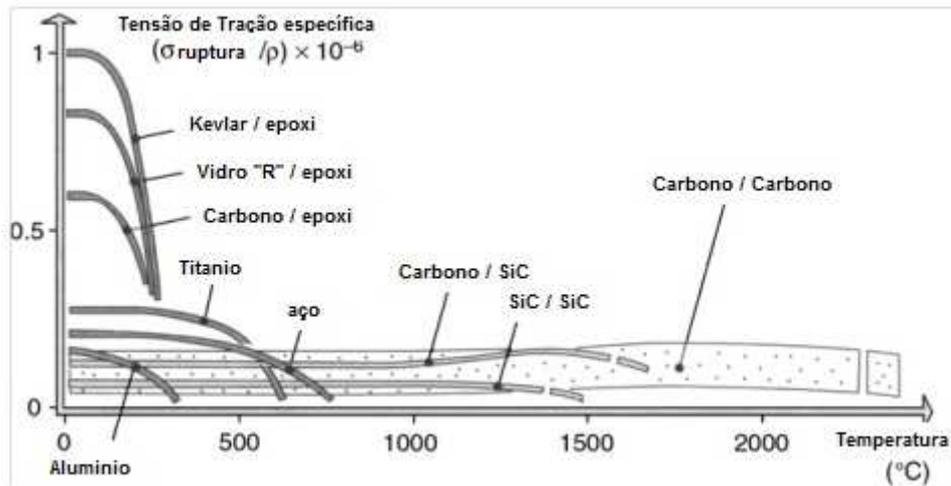


Figura 2.2 Resistência específica para diferentes compósitos em relação à temperatura (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003).

Outra característica de fundamental importância nos compósitos de matriz polimérica é a configuração do reforço para a aplicação desejada.

Os tecidos estão disponíveis numa grande variedade de tramas, que terão diferentes características. O tipo de trama afeta na facilidade de impregnação do tecido pela resina polimérica e na possibilidade de acomodá-lo adequadamente nos moldes para a fabricação de peças ou componentes em compósitos. A trama mais comum nos tecidos disponíveis no mercado é a plana, onde cada cabo passa pelo outro alternadamente. Nas tramas tipo cetim ou sarja, cada fio cruza duas, três, quatro ou mais camadas perpendiculares a esta. (Nasseh, J; 2004)

A seguir, estão alguns exemplos de como os reforços podem ser tecidos (Figuras 2.3 a 2.5).

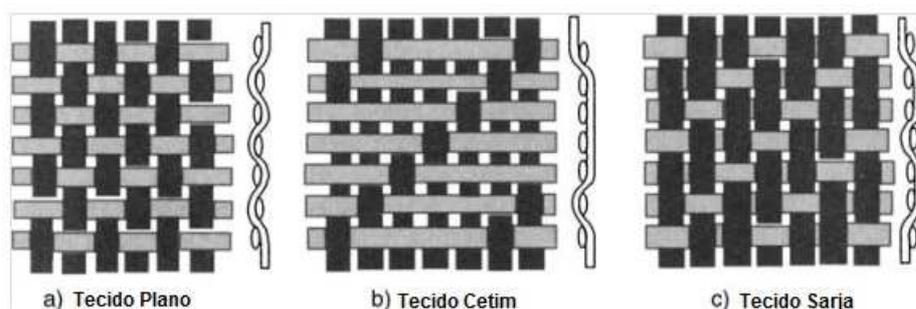


Figura 2.3: Algumas formas de arranjos na fabricação de tecidos. (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003).

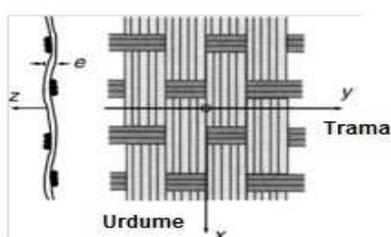


Figura 2.4: Disposição dos fios (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003).

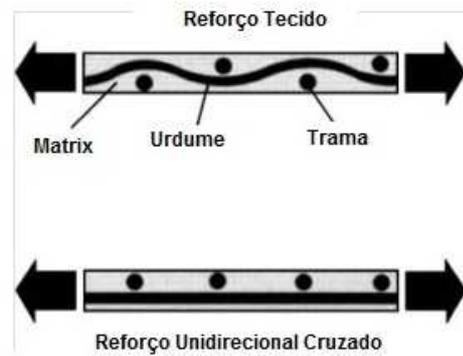


Figura 2.5: Seção transversal de um laminado de fibras cruzadas (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003)

Na tabela 2.3 estão algumas informações e propriedades de laminados de diferentes fibras na forma de tecido, com matriz de resina epóxi - Diglicidil Éter de Bisfenol A (DGEBA).

Tabela 2.3 – Informações e propriedades de laminados de diferentes fibras (tecido do tipo bidirecional de 300 g/m²) / resina epóxi - DGEBA (DAY, D.; HORA,S.V.; TSAI, S.W., 2003).

Propriedade	Vidro E	Kevlar (Aramida K49)	Carbono (AS 4C)
Fração de fibra por volume V_f (%)	50	50	45
Peso específico (kg/m ³)	1900	1330	1450
Resistência à tração ao longo do eixo X, Y (MPa)	400	500	420
Resistência à compressão ao longo do eixo X e Y (MPa)	390	170	360
Resistência ao cisalhamento interlaminar (MPa)	-	150	55
Módulo de elasticidade $E_x (= E_y)$ (MPa)	20.000	22.000	54.000
Preço (relativo)	1	4,2	7,3

2.3. Principais características dos materiais empregados neste trabalho

2.3.1. Fibra de vidro

É o tipo mais utilizado como reforço em materiais compósitos de matriz polimérica, devido ao seu baixo custo e sua alta resistência mecânica. As fibras de vidro utilizadas na manufatura de compósitos são classificadas em E, S, AF, entre outras variando a composição e, conseqüentemente, suas propriedades finais. (STEK, C.; 2009)

Neste trabalho optou-se pela utilização da fibra de vidro ShieldStrand™- por se tratar de uma fibra específica para aplicação em blindagens (Owens Corning).

Tabela 2.4 - Composição básica do vidro e das fibras de vidro (Stek, C.; Owens Corning; 2009.)

Óxido	Silica Fundida	Prato	Garrafa	S	AF	E	ShieldStrand™
SiO ₂	100	73	73	65	60	54	60
CaO	--	9	10	--	8	22	22
Al ₂ O ₃	--	--	2	25	4	14	13
B ₂ O ₃	--	--	--	--	7	7	--
MgO	--	4	1	10	4	0.4	3
Na ₂ O	--	14	14	--	16	1	0.7
Fe ₂ O ₃	--	0.2	0.2	--	--	0.3	0.3
F ₂	--					<1.0	--

O processo de produção desse material é relativamente simples (Figuras 2.6 a 2.9), utiliza-se vidro fundido com temperatura próxima a 1550°C, o material fundido atravessa feiras por gravidade onde são produzidos os filamentos e, posteriormente, as fibras. Estas fibras recebem um recobrimento, chamado de encimagem ou (*sizing*), em que são revestidas por um processo de aspersão recebendo uma película fina de diversos compostos químicos compatíveis com a matriz.



Figura 2.6: Equipamento de aquecimento (STEK, C.; 2009).



Figura 2.7: Vidro em estado líquido viscoso (STEK, C.; 2009).

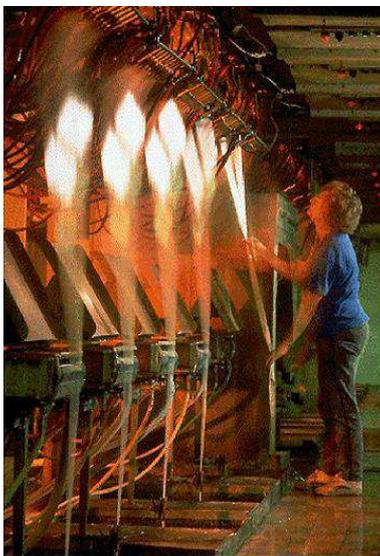


Figura 2.8: Formação das fibras (STEK, C.; 2009).

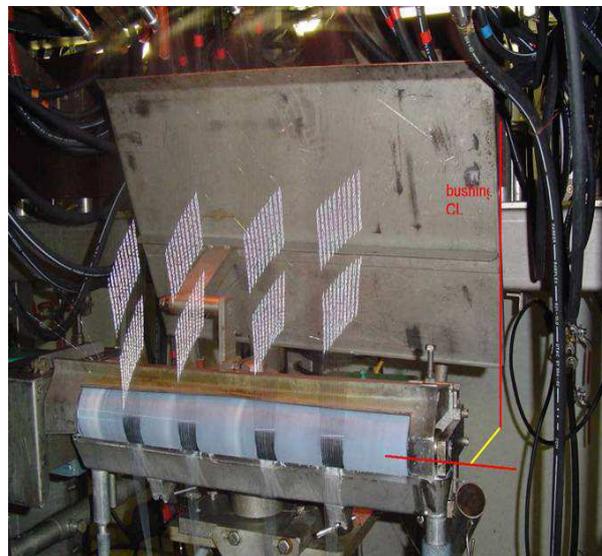


Figura 2.9: Aplicação do tratamento superficial (STEK, C.; 2009).

2.3.2. Matriz Polimérica

Foi utilizada como matriz polimérica a resina epóxi (DGEBA) Diglicidil Eter de Bisfenol A. Estas introduzidas no mercado após a Segunda Guerra Mundial foram consideradas como um avanço sobre algumas resinas termorrígidas existentes como, por exemplo, a fenólica e a poliéster.

O termo epóxi (Figura 2.10) é usado para descrever o anel oxirano, representado por um composto monocíclico com um átomo de oxigênio ligado a outros dois átomos de carbono, formando um anel de 3 átomos (o prefixo

'oxa' se refere ao oxigênio e o 'irane' representa um anel de 3 membros). (BAUER, R. S. 1989)

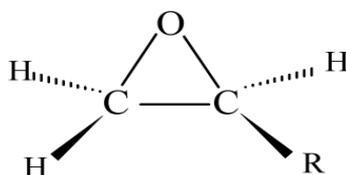


Figura 2.10: Anel epóxi, onde R representa uma cadeia alifática, aromática ou ciclo alifática. (BAUER, R. S. 1989)

Um exemplo de estrutura química da resina epóxi pode ser observada na figura 2.11. Essa resina é transformada em um polímero termorrígido através de um processo denominado cura, onde ocorrem reações químicas com os agentes de cura também chamados endurecedores. No processo de cura, a resina epóxi e o endurecedor são transformados de uma mistura de material de baixa massa molar em uma rede rica em ligações cruzadas e de maior massa molar. Após essa etapa, a resina termorrígida não mais se funde. Esse material termorrígido possui alta estabilidade térmica e rigidez o que o torna uma resina atrativa para aplicações estruturais, porém, com a desvantagem de não poder ser reciclado. (SPERLING, L.H; KLEMPNER, D; & UTRACKI. 1994)

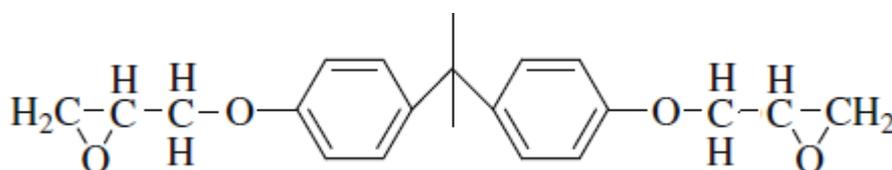


Figura 2.11: Estrutura química geral da resina epóxi (DGEBA) não curada (BAUER, R. S. 1989).

A ampliação da faixa de aplicação dos materiais poliméricos é possível pela síntese de novos polímeros (com estrutura química diferenciada) e pela modificação de polímeros já existentes como, por exemplo, misturas poliméricas (blendas), utilização de aditivos e de nanopartículas. Geralmente, vários constituintes podem ser adicionados às resinas como por exemplo enchimentos (cargas), solventes, diluentes, aceleradores, plastificantes e nanopartículas, facilitando a processabilidade, aumentando o tempo de vida útil das resinas, e melhorando a relação custo/desempenho. (RABELLO, M.S; 2000).

Como as propriedades físicas das resinas epóxi curadas dependem da processabilidade sob uma variedade de condições, pode-se relacionar, de um modo geral, que as suas principais propriedades são:

- notável adesão para vários substratos;
- baixa contração durante o processo cura;
- boa estabilidade dimensional e mecânica;
- estabilidade térmica;
- alta resistência química e à corrosão;
- isolante elétrico.

Os agentes de cura são chamados comercialmente de endurecedores e provocam a reação de abertura dos grupos epóxi. O processo de reticulação ou cura ocorre em várias etapas. Inicialmente, ocorrem simultaneamente o crescimento linear da cadeia e ramificações, com posterior formação de uma rede com ligações cruzadas. Durante o processo de reticulação o material sofre uma transformação irreversível de um líquido viscoso para um gel elástico (ponto gel) e, finalmente, para um material rígido. Nos termorrígidos, o manuseio, processamento e desenvolvimento das propriedades finais dependem muito de dois fenômenos que ocorrem durante uma cura isotérmica, a gelificação e vitrificação. A gelificação pode ser entendida como o ponto onde uma rede tridimensional é formada, enquanto a vitrificação, está relacionada à restrição de segmentos das cadeias poliméricas devido à súbita mudança na temperatura durante a cura.

A gelificação ocorre em um estágio bem definido no decorrer da reação química e é dependente da funcionalidade, reatividade e estequiometria dos reagentes. Este fenômeno é característico do processo de cura e pode ser detectado pela análise da resina por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). (DUSEK, K.; 1986)

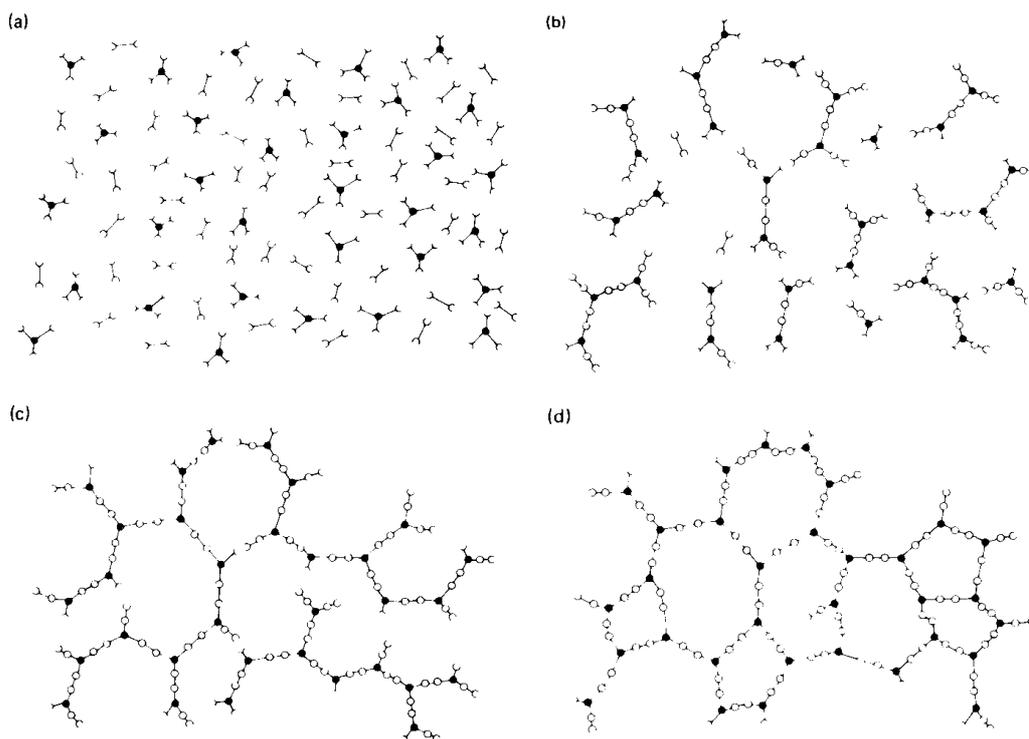


Figura 2.12: Representação esquemática do processo de cura. Onde: estágio (a) de monômeros, procede via crescimento linear com ramificação para o estágio (b), continuando com formação de um gel de massa não totalmente reticulado para o estágio (c), e, finalmente, estágio (d), completamente reticulado (DUSEK, K. 1986).

Para melhor aproveitamento das vantagens do uso dos termorrígidos é necessário ter conhecimento de detalhes como:

- manuseio, carregamento, processamento;
- cura da resina, ponto gel, temperatura de transição vítrea;
- taxa de reação e cinética;

- habilidade para medir as propriedades do produto final, especialmente a extensão de cura;
- habilidade para determinar ou estimar o tempo de vida útil sob várias tensões e ambientes;
- habilidade para medir degradação e decomposição incluindo a natureza do produto de decomposição e análise (F.L. MATTHEWS, 1987).

Em geral, os materiais resultantes do processo de reticulação apresentam boa estabilidade dimensional e térmica, resistência química e física, alta resistência à tração. Essas características fazem desses materiais um componente ideal de matrizes para adesivos, encapsulantes eletrônicos, compósitos, materiais para implantes ortopédicos, materiais de uso odontológico, aeroespacial, entre outras aplicações (DUSEK, K. 1986).

Nas figuras 2.13 a 2.15 estão algumas fórmulas das resinas epóxi mais usuais.

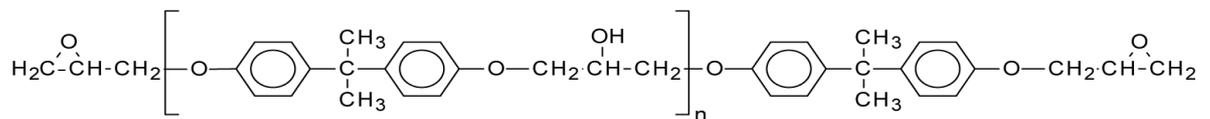


Figura 2.13: DGEBA (Di-glicidileter do bisfenol A) - (DUSEK, K. 1986)

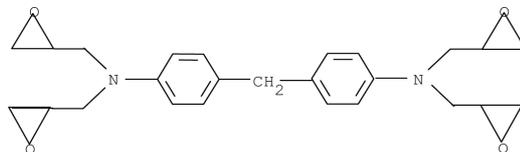


Figura 2.14: TGMDA (Tetra-glicidil - metileno dianilina) (PARDINI, L.C., LEVY NETO, F.; 2006.)

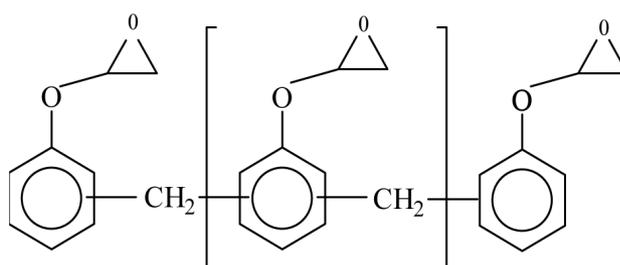


Figura 2.15: Resina EPN (Epoxi Novolaca) (PARDINI, L.C., LEVY NETO, F.; 2006).

2.3.3 Agentes de cura

Para a obtenção de um termorrígido com aplicação específica, a escolha da resina e do agente de cura é importante e depende das características físicas (em geral, viscosidade, estabilidade), das propriedades (mecânicas, químicas, térmicas, elétricas), da toxicidade, das limitações ambientais e dos custos.

Os agentes de cura mais comuns para as resinas epóxi são as aminas e os anidridos de ácidos carboxílicos. Os agentes de cura são classificados como: de cura a frio ou de cura a quente. No primeiro caso, a polimerização se processa rapidamente à temperatura ambiente e ocorre quando se utiliza uma amina alifática, como por exemplo, aminas primárias e secundárias. No segundo, encontram-se os anidridos de ácidos carboxílicos e as aminas aromáticas, que são muito menos reativos por serem mais estáveis, necessitando de altas temperaturas para a cura. (MC.ADAMS, L. V.; GANNON, J. A.; 1991.)

Nas figuras 2.16 a 2.19 estão mostradas as estruturas químicas das aminas mais usuais, destacando as alifáticas e as aromáticas. (PARDINI, L.C., LEVY NETO, F.; 2006)

Alifáticas

Figura 2.16: Dietilenotriamina DETA.



Figura 2.17: Tetraetilenotriamina TETA

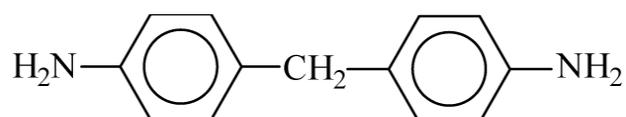
Aromáticas

Figura 2.18: 4,4'- diaminodifenilmetano (DDM)

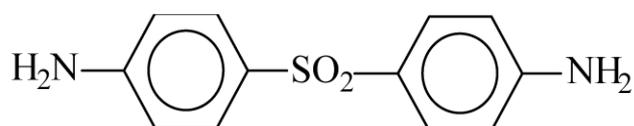


Figura 2.19: 4,4'- diaminodifenilsulfona (DDS)

Nas figuras 2.20 a 2.25 estão apresentadas algumas estruturas de anidridos de ácidos carboxílicos mais usuais.

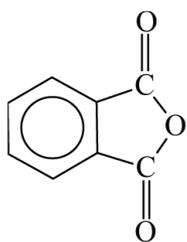


Figura 2.20: Anidrido ftálico.

