

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS
E ENGENHARIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE
PROCESSOS E TECNOLOGIAS

EFEITO DA FLUORAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE ARAMIDA
EM COMPÓSITOS À BASE DE RESINA ÉSTER-VINÍLICA COM
FOCO EM COMPORTAMENTO DE IMPACTO

Marilu Wirti

Caxias do Sul, 2017

Marilu Wirti

**EFEITO DA FLUORAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE ARAMIDA
EM COMPÓSITOS À BASE DE RESINA ÉSTER-VINÍLICA COM
FOCO EM COMPORTAMENTO DE IMPACTO**

Dissertação apresentada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, visando a obtenção de grau de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, orientador pelo professor Dr. Ademir José Zattera e coorientador pelo professor Dr. Sandro Campos Amico.

Caxias do Sul, 2017

W799e Wirti, Marilu

EFEITO DA FLUORAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE ARAMIDA EM COMPÓSITOS À BASE DE RESINA ÉSTER-VINÍLICA COM FOCO EM COMPORTAMENTO DE IMPACTO / Marilu Wirti. – 2017.

87 f.: il.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, 2017.

Orientação: Ademir José Zattera.

Coorientação: Sandro Campos Amico.

1. Compósitos, aramida, compressão, blindagem, fluoração. I. Zattera, Ademir José, orient. II. Amico, Sandro Campos, coorient. III. Título.

Marilu Wirti

**EFEITO DA FLUORAÇÃO SUPERFICIAL DE FIBRAS DE ARAMIDA
EM COMPÓSITOS À BASE DE RESINA ÉSTER-VINÍLICA COM
FOCO EM COMPORTAMENTO DE IMPACTO**

Dissertação de Mestrado submetida à Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos e Tecnologias, Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos e Produtos Industriais.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 29 DE NOVEMBRO DE 2017

Dr. Ademir José Zattera – Orientador
Universidade de Caxias do Sul

Dr. Sandro Campos Amico - Coorientador
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Edson Cocchieri Botelho
Universidade Estadual Paulista

Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul

Dra. Venina dos Santos
Universidade de Caxias do Sul

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pelo dom da vida, pela saúde física e mental.

Aos meus pais, Nelson Wirti e Maria Benini Wirti, por serem meus exemplos de vida e a base de minhas conquistas, pelo apoio e por acreditarem em mim.

À minha irmã Renata Wirti e ao meu cunhado Leonir Marinho pelo auxílio, paciência e compreensão.

Ao Joel Henrique Manica pelo companheirismo, ajuda, paciência, compreensão e por estar sempre ao meu lado.

À tia Carmelina Maria Wirti Krüger (em memória) pelas orações a mim dedicadas.

À professora Dra. Daiane Romanzini, não tenho palavras para agradecer todo o apoio e ajuda.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de apoio financeiro que permitiu a realização deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias (PGEPROTEC) da Universidade de Caxias do Sul (UCS).

Ao meu orientador Dr. Ademir José Zattera, coorientador Dr. Sandro Campos Amico e a todos os colegas e colaboradores dessa instituição que me auxiliaram e me apoiaram durante este mestrado.

Ao bolsista de iniciação científica Gabriel Roman Ros Biondo, pelo auxílio na confecção e caracterização dos compósitos.

Às empresas Agrale e Dupont pelo apoio no desenvolvimento deste trabalho.

À equipe do Centro Tecnológico do Exército (CTEx) e ao Centro de Avaliações Exército (CAEx), em especial à Dra. Iaci Miranda, ao Cap. Rafael Rodrigues Dias e a todos que auxiliaram na realização dos ensaios de impacto Hopkinson e impacto balístico.

Aos meus colegas e professores que mostraram amizade e companheirismo, em especial aos meus colegas de sala de estudos e pesquisa.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 OBJETIVO GERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
3.1 MATERIAIS COMPÓSITOS	17
3.1.1 Compósitos balísticos.....	18
3.1.2 Matriz termorrígida.....	20
3.1.3 Reforço	23
3.1.4 Processo de moldagem por compressão	25
3.2 ADESÃO SUPERFICIAL DA FIBRA DE ARAMIDA.....	27
3.2.1 Tratamento gasoso da superfície da fibra por flúor.....	28
3.3 BLINDAGEM BALÍSTICA	30
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 MATERIAIS	35
4.2 MÉTODOS.....	36
4.2.1 Tratamento superficial da aramida	36
4.2.2 Formulação e condições de cura da resina	37
4.2.3 Processo de moldagem por compressão	38
4.2.4 Caracterização das propriedades do compósito.....	39
4.2.5 Propriedades balísticas	43
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 AVALIAÇÃO DA CURA DA RESINA POR DSC.....	47
5.2 CARACTERIZAÇÃO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL.....	49
5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49
5.3 PROPRIEDADES DO COMPÓSITO	50
5.3.1 Massa específica, volume real de fibras, teor de vazios.....	50
5.3.2 Cisalhamento interlaminar (ILSS).....	52
5.3.3 Resistência à tração	54
5.3.4 Resistência ao impacto	56
5.3.5 Resistência à flexão	59

5.3.6 Análise dinâmico-mecânica.....	61
5.4 PROPRIEDADES BALÍSTICAS	67
5.4.1 Ensaio na Barra Hopkinson	67
5.4.2 Nível de Proteção Balística.....	72
5.4.3 Limite de Velocidade Balístico (V50).....	75
6 CONCLUSÕES	77
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	79
REFERÊNCIAS	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Propriedades da resina éster-vinílica	22
Tabela 2. Propriedades da aramida Kevlar [®] S745GR	24
Tabela 3. Nível de proteção do sistema de blindagem quanto ao impacto balístico	32
Tabela 4. Parâmetros de ensaio para Barra Hopkinson	44
Tabela 5. Fluxo de calor e temperatura de pico exotérmico nas etapas de cura da resina de acordo com DSC.....	48
Tabela 6. Teor de fibras, massa específica e teor de vazios dos compósitos	51
Tabela 7. Resultados de resistência à tração em análise ANOVA	55
Tabela 8. Tabela ANOVA para resistência à tração.....	55
Tabela 9. Tabela ANOVA para resistência ao impacto.....	57
Tabela 10. Tabela ANOVA para resultados de flexão	60
Tabela 11. Tabela ANOVA para resultados de módulo de elasticidade	61
Tabela 12. Valores da curva de módulo de armazenamento dos compósitos de aramida tratada e não tratada.....	63
Tabela 13. Valores da curva de módulo de perda dos compósitos de aramida tratada e não tratada	65
Tabela 14. Valores da curva de fator de amortecimento dos compósitos de aramida tratada e não tratada.....	66
Tabela 15. Resultados das propriedades dinâmicas avaliadas no ensaio de Barra Hopkinson	72
Tabela 16. Resultados do ensaio balístico do compósito de resina éster-vinílica e aramida S745G tratada	72
Tabela 17. Resultados do ensaio balístico do compósito com aramida S745G sem tratamento	74
Tabela 18. Limites de Velocidade Balísticos (V_{50}) para os diferentes tipos de compósitos	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Reação de formação da resina éster-vinílica a partir da resina epóxi	21
Figura 2. Formação das ligações cruzadas durante a cura da resina éster-vinílica	22
Figura 3. Hidrólise da poliaramida	24
Figura 4. Diferença de entrelaçamento dos tecidos: a) tecido básico; b) cetim; c) sarja.....	25
Figura 5. Diagrama das etapas envolvidas durante o processamento de moldagem por compressão	26
Figura 6. Barra de Hopkinson	33
Figura 7. Diagrama da metodologia do trabalho	36
Figura 8. Modelo de impregnação e disposição dos tecidos de aramida entre camadas de resina éster-vinílica.....	39
Figura 9. <i>Clamp</i> de viga dupla (<i>dual cantilever</i>).....	42
Figura 10. Amostras para ensaio em Barra Hopkinson: a) compósito de aramida sem tratamento; b) compósito de aramida com tratamento	44
Figura 11. Esquema do dispositivo de ensaio balístico	45
Figura 12. DSC das diferentes etapas de cura da resina éster-vinílica	48
Figura 13. Microscopia com aumento 2000 vezes: a) fibra de aramida sem tratamento; b) e c) fibras de aramida tratadas	49
Figura 14. MEV-EDS da superfície da fibra tratada, mostrando a ligação C-F nas regiões escuras	50
Figura 15. Compósito de aramida com resina éster-vinílica: a) com fibra sem tratamento; b) com fibra tratada.....	50
Figura 16. Corpo de prova dos compósitos de aramida e resina éster-vinílica após ensaio de ILSS	52
Figura 17. Comportamento da curva obtida nos ensaios de ILSS nos compósitos de aramida não tratada.....	53
Figura 18. Comportamento das curvas obtidas em ensaios de ILSS nos compósitos de aramida tratada	53
Figura 19. Resistência à tração dos compósitos de resina éster-vinílica e aramida Kevlar® ...	54
Figura 20. Módulo de Young dos compósitos de resina éster-vinílica e aramida Kevlar®	55
Figura 21. Corpos de prova após ensaio de tração: a) aramida sem tratamento; b) aramida tratada	56

Figura 22. Resistência ao impacto dos compósitos de resina éster-vinílica e aramida Kevlar®	57
Figura 23. MEV da fratura de impacto do compósito com aramida sem tratamento: a) 1.000×; b) 500×.....	58
Figura 24. MEV da fratura de impacto do compósito com aramida tratada: a) 1.000×; b) 2.000×.....	58
Figura 25. Corpos de prova após teste de impacto: a) fibras sem tratamento; b) fibras com tratamento	59
Figura 26. Ensaio de resistência à flexão para os compósitos de aramida tratada e não tratada	60
Figura 27. Módulo de elasticidade para os compósitos de aramida tratada e não tratada.....	61
Figura 28. Módulo de armazenamento (E') dos compósitos de aramida tratada, não tratada e a resina pura.....	62
Figura 29. Módulo de perda (E'') para os compósitos de aramida tratada, não tratada e da resina pura.....	64
Figura 30. Fator de amortecimento ($\tan \delta$) para os compósitos de aramida tratada, não tratada e da resina pura	66
Figura 31. Pulsos incidentes, refletidos e transmitidos obtidos no ensaio de Barra Hopkinson para compósitos de: a) aramida sem tratamento; b) aramida com tratamento	68
Figura 32. Força incidente em função do tempo para os compósitos de aramida: a) sem tratamento; b) com tratamento.....	69
Figura 33. Taxa de deformação em função da deformação média dos compósitos de aramida: a) sem tratamento; b) com tratamento	70
Figura 34. Tensão em função da deformação para compósitos de aramida: a) sem tratamento; b) com tratamento.....	71
Figura 35. Compósito de resina éster-vinílica e aramida S745G tratada após impacto balístico	73
Figura 36. Compósito de resina éster-vinílica e aramida S745G tratada após impacto balístico	75

SIGLAS, TERMOS E ABREVIATURAS

A - Fator de adesão;

A_a - Área da seção transversal da amostra;