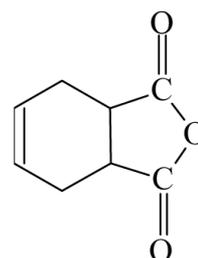


Figura 2.21: Anidrido tetrahidroftálico

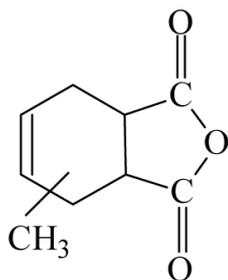


Figura 2.22: Anidrido metiltetrahidroftálico

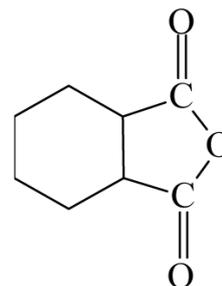


Figura 2.23: Anidrido hexahidroftálico

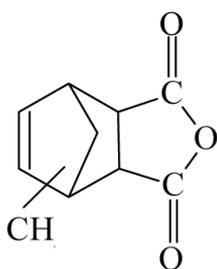


Figura 2.24: Anidrido metil nádic

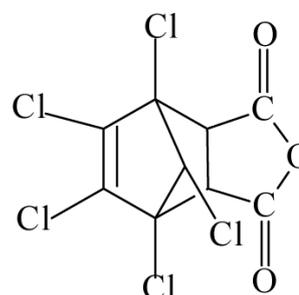


Figura 2.25: Anidrido cloroêndico

2.3.4 Mecanismo de cura

A otimização das propriedades do material termorrígido está relacionada com o tipo das ligações cruzadas da rede tridimensional resultante. Essas propriedades dependem dos agentes e das condições de cura. Os agentes de cura podem também ser classificados em catalíticos ou co-reativos (Figura 2.26). Os agentes de cura catalíticos atuam como iniciadores para polimerização de resinas epóxi, enquanto os agentes de cura co-reativos atuam como um co-mônômero no processo de polimerização. (BRUINS, P.F.,:Gordon & Breach,; 1968)

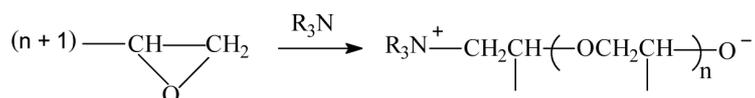
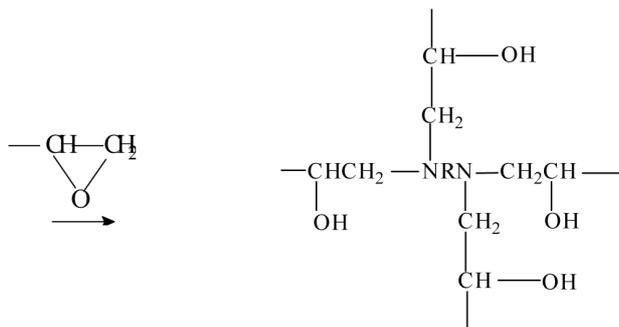
Catalítico:**Co-reativo:**

Figura 2.26: Métodos da Cinética de Cura de Resinas Epóxi (COSTA, M. L.; REZENDE, M.C.; PARDINI, L.C., 1999).

Agentes de cura podem também competir com grupos hidroxilas pendentas na cadeia da resina no processo de polimerização. Além dos anéis epóxi serem susceptíveis a ataques de grupos funcionais com diferentes estruturas, a presença de grupos funcionais vizinhos aos anéis epóxi podem influenciar o processo de cura. (FARNHAN, A.G; SHECTER, L.; WYNSTRA, J, 2007)

Geralmente, os grupos receptores de elétrons adjacentes ao anel epóxi melhoram a reatividade da resina epóxi para reagentes nucleofílicos e retardam para os reagentes eletrofílicos. Os mais usuais agentes de cura co-reativos são aqueles contendo átomos de hidrogênio ativos, tais como, fenóis, álcoois, trióis, aminas primárias, secundárias e ácidos carboxílicos. As curas catalíticas são iniciadas por ácidos de Lewis, trialeto de boro e bases de Lewis, em geral, aminas terciárias. Dentre os agentes de cura comuns para resinas epóxi estão as aminas primárias e secundárias. A reação de um anel epóxi com uma amina primária, inicialmente produz um álcool secundário e uma amina secundária (Figura 2.27). A amina secundária, por sua vez, reage com um grupo epóxi

resultando em uma amina terciária e dois grupos hidroxila secundários. Quando o agente de cura é uma amina secundária o produto fornece uma amina terciária e um álcool secundário. Reações competitivas não são detectadas entre uma hidroxila secundária na cadeia e um grupo epóxi para resultar um éter. Portanto, com excesso de epóxi, os grupos hidroxila secundários formados reagem gradualmente com os grupos epóxi. Compostos hidroxilados aceleram a taxa de cura das aminas, via mecanismo proposto por Shecter (FARNHAN, A.G; SHECTER, L.; WYNSTRA, J, 2007).

De acordo com este mecanismo, os átomos de hidrogênio dos grupos hidroxila protonam parcialmente os átomos de oxigênio no grupo epóxi deixando o grupo metileno mais susceptível ao ataque por aminas nucleofílicas.

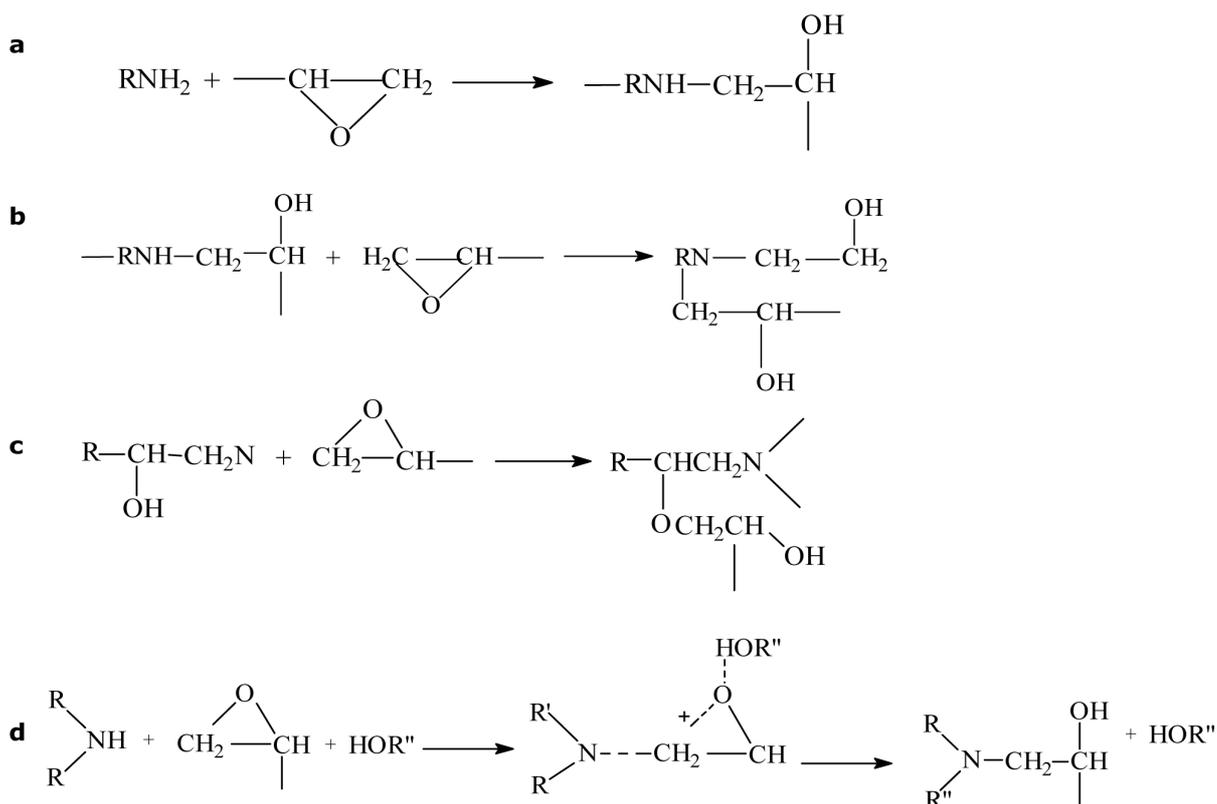


Figura 2.27: Etapas do mecanismo de reação do epóxi com amina primária.

(FARNHAN, A.G; SHECTER, L.; WYNSTRA, J, 2007)

2.3.5 Aceleradores

Os aceleradores são substâncias que, quando adicionadas aos reagentes principais, aceleram e diminuem a temperatura de cura de um sistema de resina epóxi. (LUBIN, G., 1980)

Os aceleradores são geralmente usados em pequenas porcentagens (0,2 a 10% em relação à massa de resina) sendo comumente adicionados a agentes de cura do tipo anidrido. Também podem ser utilizados com aminas, quando se deseja reduzir a temperatura de cura. As aminas terciárias, tais como benzildimetilamina, tridimetilaminometil-fenol e o complexo trifluoreto de boro-monoetilamina são aceleradores usuais dos agentes de cura tipo anidro. Um acelerador menos reativo é o 2-etil, 4-metilimidazol, o qual possibilita um tempo de manuseio mais longo à temperatura ambiente e uma temperatura de transição vítrea superior. (LUBIN, G., 1980)

2.3.6 Diluentes

Os diluentes são produtos líquidos que, quando adicionados às resinas epóxi, têm por objetivo principal reduzir a viscosidade e melhorar as características de manuseio. Os diluentes reativos são compostos de baixa viscosidade que contêm grupos epóxi e que participam da reação de polimerização. (RABELLO, M.S.; 2000)

Os diluentes reativos podem ser glicidil-éteres ou glicidil-ésteres, sendo monofuncionais ou difuncionais. Os diluentes reativos além de reduzir a viscosidade do meio reacional aceleram a velocidade de cura e o grau de cura. Alguns dos principais diluentes reativos utilizados em resinas epóxi são mostrados nas Figuras 2.28 a 2.31. (RABELLO, M.S.; 2000)



Figura 2.28: C₁₂ - C₁₄ alifático glicidil éter



Figura 2.29: n-butil glicidil éter

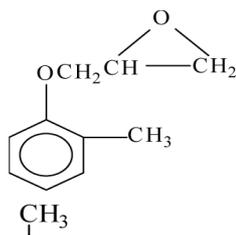


Figura 2.30: o-cresol glicidil éter

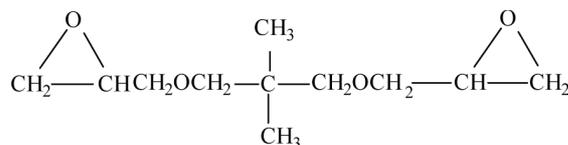


Figura 2.31: neopentil glicol diglicidil éter

Os diluentes não-reativos reduzem significativamente a viscosidade atuando como solventes ou plastificantes. Os mais usados são: tolueno, xileno e dibutil ftalato. (RABELLO, M.S.; 2000).

2.4 Parâmetros de Processamento das Resinas Epóxi;

2.4.1 Cálculo estequiométrico:

A obtenção da quantidade estequiométrica do agente de cura para sistema de resina envolvendo reação de cura com poliaminas ou anidridos é geralmente expressa pela equação 2.1.

$$\frac{MM_{ac}}{\frac{k_x}{m_r}} \times 100 \quad (2.1)$$

Onde:

MM_{ac} = massa molar da poliamina ou anidrido

k_x = número de hidrogênio ativo da poliamina ou número de grupos anidridos

m_r = massa da resina em (g)

Uma melhor formulação das quantidades estequiométricas entre a resina e o agente de cura, a partir do equivalente-grama da resina determinado experimentalmente, é proposto pela equação 2.2.

$$\frac{\frac{m_r}{MM_r}}{k_r} = \frac{\frac{m_{ac}}{MM_{ac}}}{k_{ac}} \quad (2.2)$$

Onde:

k_{ac} - funcionalidade do agente de cura;

k_r - funcionalidade da resina epóxi;

m_{ac} - massa do agente de cura;

m_r - massa de resina epóxi;

MM_{ac} - massa molar do agente de cura;

MM_r - massa molar média da resina epóxi.

A razão estequiométrica (R) das quantidades dos componentes pode ser calculada conforme equação 2.3.

$$R = \frac{k_{ac} \times \frac{m_{ac}}{MM_{ac}}}{k_r \times \frac{m_r}{MM_r}} \quad (2.3)$$

Onde a massa do agente de cura pode ser obtida pela equação 2.4.

$$m_{ac} = R \times \frac{k_r \times MM_{ac}}{k_{ac} \times MM_r} \times m_r \quad (2.4)$$

2.3.5.2 Funcionalidade das resinas epóxi

A funcionalidade de uma resina epóxi é definida como o número médio de grupos reativos, ou seja, de grupos epóxi, por unidade de monômero. Para a sua determinação são necessários os valores do equivalente epóxi (EE) dados pela equação 2.5 a seguir, (determinado experimentalmente por análise volumétrica) e a massa molar média da resina em questão, fornecida pelo fabricante da resina ou determinada por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

$$EE = \frac{\overline{MM}_r}{k_r} \quad (2.5)$$

Onde:

EE -Equivalente Epóxi

k_r - funcionalidade da resina epóxi

\overline{MM}_r - massa molecular média da resina epóxi

Para a resinas epóxi DGEBA e TGMDA os valores teóricos de k_r são 2 e 4, pois há um e dois grupos funcionais epóxi, em cada extremidade das cadeias respectivamente.

2.4.2 Viscosidade

A viscosidade, ou mais precisamente, o coeficiente de viscosidade de um líquido, mede a resistência ao escoamento sob tensão (TAGER, A., 1972).

Para o manuseio e processamento de uma resina para uma determinada aplicação específica é muito importante este parâmetro, do qual as propriedades finais do produto são dependentes. Quando a resina reage com o agente de cura, a polimerização ocorre, dando origem a moléculas cada vez maiores, o que faz aumentar a viscosidade do material. Este processo também depende da temperatura e do agente de cura, entre outros fatores. Na realidade, o controle de temperatura é essencial, pois a viscosidade diminui rapidamente com o aumento da mesma. Assim, o conhecimento do comportamento viscosimétrico do material resultante, em função da temperatura é de grande validade. Na temperatura ambiente, quanto menor forem as viscosidades, da resina e do agente de cura separadamente, tanto menor será a viscosidade inicial do sistema. (TAGER, A., 1972).

2.4.3 Tempo de manuseio

O tempo de manuseio ou tempo para uso da mistura é aquele em que um sistema de resina permanece com viscosidade baixa o suficiente para ser processada. O tempo de manuseio depende da viscosidade da resina, do agente de cura e da temperatura. (MORGAN, R. J., 1983)

2.4.4 Tempo de gel (Gel Time)

Para o processamento de sistemas de resina, o conhecimento do comportamento do sistema no decorrer da reação de polimerização, além do seu tempo de gel a uma determinada temperatura, e as características de cada sistema são importantes, pois influenciam as propriedades finais do material.

Na medida em que a reação ocorre, as cadeias do polímero alongam-se, depois se ramificam, e sua flexibilidade e mobilidade diminuem. No ponto de gel coexistem uma rede tridimensional infinita e numerosas cadeias livres. Após o ponto de gel, a rede densifica-se. Teoricamente, o ponto de gel corresponde ao limiar de formação de uma rede de massa molar infinita. Praticamente, é a transformação súbita irreversível de um líquido viscoso para um gel elástico. A determinação do tempo gel pode ser obtida experimentalmente por Calorimetria Exploratória Diferencial (Differential Scanning Calorimetry - DSC). (MORGAN, R. J., 1983)

2.4.5 Ciclo de Cura

O desempenho de um sistema de resina epóxi desejado não depende somente dos tipos de reagentes envolvidos, mas também das condições de processamento usadas na cura, ou seja, temperatura, tempo e pressão. Os parâmetros envolvidos nos ciclos de cura podem ser determinados experimentalmente por técnicas de análise térmica. (MORGAN, R. J., 1983)

A cura pode envolver simultaneamente a conversão e a reticulação. Na conversão está relacionado aspecto concernente à reação química, enquanto, na reticulação, o aspecto tridimensional do processo de cura. Normalmente, o

grau de cura significa o grau de reticulação, o qual depende da conversão química e da funcionalidade dos componentes envolvidos na reação de cura.

2.5 Nanocompósitos e Nanopartículas de Borracha

Nanocompósitos poliméricos foram desenvolvidos nos anos 80 por laboratórios de pesquisa acadêmicos e de empresas. Em 1990, a *Toyota central R&D Laboratories* divulgou sua tecnologia de obtenção de uma nanoestrutura a partir da poliamida 6 e da argila montmorillonita (4%), comprovando ganhos significativos nas propriedades mecânicas de barreira e na resistência térmica em relação ao polímero puro.

Os primeiros trabalhos na área de nanotecnologia iniciaram-se em 1950, atualmente com a evolução das técnicas de síntese e com a possibilidade de caracterização de materiais em escala atômica, tornou-se possível a mistura de resina polimérica com partículas de dimensões nanométricas (da ordem de 10^{-9} m). As melhorias obtidas com a adição de nanopartículas, geralmente, são maiores do que as se verificam em compósitos tradicionais. Nanocompósitos normalmente contém de 2 à 10% de carga, com melhoria de propriedades igual ou superior ao efetivo observado em compósitos tradicionais contendo de 29 à 35% de carga (PAIVA, L.B.; MORALES, A.R., 2006).

A grande área superficial das nanopartículas aumenta a área interfacial de compósitos o que pode levar a significativas modificações de propriedades. Quanto maior a interação entre partícula e matriz, maior a região de interação e mais influencia sobre as propriedades. A magnitude dos efeitos que a região interfacial tem sobre as propriedades do nanocompósito depende da propriedade que está sendo medida. Por exemplo, o efeito da região interfacial na temperatura de transição vítrea que é o resultado cooperativo de movimentos de cadeias pode ser diferente do seu efeito sobre a difusão o qual depende da mobilidade da rede de cadeias (AJAYAN ET AL., 2003).

O nanocompósito pode ter as três dimensões na ordem de nanômetros, e como exemplo tem-se a forma esférica. Quando duas dimensões são na ordem de nanômetros, a forma é fibrosa. E no caso em que apenas uma das

dimensões é nanométrica, tem-se o sistema multicamadas. As nano cargas mais utilizadas são os filossilicatos, nanotubos de carbono ou aditivos químicos como sílica ou carbonato de cálcio. Os altos valores de área superficial são responsáveis pelas propriedades dos nanocompósitos. (PAIVA, L.B.; MORALES,A.R., 2006)

A relação entre as dimensões das partículas (comprimento x largura) é denominada razão de aspecto, sendo que, quanto maior for essa relação, melhor seu efeito sobre a resina base. Outros fatores importantes são a concentração e a homogeneidade da distribuição da nanopartícula na matriz polimérica. (ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P., 2000)

Geralmente, os nanocompósitos termoplásticos apresentam vantagens em relação à resina-base como, por exemplo, o aumento significativo do módulo de elasticidade, da resistência à tração e da temperatura de distorção térmica (HDT), sem aumentar muito a densidade do material. Outras propriedades já comprovadas de nanocompósitos são as de barreira à gases e a ação como retardantes de chama. (ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P., 2000)

Nos nanocompósitos pequenas quantidades do composto nanométrico ou da nanopartícula podem influenciar muito nas características finais do produto, desde que preparados e utilizados de forma correta.

Existe atualmente uma gama relativamente grande de compostos nano estruturados com formatos, tamanhos e finalidades diferentes como pode ser visto alguns exemplos na figura 2.32.



Figura 2.32: Tipos de cargas nano-estruturadas.

(<http://www.demar.eel.usp.br/compositos>)

Em função do tipo de interação da nanopartícula com o polímero, a dispersão e a forma de incorporação, diferentes morfologias podem ser obtidas, conforme mostrado na figura 2.33.

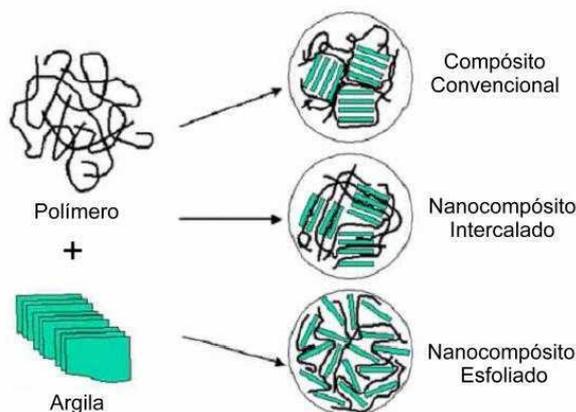


Figura 2.33: Diferenças de morfologia entre nanocompósitos.

(<http://www.demar.eel.usp.br/compositos>)

A adição de nanopartículas de material elastomérico em polímeros tende a melhorar a propriedade de tenacidade. Isto é interessante para vários tipos de materiais como, por exemplo, material de blindagem que sofre impactos de alta energia durante o trabalho. (ROLAND, C.M.; FRAGIADAKIS, D.; GAMACHE, R.M)

O nanocompósito utilizado neste trabalho é uma tecnologia desenvolvida pela empresa KANEKA Texas Corporation, cujo material é uma solução de 33% de nanopartículas de copolímero acrílico de butadieno em resina epóxi líquida tipo (DGEBA). Esta tecnologia recebe o nome de CSR (Core Shell Rubber) – (Figura 2.36) e proporciona um aumento significativo na resistência ao impacto do polímero, e conseqüentemente do compósito.

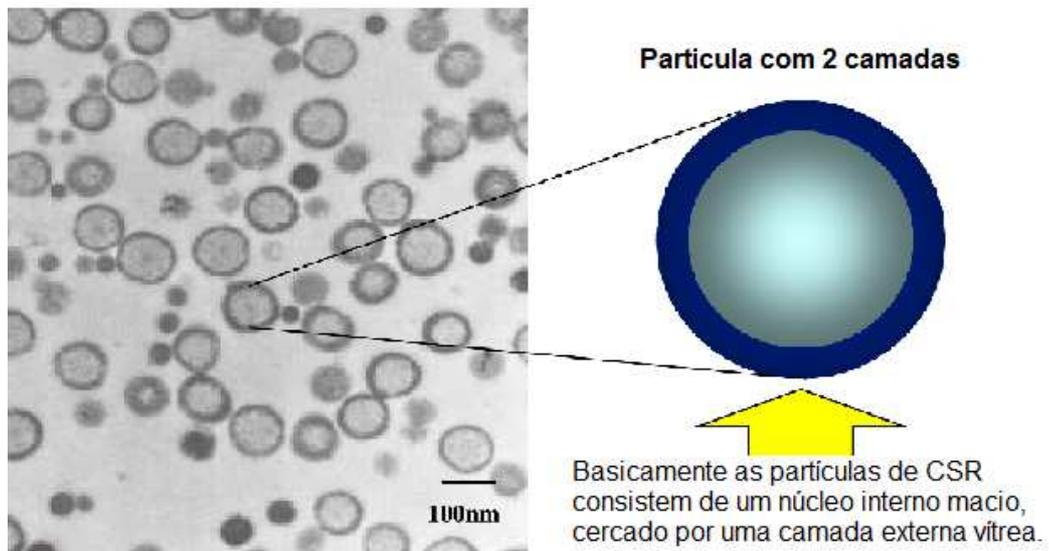


Figura 2.34: Core Shell Rubber CSR (KANEKA CORP.)

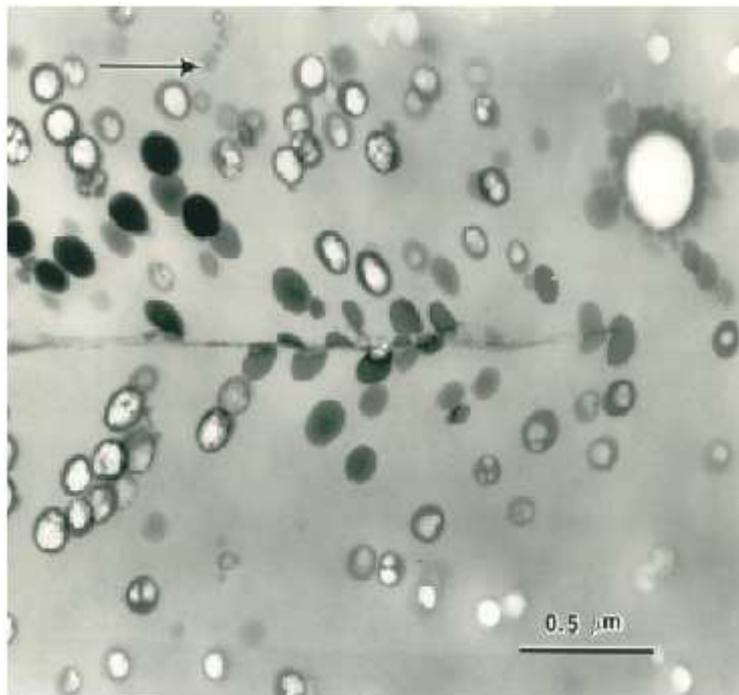


Figura 2.35: Microscopia mostrando a fratura de um material contendo partículas de borracha, após mecanismo de absorção de energia de impacto (KANEKA CORP.)

2.6. Propriedades a serem consideradas no estudo

A produção de novos materiais, nos últimos anos, tem possibilitado inúmeras propostas de aplicações tecnológicas. A utilização desses materiais como produto comercial normalmente requer propriedades específicas para aplicações afins.

O conhecimento das propriedades (físicas, mecânicas, térmicas, elétricas, ópticas, etc) do material pode mostrar as vantagens e desvantagens para diferentes aplicações. Essas propriedades são normalmente avaliadas por métodos clássicos descritos, muitas vezes empíricos, elaborados por normas técnicas de cada país. De maneira geral, as propriedades físicas não envolvem modificações na estrutura molecular dos materiais, mas as propriedades químicas, sim. Estas estão relacionadas a aplicações que requerem resistência à oxidação, resistência a radiações ultravioleta, à hidrofobicidade e inércia química a reagentes e solventes. (ROLAND, C.M.; FRAGIADAKIS, D.; GAMACHE, R.M., 2010)

No Brasil, a ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) é a norma técnica referencial para a produção de materiais poliméricos. Porém, devido à insuficiência de determinações para todos os materiais produzidos, algumas vezes recorre-se aos protocolos americanos (American Standards for Testing and Material, ASTM), aos britânicos, (British Standards, BS), aos alemães (Deutsche Institut für Normung, DIN), aos franceses (Association Française de Normalisation, AFNOR), e os internacionais da International Organization for Standardization, (ISO).

As propriedades mecânicas compreendem a totalidade das características que determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, e são manifestadas pela capacidade desses materiais desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. (MANO, E.B; 1990)

As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares, com relaxação sob tensão, escoamento sob peso constante, histerese. Essas relaxações dependem da

temperatura, da capacidade de desenvolver deformações reversíveis e da íntima correlação entre processos mecânicos e químicos. (MANO, E.B; 1990)

2.6.1. Relações entre Propriedades

É importante entender as características no âmbito da estrutura molecular e das propriedades físico-químicas de um material para que esse possa ser usado numa determinada aplicação.

Há alguns anos foram feitos avanços significativos na tentativa de se determinar as propriedades físicas do material através do conhecimento da sua estrutura, embora muitas das propriedades físico-químicas ainda não possam ser previstas. (ALLCOCK, H. L.; LAMPE, F. W., 1990)

Diante deste fato, é imprescindível que se faça avaliações no material, como por exemplo, testes mecânicos que fornecem várias informações e são rotineiramente realizados em laboratórios de pesquisa de materiais, em investigações científicas ou em indústrias.

O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua resposta ou deformação a uma carga ou força que esteja sendo aplicada.

As propriedades mecânicas de um material podem ser analisadas por vários tipos de ensaios, tais como tração, flexão, fadiga, impacto, compressão, torção, dureza, entre outras. (SOUZA, S. A., 1982).

Dentre os fatores a serem considerados incluem-se a natureza da carga aplicada e a duração da sua aplicação, bem como as condições ambientais. (CALLISTER JR, W.D., 2002).

Existem vários modos para deformar um compósito de forma estática, dentre eles destacam-se: a tração, a compressão, a flexão, o cisalhamento. O ensaio de tração é o mais usual. Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos compósitos em ensaios de tensão-deformação são: módulo de Young ou de elasticidade; tensão e deformação no escoamento para plásticos; tensão máxima; tensão e deformação na ruptura para elastômeros, e a tenacidade. (CANEVAROLO JR, S.V., 2002).

As tensões em qualquer região da curva são calculadas através da razão entre a carga ou a força e a área da seção transversal do corpo de provas. A tensão é definida como nominal quando a área utilizada para o cálculo de tensão é a inicial. Por outro lado, a tensão é definida como real se a área utilizada no cálculo for a área obtida no instante do registro da carga. (CANEVAROLO JR, S.V., 2002).

O alongamento ou deformação é medido pelo deslocamento que ocorre entre duas marcas de referência existentes no corpo-de-prova como resultado da aplicação de uma força. É normalmente expresso em porcentagem da distância inicial entre as duas marcas. (SMITH,L.P., 1993).

2.7. Análise térmica dinâmico-mecânica (DMA ou DMTA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) tem um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas a mudanças conformacionais e às deformações microscópicas geradas a partir de arranjos moleculares. (CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I.; 2005)

A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida em função da tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência e temperatura. (WETTON, R.E., DAWKINS, J.V.; 1986)

O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material será governado por sua viscoelasticidade, dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico ou viscoso. (WUNDERLICHE, B., TURI, E.A., 1997).

Materiais poliméricos apresentam comportamento mecânico ao elástico e ao viscoso, sendo denominados viscoelástico. A contribuição elástica e viscosa para o comportamento mecânico do polímero depende da temperatura da frequência e do tempo do experimento. (WUNDERLICHE, B., TURI, E.A., 1997).

O módulo de armazenamento (E') é uma medida de energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica, equação 2.6.

$$E' = E^* \cos \delta \quad (2.6)$$

Onde:

$$E = (\sigma_0 / \epsilon_0)$$

σ_0 = tensão inicial

ϵ_0 = deformação inicial

δ = ângulo de defasagem

A razão entre a amplitude da componente da tensão fora da fase em relação à deformação pela amplitude da deformação é definida como módulo de perda (E''), equação 2.7.

$$E'' = E^* \sin \delta \quad (2.7)$$

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado (H) por ciclo, de acordo com a equação 2.8.

$$H = \pi E'' \epsilon_m^2 \quad (2.8)$$

Onde:

ϵ_m é o valor máximo da deformação durante o ciclo.

Esta dissipação de calor é atribuída, por exemplo, ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, como ocorre na transição vítrea ou às relaxações de segmentos laterais resultantes, por exemplo, de rotações em torno de ligações químicas. (NIELSEN, L.W.; MARCEL DEKKER, 1974).

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (normalmente dissipada na forma de calor) pela energia máxima armazenada por ciclo (e, portanto, totalmente recuperável) é dito amortecimento, atrito interno ou

tangente de perda ($\tan \delta$) (JÚNIOR, S.V.C., 2004). A $\tan \delta$ também é denominada fator de perda ou “damping” (MURAYAMA, T., 1988).

O efeito da variação da frequência e da temperatura sobre o comportamento dinâmico-mecânico de materiais poliméricos pode ser resumido da seguinte forma: 1) a baixas temperaturas ou altas frequências, o polímero comporta-se como um material vítreo e, portanto, rígido, devido aos altos tempos de relaxação comparativamente a escala de tempo do experimento. Sob essas condições o módulo de armazenamento é alto e o de perda é baixo; 2) a altas temperaturas ou baixas frequências, os movimentos internos respondem à tensão aplicada. Dessa forma, tanto o módulo de armazenamento como o de perda são baixos, correspondendo ao comportamento viscoso; 3) quando a frequência do experimento é comparável à frequência dos movimentos internos do material na temperatura na qual é feita a medida, o módulo de armazenamento diminui com o aumento da temperatura ou com a diminuição da frequência, e o módulo de perda exibe o máximo, correspondendo ao comportamento viscoelástico. (CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I., 2005).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Neste estudo optou-se pela utilização da fibra mais comumente empregada em compósitos poliméricos (fibra de vidro) e a resina epóxi (de polimerização a quente) como a matriz, com carga nanométrica um copolímero acrílico de butadieno. A seguir uma descrição breve dos materiais empregados na pesquisa.

A Fibra de Vidro de Alta Performance (HPG - High Performance Glass) denominada ShieldStrandTM é uma fibra desenvolvida pela Owens Corning (EUA) em 2007, destinada a aplicações onde a elevada exigência mecânica é de suma importância. Para a blindagem em questão foi fabricado tecido plano tipo trama / urdume 1x1 com uma gramatura de 850 g/m².

A resina utilizada é do tipo epóxi (DGEBA) possui o nome oficial de 2,2-bis(4-glicidiloxifenil)-propano (IUPAC) e foi adquirida da Huntsman, cujo nome comercial é MY-790. É uma resina líquida a temperatura ambiente, com viscosidade de 4000 à 5000 mPa s⁻¹ (Brookfield, à 25°C). Apresenta um peso equivalente epóxi (EEW - *equivalent epoxy weight*) de 167 - 171 g.eq⁻¹, uma massa molar de 340 g.mol⁻¹ e densidade de 1,15 à 1,20 g.cm⁻³.

O endurecedor utilizado é do tipo anidrido (MHHPA) tendo como principal constituinte o 5-metil-hexa-hidro-2-benzofurano-1,3-diona (IUPAC) e foi adquirido da Huntsman, cujo nome comercial é HY-1102. O material é líquido a temperatura ambiente, com viscosidade de 40 à 60 mPa s⁻¹ (Brookfield, à 25°C), possui um número ácido maior que 660 mg KOH.g⁻¹, uma massa molar de 168,2 g.mol⁻¹ e densidade de 1,13 à 1,17 g.cm⁻³.

O acelerador utilizado é do tipo amina terciária (BDMA), tendo como principal constituinte o 2-benzil-2-(dimetilamino) (IUPAC) e foi adquirido da Huntsman, cujo nome comercial é DY 062. O material é líquido a temperatura ambiente com viscosidade ≤ 10 mPa s⁻¹ (Brookfield, à 25°C), possui massa molar de 135 g.mol⁻¹ e densidade de 0,9 g.cm⁻³.

As nanopartículas de borracha utilizadas foram adquiridas na forma de solução: CSR - Core Shell Rubber – (Butadiene-acrylic copolymer) solução de 33% (EEW - *equivalent epoxy weight*) de 247 à 270 g.eq⁻¹, uma massa molar de 380 g.mol⁻¹ e densidade de 1,17 à 1,22 g.cm⁻³, viscosidade de 20.000 à 25.000 mPa s⁻¹ (Brookfield, à 25°C).

3.2 Métodos

O trabalho constituiu basicamente de duas etapas principais, primeiramente, a preparação das chapas e, posteriormente, a confecção dos corpos de provas para realização dos ensaios.

3.2.1 Preparação das chapas

Duas chapas medindo 700 x 1250 mm e 4 chapas medindo 220 x 220 mm foram produzidas na empresa AEPI do Brasil, por processo de laminação manual e prensagem à quente utilizando-se 6 camadas do tecido de fibra de vidro.

Para realização de todos os ensaios, exceto o ensaio balístico que, para o qual, foram laminadas duas chapas nas mesmas dimensões, porém, com 10 camadas de tecido de fibra de vidro.

A resina de laminação (matriz) constituída por 100 partes por peso de resina epóxi, 85 partes por peso de endurecedor, 1,6 partes por peso de acelerador para uma das chapas, sendo que, a diferença entre as duas chapas só foi a adição de 36 partes por peso de resina epóxi de baixa viscosidade contendo 33% em peso +- 1% de *Core Shell Rubber*, que corresponde a 12 partes por peso na matriz. Esta quantidade foi definida anteriormente com base em ensaios de impacto IZOD realizados com laminados utilizando-se mantas aleatórias de fibra de vidro, onde a proporção de CSR variou de 8 a 15 partes por peso.

Todo o restante do projeto inclusive os ensaios foram realizados de forma semelhante entre as duas chapas, justamente para avaliar comparativamente o efeito das nanopartículas.

A necessidade de fabricar laminados com 6 e 10 camadas se deu pelo motivo de atender as especificações de algumas normas de ensaio no que diz respeito a espessura do corpo de provas, e também para poder realizar o ensaio de DMTA afim de não extrapolar a força do motor 18N e não trabalhar com espessura muito acima dos 3 milímetros.

3.2.1.1 Preparo da matriz

Para cada chapa de 6 camadas foram preparados 2.520 gramas de matriz, e para cada chapa de 10 camadas foram preparados 4.200 gramas de matriz constituída para ambas conforme tabelas 3.1 e 3.2. Sendo que a adição de cada produto foi realizada conforme a sequencia que aparece nas tabelas 3.1 e 3.2 a mistura foi realizado com um misturador tipo caulins (Figura 3.1) durante 10 minutos.

Tabela 3.1 Formulação **sem** nanopartículas de borracha.

Componente	Quantidade (partes por peso)
Resina	100
Endurecedor	85
Acelerador	1,6

Tabela 3.2 Formulação **com** nanopartículas de borracha.

Componente	Quantidade (partes por peso)
Resina	64
Endurecedor	85
Acelerador	1,6
nanoparticulas	12



Figura 3.1: Mistura dos componentes com batedor tipo caulins.

3.2.1.2 Laminação das chapas

Após o preparo da matriz iniciou-se a impregnação dos tecidos por processo de laminação manual com auxílio de uma espátula para a distribuição da resina sobre as camadas de fibra de vidro, conforme ilustrado na figura 3.2.



Figura 3.2: Sequência da laminação das camadas por processo de laminação manual. Por final colocação de um filme plástico (BOPP) como desmoldante, para evitar que a chapa ficasse aderida nas placas da prensa.

Após a laminação, as camadas foram colocadas entre as placas da prensa, pré-aquecidas à 150°C e prensadas com 50 ps i de pressão durante 40 minutos. Em seguida, o aquecimento foi desligado e a pressão só foi aliviada ao atingir 70°C para evitar o empenamento da chapa. Este mesmo procedimento se repetiu para a chapa fabricada com o nanocomposito.



Figura 3.3: Prensagem da chapa do laminado em prensa hidráulica.

De forma complementar para avaliação da influência da pós-cura dos polímeros, foram laminados (Figura 3.4) no laboratório 4 placas medindo aproximadamente 220 x 220 mm para realização de ensaios de flexão e DMA. A moldagem de cada chapa esta descrita a seguir:

- Uma chapa com **6 camadas** de tecido de fibra de vidro laminadas manualmente com matriz **sem** nanopartículas, prensados com 50

psi de pressão e curadas à 150°C. Código: PSN6 (Placa do Laminado Sem Nanopartículas, número de camadas: 6).

- Uma chapa com **6 camadas** de tecido de fibra de vidro laminadas manualmente com matriz **com** nanopartículas, prensados com 50 psi de pressão e curadas à 150°C. Código: PCN6 (Placa do Laminado Com Nanopartículas, número de camadas: 6).

- Uma chapa com **10 camadas** de tecido de fibra de vidro laminadas manualmente com matriz **sem** nanopartículas, prensados com 50 psi de pressão e curadas à 150°C. Código: PSN10 (Placa do Laminado Sem Nanopartículas, número de camadas: 10).

- Uma chapa com **10 camadas** de tecido de fibra de vidro laminadas manualmente com matriz **com** nanopartículas, prensados com 50 psi de pressão e curadas à 150°C. Código: PCN10 (Placa do Laminado Com Nanopartículas, número de camadas: 10).



Laminação



Prensagem



Chapa curada

Figura 3.4: Ilustração do processo de laminação, prensagem e cura das chapas.

Para posterior realização do ensaio de DSC e DMA uma quantia de cada resina utilizada (Figura 3.5) para laminação das chapas com e sem nanopartículas foi colocada para curar em estufa com circulação de ar forçada à 150°C por 40 minutos.



Resina com nanoparticulas



Resina sem nanoparticulas

Figura 3.5: Amostras das resinas de laminação.

As 4 chapas e as 2 placas de resina sem reforços foram pós curadas (Figura 3.6) em estufa com circulação de ar forçado à 160°C durante 4 horas, as amostras foram retiradas das estufa e colocadas em um dessecador até atingir a temperatura ambiente.

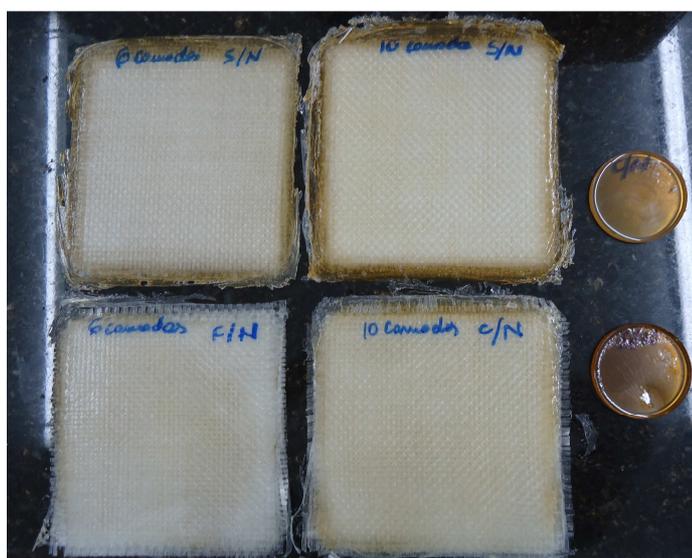


Figura 3.6: Materiais pós-curados.

3.2.2 Preparação dos corpos de provas e caracterizações

Os corpos de provas foram preparados, usinados quando necessário com ferramentas diamantadas, atendendo as especificações estabelecidas em normas para cada tipo de ensaio realizado. Os ensaios foram divididos em três grupos:

- Ensaio mecânicos
- Ensaio físico-químicos
- Análises térmicas

Todas as usinagens e ensaios foram realizados utilizando os equipamentos da AEPI do Brasil.

3.2.3 Ensaio mecânicos

3.2.3.1 Resistência à tração e porcentagem de alongamento até a ruptura

O ensaio de tração foi realizado conforme os parâmetros estabelecidos na norma (ASTM D 638), os corpos de provas foram usinados em formato de gravatas, em uma fresa com ferramenta diamantada, e três medidas de cada lado, largura W [mm] e espessura T [mm], foram determinadas para calcular a área da seção transversal ($A = W \times T$), como citado na Tabela 3.3. Estas medidas foram obtidas na região do corpo-de-prova (CDP) com a largura mais estreita, conforme Figura 3.7.

Tabela 3.3 Medidas encontradas nos corpos de provas de **6 camadas**.