A_b - Área da seção transversal da barra;

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas;

ANOVA - Análise de variância;

ASTM - *American Society for Testing and Materials*;

b - Largura da amostra no ensaio de ILSS;

C - Coeficiente de efetividade do reforço;

C_b - Velocidade de propagação de ondas mecânicas;

CTEx - Centro Tecnológico do Exército;

d - Massa específica do fluido de imersão;

D - Diâmetro;

D_A - Diâmetro da amostra;

DMA - Análise dinâmico-mecânica;

DSC - Calorimetria exploratória diferencial;

E - Espessura dos modeladores de pulso;

E' - Módulo de armazenamento;

E'' - Módulo de perda;

E_b - Módulo de Young do material da barra;

EDS - Dispersão de energia por raios-X;

E_e - Módulo de armazenamento na região elástica;

E_v - Módulo de armazenamento na região vítrea;

FI - Força incidente medida na interface barra incidente/amostra;

F^{SBS} - Resistência ao *Short Beam*;

FT - Força transmitida medida na interface amostra/barra de transmissão;

h - Espessura da amostra no ensaio de ILSS;

ILSS – Resistência ao cisalhamento interlaminar;

L_a ou L_A - Espessura da amostra;

MEV - Microscopia eletrônica de varredura;

OTAN - Organização do Atlântico Norte;

P_m - Força máxima encontrada no ensaio de ILSS;

RFIM - *Resin Film Infusion Molding*;
RTM – Moldagem por transferência de resina (*Resin Transfer Molding*);
Tan delta - Fator de amortecimento;
 T_g - Temperatura de transição vítrea;
 T_m - Temperatura de fusão;
 V_{50} - Limite de velocidade balístico;
VARIM - Moldagem por infusão de resina assistida por vácuo;
VARTM - Moldagem por transferência de resina assistida por vácuo;
 V_c - Volume do compósito;
 V_f - Volume de fibras;
 V_v - Volume de vazios;
 W_c - Teor de resina;
 W_f - Teor de fibras;
 W_v - Teor de vazios;
 ε - Deformação;
 ε_i - Pulsos incidente;
 ε_r - Pulso refletido;
 ε_t - Pulso transmitido;
 $\dot{\varepsilon}$ - Taxa de deformação;
 ε_{total} - Deformação total;
 ε_{max} - Deformação na tensão máxima;
 m_d - Massa da amostra seca;
 m_s - Massa da amostra submersa;
 ρ – Massa específica;
 ρ_f - Massa específica do reforço;
 ρ_c - Massa específica teórica do compósito;
 U_{max} - Tenacidade máxima;
 v_{SB} - Velocidade de impacto;
 Φ_f - Fração volumétrica do reforço;
 σ_{max} - Tensão máxima;
 $\sigma(t)$ – Tensão dinâmica.

RESUMO

Os materiais compósitos possibilitam a melhoria das propriedades mecânicas dos materiais associados a menores densidades favorecendo a proteção pessoal, de veículos e aeronaves militares. A poliaramida apresenta como vantagens, melhora nas propriedades mecânicas e térmicas do compósito, elevando o grau de dureza e impacto em desempenho balístico. Porém, as fibras de aramidas apresentam uma superfície química inerte e lisa que dificulta a interação com as resinas termorrígidas, criando conseqüentemente uma fraca adesão interfacial entre as fibras e a matriz. Assim, o objetivo deste trabalho é o tratamento superficial da fibra de aramida, para melhorar a reatividade da superfície das fibras, e a adesão interfacial entre a fibra e a matriz. Compósitos de aramida e resina éster-vinílica foram preparados por moldagem por compressão, e o tratamento superficial das fibras foi realizado com a ligação C-F e constatado a presença de ~ 2,5% de flúor (em massa) (dado qualitativo). Como resultados, os compósitos contendo fibras tratadas apresentaram menor teor de vazios ($0,33 \pm 0,36\%$) em relação aos compósitos de fibras não tratadas ($4,67 \pm 1,14\%$). Para os compósitos de fibras tratadas, também foram obtidos resultados inferiores de resistência à tração, resistência ao impacto, fator de amortecimento e fator de adesão, e resultados superiores para módulo de elasticidade, temperatura de transição vítrea, módulo de armazenamento e módulo de perda. Para o teste de Barra Hopkinson, foi observado que os compósitos de aramida tratada tornaram-se mais frágeis à medida que a taxa de deformação foi aumentada, diminuindo a absorção de energia com o aumento da deformação. Concluiu-se que o compósito de fibras tratadas apresentou maior adesão entre fibras e matriz, resultando em menor teor de vazios, maior rigidez, dissipação de energia, menor movimentação nos segmentos de cadeia e maior temperatura de transição vítrea. Porém, o tratamento das fibras tornou o compósito mais frágil, resultando na diminuição das propriedades de resistência ao impacto balístico em relação aos compósitos de fibras não tratadas.

Palavras-chave: compósitos, resina éster-vinílica, aramida, compressão, blindagem, fluoração.

ABSTRACT

The use of composite materials enables the improvement of the materials mechanical properties associated with lower densities favoring protection of personnel, military vehicles and aircrafts. The advantages of polyaramid are the improvement of the mechanical and physical properties, and a high degree of hardness and ballistic performance. However, the aramid fibers have an inert and smooth chemical surface, which hinders interaction with the thermosetting resins, resulting in a weak interfacial adhesion between fibers and matrix. Thus, the aim of this study is to perform surface treatment of aramid in order to improve surface reactivity of the fibers to improve interfacial adhesion between fibers and matrix. Aramid Kevlar[®] and vinyl-ester composites were molded by compression molding, and the fibers surface treatment occurred by the deposition of ~ 2,5% of fluorine (in mass) (qualitative data). The treated fibers composite showed lower voids content ($0,33 \pm 0,36\%$) in relation to the untreated fibers composite ($4,67 \pm 1,14\%$). Furthermore, inferior results of tensile strength, impact strength, damping factor and adhesion factor were obtained for the treated fibers composite, along with superior results for modulus of elasticity, glass transition temperature, storage modulus and loss modulus. For the Hopkinson Bar test, it was observed that the aramid composites became weaker as the deformation rate was increased, which decreased energy absorption with the increased deformation. It was concluded that the treated fiber composite showed a higher adhesion between fibers and matrix, resulting in lower voids content, higher stiffness, energy dissipation, lower chain segment movement and higher glass transition temperature. However, the treatment of the fibers made the composite more fragile, resulting in the decrease of the properties of resistance to ballistic impact in relation to the composites of untreated fibers.

Keywords: composites, vinyl-ester resin, aramid, compression, armor, fluoridation.

1 INTRODUÇÃO

A blindagem balística de veículos militares e policiais consiste na proteção do impacto de projéteis de armas de fogo e estilhaços oriundos de explosões e quebras de alvos. Os avanços tecnológicos dos sistemas utilizados na blindagem balística devem acompanhar o desenvolvimento tecnológico de armas e explosivos. Com a utilização dos materiais compósitos, a partir das décadas de 80 e 90, foi possível a melhoria das propriedades mecânicas dos materiais de blindagem, além de promover a diminuição da massa específica, isto é, tornando-os mais leves e assim favorecendo a proteção pessoal e de veículos e de aeronaves militares (AMORIM JÚNIOR, 2007; FONTOURA, 2009; LEÃO, 2008; NOSSA, 2011, VENTURA, 2009).

Atualmente, as fibras de aramida se apresentam com destaque no desenvolvimento de compósitos cuja aplicação é balística, devido às propriedades de tenacidade, resistência à tração, à fratura, à fadiga, a flexibilidade, a ductilidade, a rigidez, a estabilidade mecânica e térmica, a baixa massa específica e ao bom desempenho balístico. Porém, para serem aplicadas em dispositivos de segurança, precisam ser combinadas com um material que exerça função de matriz, fazendo o preenchimento das fibras e a distribuição das cargas, além da proteção destas fibras de agente químicos.

No Brasil, a tecnologia de blindagem e segurança das forças armadas, forças reservas e auxiliares constitucionais do Exército Brasileiro, é importada de outros países. Assim, o país carece de modernização e inovação, sendo que muitos dispositivos utilizados são ultrapassados em relação à tecnologia de ponta das munições em circulação no país. A partir da necessidade de produção de veículos militares nacionais é evidenciada a conveniência do desenvolvimento de um material adequado, visando blindagem e diminuição da massa específica em virtude da eficiência. Na atualidade, os veículos blindados produzidos nacionalmente ainda são confeccionados predominantemente a partir de material metálico, como exemplo pode-se citar o utilitário 4 × 4 Marruá produzido e desenvolvido pela empresa Agrale.

Como a indústria dispõe de tecnologia para produção de compósitos de fibras de vidro e matriz termorrígida, o ideal seria a utilização de uma matriz termorrígida para aproveitamento dos equipamentos existentes. Assim, a resina éster-vinílica foi selecionada para o estudo por apresentar propriedades mecânicas, químicas e térmicas (características melhoradas da resina epóxi), combinadas às baixas viscosidades e cura rápida (das resinas

poliéster), para que o compósito de aplicação balística possa ser confeccionado em processos simples existentes na indústria.

Porém, as fibras de aramidas apresentam uma superfície química inerte e lisa que dificulta a interação com as resinas termorrígidas, criando conseqüentemente uma fraca adesão interfacial entre as fibras de aramida e a matriz polimérica. Estudos mostraram que no tratamento superficial das fibras de aramida por difusão gasosa de flúor, a reatividade da superfície foi alterada, com conseqüente aumento da adesão interfacial (GAO, *et al.*, 2013; JEONG *et al.*, 2012; KHARITONOV, 2007; MUKHERJEE *et al.*, 2006; TRESSAUD *et al.*, 2007). Assim, a melhoria da interface entre as fibras e a matriz utilizando o tratamento superficial da aramida com flúor, por meio líquido, e o processo de conformação por compressão, com efeito positivo no desempenho balístico do compósito será outro aspecto a ser estudado neste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver compósitos poliméricos à base de matriz termorrígida resina éster-vinílica, reforçados por fibras de aramida Kevlar[®] modificadas superficialmente com flúor, visando aplicação em blindagem de veículos militares.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Avaliar as mudanças na superfície das fibras tratadas com flúor;
- ✓ Avaliar a interferência do tratamento superficial nas propriedades mecânicas, físicas, de resistência balística e teor de vazios do compósito;
- ✓ Relacionar os resultados da análise dinâmico-mecânica com os ensaios mecânicos e à adesão entre fibras e matriz dos compósitos;
- ✓ Associar a influência do tratamento superficial das fibras e o teor de vazios presentes no compósito à tenacidade e tensão máxima dos compósitos, por meio do ensaio de Impacto Hopkinson;
- ✓ Avaliar a velocidade limite e o nível de proteção balística dos compósitos.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS COMPÓSITOS

Os compósitos surgiram a milhares de anos quando eram utilizados por israelitas na confecção de tijolos. Em 1500 (a.C.) os egípcios reforçavam paredes com brotos de bambu e madeira laminada. Porém, somente na década de 1930, com o surgimento dos compósitos de resina reforçados por fibras de vidro que estes entraram no mercado, sendo utilizados na produção de barcos e aeronaves. Todavia, apenas a partir dos anos 1970 que a aplicação destes materiais foi ampliada, devido ao desenvolvimento de novas fibras, tais como a aramida e as fibras de carbono e boro, e utilização de matrizes cerâmicas e metálicas (KAW, 2005).