Placa Sem nanopartículas (PSN)				Placa Com nanopartículas (PCN)			
CDP	Cota (W) (mm)	Cota (T) (mm)	Cota (G) (mm)	CDP	Cota (W) (mm)	Cota (T) (mm)	Cota (G) (mm)
01	9,670	2,780	60	01	9,650	4,111	60
02	9,580	3,030	60	02	9,566	4,058	60
03	9,640	3,410	60	03	9,624	4,154	60
04	9,700	2,990	60	04	9,589	4,215	60
05	9,670	2,940	60	05	9,636	4,173	60

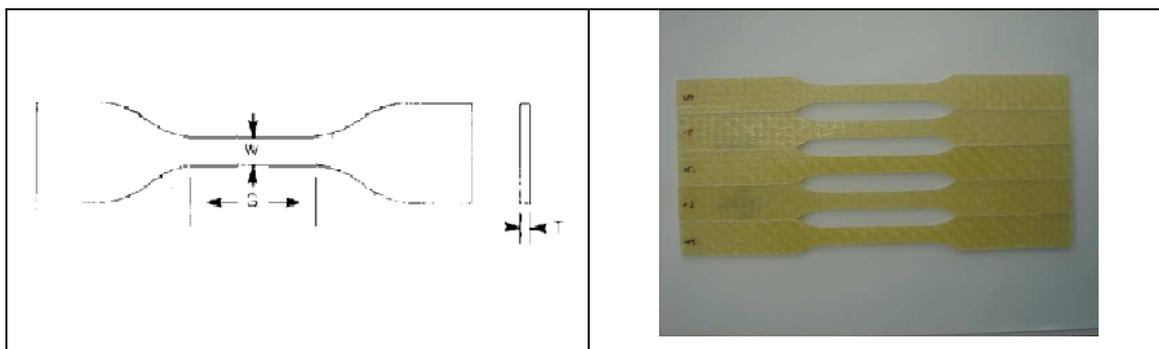


Figura 3.7: Corpos de provas utilizados para o ensaio de resistência à tração.

O ensaio foi conduzido utilizando uma máquina de ensaios universais de tração e compressão marca PANTEC modelo Versat 10000, com capacidade de 100 kN (Figura 3.8), número de série 045-H6-03, calibrada em 11/10/2011 pela Panambra Service, de acordo com o certificado de calibração nº 0332/11.



Figura 3.8: Máquina de ensaios universais utilizada.

As amostras foram posicionadas na Máquina de Ensaio Universal e fixadas em ambas as extremidades por dispositivos apropriados, seguindo a geometria das mesmas, conforme ilustrado na Figura 3.9



Figura 3.9: Corpo de prova (CDP) fixado na garra para realização da tração.

As amostras foram submetidas a um esforço na direção da tração até a ruptura do material (Figura 3.10), a uma velocidade de 5 mm/min., controlada pelo software no computador ligado à máquina universal, em temperatura ambiente.

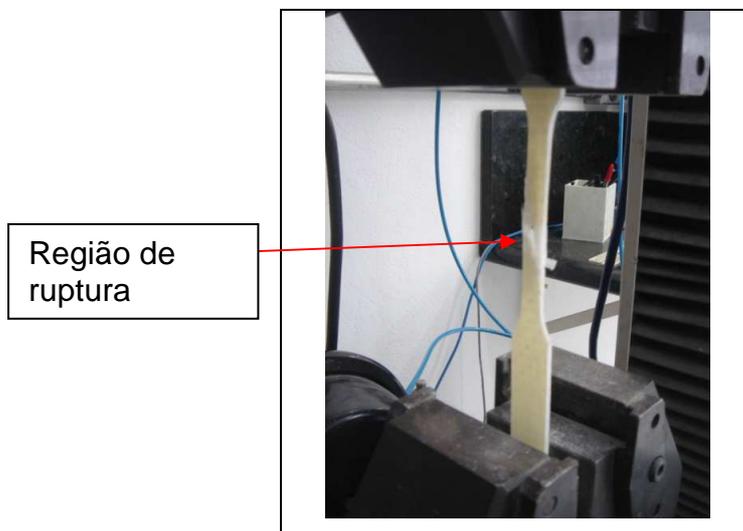


Figura 3.10: Corpo de prova (CDP) rompido após realização da tração.

A porcentagem de alongamento até a ruptura foi registrada pelo software da máquina, conforme a deformação em relação ao tamanho inicial. A

resistência à tração [MPa] foi calculada, considerando a área da seção transversal, conforme equação 3.1.

$$\sigma = \frac{F}{T.w} \quad (3.1)$$

Onde:

$\sigma \rightarrow$	Resistência à tração	[MPa]
$F \rightarrow$	Força Aplicada	[N]
$T \rightarrow$	Espessura do CDP	[mm]
$w \rightarrow$	Largura do CDP	[mm]

3.2.3.2 Resistência à flexão

Foi determinada seguindo os parâmetros estabelecidos na norma ASTM D 790; os corpos de provas (CDP) foram usinados em uma fresa com ferramenta diamantada em formato de barras retangulares (Figura 3.11), e três medidas de cada lado, largura W [mm] e espessura T [mm], foram determinadas para calcular a área da seção transversal ($A = W \times T$), conforme a Tabela 3.4.



Figura 3.11: Corpos de provas em formato de barras para ensaio de flexão

Os ensaios de flexão dos corpos de prova complementares foram realizados também baseados na ASTM D790, entretanto a largura utilizada neste caso foi de 12,7 mm e a abertura entre os apoios foi fixada em 16 vezes a espessura de cada amostra.

Tabela 3.4 Medidas encontradas nos corpos de prova.

Laminado de 6 camadas sem nanopartículas (PSN6)			Laminado de 6 camadas com nanopartículas (PCN6)		
CDP	Cota (W) (mm)	Cota (T) (mm)	CDP	Cota (W) (mm)	Cota (T) (mm)
01	14,69	2,83	01	15,02	4,062
02	14,68	3,06	02	15,02	4,073
03	14,70	3,25	03	15,02	4,031
04	14,72	3,03	04	15,02	4,067
05	14,72	2,99	05	15,02	4,047

Tabela 3.5 Medidas encontradas nos corpos de provas de 6 camadas para realização dos ensaios de flexão complementares.

Laminado de 6 camadas com nanopartículas (PCN6)			Laminado de 6 camadas sem nanopartículas (PSN6)		
CDP	LARGURA	ESPESSURA	CDP	LARGURA	ESPESSURA
1	12,81	3,62	1	12,61	3,05
2	12,75	3,61	2	12,61	3,09
3	12,68	3,61	3	12,59	3,04
4	12,84	3,59	4	12,57	3,05
5	12,85	3,63	5	12,59	3,04
média	12,786	3,612	média	12,594	3,054

Tabela 3.6 Medidas encontradas nos corpos de provas de 10 camadas para realização dos ensaios de flexão complementares.

Laminado de 10 camadas com nanopartículas (PCN10)			Laminado de 10 camadas sem nanopartículas (PSN10)		
CDP	LARGURA	ESPESSURA	CDP	LARGURA	ESPESSURA
1	12,59	5,86	1	12,62	5,12
2	12,71	5,83	2	12,52	5,12
3	12,65	5,86	3	12,73	5,12
4	12,67	5,83	4	12,64	5,11
5	12,68	5,82	5	12,63	5,12
média	12,66	5,84	média	12,628	5,118

O ensaio foi conduzido utilizando a mesma máquina de ensaios universais de tração e compressão marca PANTEC modelo Versat 10000, citada anteriormente (Figura 3.8).

As amostras foram posicionadas uma de cada vez na Máquina de Ensaios Universais, apoiadas no dispositivo de 3 pontos, conforme (Figura 3.12).

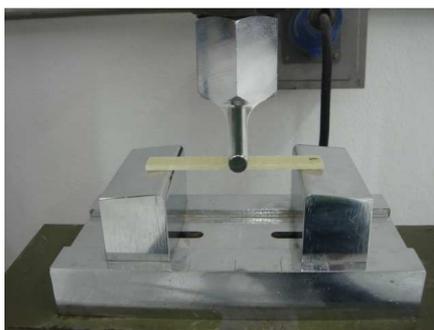


Figura 3.12: Corpo de prova apoiado no dispositivo de ensaio de flexão.

Neste ensaio as amostras foram submetidas a um esforço perpendicular na direção de compressão até a ruptura do material, a uma velocidade de 2 mm/min., em temperatura ambiente, conforme (Figura 3.13).

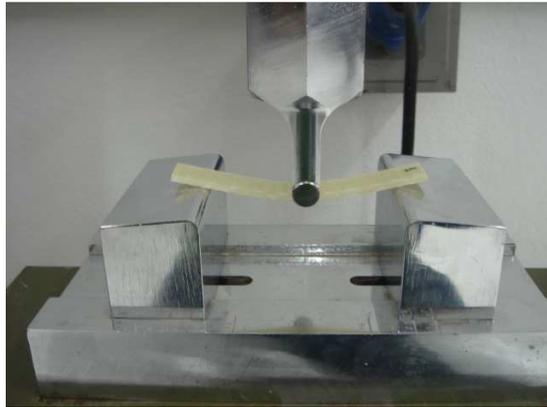


Figura 3.13: Corpo de prova sob tensão de flexão.

A resistência à flexão [σ_{flex}] foi calculada, considerando a área da seção transversal, conforme a equação 3.2.

$$\sigma_{flex} = \frac{3.F.L}{2.w.t^2} \quad (3.2)$$

Onde:

σ_{flex} → Resistência à Flexão	[MPa]
F → Máxima força aplicada	[N]
L → Distância entre os cutelos inferiores	[mm]
w → Largura do corpo de prova	[mm]
t → Espessura do corpo de prova	[mm]

3.2.3.3 Resistência ao cisalhamento interlaminar

Foi determinada seguindo os parâmetros estabelecidos na norma ASTM D 2344; os corpos de prova (tipo short beam) foram usinados em uma fresa com ferramenta diamantada em formato de barras retangulares (Figura 3.14), e três medidas de cada lado, largura W [mm] e espessura T [mm], foram

determinadas para calcular a área da seção transversal ($A = W \times T$), conforme a Tabela 3.7.



Figura 3.14: Corpos de prova em formato de barras para ensaio de cisalhamento interlaminar.

Tabela 3.7 Medidas encontradas nos corpos de provas de ensaio de cisalhamento interlaminar.

Sem nanopartículas			Com nanopartículas		
CDP	Cota (W) (mm)	Cota (T) (mm)	CDP	Cota (W) (mm)	Cota (T) (mm)
01	6,20	3,06	01	10,173	4,120
02	6,20	3,02	02	10,182	4,100
03	6,20	3,02	03	10,186	4,136
04	6,20	3,02	04	10,173	4,098
05	6,20	2,85	05	10,193	4,100

O ensaio foi conduzido utilizando também a máquina de ensaios universais de tração e compressão marca PANTEC modelo Versat 10000, citada anteriormente (Figura 3.8).

As amostras foram posicionadas uma de cada vez na máquina de ensaios universais, apoiadas no dispositivo de 3 pontos com raio de arredondamento de 3mm no cutelo central e raios de arredondamento de 1,5

mm nos cutelos laterais, o span (abertura entre os cutelos laterais) para as amostras sem aditivos foi 20mm e para as amostras com aditivo foi 17mm. A abertura entre os cutelos laterais é dada pela norma em função da espessura do cdp (span: 4x a espessura), conforme a figura 3.15.

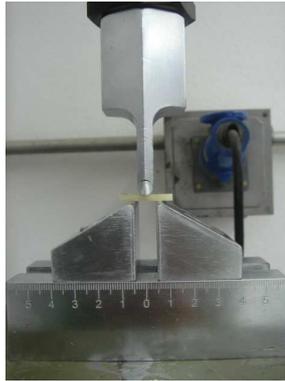


Figura 3.15: Corpo de prova apoiado no dispositivo de ensaios de cisalhamento interlaminar.

Neste ensaio as amostras foram submetidas a uma força perpendicular na direção da compressão até a ruptura do material, a uma velocidade de 1 mm/minuto, à temperatura ambiente.

A resistência ao cisalhamento interlaminar $[\sigma_{Cis}]$ foi calculada, considerando a área da seção transversal, conforme a equação 3.3.

$$\sigma_{Cis} = \frac{3.F}{4.w.t} \quad (3.3)$$

Onde:

σ_{Cis} → Resistência ao cisalhamento interlaminar [MPa]

F → Máxima força aplicada [N]

w → Largura do corpo de prova [mm]

t → Espessura do corpo de prova [mm]

3.2.3.4 Resistência ao Impacto

A resistência ao impacto representa a tenacidade ou a resistência de um material rígido à deformação em uma velocidade muito alta. Uma distinção deve ser feita entre materiais quebradiços ou frágeis, e resistentes ou tenazes. (MANO, E.B., 1991).

O comportamento dúctil-frágil dos materiais pode ser mais amplamente caracterizado por ensaios de impacto. A carga nesse ensaio é aplicada na forma de esforço por choque (dinâmico), sendo o impacto obtido por meio da queda de um martelo ou pêndulo, de uma determinada altura, sobre o corpo de provas. As massas utilizadas no ensaio são intercambiáveis, possuem diferentes pesos e podem cair de alturas variáveis. Os ensaios mais conhecidos são denominados Charpy e Izod, dependendo da configuração geométrica do entalhe e do modo de fixação do corpo de provas na máquina. (GARCIA, A.; SPIN, J.A.; SANTOS, C.A., 2000).

A determinação da resistência ao impacto IZOD foi realizado de acordo com a norma ASTM D 256 - “ Standard Test Methods For Determining that Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics”, utilizando um equipamento para ensaios de impacto marca Zwick, modelo 7900, com suporte de engaste do corpo de provas para ensaios IZOD com entalhe, conforme figura 3.16.



Figura 3.16: Máquina de ensaio de impacto e suporte de fixação do corpo de provas para IZOD.

Foram usinados em uma fresa com ferramenta diamantada 10 corpos de provas seguindo os parâmetros da norma, conforme a figura 3.17. Na Tabela 3.8 estão as medidas dos corpos de prova.

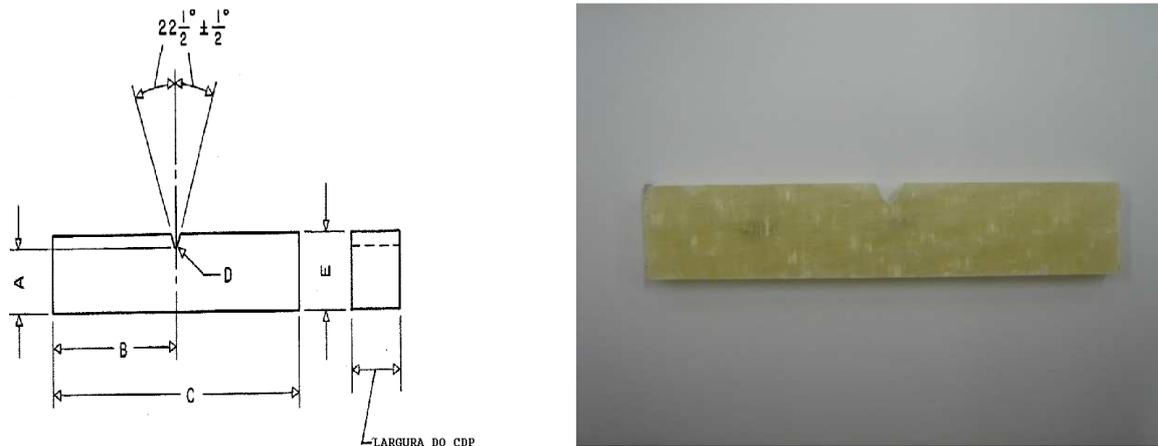


Figura 3.17: Características dimensionais e formato do corpo de prova.

Tabela 3.8 Cotas e tolerâncias especificadas na norma para confecção dos corpos de prova.

Cotas	Medidas
A	$10,16 \pm 0,05$
B	$31,8 \pm 1,0$
C	$63,5 \pm 2,0$
D	$0,25R \pm 0,05$
E	$12,7 \pm 0,20$

Durante o ensaio, o martelo do equipamento foi liberado, cujo impacto foi projetado na região superior da amostra, a uma altura especificada de $22,0 \pm 0,05$ mm, conforme figuras 3.18 e 3.19.

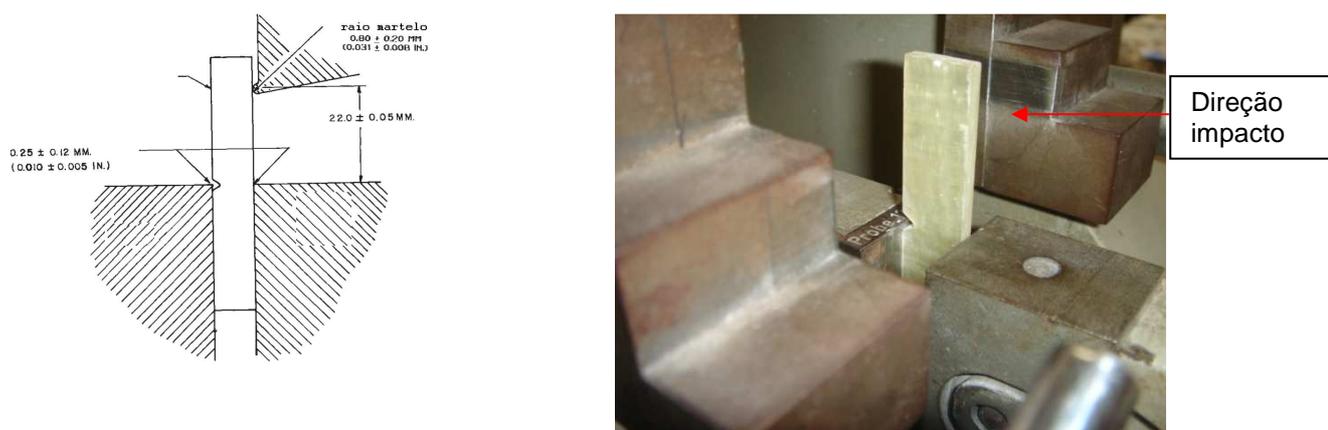


Figura 3.18: Ilustração da fixação do corpo de prova no equipamento, de acordo com a ASTM D 256.

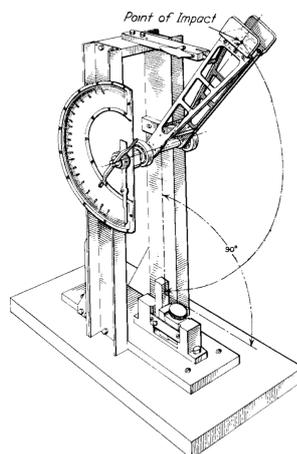


Figura 3.19: Ilustração do equipamento utilizado e o sentido do impacto no corpo de prova (ASTM D 256).

Assim, a quantidade de energia armazenada, E [J], foi obtida após o impacto e a resistência foi calculada conforme equação 3.4.

$$\sigma = \frac{E \cdot 10^3}{w \cdot t} \quad (3.4)$$

Onde:

- σ : Tenacidade [kJ/m^2]
- E : Energia Armazenada [J]
- w : Largura do corpo-de-prova [mm]
- t : Espessura do corpo-de-prova [mm]

3.2.3.5 Impacto balístico

O ensaio de impacto balístico foi conduzido conforme as especificações da norma NIJ 0108 (U.S. Department of Justice - National Institute of Justice - Ballistic Resistant Protective Materials) resumida a seguir.

Duas placas medindo aproximadamente 305x305mm de cada laminado (6 e 10 camadas), foram cortadas com serra circular diamantada e submetida a impactos de projéteis de pistola calibre .40 de polegada. A munição utilizada foi do tipo ETPP (Figura 3.20), fabricante CBC, massa do projétil de 180 grains e velocidade teórica de 300 m/s.



Figura 3.20: Munição calibre 0.40 de polegada fabricante CBC tipo ETPP (Encamisado Total Ponta Plana).

O alvo (placa balística e suporte) foi posicionado de forma a ficar perpendicular ao plano do impacto, conforme ilustrado na (Figura 3.21).

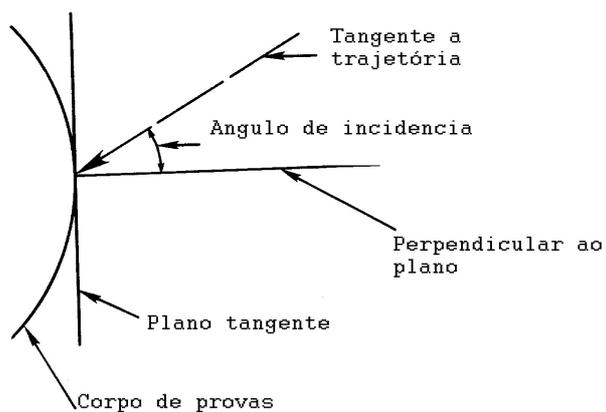


Figura 3.21 Ilustração da importância da perpendicularidade do alvo em relação ao projétil.

A distância entre o alvo e o cano da pistola foi de 5 metros (V_5), o alvo foi fixado em um suporte metálico para não sair da posição ao receber o impacto, conforme ilustrado na (Figura 3.22).



Figura 3.22: Suporte e fixação da amostra de laminado.

A velocidade do impacto foi medida com o auxílio de um equipamento denominado cronógrafo, posicionado a uma determinada distância estabelecida na norma. O esboço ou esquema do aparato utilizado está ilustrado na (Figura 3.23).

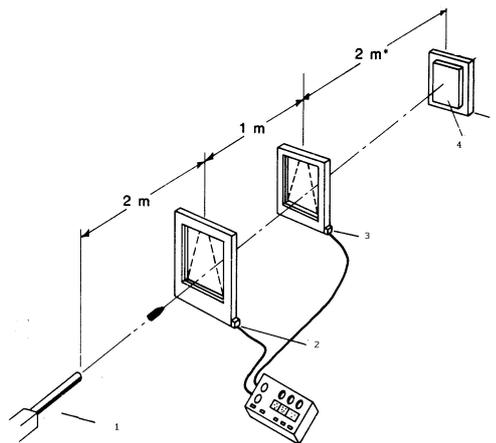


Figura 3.23: Esquema utilizado para realização do ensaio balístico (NIJ 0108).

O cronógrafo utilizado para determinação da velocidade foi do modelo ProChrono, digital, da KC Competition Electronics (Figura 3.24). A distância entre as lâminas sensoriais foi de 1 metro, conforme norma NIJ 0108.



Figura 3.24: Cronógrafo utilizado para medir a velocidade do projétil.