De acordo com a norma *American Society for Testing and Materials* (ASTM) D3878 (2015), um compósito é definido como um material composto por dois ou mais materiais inertes, geralmente, presentes em escala macroscópica, combinados para melhorar as propriedades dos seus constituintes, sendo que os mesmos não se dissolvem e nem se fundem completamente, apenas interagem, formando uma interface. Um compósito é constituído substancialmente por uma matriz, identificada como a fase contínua que envolve e preenche o corpo do compósito, e um reforço, componente interno que exerce a função de resistência e rigidez.

Os compósitos apresentam aplicações aeroespaciais, militares, automotivas, moveleiras, médicas, em construção civil, eletrônicos e geração de energia (MALLICK, 2007; YAHAYA *et al.*, 2016). Permitem o incremento das propriedades mecânicas, físicas e químicas além da diminuição da massa específica, em relação aos materiais metálicos. O desempenho dos compósitos está associado às propriedades mecânicas específicas, tais como alta resistência e rigidez específica, baixo coeficiente de expansão térmica, resistência à fadiga, corrosão e desgaste, e estabilidade térmica (AMORIM JÚNIOR, 2007; KHAN *et al.*, 2010; YAN *et al.*, 2012).

3.1.1 Compósitos balísticos

Até o final da segunda guerra mundial a blindagem balística era constituída basicamente por equipamentos metálicos. A partir de então, com o desenvolvimento tecnológico de armas e dispositivos de combate, foi evidenciada a necessidade de produzir equipamentos de maior resistência e leveza, associados a menores massas específicas. Assim, materiais mais leves como fibras, cerâmicos, termorrígidos, termoplásticos e polímeros de alta performance foram combinados e incorporados à blindagem, surgindo os compósitos balísticos (SILVA, 2014).

A redução do peso do sistema de blindagem permitiu a mobilidade, efetividade e transportabilidade. Assim, a redução da massa específica destes materiais resultou em um desempenho superior dos veículos produzidos, com redução do consumo de combustível, maior velocidade, maior desempenho pessoal e maior mobilidade, associado ao menor peso dos equipamentos de proteção individual (UNALER, 2005; YAHAYA *et al.*, 2016). Os compósitos reforçados por fibras são confeccionados utilizando resina epóxi, éster-vinílica e poliéster devido à sua alta resistência à tração e compressão, boas propriedades de absorção de energia e custos relativamente mais baixos (UNALER, 2005). Nos compósitos balísticos, as fibras absorvem a energia de impacto e resistem à penetração do projétil (BITTENCOURT, 2011).

O desempenho balístico de um compósito é relativo à sua capacidade de absorver energia durante um impacto de alta velocidade. Além dos parâmetros de teste, e das características da fibra de reforço, a geometria do reforço, o número de camadas do reforço, a sequência de empilhamento das camadas e as propriedades da matriz estão entre os principais parâmetros que afetam o seu comportamento em impacto. A espessura do compósito também afeta significativamente, pois quanto mais espesso for o compósito, menor será a área danificada, considerando uma velocidade de impacto específica (JABBAR *et al.*, 2014).

Vários estudos de desenvolvimento de materiais compósitos para aplicações balísticas em veículos militares são encontrados na literatura. Pagnoncelli *et al.* (2017) desenvolveram um compósito à base de resina éster-vinílica e aramida Kevlar[®] 29 pelo processo de moldagem por transferência de resina (RTM), onde o compósito de melhor desempenho com teor de fibras de 25,1 a 67,8% em volume, teor de vazios de 4,26 a 7,03% em volume, apresentou desempenho balístico nível I. Nesse estudo, foram encontrados problemas

referentes à falta de adesão entre fibras e matriz, provocando a delaminação quando aplicado tensão e heterogeneidade do compósito produzido pelo processamento por RTM.

Sorrentino *et al.* (2015) estudaram um modelo de compósito balístico à base de resina termorrígida reforçado por aramida Kevlar[®] 29. As placas foram fabricadas por disposição manual dos tecidos e cura em autoclave. O compósito apresentou cerca de 75% de fibras e limite de velocidade balístico (V_{50}) de 338 a 418 m.s⁻¹. Após os testes balísticos, todas as placas apresentaram formação de cones nas faces traseiras dos alvos, delaminação e fissuração da matriz na área laminada atingida.

Jabbar *et al.* (2014) compararam o desempenho mecânico e balístico de laminados reforçados com tecidos de aramida Kevlar[®] 29 interligados por camada única e por camada dupla e matriz de resina epóxi. Os compósitos foram produzidos usando um método de montagem manual, seguido por moldagem por compressão. Foi concluído que, nos compósitos reforçados com tecidos interligados por camada dupla, foram encontradas melhores absorções de energia de impacto e falhas mecânicas, quando comparados com aqueles contendo tecidos de camada única.

Bresciani *et al.* (2016) desenvolveram um compósito reforçado por aramida Kevlar[®] 29 e matriz termorrígida de resina epóxi. Foi constatado que as primeiras camadas do compósito a serem atingidas pelos projéteis estão sujeitas à altas tensões de cisalhamento e que os fios das camadas opostas sofrem tensões severas no plano. Assim, em todos os testes de balística foi observada a delaminação do compósito.

Bandaru, Vetiyatil e Ahmad (2015) estudaram o efeito da hibridização em compósitos de aplicações balísticas. Compósitos híbridos reforçados por fibras de aramida Kevlar[®], fibras de vidro e fibras de carbono foram desenvolvidos. Foi observado que o desempenho balístico relativo do compósito híbrido foi melhorando com a hibridização, e os parâmetros de desempenho balístico, tais como a velocidade residual, absorção de energia e limite balístico variam com a sequência de empilhamento das camadas hibridizadas. Desta forma, dispondo a camada de aramida no lado posterior, a camada de fibras de vidro na parte central e a camada de fibras de carbono na frontal, o compósito híbrido ofereceu resistência ao impacto balístico. O laminado hibridizado de aramida Kevlar[®] com camada de fibras de carbono apresentou resistência balística superior.

Yahaya *et al.* (2016) desenvolveram compósitos de aramida Kevlar[®] 129 e resina epóxi hibridizados com fibras de kenaf por processo de moldagem por compressão. A absorção de energia em desempenho balístico foi avaliada e constatou-se que a hibridização

do tecido de aramida Kevlar[®] por fibras de kenaf resultou em menor absorção de energia específica nos compósitos em comparação com compósitos Kevlar[®] não-híbridos.

3.1.2 Matriz termorrígida

Em compósitos reforçados por fibras contínuas, a fase matriz possui a função de preencher as fibras e de promover a distribuição da tensão sobre elas, separando as mesmas uma das outras, e assim evitando a propagação de trincas frágeis e de falhas, além de proteger as fibras de agentes químicos ou mecânicos presentes no ambiente que possam danificá-las (KAW, 2005, MALLICK, 2007).

Os polímeros termorrígidos são insolúveis e infusíveis após a cura e no processo de reticulação, as suas cadeias são unidas por fortes ligações covalentes (KAW, 2005). Usualmente, as matrizes termorrígidas apresentam conformações amorfas, devido à reticulação das cadeias do polímero, que impedem a ordenação da estrutura, e conseqüentemente afetam as propriedades vítreas, de forma que sua temperatura de transição vítrea se torna maior que a temperatura de uso (PASCAULT *et al.*, 2002).

Os compósitos poliméricos apresentam características de leveza, devido à baixa massa específica do reforço e da matriz termorrígida, elevada resistência química, permitindo sua utilização em ambientes quimicamente agressivos, alta durabilidade em virtude da composição e da reticulação das cadeias poliméricas. Além disso, apresenta excelente resistência mecânica, boa resistência às intempéries, facilidade de manutenção e flexibilidade de formas em consequência de ser facilmente adaptável por meio dos moldes (LEÃO, 2008; SIMSIRIWONG *et al.*, 2015).

Nos compósitos reforçados por fibras, a resina éster-vinílica é uma das mais empregadas dentre as matrizes termorrígidas devido às suas excelentes propriedades mecânicas, químicas e térmicas, próximas da resina epóxi, combinadas às propriedades de cura rápida (resultando em ciclos de processo mais curtos) das resinas poliésteres. Desta forma, no processamento de compósitos reforçados por fibras de aramida de alto desempenho, a resina éster-vinílica possui vantagens em relação à epóxi, pois possui boa processabilidade, aderência e cura rápida (FONTOURA, 2009; CAN *et al.*, 2015; GARAY *et al.*, 2015; MALLICK, 2007; SIMSIRIWONG *et al.*, 2015; SULTANIA *et al.*, 2010).

Uma resina epóxi reage com Bisfenol A ou Bisfenol F para promover o aumento da cadeia e em seguida reage com um ácido carboxílico insaturado, como o metacrílico ou ácido

acrílico, assim originando a resina éster-vinílica, como mostra a Figura 1. A resina é dissolvida em solvente estireno para a diminuição da viscosidade. A partir da polimerização, isto é, da reação com o estireno que inicia nas extremidades da cadeia da resina, as ligações cruzadas ocorrem, iniciando a reticulação e cura dos termorrígidos, conforme Figura 2 (CAN *et al.*, 2015; GARAY *et al.*, 2015; MALLICK, 2007; OLIVEIRA, 2013). O aumento na concentração de estireno diminui a viscosidade mas aumenta o calor da reação, interferindo nas propriedades mecânicas, visto que qualquer monômero residual após a cura ou pós-cura pode gerar alterações dimensionais na peça acabada (MALLICK, 2007).

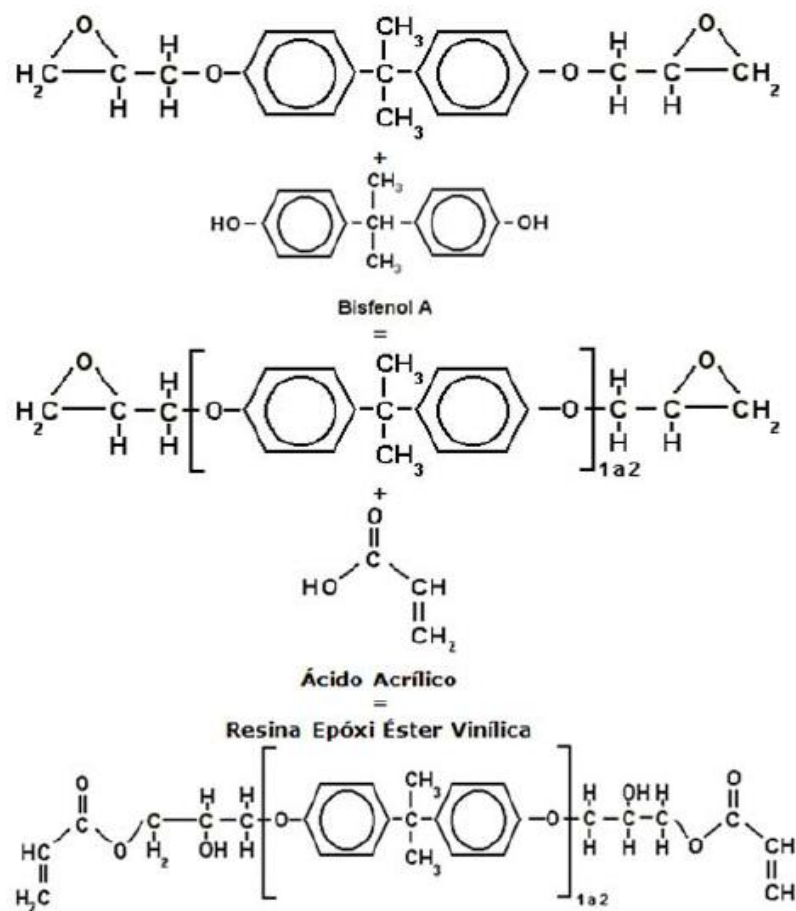


Figura 1. Reação de formação da resina éster-vinílica a partir da resina epóxi (OLIVEIRA, 2013).

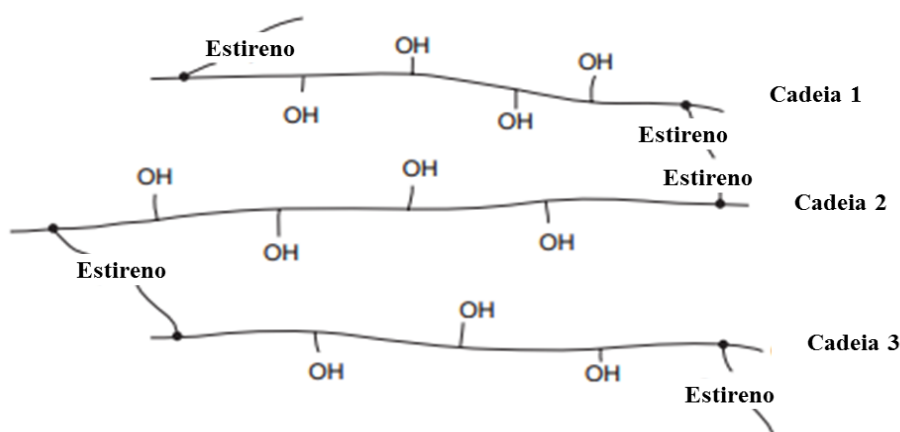


Figura 2. Formação das ligações cruzadas durante a cura da resina éster-vinílica. Adaptada de Mallick (2007).

Os agentes de cura atuam no processo de reticulação alterando a cinética da reação, grau e ciclo de reticulação, taxa de reação e tempo de gel (que delimita a processabilidade do material) (EVANS *et al.*, 2016; SILVA, 2009). A cura das resinas termorrígidas ocorre por um processo exotérmico de reticulação, onde as principais variáveis são a temperatura e o tempo (LEVY NETO & PARDINI, 2006). Devido ao menor número de ligações cruzadas em relação às resinas poliésteres, as éster-vinílicas apresentam maior flexibilidade e resistência à ruptura (CAN *et al.*, 2015; MALLICK, 2007; OLIVEIRA, 2013; SULTANIA *et al.*, 2010; YAN *et al.*, 2013).

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades físicas da resina éster-vinílica indicadas pelo fabricante Ashland Inc.

Tabela 1. Propriedades da resina éster-vinílica (ASHALAND, 2016).

Propriedades	Valor
Viscosidade (a 25 °C)	310 - 430 cP
Tempo de gel (a 25 °C)*	9,5 - 13,5 mim
Resistência à tração	86 MPa
Módulo de tração	3200 MPa
Alongamento máximo em tração	5 - 6%
Resistência à flexão	150 MPa
Módulo de flexão	3400 MPa
Temperatura de transição vítrea (T _g)	120 °C
Densidade	1,036 - 1,058 g.cm ⁻³

(*) 100 g resina + 1,94 g Brasnox EV925H + 0,46 g octalato de cobalto 6%.

3.1.3 Reforço

A poli(para-fenileno-tereftalamida), conhecida por aramida, é constituída por aromáticos de cadeia longa e aproximadamente 85% de grupamentos amida ligados diretamente aos anéis aromáticos. É um polímero orgânico sintético de coloração amarelo ouro (LEVI NETO E PARDINI, 2006; BENCOMO-CISNEROS *et al.* 2011). A Kevlar[®] é uma fibra orgânica da família das aramidas, foi desenvolvida em 1965 pela DuPontTM no Reino Unido e testada na Suíça, e apresenta combinações de propriedades de elevada resistência térmica, leveza e resistência ao impacto, resultando em elevado desempenho balístico (FIBRAS DE KEVLAR[®], 2016).

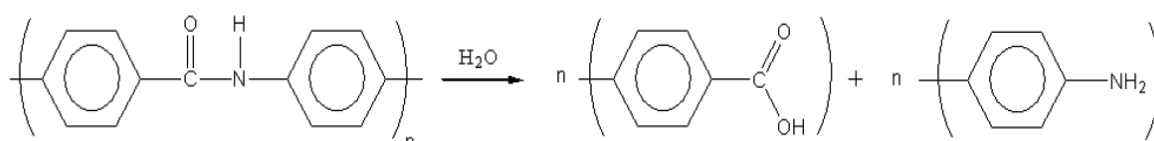
As fibras de aramidas são diferenciadas de acordo com as suas propriedades mecânicas e de acordo com a suas funcionalidades. Em comparação às outras fibras, as aramidas Kevlar[®] apresentam notáveis propriedades de tenacidade, estabilidade mecânica e térmica, resistência à tração, à fratura, ao impacto e à fadiga, flexibilidade e ductilidade, alta molhabilidade, baixa densidade, alta resistência específica, com elevado grau de dureza e boa resistência ao impacto em desempenho balístico (BENCOMO-CISNEROS *et al.*, 2012; JABBAR *et al.*, 2014; MUKHERJEE *et al.*, 2006; QIAN *et al.*, 2016; REIS *et al.*, 2012; XIE *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2010). Desta forma, permite aplicações balísticas, militares, aeroespaciais, no setor automobilístico e em artigos esportivos (GAO *et al.*, 2013; XIE *et al.*, 2017).

De acordo com o desempenho e com as propriedades mecânicas, há uma classificação para os diferentes tipos de aramidas Kevlar[®], associados à diferentes aplicações. Aramidas de elevada resistência estrutural são aplicadas na construção civil, em artigos esportivo, automobilísticos e aeroespaciais, enquanto que as aramidas de elevada resistência térmica são usadas no desenvolvimento de materiais antichamas ou de proteção à altas temperaturas. Desta forma, as aramidas com elevada resistência ao impacto associadas à elevada resistência térmica, como por exemplo, a Kevlar[®] S745GR, apresentam propriedades de desempenho para proteção balística, assim como outros tipos de fibras de aramida: Kevlar[®] 29, Kevlar[®] KM2 e Kevlar[®] KM2 Plus (FIBRAS DE KEVLAR[®], 2016). A Tabela 2 apresenta algumas propriedades da aramida Kevlar[®] S745GR.

Tabela 2. Propriedades da aramida Kevlar® S745GR (DUPONT, 2013; MANERO *et al.*, 2015).

Propriedade	Descrição	Especificação
Densidade de fios (urdume e trama)	Quantidade de fios por polegada linear (epi)	16 - 18
Gramatura	Massa por área (g.m ⁻²)	413 - 465
Espessura	(mm)	0,60 - 0,71
Temperatura de transição vítrea (T _g)	(°C)	95 - 100
Temperatura de fusão (T _m)	(°C)	270 - 280

A aramida é uma fibra de alto desempenho, mas é necessário tomar certas precauções para se obter o máximo desempenho no processamento de compósitos. Um fator importante a se considerar é a degradação da aramida que ocorre por hidrólise, em que os grupos amida (CO-NH) atraem a água e sofrem cisão da ligação (C-N), formando ácido carboxílico e amina. Assim, a degradação das fibras de aramida é influenciada pela presença de umidade ou exposição contínua a raios ultravioleta (BITTENCOUT, 2011). A Figura 3 mostra o mecanismo de degradação da aramida por hidrólise.

**Figura 3.** Hidrólise da poliaramida (BITTENCOUT, 2011).

A aramida é um polímero que apresenta cristalinidade devido ao elevado empacotamento das suas cadeias, e quanto maior a cristalinidade, menor será a absorção de água. A aramida Kevlar® absorve de 1% a 7% de água em massa, dependendo da estrutura sólida cristalina da fibra (LEWIN, 2007).

O entrelaçamento dos fios de fibra origina os tecidos à base de fibras, que tornam o reforço mais resistente. O urdume está relacionado à direção do comprimento do tecido e a trama é relativa à direção transversal do urdume. Nos tecidos básicos, um fio do urdume é passado sobre um fio da trama e seguidamente sobre o fio seguinte da trama, apresentando uma maior estabilidade. Enquanto nas sarjas, um ou mais fios do urdume são passados sobre dois ou mais fios da trama. Já nos cetins, um fio do urdume é passado sobre três ou mais fios da trama e novamente sobre um fio da trama, retratando a maior eficiência estrutural (AMORIM JÚNIOR, 2007; FONTOURA, 2009). As diferenças entre os tecidos são apresentadas na Figura 4.

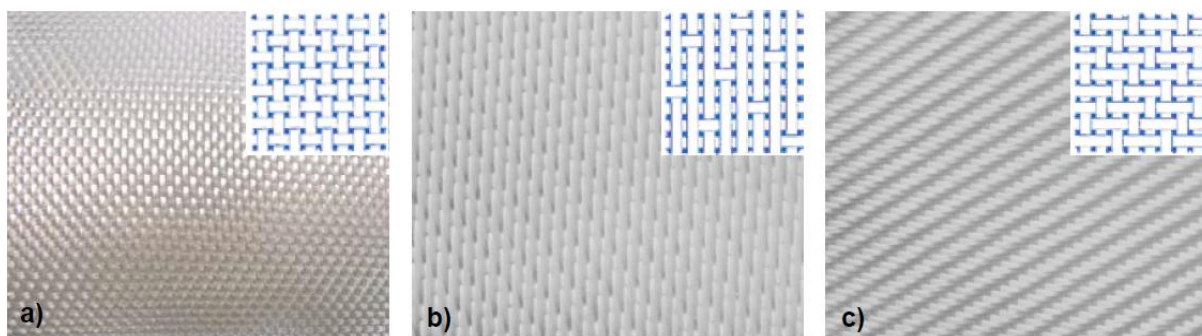


Figura 4. Diferença de entrelaçamento dos tecidos: a) tecido básico; b) cetim; c) sarja (FONTOURA, 2009).