Após a medição da velocidade do disparo foi possível calcular a energia de cada impacto conforme equação 3.5.

$$E = \frac{m \cdot V^2}{2} \quad (3.5)$$

Onde: E: Energia [J]
m: Massa do projétil [kg]
V: Velocidade do projétil [m/s]

3.2.4. Ensaios Físico-químicos

3.2.4.1 Densidade

A determinação da densidade foi realizada conforme os procedimentos descritos na norma ISO 1183-2 método A (imersão). Consiste basicamente em determinar a massa da amostra ao ar e depois determinar a massa da mesma amostra na água, a diferença de peso entre a massa da amostra no ar e a massa da amostra na água é o volume da amostra. Portanto, dividindo a massa da amostra no ar pela diferença da massa da amostra no ar e a massa da amostra na água obteve-se a densidade.

Para obtenção das massas foi utilizado uma balança analítica marca GEHAKA modelo AG200, número de série 08061605001012, calibrado em 13/09/2011 pela GEHAKA, conforme o certificado de calibração nº BA 1713/2011, contendo os aparatos para determinação de densidade, método Arquimedes (Figura 3.25).



Figura 3.25: Balança analítica com kit para determinação de densidade por imersão (indicado pela seta vermelha).

Para realização desse ensaio foram cortados 5 corpos de provas medindo 25 x 25mm, de cada tipo de placa, e determinadas as massas ao ar e na água, conforme a equação 3.6.

$$\rho = \frac{M(\text{ar})}{M(\text{ar}) - M(\text{agua})} \quad (3.6)$$

Onde:

ρ : Densidade [g/cm³]

M (ar): Massa da amostra ao ar [g]

M (agua): Massa da amostra na água [g]

3.2.4.2 Gramatura

O ensaio para determinação da massa por unidade de área (gramatura) foi realizado seguindo os procedimentos determinados na norma ASTM D 3776. Consiste basicamente em cortar uma amostra de aproximadamente 25,4 x 25,4mm realizar 3 medidas de cada lado da amostra e fazer a média para obter uma largura média de cada lado. Em seguida, a amostra foi pesada em

uma balança analítica e a massa por unidade de área foi determinada conforme a equação 3.7.

$$G = \frac{M \text{ (ar)}}{L_{(1)} \times L_{(2)}} \quad (3.7)$$

Onde:

G : Gramatura [g/cm²]

M (ar): Massa da amostra ao ar [kg]

L₍₁₎: Média da largura ₍₁₎ [m]

L₍₂₎: Média da largura ₍₂₎ [m]

3.2.4.3 Teor de vazios

Para determinação de vazios presentes no laminado, o procedimento foi baseado na norma ASTM D 2734, método B. Consiste basicamente em determinar a densidade do laminado conforme foi realizado no item 3.2.4.1. Através de cálculos utilizando as propriedades dos componentes individualmente foi possível determinar a porcentagem de vazios, conforme equação 3.8.

$$V = 100 - M_d \cdot \left(\frac{r}{d_r} + \frac{g}{d_g} \right) \quad (3.8)$$

Onde:

V → Teor de vazios, volume	[%]
M_d → Densidade medida	[g/cm ³]
r → Massa resina	[%]
g → Massa de vidro	[%]
d_r → Densidade da resina	[g/cm ³]
d_g → Densidade da fibra	[g/cm ³]

3.2.5 - Análise Térmica Dinâmico-mecânica (DMA ou DMTA)

O ensaio de DMA (ou DMTA) realizado foi baseado e conduzido conforme procedimentos da norma ISO 6721, utilizando um equipamento da marca TA, modelo Q-800, com razão de aquecimento de 3°C/minuto, frequência fixa de 1 hertz e amplitude de 20 μm .

Os corpos de prova foram cortados no formato retangular (Figura 3.25), medindo aproximadamente 12,7mm de largura x 60,0mm de comprimento, a espessura do corpo de prova não sofreu usinagem para preservar suas camadas.

O dispositivo utilizado para fixação e ensaio das primeiras amostras (antes da pós-cura) foi o *3-point bending*, indicado para materiais de alto módulo, (Figura 3.27).

Para a realização do ensaio de DMA, nas amostras complementares, foram usinados com ferramentas de corte diamantadas corpos de provas em formato retangular medindo aproximadamente 12,7mm de largura x 35,0mm de comprimento, a espessura do corpo de prova não sofreu usinagem para preservar suas camadas. Os corpos de prova foram fixados na garra *single cantilever* e submetidos a um programa controlado de temperatura frequência e amplitude iniciando à 30°C até 200°C com razão de aquecimento de 3°C/minuto, frequência fixa de 1 hertz e amplitude de 20 μm , conforme ilustrado na figura 3.28.



Figura 3.26: Formato do corpo de prova utilizado no ensaio de DMA.

Para as amostras complementares foi necessário utilizar o dispositivo do tipo *single cantilever* (Figura 3.28)



Figura 3.27: Fixação da amostra no dispositivo *3-point bending* do DMA.



Figura 3.28: Fixação da amostra complementar no dispositivo *single cantilever* do DMA.

3.2.6 - Análise Térmica: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry) permite analisar propriedades físicas de materiais poliméricos através da diferença de energia entre a amostra e um material de referência (termicamente estável).

No equipamento de DSC por fluxo de calor, utilizado neste trabalho, a amostra e a referência são colocadas em cadinhos idênticos, posicionados sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para ambos os cadinhos (amostra e referência), com o fluxo de

calor diferencial entre elas sendo controlado com termopares conectados ao disco (base), uma vez que a diferença de temperatura em um dado momento é proporcional à variação de entalpia, à capacidade calorífica à resistência térmica total ao fluxo de calor.

As análises de DSC foram conduzidas conforme procedimentos da norma ISO 11357-1, utilizando um equipamento da marca NETZSCH, modelo 200 F3 Maia, previamente calibrado com padrão de Índio (In^0), Estanho (Sn^0), Bismuto (Bi^0) e Zinco (Zn^0). As amostras foram submetidas a um programa controlado de temperatura iniciando em 50°C até atingir 200°C , com razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{minuto}$, em atmosfera de nitrogênio, com vazão de 25 ml/minuto. As amostras foram acondicionadas em cadinho de alumínio 99,99% de pureza.

As amostras foram cortadas com alicate de corte previamente limpo com álcool, obtendo uma massa em torno de 12 mg.



Resina pós curada com nanopartículas.

Resina pós curada sem nanopartículas.

Figura 3.29: Resinas pós curadas utilizadas para retirada das amostras para análises térmicas de DMA e DSC.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1.1 Resistência à Tração

Analisando os valores médios de resistência à tração na ruptura, conforme podem ser observados nas tabelas 4.1 e 4.2, foi possível verificar que o material sem nanopartículas resistiu mais que o material com nanopartículas, porém o alongamento foi em torno de 2% menor (ver Tabelas 4.3 e 4.4).

Isto ocorreu, provavelmente, porque as nanopartículas aumentaram a plasticidade do compósito, diminuindo a resistência à tração do material e aumentaram a porcentagem de alongamento. Considerando que o material irá trabalhar em temperatura ambiente esta variação na propriedade do material não é tão relevante.

Tabela 4.1: Resultados encontrados no ensaio de Tração, para o laminado sem nanopartículas.

Placa Sem Nanopartículas					
CDP	Cota (W)	Cota (T)	Cota (G)	Força Máxima	Resistência à Tração
	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	(MPa)
1	9,67	2,78	60	17897,42	665,76
2	9,58	3,03	60	15470,24	532,95
3	9,64	3,41	60	20054,92	610,08
4	9,7	2,99	60	14906,35	513,96
5	9,67	2,94	60	17529,67	616,59
Valor médio				587,87	
Desvio padrão				62,98	

Tabela 4.2: Resultados encontrados no ensaio de Tração, para o laminado com nanopartículas.

Placa Com Nanopartículas					
CDP	Cota (W)	Cota (T)	Cota (G)	Força Máxima	Resistência à Tração
	(mm)	(mm)	(mm)	(N)	(MPa)
1	9,65	4,111	60	20790,43	524,07
2	9,566	4,058	60	20863,98	537,47
3	9,624	4,154	60	18951,65	474,05
4	9,589	4,215	60	20103,95	497,41
5	9,636	4,173	60	21182,7	526,79
Valor médio		511,96			
Desvio padrão		25,82			

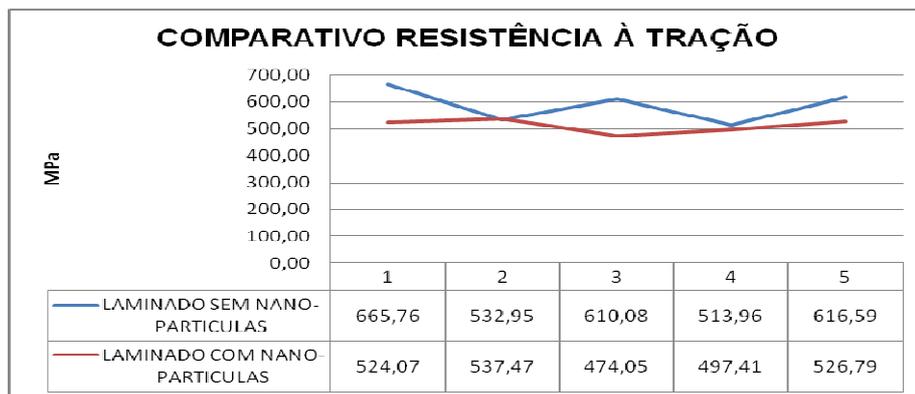


Figura 4.1: Gráfico comparativo da resistência à tração dos laminados com e sem nanopartículas.

De acordo com os resultados de alongamento, descritos nas tabelas 4.3 e 4.4, o laminado com as nanopartículas apresentou maior deformação, o que pode ser relacionada ao aumento de plasticidade causada pela adição de 12 partes por peso do CSR (Core Shell Rubber).

Tabela 4.3 - Alongamento encontrado no ensaio de tração do laminado sem nanopartículas.

Placa Sem nanopartículas	
CDP	Deformação específica (%)
1	10,82
2	9,28
3	11,85
4	8,9
5	10,75
Valor médio	10,32
Desvio Padrão	1,21

Tabela 4.4 Alongamento encontrado no ensaio de tração do laminado com nanopartículas.

Placa Com nanopartículas	
CDP	Deformação específica (%)
1	13,57
2	12,65
3	11,35
4	12,87
5	12,9
Valor médio	12,67
Desvio Padrão	0,81

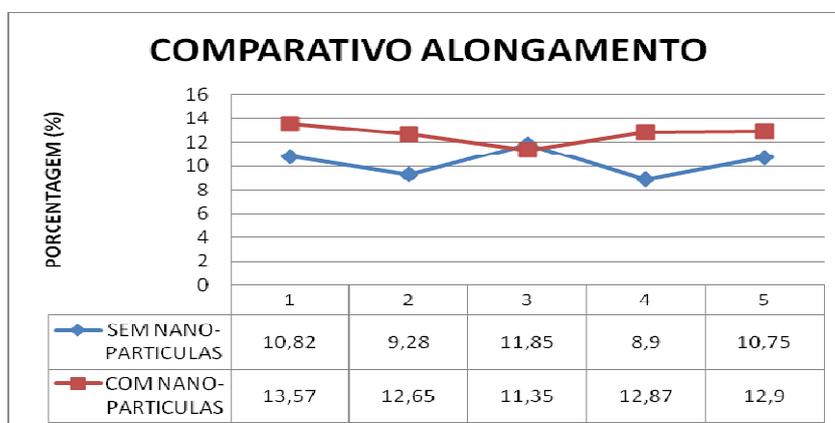


Figura 4.2: Gráfico comparativo da porcentagem de alongamento entre os laminados.

4.1.3 Resistência à flexão

Conforme pode ser observado nas Tabelas 4.5 e 4.6, analisando-se os valores médios de resistência à flexão pode-se verificar uma queda em torno de 25% na resistência à flexão entre os dois laminados.

Isto está relacionado ao fato que a incorporação de nanopartículas de borracha na matriz e, conseqüentemente, no laminado ocasiona diminuição da resistência à flexão deste material.

Um fator que pode ser observado é que o laminado com nanopartículas apresentou espessura maior em relação ao laminado sem nanopartículas, porém com a mesma quantidade de camadas de tecido. Como a área que sofreu os esforços deve ser considerada, embora a força tenha sido maior a resistência ainda assim é menor.

Tabela 4.5 Resultados encontrados no ensaio de flexão do laminado sem nanopartículas.

Sem nanopartículas				
CDP	Cota (W)	Cota (T)	Força Máxima	Resistência à Flexão
	(mm)	(mm)	(N)	(MPa)
1	14,69	2,83	583,51	595,16
2	14,68	3,06	755,12	659,22
3	14,7	3,25	902,23	697,29
4	14,72	3,03	657,06	583,44
5	14,72	2,99	828,68	755,65
Valor médio			658,15	
Desvio padrão			71,74	

Tabela 4.6 Resultados encontrados no ensaio de flexão do laminado **COM** nanopartículas.

Com nanopartículas				
CDP	Cota (W)	Cota (T)	Força Máxima	Resistência à Flexão
	(mm)	(mm)	(N)	(MPa)
1	15,02	4,062	990,49	479,60
2	15,02	4,073	921,84	443,95
3	15,02	4,031	1078,75	530,40
4	15,02	4,067	1000,29	483,16
5	15,02	4,047	1064,04	519,04
Valor médio			491,23	
Desvio padrão			34,44	

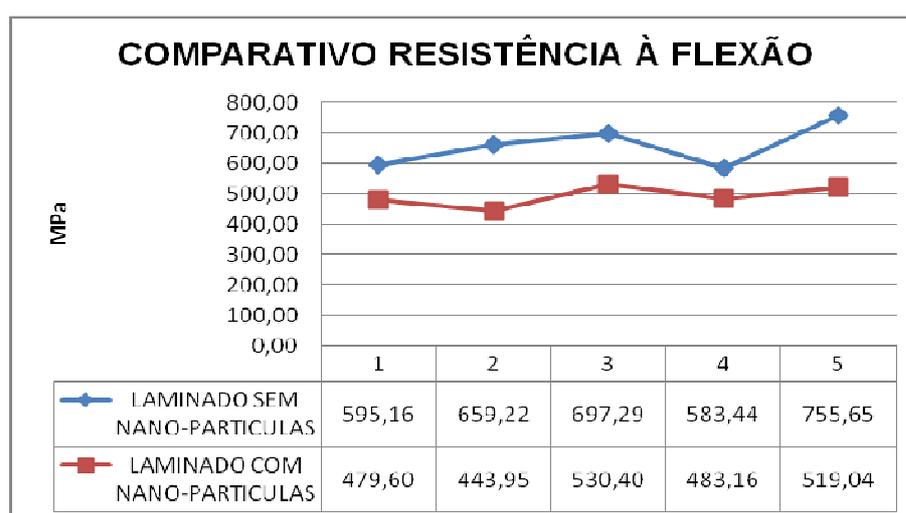


Figura 4.3: Gráfico comparativo da resistência à flexão entre os laminados.

Analisando os resultados dos ensaios complementares como pode ser visto nas tabelas 4.7 a 4.10 a seguir, pode-se concluir que a pós cura realizada nas placas melhorou a resistência à flexão dos laminados com nanopartículas, mantendo a maior deformação antes da ruptura.

Esta característica atribuída as nanopartículas favorecem a absorção de energia durante o impacto, pois o material flexiona mais, antes de iniciar o rompimento do reforço, aproveitando ao máximo o alto módulo de elasticidade da fibra HPG.

De acordo com os resultados de resistência à flexão das Tabelas 4.9 e 4.10 e os respectivos desvio-padrão e gráficos força / deformação, pode-se considerar que os materiais apresentaram desempenho similar em relação a resistência.

Tabela 4.7 Resultados do ensaio de flexão do laminado com 6 camadas **COM** nanopartículas.

CDP	LARGURA	ESPESSURA	F [N]	σ [MPa]
1	12,81	3,62	982,3	509,09
2	12,75	3,61	1169,3	612,24
3	12,68	3,61	1000	526,48
4	12,84	3,59	1133,7	596,02
5	12,85	3,63	1173,5	602,96
média	12,786	3,612	1091,76	569,36
			desv. Pad.	47,82

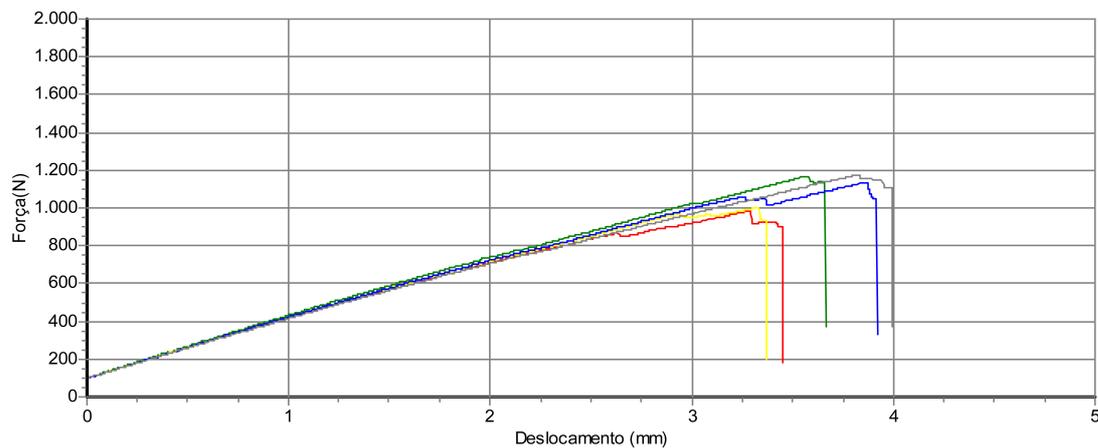


Tabela 4.8 Resultados do ensaio de flexão do laminado com 6 camadas **SEM** nanopartículas.

CDP	LARGURA	ESPESSURA	F [N]	s [MPa]
1	12,61	3,05	1081,6	677,70
2	12,61	3,09	950,9	580,48
3	12,59	3,04	924,2	583,82
4	12,57	3,05	1035,3	650,76
5	12,59	3,04	1006,1	635,56
média	12,594	3,054	999,62	625,66
			desv. Pad.	42,51

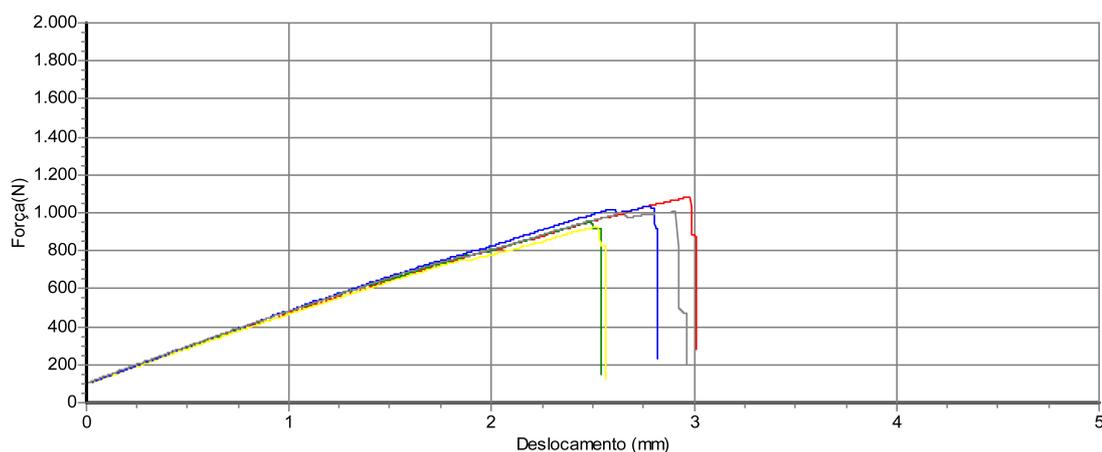


Tabela 4.9 Resultados do ensaio de flexão do laminado com 10 camadas **COM** nanopartículas.