3.1.4 Processo de moldagem por compressão

Na literatura, são encontrados estudos de desenvolvimento de materiais compósitos de aplicações balísticas por processos de moldagem por transferência de resina (RTM), moldagem por transferência de resina assistida por vácuo (VARTM), moldagem por infusão de resina assistida por vácuo (VARIM), processo manual seguido por cura em autoclave ou por moldagem por compressão (SORRENTINO *et al.*, 2015).

Na moldagem por compressão, são utilizados moldes com membros macho e fêmea, conforme mostra a Figura 5, e dentro do molde a matriz é distribuída entre os tecidos de fibras. Na sequência, o molde é fechado e calor e pressão são aplicados, de modo que a viscosidade do material aumenta até que a peça obtenha as formas do molde. O desmoldante é utilizado para facilitar o processo de retirada da peça do molde (DE PAOLI, 2008). A peça pode passar por um processo de pós-cura, com a finalidade de adquirir o máximo de propriedades (AMORIM JÚNIOR, 2007).

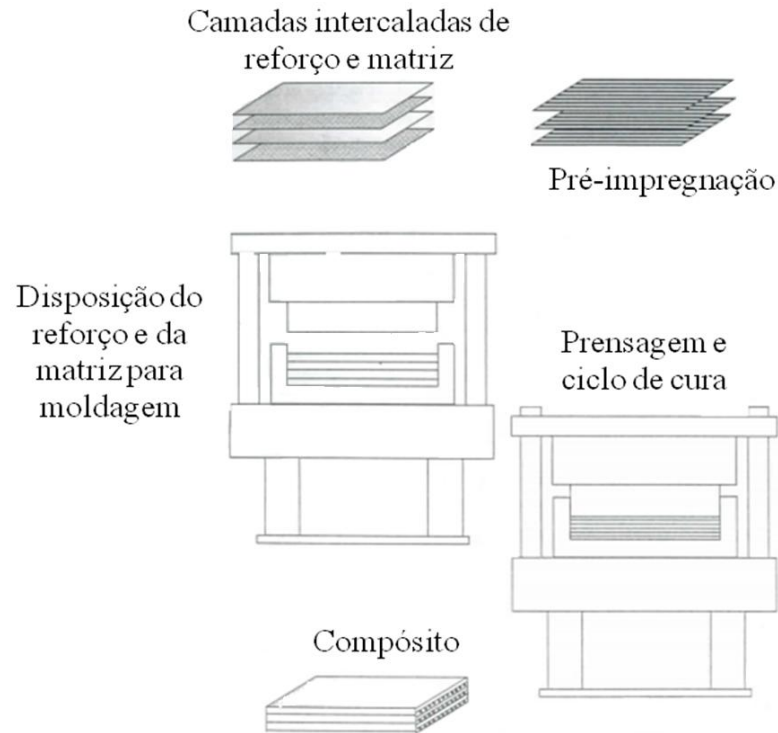


Figura 5. Diagrama das etapas envolvidas durante o processamento de moldagem por compressão, adaptado (LEVY NETO & PARDINI, 2006).

As principais vantagens do processo de moldagem por compressão estão associadas à capacidade de produzir peças de geometrias complexas, incluindo cantos, variações de espessura, nervuras ou orifícios, em períodos de tempo curtos e com baixos custos, redução do encolhimento lateral e da deformação residual de forma significativa. Assim, o processo de moldagem por compressão é adequado para a produção de compósitos em larga escala industrial (EVANS *et al.*, 2016; GUAN; HUANG, 2012; LEVY; HUBERT, 2015; MALLICK, 2007; PICHER-MARTEL; LEVY; HUBERT, 2016).

Para placas finas, o aumento da temperatura é praticamente uniforme em toda a espessura da peça e a temperatura do material raramente excede a temperatura de processamento do molde. A temperatura de gel da resina é atingida primeiramente na superfície do material, deste modo a cura inicia na superfície e avança para o interior da peça, sendo a cura acelerada em temperaturas mais elevadas. No entanto, temperaturas muito elevadas podem causar degradação e perda de propriedade mecânicas do material (MALLICK, 2007).

Um dos fatores mais importantes no processo de conformação de compósitos de matriz termorrígida reforçados por fibras é a permeabilidade da resina no tecido fibroso. Portanto, a escolha da resina deve ser feita de acordo com as propriedades e com a viscosidade da mesma, considerando que uma viscosidade baixa da resina durante a deposição

da matriz nas fibras garante uma maior impregnação. Porém, a resina deve apresentar uma viscosidade ideal para que não ocorram perdas no processo de moldagem (AMORIM JÚNIOR; CAN *et al.*, 2015; EVANS *et al.*, 2016; FONTOURA, 2009; SULTANIA *et al.*, 2010; YAN *et al.*, 2013).

Outro fator controlável de grande importância, é a pressão de moldagem. Altas pressões favorecem a produção de compósitos de alta cobertura, por outro lado, a moldagem com pressão reduzida incentiva o fluxo de carga (menor cobertura de carga), o qual permite que o ar residual possa escapar (EVANS *et al.*, 2016; PICHER-MARTEL; LEVY; HUBERT, 2016). Baixas pressões de moldagem também reduzem ondulações nas fibras, obtendo propriedades de tração mais elevadas (EVANS *et al.*, 2016). Para a obtenção de compósitos com baixo teor de vazios, é primordial que o ar residual presente no meio fibroso e na matriz seja totalmente eliminado e que a resina complete todos os espaços do compósito, inclusive entre as fibras (LUZ, 2011). Para aplicações em aeronaves, o ideal é que se obtenha uma concentração de teor de vazios menor que 1%, para que o desempenho mecânico não seja prejudicado (LEVY; HUBERT, 2015; LEVI NETO E PARDINI, 2006).

Outros fatores que afetam o processo de moldagem por compressão são a temperatura de reticulação das ligações cruzadas, a pressão de compressão, o tempo de compressão e a velocidade de compressão (GUAN; HUANG, 2012; KANDAR; AKIL; 2016; LEVY; HUBERT, 2015). Em temperaturas mais elevadas a viscosidade da resina é reduzida e, portanto, ajudam a melhorar a impregnação das fibras, aumentando o módulo elástico. Porém, em função das altas temperaturas do molde pode ocorrer deterioração das fibras ocasionando diminuição da resistência à tração (MENON; NAKAI, 2013). A elevação da temperatura e do tempo no processo de moldagem por compressão resulta na melhoria das propriedades mecânicas de resistência à tração e à flexão dos compósitos, possivelmente associado ao aumento da adesão entre o reforço e a matriz e, resultando em diminuição da tenacidade e resistência ao impacto, hipoteticamente relacionado à degradação do compósito (PAN *et al.*, 2016).

3.2 ADESÃO SUPERFICIAL DA FIBRA DE ARAMIDA

A interface é definida como sendo a superfície microscópica de adesão entre a matriz e o reforço, por meio da interface ocorre a transferência de cargas entre a resina e a fibra. A interfase é a região subsequente à interface que se estende até a matriz. E a adesão está

vinculada ao contato existente entre a matriz e o reforço (FONTOURA, 2009; SANTOS, 2006; VAUTARD; OZCAN; MEYER, 2012; WANG *et al.*, 2017). A adesão e a interface entre reforço e matriz podem ser melhoradas com o auxílio de agentes de acoplamento ou promotores de adesão (FONTOURA, 2009). As variações na interface e na adesão entre fibra-matriz interferem nos resultados de algumas propriedades mecânicas, tais como resistência à tração, à flexão, à fadiga e ao impacto nos compósitos (FONTOURA, 2009; LEÃO, 2008).

As interações entre os componentes da região interfacial dependem do grau de contato (molhabilidade) da superfície na interface e da adesão na região, dependendo da energia superficial e da área superficial de contato (SANTOS, 2006; VAUTARD; OZCAN; MEYER, 2012). A adesão pode ser classificada como: interdifusão (átomos e moléculas dos componentes podem difundir na interface promovendo adesão); eletrostática (adesão dada pela diferença de cargas); química (confere ligações iônicas, covalentes ou metálicas); mecânica (decorrente de uma força aplicada, fornece intertravamento ou chaveamento mecânico das duas superfícies) (SANTOS, 2006).

As propriedades mecânicas não dependem somente da resina e das fibras, mas também da forma com que a carga aplicada é transmitida da matriz para as fibras mediante a interface entre os componentes (KAW, 2005; MUKHERJEE *et al.*, 2006). A interface é constituída por uma fina camada que estabelece uma interação química entre as fibras e a resina. Assim, quanto maior a adesão e melhor interface, maior será a transferência de cargas entre matriz e reforço (KAW, 2005; WANG *et al.*, 2017).

A adesão entre os materiais está associada à energia interfacial de cada material. O arranjo na superfície dos átomos é diferenciado em relação ao volume interno, ocasionando a elevação do nível de energia livre na superfície, favorecendo a adsorção de átomos e moléculas desconhecidas. Assim, quanto maior a energia da superfície, maior será a tendência para reação destas superfícies. Modificações na composição da superfície original podem favorecer a adesão entre fibras e matriz. Essas modificações podem ser químicas (interação química e melhoria das propriedades mecânicas) ou físicas (modifica as propriedades da superfície da fibra) (CHENG *et al.*, 2016; GAO, *et al.*, 2013; SANTOS, 2006).

3.2.1 Tratamento gasoso da superfície da fibra por flúor

As fibras de aramida apresentam uma superfície química inerte e lisa o que dificulta a interação com a resina, criando assim uma fraca adesão interfacial entre as fibras de aramida e

a matriz polimérica (CHENG *et al.*, 2016; COFFEY *et al.*, 2007; GAO, *et al.*, 2013; LEAL *et al.*, 2009; LUO *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2017; XIE *et al.*, 2017). Os tratamentos superficiais das aramidas podem variar entre métodos químicos, com plasma, radiações por raios X e ultrassom (CHENG *et al.*, 2016; GAO *et al.*, 2013; XIE *et al.*, 2017). Por meio de tratamentos superficiais por difusão gasosa de flúor, são formados sulcos e estrias na superfície das fibras de forma a aumentar a reatividade da superfície, fazendo com que a adesão interfacial entre fibras e matriz aumente (CHENG *et al.*, 2016; GAO, *et al.*, 2013; JEONG *et al.*, 2012; KHARITONOV, 2007; LUO *et al.*, 2016; MUKHERJEE *et al.*, 2006; TRESSAUD *et al.*, 2007).

Gao *et al.* (2013) realizaram três métodos de tratamento, secagem a vácuo, fluoretação (gasosa à temperatura de 50 °C e pressão de 5 KPa) e plasma de oxigênio, e os compósitos foram produzidos utilizando resina epóxi. No primeiro teste, amostras de aramida foram secas a vácuo, fluoretadas e expostas ao plasma de oxigênio. As amostras do segundo teste foram secas a vácuo e fluoretadas. E na terceira amostragem, os tecidos de aramida foram somente fluoretados e expostos ao plasma de oxigênio. A resistência ao cisalhamento interlaminar das amostras de aramida tratadas foram 31,2% superiores às não tratadas, e foram visualizados nas fibras fluoretadas sulcos e estrias (presença de grupos polares). Os melhores resultados de adesão entre fibras e matriz foram encontrados nos compósitos provenientes das amostras do primeiro teste, seguido pelas amostras do segundo teste. O tratamento superficial das fibras de aramida também pode gerar o rompimento das ligações amida, diminuindo a interação entre fibras e matriz.

Jeong *et al.* (2012) estudaram a fluoretação da superfície de aramida em diferentes temperaturas (30, 90 e 150 °C) em busca de uma maior molhabilidade e melhor adesão entre fibras e matriz. A fluoretação consistiu na exposição dos tecidos de aramida à pressão de 1 bar por 30 min em uma solução gasosa de flúor (10%) e nitrogênio (90%). Foi observada a presença de ligações covalentes entre os átomos de flúor e os átomos de carbono da aramida em quantidades maiores nas aramidas tratadas em temperaturas superiores, proporcionando uma maior adesão entre fibras e matriz (resina fenólica) nessas condições.

Mukherjee *et al.* (2006) avaliaram a adesão entre fibra e matriz em compósitos à base de resina poliestireno e aramida Kevlar[®]. As fibras foram tratadas por fluoretação da superfície, consistindo na exposição das aramidas em ambiente gasoso composto por 95% de hélio e 5% de flúor, à pressão de 0,4 bar por uma hora e oxi-fluoretação com 90% de hélio, 5% de flúor e 5% de ar, em pressão de 0,8 bar por 30 min. A adesão entre fibras e matriz foi

melhorada com os tratamentos superficiais, assim diminuindo a dissipação de energia no compósito e melhorando as propriedades mecânicas.

Luo *et al.* (2016) desenvolveram um tratamento superficial nas fibras de aramida Kevlar® com solução gasosa contendo 10% de flúor e 90% de nitrogênio (F₂/N₂), em diferentes pressões (2 - 32 kPa). Foi constatado que a resistência à tração e o alongamento diminuíram com o aumento no nível de fluoretação, devido à presença de imperfeições e microvazios formados na superfície das fibras, que dificultam a transferência de carga e diminuem a resistência à tração. Cheng *et al.* (2016) desenvolveram um tratamento superficial na fibra por ligação covalente de flúor (gás F₂/N₂) e funcionalização por silanização da resina epóxi e obtiveram aumento na resistência ao cisalhamento de 40 a 46,7% e conseqüentemente na adesão interfacial entre fibra e matriz.

Embora os tratamentos superficiais das fibras de aramida por métodos químicos sejam eficientes e resultem no aumento da reatividade das fibras, com conseqüente melhora na adesão e interação entre fibra e matriz, pode ocorrer a degradação da superfície das fibras e a diminuição da sua resistência mecânica (XIE *et al.*, 2017).

3.3 BLINDAGEM BALÍSTICA

O material empregado na blindagem deve desempenhar características que permitam a absorção de impacto (BITTENCOURT, 2011; PINTO, 2009; SORRENTINO *et al.*, 2015). Materiais com características de alta energia de absorção geralmente apresentam baixa densidade, alta resistência ao impacto e tensão de ruptura (BHATNAGAR, 2006).

A blindagem é entendida como uma proteção por meio de um dispositivo que impossibilita a entrada de projéteis, estilhaços ou agentes que causem dano em um alvo. A blindagem pode ser classificada em: pessoal, coletiva, blindagem leve (em veículos e aeronaves) e blindagem pesada (em tanques) (LIU *et al.*, 2015; SORRENTINO *et al.*, 2015).

Quando uma fibra é atingida por um projétil, é gerada uma deformação longitudinal no ponto de impacto, que é deslocada sobre o material até atingir a velocidade máxima. A fibra é estirada no ponto de impacto ocorrendo uma deflexão transversal, desenvolvendo tensões de tração na fibra. O grau de deflexão do tecido aumenta e um componente de tração na direção de impacto presente no tecido da fibra desacelera o projétil. Assim, o tecido que antecede a onda é tensionado e absorve a energia de impacto, sendo que boa parte dele pode ser deformado (BITTENCOURT, 2011; JABBAR *et al.*, 2014).

Os testes balísticos são desenvolvidos em laboratório e podem reproduzir situações reais de energia remanescente de impacto ou dissipação de energia de impacto, em condições controladas de energia de impacto e de colisão do projétil no material blindado (PINTO, 2009). Podem ser determinísticos (deduções conforme as leis de conservação de energia, de massa e movimento para determinação da velocidade crítica de impacto) ou probabilísticos (métodos estatísticos que utilizam modelos com testes reais de impacto balístico, que analisam o índice de perfuração ou não) (BITTENCOURT, 2011).

O Limite de velocidade balístico (V_{50}) é determinado como sendo a velocidade em que um material tem 50% de probabilidade de resistir ao impacto de um determinado projétil. Esse valor é especulado como sendo a velocidade em que 50% dos impactos se sucedem em penetração completa (caracterizada pela observação de passagem de luz no orifício produzido, conforme designação do Exército, ou quando o projétil ou a maior parte dele passa pelo alvo, de acordo com a Marinha) e 50% em penetração parcial (MIL STD 662, DOD, 1997; SIKARWAR *et al.*, 2014; SILVA, 2014; YAHAYA *et al.*, 2016).

O limite balístico também pode ser definido como a máxima velocidade em que um determinado projétil não consegue penetrar a armadura de espessura dada e propriedades físicas, em um ângulo de obliquidade especificado. Em virtude das despesas de testes de disparo e a impossibilidade de controlar a velocidade de ataque precisamente, além da existência de uma zona de resultados mistos em que um projétil pode penetrar completamente ou apenas penetrar parcialmente em condições aparentemente idênticas, estatísticas de abordagens são necessárias, com base em demissões limitadas. Outros métodos tentam se aproximar ao ponto V_0 , ou seja, a velocidade máxima à qual ocorrerá nenhuma penetração completa. Enquanto outros métodos tentam se aproximar da velocidade V_{100} , ou seja, a velocidade mínima em que todos os projéteis tem penetração completa (MIL STD 662, DOD, 1997).

A resistência balística é determinada como sendo uma medida da capacidade de um material ou componente para parar ou reduzir a velocidade de impacto e a massa de um projétil ou fragmento impactante. A penetração completa ocorre quando o projétil impactando ou qualquer fragmento, perfura a placa de teste, resultando em uma fenda ou furo que permite a passagem da luz quando uma lâmpada de 110 volts de 60 watts é colocada próxima à placa da testemunha. A penetração incompleta é igualmente susceptível de ocorrer (MIL STD 662, DOD, 1997).

Para caracterização do nível de proteção, a Norma ABNT 15.000 estipula a realização de 5 impactos em cada placa de teste com aplicações balísticas, as placas devem ter dimensões de 500 mm × 500 mm. Para determinação do nível de proteção ser considerada aceitável, além de 50% dos impactos não alcançarem a penetração total, dentro dos limites de tolerância da velocidade mínima e munição estipuladas para cada nível de proteção, os impactos devem obter ângulo de incidência inferior a 5°, e distância mínima de 50 mm dos impactos antecedentes ou da extremidade da placa (ABNT 15.000: 2005).

Os níveis de blindagem balística são prescritos por normas internacionais, tais como a STANAG 4569/2012 da Organização do Atlântico Norte (OTAN), e a NIJ *Standard* 0108.01, e nacionais, tais como a ABNT 15.000: 2005, que foi desenvolvida de acordo com a norma NIJ supracitada. Na Tabela 3, são descritos os Níveis do sistema de blindagem e as munições, massas de projétil e velocidades que caracterizam cada Nível de Proteção, conforme norma ABNT 15.000: 2005.

Tabela 3. Nível de proteção do sistema de blindagem quanto ao impacto balístico, adaptado de ABNT (2005).

Nível	Munição	Massa do projétil (g)	V_0 (m.s ⁻¹)	Número de Impactos
I	.22 LRHV Chumbo	2,6 ± 0,1	320 ± 10	5
	.38 Special RN Chumbo	10,2 ± 0,1	254 ± 15	5
II-A	9 mm FMJ	8,0 ± 0,1	332 ± 12	5
	.357 Magnum JSP	10,2 ± 0,1	381 ± 12	5
II	9 mm FMJ	8,0 ± 0,1	358 ± 15	5
	.357 Magnum JSP	10,2 ± 0,1	425 ± 15	5
III-A	9 mm FMJ	8,0 ± 0,1	426 ± 15	5
	.44 Magnum SWC GC	15,6 ± 0,1	426 ± 15	5
III	7.62 × 51 FMJ (.308 - Winchester)	9,7 ± 0,1	838 ± 15	5
IV	.30 - 06 AP	10,8 ± 0,1	868 ± 15	1

Nos ensaios balísticos, as tensões e deformações provenientes do impacto são iniciadas no local e no momento do impacto e percorrem todo o corpo da amostra alvo na forma de ondas. Os danos gerados no alvo são resultantes das ondas de choque geradas no impacto do projétil. Assim, a dinâmica do impacto é proveniente da propagação de ondas de tensão elásticas, plásticas ou de choque e de variáveis que interferem nas tensões e deformações, tais como, geometria, densidade, resistência, tenacidade, encruamento, efeitos térmicos e de fricção, nucleação e velocidade de propagação das trincas (PANDYA *et al.*, 2013).

O teste de barra de Hopkinson é uma técnica que utiliza impulsão eletromagnética para ensaios de balística e caracteriza mecanicamente materiais a elevadas taxas de deformação. É constituído por duas barras longas e cilíndricas de diâmetros iguais, denominadas de barra incidente e barra transmissora, e uma barra de menor comprimento nomeada de barra de impacto ou projétil. Deste modo, a barra de impacto é empurrada por pressão de ar comprimido sobre a barra incidente, o que acaba gerando uma onda de pressão elástica (onda de deformação incidente, $\epsilon_i(t)$), que se propaga ao longo da barra incidente até colidir com a amostra, deformando-a. Parcela da onda de pressão elástica é propagada para a barra transmissora ($\epsilon_t(t)$) e refletida para a barra incidente ($\epsilon_r(t)$), a propagação das ondas de pressão elástica é monitorada por extensômetros ligados a células de carga, possibilitando a obtenção da pressão de impacto gerada (MIAO *et al.*, 2016; NEVES, 2013; PINTO, 2009; PRABOWO, KARIEM, GUNAWAN, 2017; RICHTER, KÖPPE, DAUM, 2016; SANTOS, 2012). O esquema de funcionamento da barra de Hopkinson é apresentado na Figura 6.