CDP	LARGURA	ESPESSURA	F [N]	σ [MPa]
1	12,59	5,86	1526,8	492,65
2	12,71	5,83	1689,7	545,63
3	12,65	5,86	1746,6	560,90
4	12,67	5,83	1750,1	566,92
5	12,68	5,82	1718	558,00
média	12,66	5,84	1686,24	544,82
			desv. Pad.	30,18

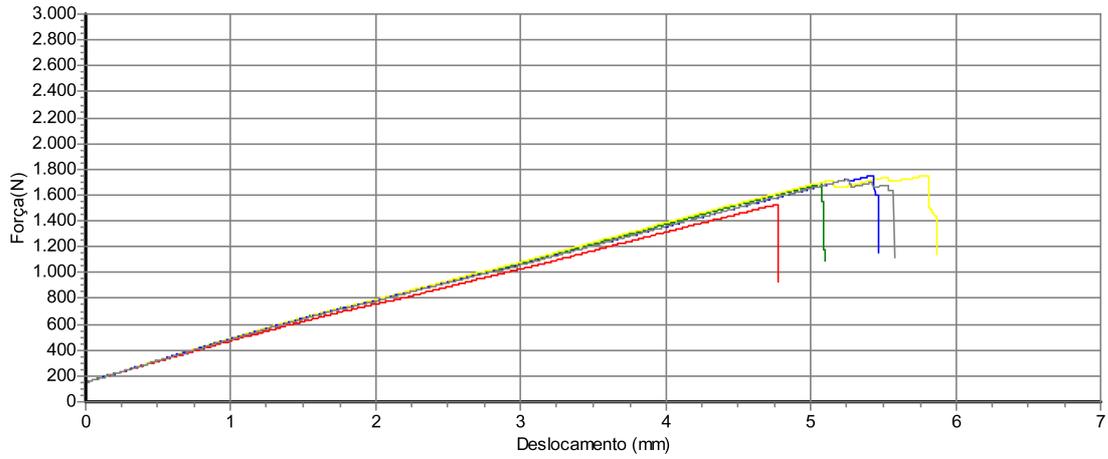
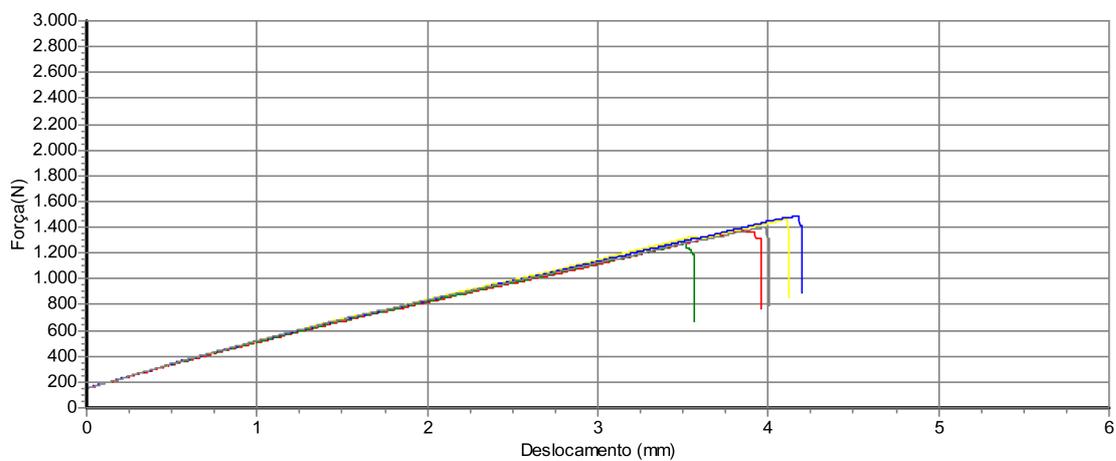


Tabela 4.10 Resultados do ensaio de flexão do laminado com 10 camadas SEM nanopartículas.

CDP	LARGURA	ESPESSURA	F [N]	s [MPa]
1	12,62	5,12	1373,9	510,81
2	12,52	5,12	1570,8	588,68
3	12,73	5,12	1460	538,13
4	12,64	5,11	1487,7	554,41
5	12,63	5,12	1398,3	519,47
média	12,628	5,118	1458,14	542,30
			desv. Pad.	30,94



4.1.4 Resistência ao cisalhamento interlaminar

O ensaio de cisalhamento interlaminar está relacionado com a interação fibra/matriz. Nas tabelas 4.11 e 4.12 pode-se observar a diferença na resistência ao cisalhamento interlaminar entre os dois laminados.

A queda em torno de 20% na resistência interlaminar do laminado com nanopartículas se deu pelo fato da plasticidade ocasionada pelas nanopartículas. Provavelmente, as nanopartículas também dificultaram a interação e a adesão na interface da matriz epóxi com a fibra de vidro.

Tabela 4.11 Resultados do ensaio de cisalhamento interlaminar laminado sem nanopartículas.

Laminado Sem nanopartículas				
CDP	Cota (W)	Cota (T)	Força Máxima	Resistência ao Cisalhamento Interlaminar
	(mm)	(mm)	(N)	(MPa)
1	6,2	3,06	1461,21	57,76
2	6,2	3,02	1358,24	54,41
3	6,2	3,02	1314,11	52,64
4	6,2	3,02	1392,57	55,78
5	6,2	2,85	1348,44	57,23
Valor Médio		55,56		

Tabela 4.12 Resultados do ensaio de cisalhamento interlaminar laminado com nanopartículas.

Laminado Com nanopartículas				
CDP	Cota (W)	Cota (T)	Força Máxima	Resistência ao Cisalhamento Interlaminar
	(mm)	(mm)	(N)	(MPa)
1	10,173	4,12	2456,60	43,96
2	10,182	4,10	2378,15	42,73
3	10,186	4,14	2500,74	44,52
4	10,173	4,10	2544,87	45,78
5	10,193	4,10	2486,03	44,62
Valor Médio		44,32		

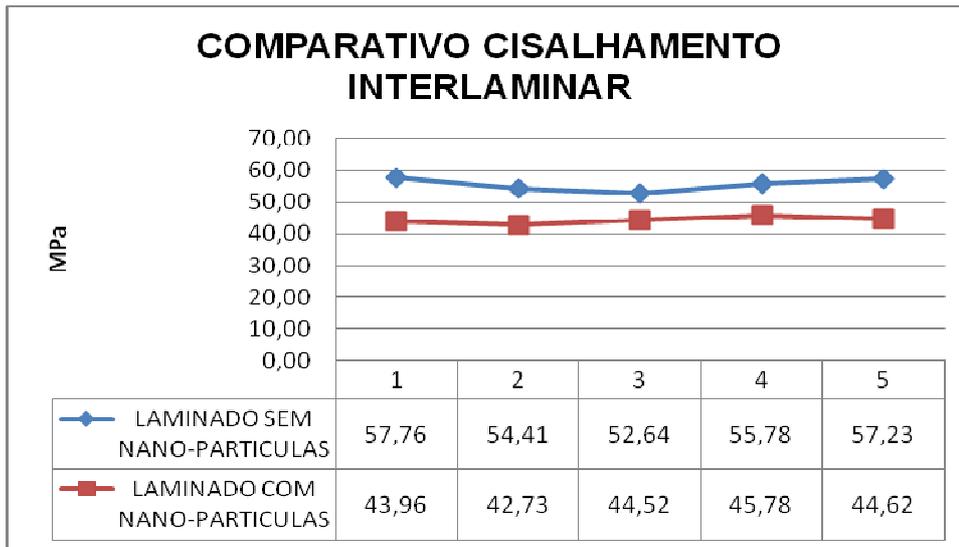


Figura 4.4: Gráfico comparativo da resistência ao cisalhamento interlaminar dos laminados.

A análise de falha no ensaio de cisalhamento interlaminar foi realizada com o auxílio de um microscópio monocular com aumento de 20x. As amostras foram polidas nas laterais e fotografadas no microscópio, conforme figuras a seguir.

Nas figuras 4.5 até 4.9 (laminados sem nanopartículas) podem ser observadas pequenas trincas logo abaixo da região de apoio do cutelo central, percorrendo de forma transversal as camadas, indicando falha por tração, o que coincide com análise de falhas mencionada na ASTM D 2344. Este tipo de falha revela grande interação entre a fibra e a matriz polimérica, acarretando altos valores de resistência ao cisalhamento interlaminar.

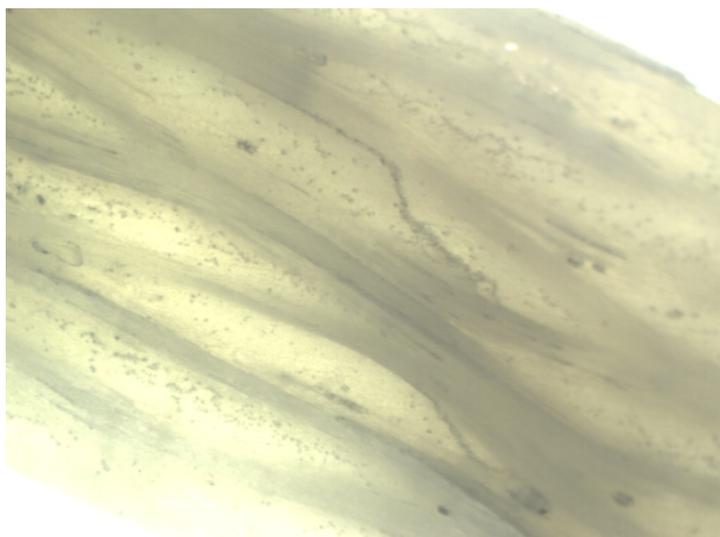


Figura 4.5: Corpo de prova número 1 (sem nanopartículas).



Figura 4.6: Corpo de prova número 2 (sem nanopartículas).

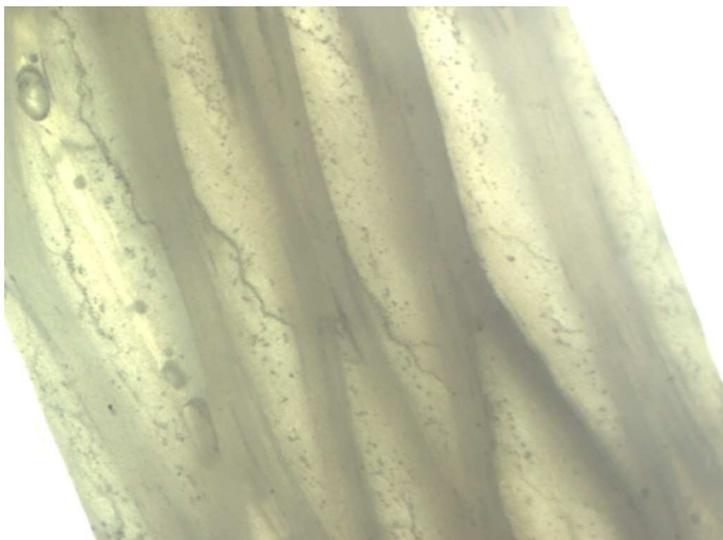


Figura 4.7: Corpo de prova número 3 (sem nanopartículas).



Figura 4.8: Corpo de prova número 4 (sem nanopartículas).

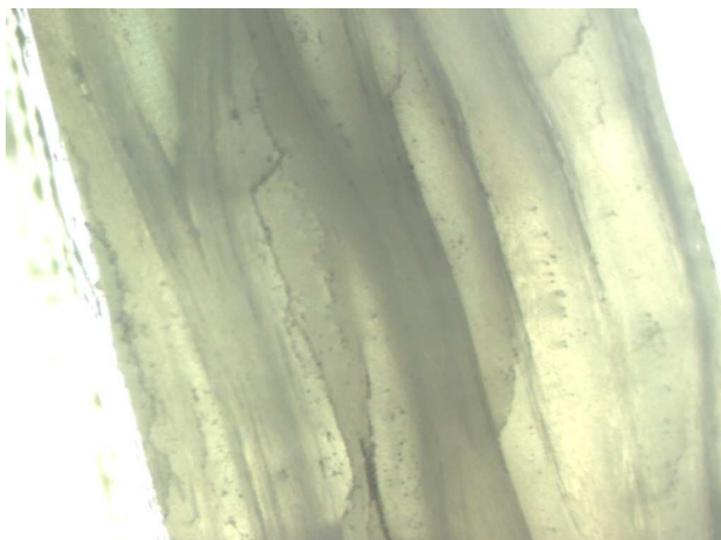


Figura 4.9: Corpo de prova número 5 (sem nanopartículas).

Nas figuras 4.10 até 4.14 podem ser observadas trincas ao longo das camadas, abaixo da região de apoio do cutelo central, percorrendo de forma longitudinal as camadas, indicando falha por cisalhamento, o que coincide com análise de falhas mencionada na ASTM D 2344. Este tipo de falha mostra baixa interação entre a fibra e a matriz polimérica, acarretando baixos valores de resistência ao cisalhamento interlaminar, sendo associada também a efeitos de plasticidade da matriz.

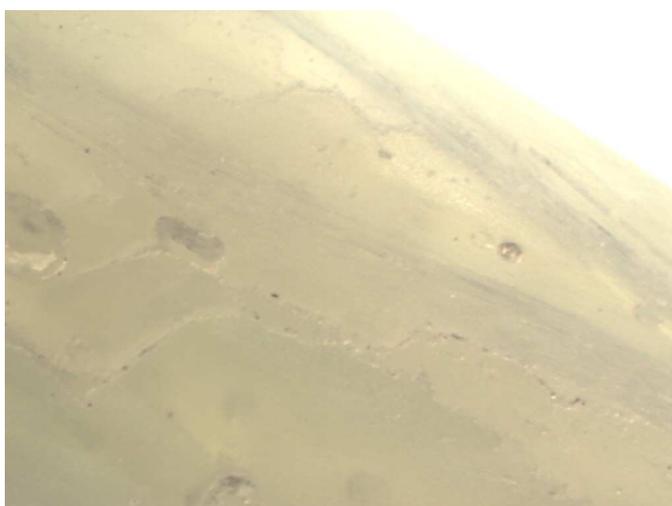


Figura 4.10: Corpo de prova número 1 (com nanopartículas).

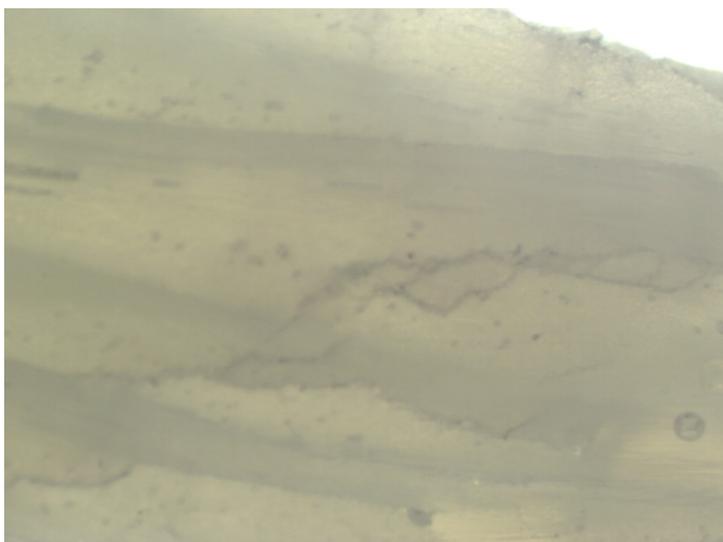


Figura 4.11: Corpo de prova número 2 (com nanopartículas).

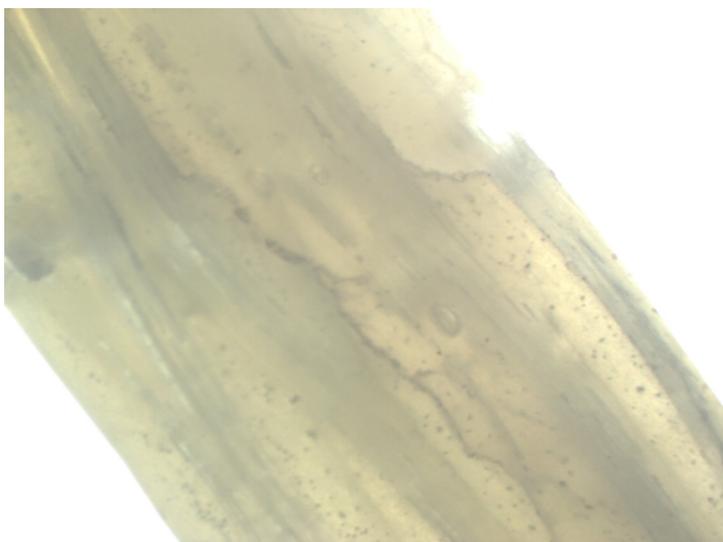


Figura 4.12: Corpo de prova número 3 (com nanopartículas).

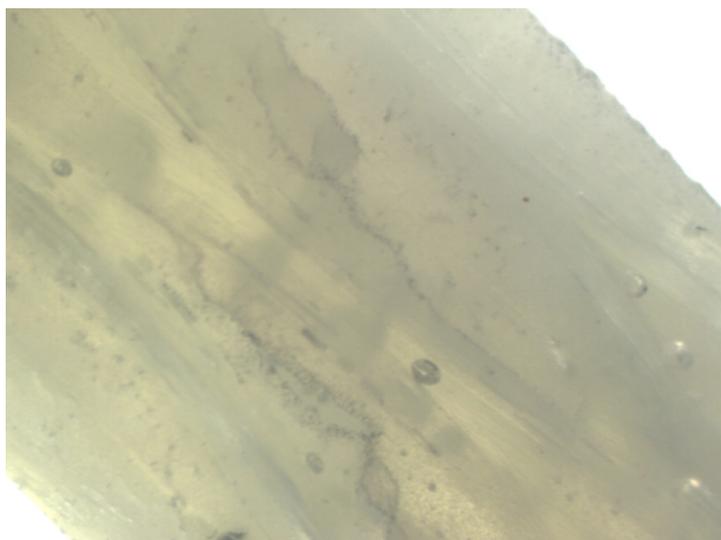


Figura 4.13: Corpo de prova número 4 (com nanopartículas).

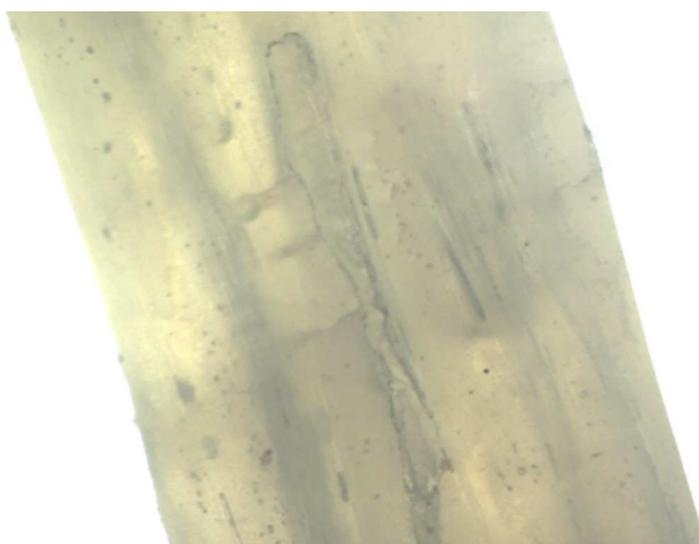


Figura 4.14: Corpo de prova número 5 (com nanopartículas).

4.1.5 Ensaio de resistência ao impacto IZOD

Comparando os valores médios de resistência ao impacto, indicados nas tabelas 4.9 e 4.10, pode-se perceber que a diferença entre os laminados com e sem nanopartículas é mínima, ou seja, praticamente desprezível, mesmo

verificando diferenças bem mais acentuadas nas propriedades anteriormente analisadas.

Estes valores indicam que o efeito da plasticidade ocasionado pela adição das nanopartículas não diminuiu a resistência ao impacto do material, porém também não aumentou. Após uma análise visual nos corpos de prova (cdp's) ensaiados foi possível verificar que a delaminação foi menor no laminado com nanopartículas, e que ao receber o impacto alguns cdp's não se romperam completamente.

Tabela 4.13: Valores encontrados durante o ensaio de impacto IZOD para o laminado sem nanopartículas.

Sem nanopartículas				
Amostra	Largura	Espessura	Energia	Resistência
Nº	(mm)	(mm)	(J)	(kJ/m²)
1	10,07	3,09	8,50	273,17
2	10,15	3,18	9,80	303,62
3	10,16	3,21	12,30	377,14
4	10,06	3,21	8,40	260,12
5	10,42	3,23	13,20	392,20
Valor Médio		321,25		
Desvio Padrão		60,24		

Tabela 4.14: Valores encontrados durante o ensaio de impacto IZOD para o laminado com nanopartículas.

Com nanopartículas				
Amostra	Largura	Espessura	Energia	Resistência
Nº	(mm)	(mm)	(J)	(kJ/m²)
1	10,00	4,08	12,20	299,02
2	9,87	4,22	9,87	236,97
3	9,94	4,00	14,60	367,20
4	9,97	4,04	14,70	364,96
5	4,03	9,94	13,10	327,02
Valor Médio		319,03		
Desvio Padrão		53,92		

4.1.6 Ensaio balístico

Na figura 4.15 estão mostradas placas de laminado, sem nanopartículas, contendo 10 camadas de tecido e que foram submetidas a 5 disparos de pistola .40. Pode-se observar na Figura 4.15 (b) que a placa sem nanopartículas (CSR) apresentou aspecto de maior delaminação, com quase perfuração de um tiro do projétil. Afim de verificar o dano causado nas camadas pelo disparo de número 2 o laminado foi cortado de forma transversal próximo a região do impacto (Figura 4.16)

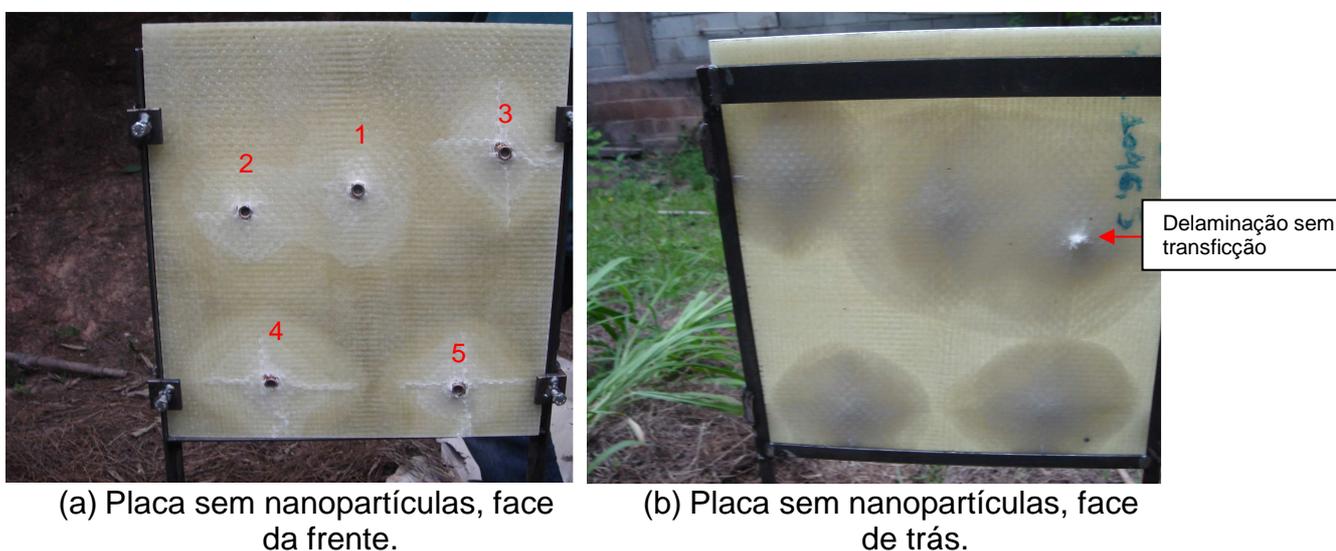


Figura 4.15: Detalhe das placas sem nanopartículas após ensaio balístico.