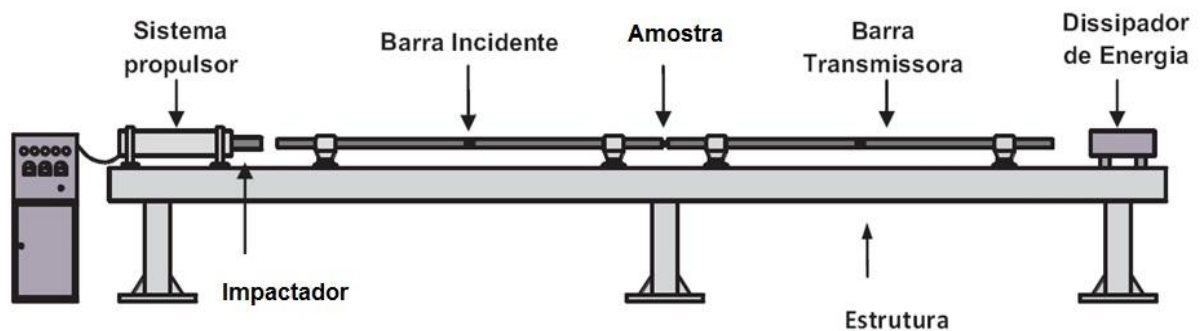


Figura 6. Barra de Hopkinson, adaptada de Pinto (2009).

Por meio dos resultados gerados, pode-se obter da tensão dinâmica ($\sigma(t)$), deformação dinâmica (ϵ) e taxa de deformação da amostra ($\frac{d\epsilon}{dt}$) (NEVES, 2013). É necessário que se tenha informações referentes aos projéteis utilizados nos ensaios balísticos, como massas, dimensões e velocidades. Projéteis de calibres maiores (como 9 mm) são destinados a causar danos maiores a curtas distâncias, por apresentar um efeito de maior impacto. Enquanto calibres menores (como 5.56 mm) são destinados à capacidade elevada de penetração e maior alcance (PINTO, 2009).

Conforme ABNT 15000, para se considerar os resultados de Barra Hopkinson, sete condições de ensaio são determinadas pelo *setup* do experimento e/ou pela geometria das amostras. Na condição 1, é avaliada se a propagação de ondas mecânicas na barra incidente e na barra de transmissão ocorre de forma unidimensional. Enquanto na condição 2, é analisado

se ocorre o contato pleno entre amostras e barras, assim as interfaces entre a barra incidente e amostra e entre amostra e barra de transmissão são perfeitamente planas. Para condição 3, a impedância mecânica (Z) (Equação) entre os materiais da amostra e das barras devem ser próximas, onde (ρ) é a densidade, e (E) o módulo de elasticidade. Na condição 4, o material da amostra não pode ser compressível, ou seja, a densidade do material não pode variar com o impacto. Já na condição 5, a amostra deve possuir geometria que minimize fricção interfacial e efeitos de inércia. Para condição 6, o ensaio deve ocorrer em equilíbrio de tensões. Enquanto na condição 7, a taxa de deformação a qual cada amostra é submetida não pode variar durante a deformação da amostra.

$$Z = \sqrt{E \cdot \rho} \quad (1)$$

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

Os materiais, reagentes e equipamentos utilizados para o tratamento superficial das fibras de aramida e a moldagem dos compósitos estão listados a seguir:

- resina éster-vinílica Derakane 411-350 Ashland com viscosidade entre 310 a 430 cP, tempo de gel entre 9,5 e 13,5 min e massa específica de 1,036 a 1,058 g.cm⁻³, fornecida pela Disfíbra Indústria e Comércio de Fiberglass LTDA;
- tecidos de trama básica de fibras de aramida Kevlar[®] S745GR, sem tratamento, com massa específica de 1,29 g.cm⁻³, espessura entre 0,60 e 0,71 mm, fornecidos pela Dupont[®], cortados em tamanho de 168 mm × 168 mm;
- octalato de cobalto 6% fornecido pela Disfíbra Indústria e Comércio de Fiberglass LTDA, utilizado como iniciador da resina;
- agente de cura Peróxido Butanox M-50, fornecido pela Disfíbra Indústria e Comércio de Fiberglass LTDA, atua como precursor das unidades reticulantes e reduz o tempo de gel, indicado quando adicionado octalato de cobalto;
- agente desmoldante semipermanente Chemlease[®] PMR-90 Chem Trend, fornecido pela Agrale S.A., aplicado ao molde para facilitar a remoção do compósito após a moldagem;
- ácido fluorídrico 40% (em massa) p.a. Sigma-Aldrich comercial fornecido pela Servylab Equipamentos, Reagentes e Móveis para Laboratórios, para o tratamento superficial da fibra;
- molde composto por membros macho e fêmea, com dimensões de 170 mm × 170 mm e espessura de 5 mm;
- Prensa marca Schulz modelo PHS 15 t.

4.2 MÉTODOS

A metodologia utilizada no desenvolvimento do trabalho está representada na Figura 7. Ela consiste no tratamento superficial nas fibras de aramida Kevlar[®] com ligação C-F e posterior caracterização das fibras por Microscopia Eletrônica de Varredura, seguido da moldagem por compressão do compósito, pós-cura em estufa, verificação por Calorimetria Explanatória Diferencial (DSC), e finalmente a caracterização das propriedades físicas, mecânicas e de proteção balística dos compósitos, como densidade, teor real de fibras, teor de vazios, resistência à tração, resistência ao impacto, resistência à flexão, resistência ao cisalhamento interlaminar, análise dinâmico-mecânica, energia de impacto balístico (Barra Hopkinson) e limite de velocidade balístico (V50).



Figura 7. Diagrama da metodologia do trabalho.

4.2.1 Tratamento superficial da aramida

Os tecidos de fibras de aramida foram colocados em acetona por 2 h em temperatura ambiente (22 ± 2 °C), para remoção de possíveis sujidades e impurezas presentes nas fibras e secos em estufa a 105 ± 2 °C por 4 h para eliminação de acetona e água residual. Após, os

tecidos foram dispostos em recipiente em contato com solução de ácido fluorídrico 40% (massa) p.a. comercial por 30 min em temperatura ambiente 22 ± 2 °C), e posteriormente secos em estufa a 105 ± 2 °C por 4 h.

4.2.1.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fibras tratadas e não tratadas superficialmente foram mantidas em estufa com circulação de ar durante 4 h a 105 °C para remoção da umidade, e armazenadas em dessecador a vácuo até a análise. As amostras foram fixadas em *stubs* com fita adesiva condutora dupla face de carbono, onde foi depositada uma fina camada de ouro, com o intuito de tornar a amostra condutiva para a análise. As análises foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia (LCMIC), em um microscópio eletrônico de varredura com dispersão de energia por raios-X, Shimadzu SSX-550. A dispersão de energia por raios-X (EDS) foi utilizada para avaliar a composição química das fibras, analisando a presença do flúor depositado nas fibras tratadas.

4.2.2 Formulação e condições de cura da resina

Foram testadas formulações de resina, com variação de 0,5 a 2% de iniciador (octalato de cobalto 6%) e acelerador (peróxido de butanox M-50) buscando condições mais adequadas ao processo, como viscosidade e tempo de gel apropriado. Foi selecionada a combinação de 1% (m/m) de octalato de cobalto 6% e 1% (m/m) de peróxido de butanox M-50, com uma menor viscosidade aparente e um tempo de gel mais apropriado ao processo (30 ± 10 min).

Após a adição de iniciador e agente de cura, a resina foi mantida em capela de exaustão por 10 min até a eliminação das bolhas. Sequencialmente, foi moldada por compressão uma placa contendo somente resina. Após, essa placa foi pós-curada, a primeira amostra utilizada para análise de DSC foi proveniente da cura *in situ* no molde à temperatura de 80 ± 5 °C por 15 min, a segunda amostra da pós-cura em temperatura de 80 ± 5 °C por 4 h e a terceira amostra de uma pós-cura complementar a 120 ± 5 °C por 2 h.

Amostras da placa de resina pura após a cura e após a pós-cura foram analisadas pela técnica de DSC em triplicata, de acordo com a norma ASTM D3418-15, com o intuito de obter as melhores combinações de resina, iniciador e agente de cura, bem como as temperaturas e tempos de cura e pós-cura. As análises de DSC foram realizadas no

Laboratório de Polímeros (LPOL), em equipamento DSC – 60 Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, na faixa de temperatura de 20 a $190 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A massa de amostra utilizada foi de $\sim 10 \text{ g}$.

4.2.3 Processo de moldagem por compressão

Os tecidos de aramida foram mantidos durante 4 h em estufa de secagem à temperatura de $105 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ com o intuito de eliminar a umidade. Sequencialmente, o processo de moldagem por compressão foi realizado em equipamento marca Schulz modelo PHS 15 t, por 15 min a $80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 4 bar, em um molde de dimensões de $170 \times 170 \times 5 \text{ mm}$, no qual foi aplicado um desmoldante semipermanente Chemlease[®] PMR-90 Chem Trend.

Na preparação da resina foi adicionado 1% (m/m) de octalato de cobalto 6% e 1% (m/m) de peróxido de butanox M-50, foram misturados e a mistura foi mantido em capela de exaustão durante 10 min, até a eliminação das bolhas. A preparação da resina ocorreu à temperatura ambiente ($22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

No molde fêmea, foram introduzidas 8 camadas de reforço (com trama de tecidos básicos bidimensionais de aramida cortados no mesmo sentido do urdume) com dimensões de $\sim 168 \times 168 \text{ mm}$, com orientação de 90° , com objetivo de alcançar um teor de fibras de $\sim 70\%$ (em volume), e impregnados com resina éster-vinílica, disposto no molde seguindo a mesma orientação. A impregnação dos tecidos aconteceu com o espalhamento de $\sim 16 \text{ g}$ de resina na base de cada tecido com auxílio de um pincel, isto é, cada tecido foi impregnado com uma camada de resina, conforme esquema indicado na Figura 8. Após a moldagem por compressão durante 15 min a $80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ e pressão de 4 bar, o compósito foi retirado do molde e pós-curado em estufa a $80 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h seguido de $120 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h.

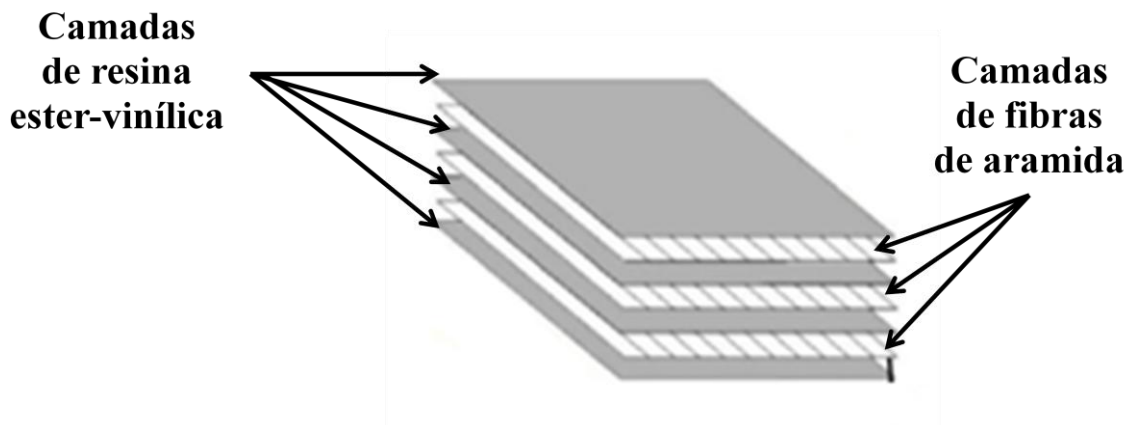


Figura 8. Modelo de impregnação e disposição dos tecidos de aramida entre camadas de resina éster-vinílica.