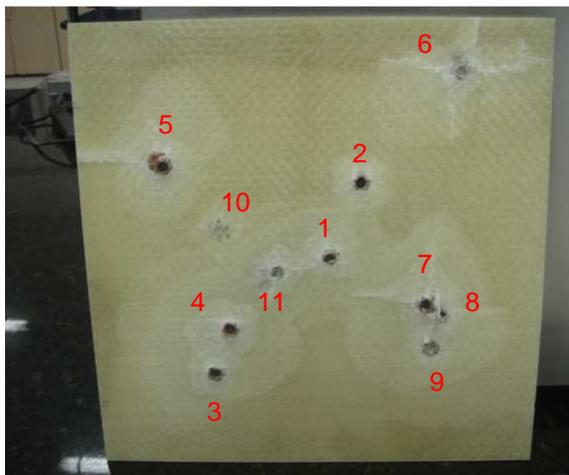
Figura 4.16: Corte transversal na região do impacto do projétil de número 2.

A velocidade de cada impacto e a respectiva energia para o laminado sem nanopartículas estão descritos na tabela 4.15.

Tabela 4.15: Velocidade e energia de cada projétil na placa sem nanopartículas.

Identificação do projétil	Velocidade do projétil (m/s)	Massa projétil (kg)	Energia do impacto (Joule)
1	297	0,0116	511
2	288	0,0116	481
3	307	0,0116	546
4	311	0,0116	561
5	303	0,0116	532

Na (Figura 4.17) estão mostradas placa do laminado com nanopartículas, contendo 10 camadas de tecido e que foram submetidas a 11 disparos de pistola .40. A (Figura 4.18) mostra um corte do laminado realizado na região dos disparos 3 e 4 onde é possível ver o número de camadas que permaneceram intactas



(a) Placa **com** nanopartículas face da frente



(b) Placa **com** nanopartículas face de trás.

Figura 4.17.: Detalhe da placa com nanopartículas após ensaio balístico.



Figura 4.18: Corte transversal na região de impacto dos projéteis de número 3 e 4, onde é possível observar que existem varias camadas intactas.

A velocidade de cada impacto e a energia, para o laminado com nanopartículas estão descritos na tabela 4.16.

Tabela 4.16 Valores encontrados durante o ensaio de impacto balístico para o laminado com nanopartículas.

Identificação do projétil	Velocidade do projétil (m/s)	Massa projétil (kg)	Energia do impacto (Joule)
1	314	0,0116	572
2	301	0,0116	525
3	291	0,0116	491
4	289	0,0116	484
5	285	0,0116	471
6	279	0,0116	451
7	300	0,0116	522
8	292	0,0116	494
9	246	0,0116	351
10	232	0,0116	312
11	239	0,0116	331

A quantidade de disparos realizados na placa com nanopartículas foi maior de forma proposital, visto que no teste do laminado **sem** nanopartículas o projétil de número 2 atingiu uma área delaminada da placa ocasionando quase a perfuração da placa.

Desta forma, afim de avaliar e reproduzir a mesma condição na placa com nanopartículas foram efetuados disparos em regiões bem próximas a outro local atingido para verificar o efeito da delaminação, e na placa com nanopartículas de borracha (Figura 4.17) podemos ver nitidamente que a delaminação foi bem menor, e o efeito do impacto na região já delaminada foi bem menor também, conforme ilustrado na (Figura 4.18).

4.2.1 Ensaio Físico-químicos

4.2.1.1 Densidade e Vazios

Nas tabelas 4.13 a 4.14 estão mostrados os valores de várias análises realizadas em amostras de laminados sem e com nanopartículas.

A diferença de densidade entre os laminados está relacionada a maior espessura apresentada pelos laminados com nanopartículas e a quantidade de resina que nos laminados com nanopartículas ficaram maiores. A quantidade de resina ficou maior, provavelmente, porque as nanopartículas possuem características similares à tensoativos, ou seja, polaridades negativas e positivas, fazendo que ocorra maior atração eletrostática entre matriz e fibra, diminuindo o escorrimento (ou escoamento da matriz polimérica) no momento da prensagem. Essa característica aumentou a tensão superficial da resina, dificultando a eliminação das bolhas de ar inseridas no momento da mistura, ocasionando maior quantidade de vazios no laminado.

Tabela 4.17 Resultados de amostras **sem** nanopartículas.

Medições	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	Encontrado	Unidades	Encontrado	Unidades	Encontrado	Unidades
Massa ao ar [g]	3,7366	[g]	3,9197	[g]	3,8700	[g]
Massa na água [g]	1,9946	[g]	2,0567	[g]	2,0444	[g]
Volume	1,7420	[cm ³]	1,8630	[cm ³]	1,8256	[cm ³]
Densidade	2,1450	[g/cm ³]	2,1040	[g/cm ³]	2,1199	[g/cm ³]
Massa de fibra	3,1633	[g]	3,2708	[g]	3,2774	[g]
Massa de resina	0,5733	[g]	0,6489	[g]	0,5926	[g]
Teor de resina	15,3427	[% wt.]	16,5537	[% wt.]	15,3138	[% wt.]
Teor de fibra	84,6573	[% wt.]	83,4463	[% wt.]	84,6862	[% wt.]
Volume de fibra	69,8425	[% vol.]	67,5265	[% vol.]	69,0470	[% vol.]
Volume de resina	27,4251	[% vol.]	29,0237	[% vol.]	27,0525	[% vol.]
Vazios	2,7324	[%]	3,4499	[%]	3,9006	[%]
Densidade da fibra	2,60	[g/cm ³]	2,60	[g/cm ³]	2,60	[g/cm ³]
Densidade da resina	1,20	[g/cm ³]	1,20	[g/cm ³]	1,20	[g/cm ³]
Largura do cdp	24,96	[mm]	25,21	[mm]	25,29	[mm]
Comprimento do cdp	24,85	[mm]	25,44	[mm]	25,41	[mm]
Gramatura do tecido	850,0	[g/m ²]	850,0	[g/m ²]	850,0	[g/m ²]
Número de camadas	6	unid.	6	unid.	6	unid.

Tabela 4.18 Resultados de amostras **com** nanopartículas.

Medições	Amostra 1		Amostra 2		Amostra 3	
	Encontrado	Unidades	Encontrado	Unidades	Encontrado	Unidades
Massa ao ar [g]	4,3912	[g]	4,3505	[g]	4,3484	[g]
Massa na água [g]	1,9687	[g]	1,9658	[g]	1,9610	[g]
Volume	2,4225	[cm ³]	2,3847	[cm ³]	2,3874	[cm ³]
Densidade	1,8127	[g/cm ³]	1,8243	[g/cm ³]	1,8214	[g/cm ³]
Massa de fibra	3,2336	[g]	3,2118	[g]	3,2066	[g]
Massa de resina	1,1576	[g]	1,1387	[g]	1,1418	[g]
Teor de resina	26,3628	[% wt.]	26,1747	[% wt.]	26,2569	[% wt.]
Teor de fibra	73,6372	[% wt.]	73,8253	[% wt.]	73,7431	[% wt.]
Volume de fibra	51,3385	[% vol.]	51,8009	[% vol.]	51,6597	[% vol.]
Volume de resina	39,8226	[% vol.]	39,7929	[% vol.]	39,8536	[% vol.]
Vazios	8,8389	[%]	8,4062	[%]	8,4867	[%]
Densidade da fibra	2,60	[g/cm ³]	2,60	[g/cm ³]	2,60	[g/cm ³]
Densidade da resina	1,20	[g/cm ³]	1,20	[g/cm ³]	1,20	[g/cm ³]
Largura do cdp	25,22	[mm]	25,11	[mm]	25,12	[mm]
Comprimento do cdp	25,14	[mm]	25,08	[mm]	25,03	[mm]
Gramatura do tecido	850,0	[g/m ²]	850,0	[g/m ²]	850,0	[g/m ²]
Número de camadas	6	unid.	6	unid.	6	unid.

Tabela 4.19 Resumo dos valores de densidade e vazios do laminado sem nanopartículas.

Sem nanopartículas		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Caractrísticas	Unidades			
Estrutura do compósito		6 camadas	6 camadas	6 camadas
Densidade	[g/cm³]	2,1450	2,1040	2,1199
Teor de resina	[% wt.]	15,3427	16,5537	15,3138
Teor de fibra	[% wt.]	84,6573	83,4463	84,6862
Volume de fibra	[% vol.]	69,8425	67,5265	69,0470
Volume de resina	[% vol.]	27,4251	29,0237	27,0525
Vazios	[%]	2,7324	3,4499	3,9006

Tabela 4.20 Resumo dos valores de densidade e vazios do laminado com nanopartículas.

Com nanopartículas		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Características	Unidades			
Estrutura do compósito		6 camadas	6 camadas	6 camadas
Densidade	[g/cm³]	1,8127	1,8243	1,8214
Teor de resina	[% wt.]	26,3628	26,1747	26,2569
Teor de fibra	[% wt.]	73,6372	73,8253	73,7431
Volume de fibra	[% vol.]	51,3385	51,8009	51,6597
Volume de resina	[% vol.]	39,8226	39,7929	39,8536
Vazios	[%]	8,8389	8,4062	8,4867

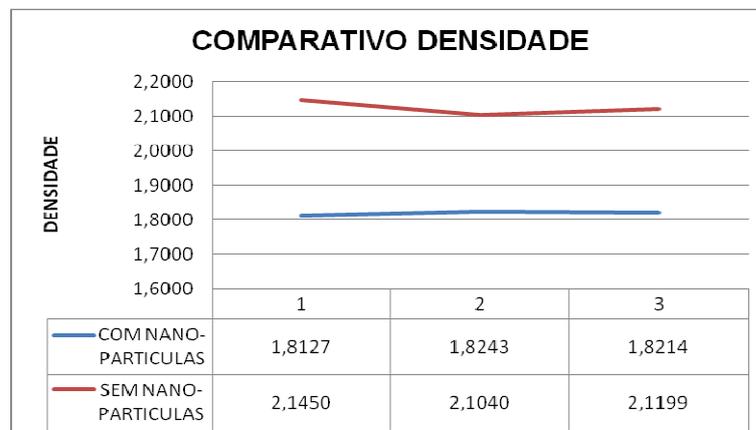


Figura 4.19 Gráfico comparativo da densidade dos laminados com e sem nanopartículas.

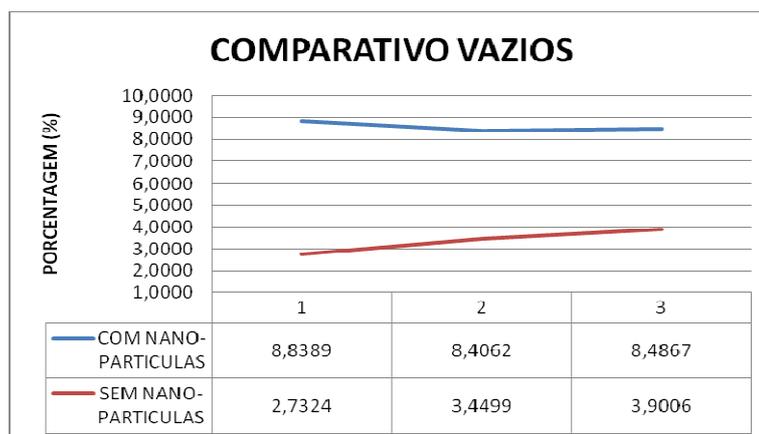


Figura 4.20 Gráfico comparativo da porcentagem de vazios dos laminados com e sem nanopartículas.

4.2.1.2 Gramatura

Nas tabelas 4.17 e 4.18 estão mostrados os resultados calculados para os corpos de provas para ensaio balístico com 10 camadas.

Tabela 4.21 Resultados da massa por unidade de área do laminado **sem** nanopartículas.

CDP	Massa (Kg)	L1 (m)	L2 (m)	Gramatura (Kg/m ²)
01	1,0465	0,305	0,327	10,49
02	1,0119	0,305	0,315	10,53

Tabela 4.22 Resultados da massa por unidade de área do laminado **com** nanopartículas.

CDP	Massa (Kg)	L1 (m)	L2 (m)	Gramatura (Kg/m ²)
01	1,1569	0,305	0,305	12,44
02	1,1198	0,305	0,306	12,00

4.3.1 Análise mecânico-dinâmico

Conforme curvas de módulo de armazenamento (E') da (Figura 4.21), pode ser observado que os valores, na temperatura de 30°C, foram maiores para o laminado **sem** nanopartículas, valor acima de 25.000 MPa. Para o laminado **com** nanopartículas, o módulo de armazenamento (E') apresentou valor abaixo de 20.000 MPa, comprovando o efeito de plasticização ocasionado pelas nanopartículas no laminado.

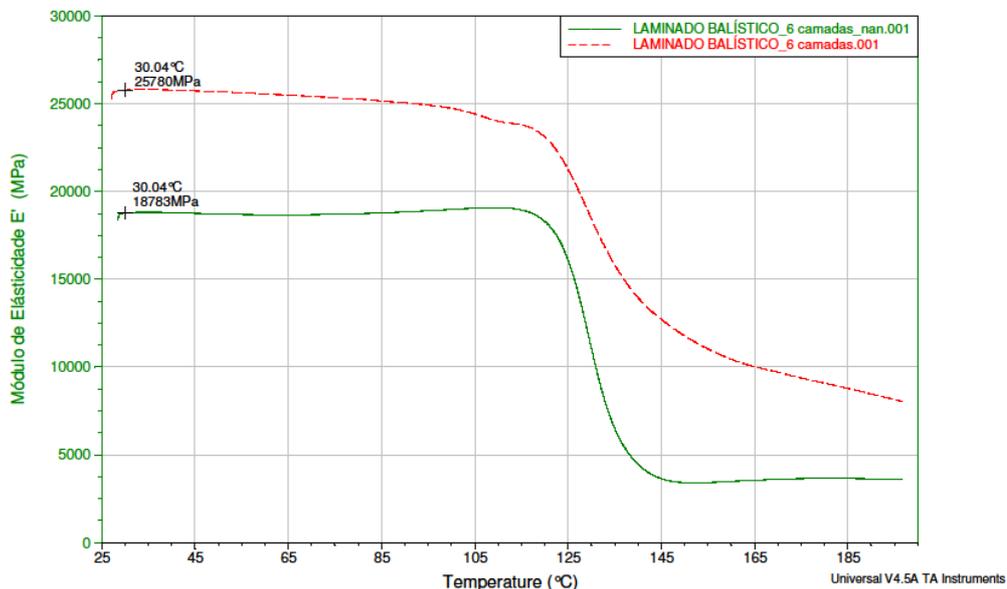


Figura 4.21: Gráfico comparativo do módulo de armazenamento entre os laminados com nanopartículas (curva na cor verde) e sem nanopartículas (curva na cor vermelha).

Considerando-se o pico de Tan delta para se determinar os valores de T_g , pode ser observado (Figuras 4.22 e 4.23) que os valores foram similares, ou seja, para laminado **sem** nanopartículas o valor de T_g foi aproximadamente 133°C e para o laminado **com** nanopartículas o valor foi cerca de 132,5°C. Portanto, não se observou influência da incorporação do elastômero na temperatura de transição vítrea do laminado.

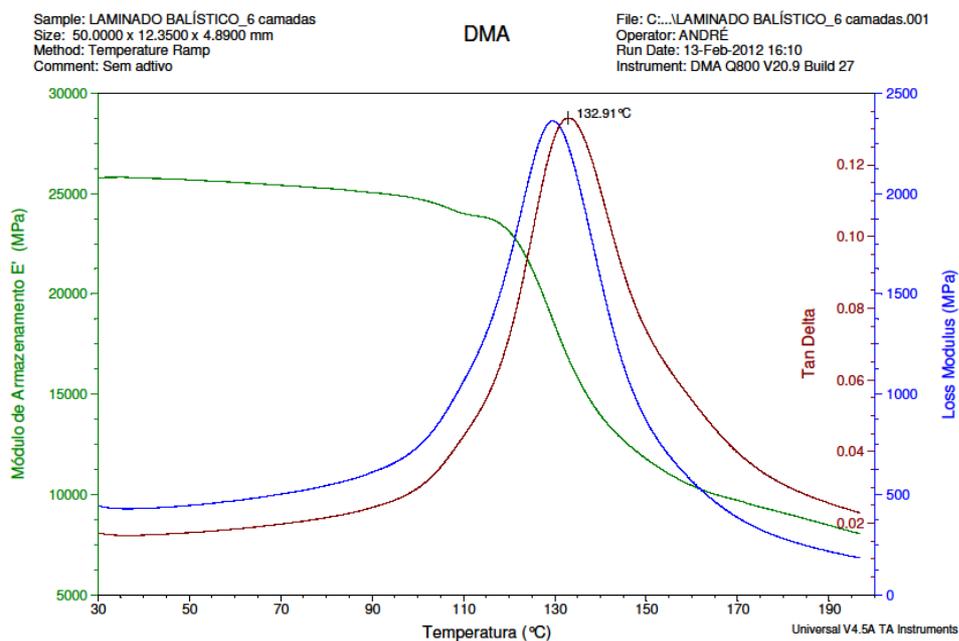


Figura 4.22: Curvas de DMTA do laminado sem nanopartículas, onde: E' (módulo de armazenamento); E'' (módulo de perda) e $\text{Tan } \delta$ (E''/E').

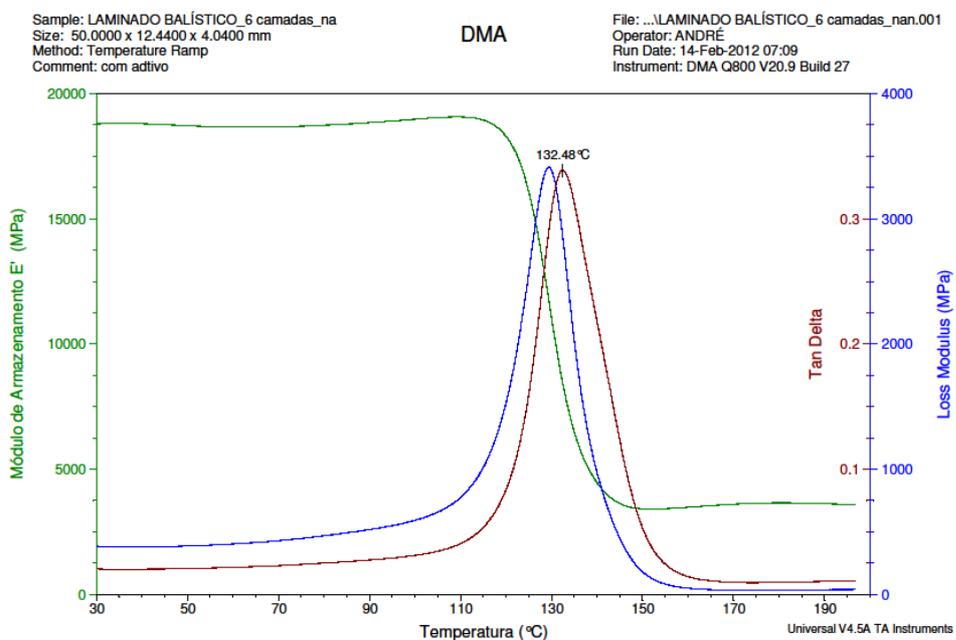


Figura 4.23: Curvas de DMTA do laminado com nanopartículas, onde: E' (módulo de armazenamento); E'' (módulo de perda) e $\text{Tan } \delta$ (E''/E').

Com os gráficos complementares dos ensaios de DMA (Figuras 4.24 a 4.27) podemos verificar que o módulo de elasticidade manteve a tendência de menor módulo no caso dos materiais com nanopartículas, entretanto, a temperatura de transição vítrea aumentou consideravelmente depois da pós-cura das placas, como esperado, para ambos os materiais, com e sem nanopartículas.

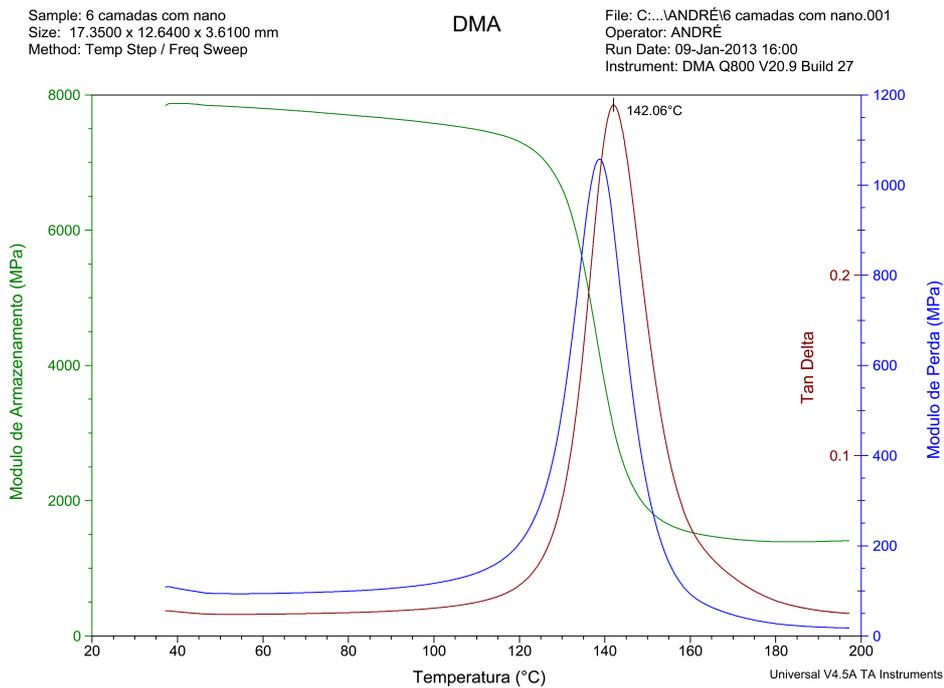


Figura 4.24: Curvas de DMTA do laminado de 6 camadas com nanopartículas, onde: E' (módulo de armazenamento); E'' (módulo de perda) e Tan δ (E''/E').

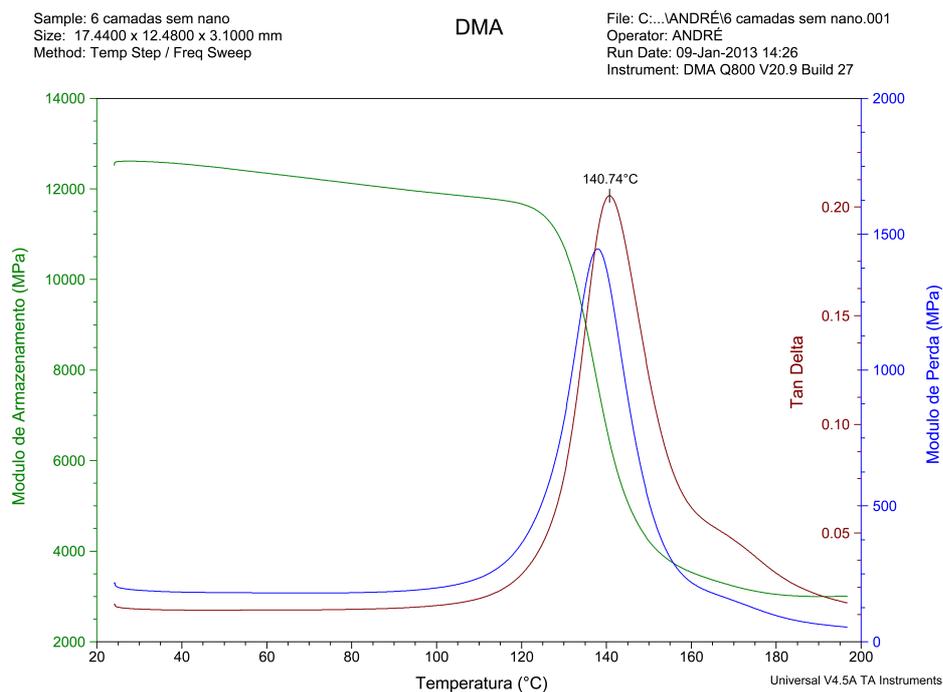


Figura 4.25: Curvas de DMTA do laminado de 6 camadas sem nanopartículas, onde: E' (módulo de armazenamento); E'' (módulo de perda) e $\tan \delta$ (E''/E').

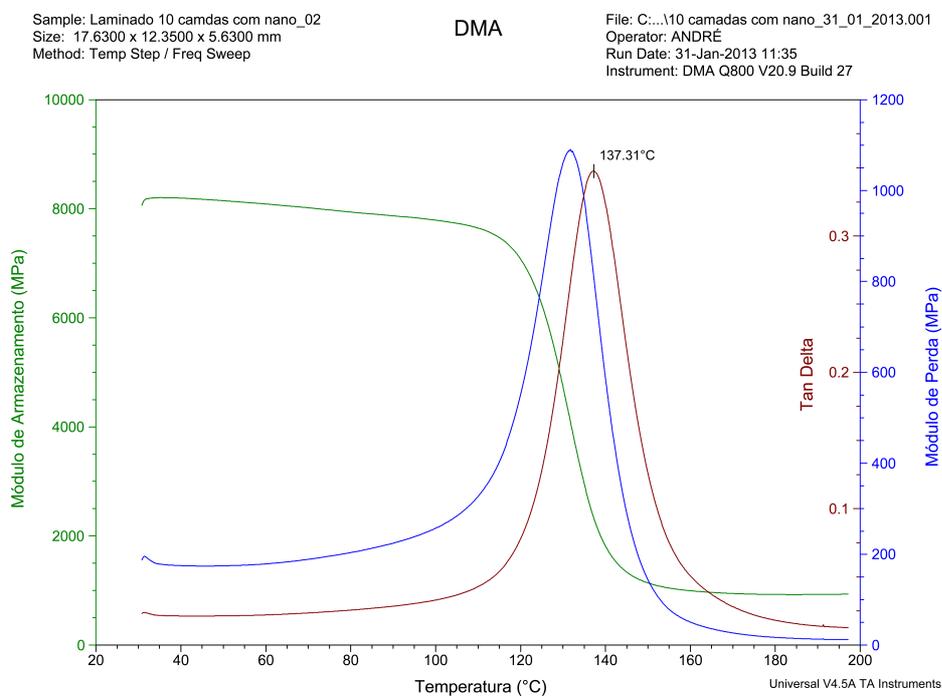


Figura 4.26: Curvas de DMTA do laminado de 10 camadas com nanopartículas, onde: E' (módulo de armazenamento); E'' (módulo de perda) e $\tan \delta$ (E''/E').

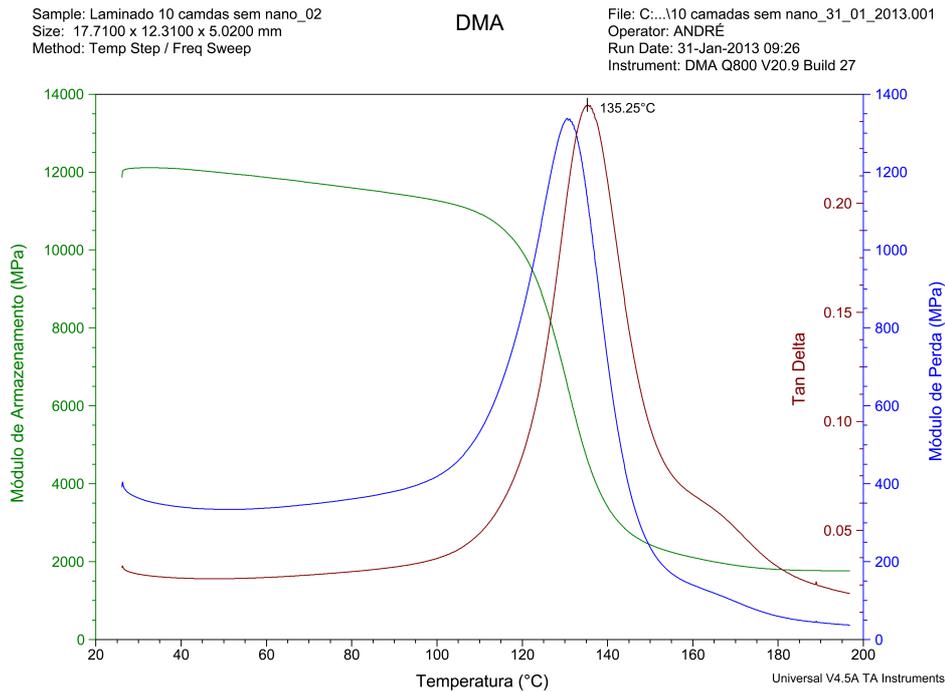


Figura 4.27: Curvas de DMTA do laminado de 10 camadas sem nanopartículas, onde: E' (módulo de armazenamento); E'' (módulo de perda) e $\tan \delta$ (E''/E').

É possível observar nas figuras 4.28 e 4.29 no ensaio de DMA realizado apenas nas resinas (matrizes poliméricas) uma característica muito importante das nanopartículas de borracha, que é o aumento da temperatura de transição vítrea.

Este comportamento de aumento na temperatura de transição vítrea também foi observado no trabalho de alguns autores (TRIPATHI, G., SRIVASTAVA, D. *apud* SOBRINHO, 2007).

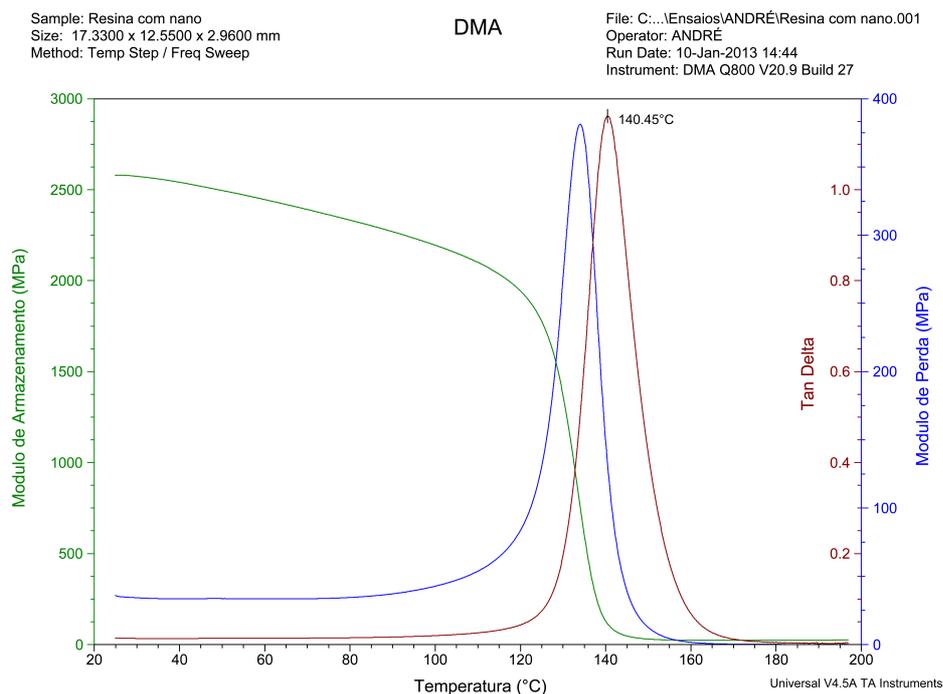


Figura 4.28: Curvas de DMTA da **resina pós curada** com nanopartículas, onde: E' (módulo de armazenamento); E'' (módulo de perda) e $\text{Tan } \delta$ (E''/E').

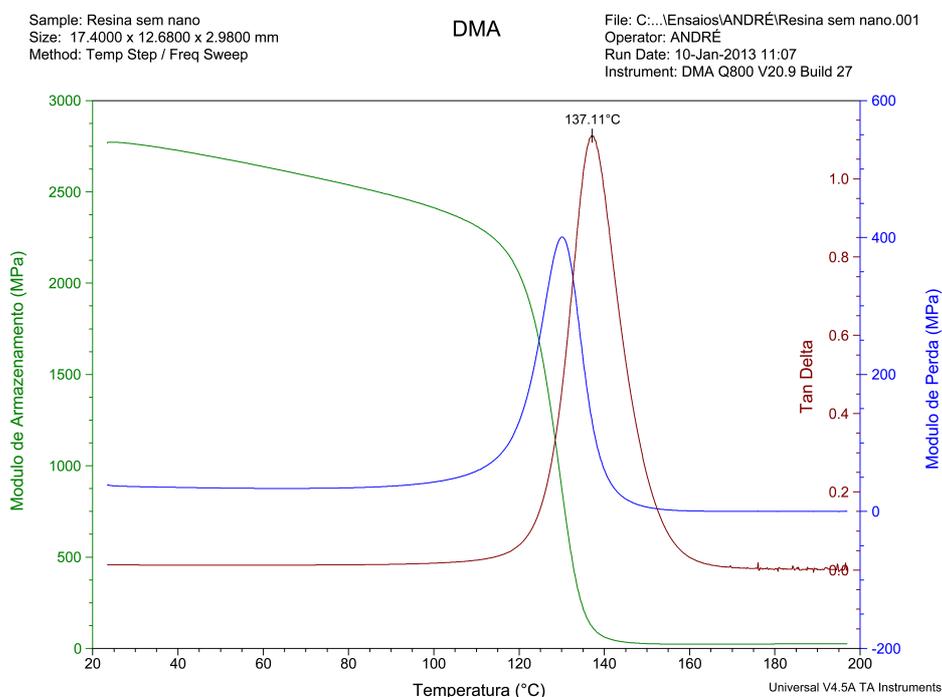


Figura 4.29: Curvas de DMTA da **resina pós curada** sem nanopartículas, onde: E' (módulo de armazenamento); E'' (módulo de perda) e $\text{Tan } \delta$ (E''/E').

5. CONCLUSÕES

A utilização das nanopartículas de elastômero (CSR) nos laminados para a área de balística ocasionou diminuição nas propriedades de resistência à flexão, tração e cisalhamento interlaminar.

Não houve alterações significativas nos valores das propriedades mecânicas avaliadas por ensaios de impacto Izod, quando se incorporou as nanopartículas (CSR) no laminado.

Os resultados do ensaio balístico demonstraram que o laminado contendo nanopartículas delaminou menos e, conseqüentemente, suportou melhor os impactos dos projéteis.

As nanopartículas (CSR) influenciaram também na diminuição da densidade do laminado, propriedade de grande importância para aplicações na área de blindagem.

Com os ensaios complementares foi possível identificar a necessidade de pós-cura para melhorar as propriedades da resina contendo nanopartículas de elastômero. Desta forma, obteve-se valores de resistência à flexão praticamente similares, mas com o aumento de deformação antes da ruptura dos laminados, característica de fundamental importância à absorção de impactos de alta energia.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Variação na quantidade de camadas das placas laminadas, por exemplo, utilizando 8 camadas de tecido.
- Moldar placas com 8 camadas de tecido, variando também a quantidade de nanopartículas na matriz.
- Realizar análises de custos dos materiais moldados com nanopartículas e sem nanopartículas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AJAYAN, P. M.; SCHADLER, L. S.; BRAUN, P. V. **Nanocomposite Science Technology**. Weinheim: Wiley, 2003.

ALLCOCK, H. L.; LAMPE, F. W. **Contemporary Polymer Chemistry**. New Jersey: Prentice Hall, 1990.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2344**: Standard test method for short-beam strength of polymer matrix composite materials and their laminates. Philadelphia, 2000. (reapproved 2006.)

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 256**: Standard test methods for determining the izod pendulum impact resistance of plastics. Philadelphia, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 2734**: Standard test method for void content of reinforced plastics. Philadelphia, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 3776**: Standard test method for mass per unit area (weight) of fabric. Philadelphia, 1996.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 638**: Standard test method for tensile properties of plastics. Philadelphia, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 790**: Standard test method for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials. Philadelphia, 2007.

BAUER, R. S. **Application of epoxy resins in advanced composites**. 34th International SAMPE Symposium and Exhibition: 1989.

BRUINS, P. F.; GORDON; BREACH . British Polymer Journal **Polymer International.**, 1977. Vol. 9 rev. 1

CALLISTER JR, W. D. Propriedades mecânicas dos metais. In: _____. **Ciência e engenharia dos materiais: uma introdução.** 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. p. 422-454).

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros:** um texto básico para tecnólogos e engenheiros. São Paulo: Artiliber, 2002.

CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 28, n. 2, p. 255-263, Mar. 2005.

CRIVELLO, J. V.; LAM, J. H. W. Diaryliodonium Salts. A New Class of Photoinitiators for Cationic Polymerization. **Macromolecules**, *Stockholm University*, v. 10, n. 6, p. 1307-1315, 1977.

DAY, D.; HOA, S. V.; TSAI, S. W. **Composites Materials:** design and applications. 4th. ed. Boca Raton: CRC Press, 2000.

DUBOIS, A. P. Materials Science and Engineering Report, 28(1-2), 1-63 (2000)
-Citations : 1012

DUSEK, K. (Ed.). Epoxy Resins and Composites III. Berlin: Springer-Verlag, 1986. (Advances in Polymer Science, v. 78).

FARNHAN, A. G.; SHECTER, L.; WYNSTRA, J., *U.S. Patent 2,943,095.* Jun. 28, 1960, Union Carbide Corporation

GARCIA, A.; SPIN, J. A.; SANTOS, C. A. **Ensaio dos materiais.** Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2000.

GILLHAM, J. K.; **Developments in polymer Characterisation** ed, Applied Scienci Publishers, LTD., London v. 3, p. 159 - 227, **1982**.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 11357-1**: Plastics, differential scanning calorimetry (DSC). 2nd ed. Genebra, 2009.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 1183-1**: **International standard**, plastics - Methods for determining the density of non-cellular plastics. Genebra, 2012.

JÚNIOR, S. V. C. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2004.

LOMBARDO, J. G.; SILVA, R. P.; MENDES, A. J. D. Comportamento de materiais para moldes e modelos, (verificação de alteração dimensional linear) Ver Assoc Paul Cirurg Dent. p. 110 - 114

LUBIN, G. (Ed.). **Handbook of Composites**. Nova York: Van Nostrand Reinhold 1989.

MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo: Edgard Blucher, 1991.

MATTHEWS, F. L.; **Joining Fibre-reinforced Plastics**. London: Elsevier, London, 1987.

MAY, C. A.; TANAKA, G.Y. (Ed.). **Epoxy resin chemistry and technology**. New York: Marcel Dekker, 1973.

MAY, C. A. (Ed.). **Epoxy resins chemistry and technology**. 2nd ed. New York Marcel Dekker, 1988.

MCADAMS, L. V.; GANNON, J. A.; KROSCWITZ, J. I. **High performance polymers and composites.** : ed. John Wiley & Sons Nova Jersey, EUA, 1991. p. 258 - 318

MCGARRY, F. J.; ARENDS, C. B. (Ed.). **Polymer toughening.** New York: Marcel Dekker, 1996. p. 175 -188 .

MORGAN, R. J. The processing, cure reactions, network structure and mechanical properties of TGDDM / DDS epoxies. In: NATIONAL SAMPE SYMPOSIUM, 28., 1983. **Proceddings...** [S.l.: s.n.], 1983.

MURAYAMA, T. Verbete. In: MARK, H.F. et al (Ed.). **Encyclopedia of polymer science and engineering.** 2nd ed. New York: Jon Wiley & Sons, 1988. (v. 5)

NASSEH, J. **Manual de construção de barcos.** Rio de Janeiro: Booklook, 2000.

NIELSEN, L. W. **Mechanical properties of polymers and composites.** New York: Marcel Dekker, 1974. (v. 1 e 2).

NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE. **NIJ 0108:** Ballistic resistant protective materials. [S.l.]: U.S. Department of Justice, 1985.

PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; *Polímeros Ciência e Tecnologia*, 2006. (v. 16, número 2 p.1)

PARDINI, L. C.; LEVY NETO, F. **Compósitos estruturais.** São Paulo: Edgard Blucher, 2006. p. 19-35.

RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros.** São Paulo: Artiliber , 2000.

ROLAND, C. M.; FRAGIADAKIS, D.; GAMACHE, R. M. Elastomer–steel laminate armor. **Composite structure**, Naval Research Lab, Chemistry Division, Code 6120, Washington, DC 20375-5342, USA, v. 92, n. 5, p. 1059–1064, 2010. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/compstruct>. Acesso em: 12 jun. 2012.

SILVA JUNIOR, J. E. L.; S. PACIORNIK; D'ALMEIDA, J. R. M. de. Evaluation of the effect of the ballistic damaged are on the residual impact strength and tensile stiffness of glass-fabric composite materials. **Composite structure**, Nova Science Publishers, Inc. New Yorque, v. 64, n. 1, p. 123–127, 2004.

SMITH, I. T. The mechanism of the crosslinking of epoxide resins by amines. **Polymer**, v. 2, p. 95-108, 1961.

SMITH, L. P. **The language of rubber**: an introduction to the specification and testing of elastomers. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993.

SOBRINHO, L. L. **Desenvolvimento de tubos compósitos visando aplicação como risers**. 2009. 149 f. Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SOPHIA, D. et al. Interpenetrating polymer networks as energy-absorbing materials. In: KLEMPNER, D.; SPERLING, L. H.; UTRACKI, L. A. (Ed.). *Interpenetrating Polymer Networks*. Washington: American Chemical Society, 1994. p. 39. (ACS Symposium Series 239).

SOUZA, S. A. **Ensaio mecânicos de materiais metálicos**. São Paulo, Edgard, 2009.

TAGER, A. **Physical chemistry of polymer**. Moscow: Mir Publiher, 1972.

WAMBUA, P. et al. The response of natural fibre composites to ballistic impact by fragment simulating projectiles. **Composite structure**, British Library UK, v. 77, n. 2, p. 232-240, 2007.

WETTON, R. E.; DAWKINS, J. V. **Developments in polymer characterization**. London: Elsevier Applied Science Publishers, 1986.

WUNDERLICHE, B.; TURI, E. A. **Thermal characterization of polymer materials**. 2nd ed. New York: Academic Press, 1997. v. 1.

Trabalhos Publicados em Eventos

NOSSA, T.S.; RUBERT J.B.; CARVALHO A.J.F.; GARCIA A.Z.; Study of the Tensions in the Interface of Composite Epoxy Resin Reinforced with Synthetic Fibers, 9º Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (2010)

GARCIA, A. Z.; PAIVA, J. M. F. I Congresso de Pós Graduação e Pesquisa (I Jornada Científica) campus Sorocaba – 10/11/2010. Desenvolvimento de Compósito de Matriz Epóxi Reforçada com Fibras de Vidro e Resina Poliéter-Poliuretano para Aplicação na Área de Blindagem (Nível III A)

Trabalhos Publicados em Eventos

NOSSA, T.S.; RUBERT J.B.; CARVALHO A.J.F.; GARCIA A.Z.; Study of the Tensions in the Interface of Composite Epoxy Resin Reinforced with Synthetic Fibers, 9º Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (2010).