4.2.4 Caracterização das propriedades do compósito

Diante das dificuldades de corte do compósito, pela sua rigidez e pelo desfiamento das fibras, os corpos de provas para os testes de caracterização do compósito foram realizados por meio de cortes no sentido do urdume (0°) utilizando jato d'água nos compósitos moldados e curados. Conforme Bittencourt (2011), os corpos de prova devem ser cortados no sentido do urdume devido à poliaramida apresentar ligação covalente na direção longitudinal e ligação de hidrogênio na direção transversal.

4.2.4.1 Massa específica, volume de fibras real, teor de vazios

A determinação de massa específica foi realizado conforme a Norma ASTM D792-13, em água. A massa específica (ρ) foi calculada pela fórmula de Arquimedes apresentada na Equação 2, em que d é a massa específica do fluido de imersão (massa específica da água = $0,9946 \text{ g.cm}^{-3}$, à temperatura de $22,9 \text{ }^\circ\text{C}$), m_d é a massa da amostra seca e m_s a massa da amostra submersa (LAVORATTI; SCIENZA; ZATTERA, 2016). A média foi calculada a partir da determinação da massa específica em 8 corpos de prova para cada amostra.

$$\rho = \frac{d \cdot m_d}{m_d - m_s} \quad (2)$$

O volume teórico e real de fibras foi calculado usando a regra das misturas apresentada na Equação 3 (QIAN *et al.*, 2016), onde W_f é o teor de fibras, W_c é o teor de

resina, ρ_f é a massa específica do reforço, ρ_c é a massa específica teórica do compósito, V_f é o volume de fibras e V_c é o volume do compósito.

$$\%W_f = \frac{W_f}{W_c} = \frac{(\rho_f V_f)}{(\rho_c V_c)} \quad (3)$$

O teor de vazios (W_v) foi calculado de acordo com a Equação 4, pelas massas específicas real (ρ) e teórica (ρ_c) (QIAN *et al.*, 2016).

$$W_v = \frac{\rho_c - \rho}{\rho_c} \quad (4)$$

4.2.4.2 Cisalhamento interlaminar (ILSS)

Ensaio de resistência ao cisalhamento interlaminar (ILSS), conhecido como *Short Beam*, foram realizados no Laboratório de Polímeros (LPOL), em equipamento EMIC DL-3000, com célula de carga de 200 kg e velocidade de ensaio de $1,0 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, de acordo com a norma ASTM D2344/D2344M-2000. Os testes foram realizados em 5 corpos de prova com dimensões de $30 \times 10 \times 5 \text{ mm}$ (largura igual a 2 vezes a espessura e comprimento de 6 vezes a espessura, como estipulado pela referida norma).

A resistência *Short Beam* (F^{SBS}) pode ser calculada a partir da Equação 5, onde P_m é a força máxima no ensaio (N), b é a largura da amostra (mm) e h é a espessura da amostra (mm).

$$F^{\text{SBS}} = 0,75 \cdot P_m \cdot (b \cdot h)^{-1} \quad (5)$$

4.2.4.3 Resistência à tração

Os ensaios de resistência à tração foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos (LAMEC), em máquina universal de ensaio EMIC DL com capacidade de 200 kN, com velocidade de $5 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, em 6 corpos de prova de dimensões $150 \times 25 \times 5 \text{ mm}$, de acordo com a Norma ASTM D3039-14 com adaptação da Norma ASTM A370 para aço. Isto ocorreu porque os corpos de prova dos compósitos não puderam ser testados no Laboratório

de Polímeros (LPOL) pela baixa capacidade do equipamento de tração. As medições de módulo foram determinadas a partir de extensômetros.

4.2.4.4 Resistência ao impacto

Os ensaios de resistência ao impacto Izod sem entalhe foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos (LAMEC), em equipamento de impacto Veb Werkstoffprüfmaschinen Leipzig, utilizando a máxima energia de pêndulo de 294 J. Os testes foram realizados em 6 corpos de prova com dimensões de $63,5 \times 12,7 \times 5$ mm, conforme a Norma ASTM D256-10 com adaptação da Norma ASTM E23-12C. Isso ocorreu pois os corpos de prova dos compósitos não puderam ser testados no Laboratório de Polímeros (LPOL) pela baixa energia máxima de pêndulo do equipamento de impacto.

4.2.4.5 Resistência à flexão

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados no Laboratório de Polímeros (LPOL), em uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL-3000. Os testes foram executados utilizando célula de carga de 200 kg com velocidade de $1,8 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, em 5 corpos de prova com dimensões de $127 \times 12,7 \times 5$ mm, segundo a norma ASTM D7264M-15. As medições de módulo foram determinadas a partir de extensômetros.

4.2.4.6 Análise de variância

Os resultados de resistência ao impacto, resistência à tração e resistência à flexão foram avaliados a partir da análise de variância (ANOVA), que avalia a significância dos diversos fatores e interações. A análise foi realizada no software Microsoft Excel, utilizando teste ANOVA *one way*, com uma variável resposta e um fator controlável a vários níveis, com confiabilidade de 95%.

4.2.4.7 Análise dinâmico-mecânica (DMA)

As propriedades viscoelásticas do compósito (módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E'') e fator de amortecimento ($\tan \delta$) foram determinadas por análise dinâmico-

mecânica (DMA) conduzidas no Laboratório de Polímeros (LPOL) em equipamento Q800 - TA Instrument. As análises foram realizadas em triplicata com corpos de prova de dimensões de $60 \times 10 \times 5$ mm, as amostras foram fixadas ao equipamento com *clamp* de viga dupla (*dual cantilever*), conforme Figura 9, e os testes foram realizados em método não isotérmico, na faixa de temperatura entre 30 e 160 °C com taxa de aquecimento de $3 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,1%.



Figura 9. *Clamp* de viga dupla (*dual cantilever*).

Para a determinação do coeficiente de efetividade do reforço (C) foi utilizada a Equação 6, aplicando os valores obtidos na curva de módulo de armazenamento, onde E'_v e E'_e são os valores para o módulo de armazenamento na região vítrea (40 °C) e elastomérica (150 °C), respectivamente (ROMANZINI *et al.*, 2013).

$$C = \frac{E'_v/E'_e \text{ (compósito)}}{E'_v/E'_e \text{ (resina)}} \quad (6)$$

O fator de adesão (A) foi calculado em função do amortecimento mecânico relativo entre o compósito e a matriz ($\tan \delta_c / \tan \delta_p$) e da fração volumétrica do reforço (Φf), em função da temperatura de transição vítrea, pela Equação 7 (ROMANZINI *et al.*, 2013):

$$A = \frac{1}{1 - \Phi f} \cdot \frac{\tan \delta c}{\tan \delta p} - 1 \quad (7)$$

4.2.5 Propriedades balísticas

4.2.5.1 Ensaio na Barra Hopkinson

O ensaio de compressão dinâmica na Barra Hopkinson foi realizado no Laboratório de Materiais do Centro Tecnológico do Exército (CTEx) no Rio de Janeiro. As taxas iniciais de tensão foram determinadas a partir dos resultados mecânicos de módulo de Young e massa específica. Foram avaliadas as mudanças no comportamento mecânico dos compósitos em três diferentes taxas de deformação ($\dot{\epsilon}$), sob esforços de compressão. A deformação e a taxa de deformação são calculadas a partir das Equações 8 e 9, onde C_b é a velocidade de propagação de ondas mecânicas na barra, A_b e A_a são as áreas das seções transversais da barra e da amostra, L_a é a espessura da amostra, e E_b é o módulo de Young do material da barra.

$$\sigma(t) = \frac{E_b A_b}{A_a} (\epsilon_T) \quad (8)$$

$$\frac{d\epsilon}{dt} = - \frac{2C_b}{L_a} (\epsilon_R) \quad (9)$$

O equipamento de Barra Hopkinson foi fabricado pela empresa Rel Inc, é equipado com um osciloscópio, PicoScope Series 5000[®], da marca Pico Technology (país origem Reino Unido), e um sistema de amplificação de sinal 2300 System[®], da Vishay Micro-Measurements. Foram utilizadas barras incidentes e de transmissão com 200 mm de comprimento e impactador com 203,2 mm de comprimento e diâmetro de 19,05 mm, ambos de liga de alumínio 7075-T6. Foram utilizados modeladores de pulso (*pulse shapers*), discos de cobre eletrolítico, com dimensões e propriedades mecânicas conhecidas, posicionados entre o impactador e a barra incidente, com o intuito de minimizar a dispersão de sinais dos *strain gages*, facilitando, assim, a escolha das áreas dos pulsos refletido e transmitido.

Os corpos de prova de seção transversal circular foram confeccionados por meio de corte por jato d'água com diâmetro de ~ 10 mm, mantendo espessura original de ~ 5 mm,

respeitando a razão de diâmetro de 2 vezes o tamanho da espessura. A Figura 10 apresenta as amostras utilizadas.

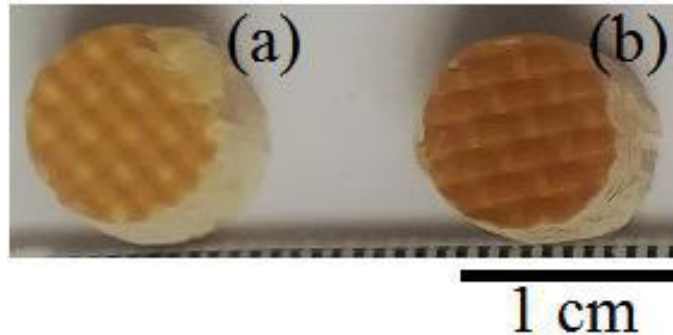


Figura 10. Amostras para ensaio em Barra Hopkinson: a) compósito de aramida sem tratamento; b) compósito de aramida com tratamento.

Os modeladores de pulso são discos de cobre eletrolítico, posicionados entre o impactador e a barra incidente, utilizados para minimizar a dispersão de sinais dos *strain gages*, para facilitar a escolha das áreas dos pulsos refletido e transmitido. Assim, cada condição de ensaio (Tabela 4), foi estabelecida por meio tentativa e erro, buscando garantir menores oscilações no sinais e pulsos captados. Os parâmetros utilizados para o desenvolvimento do ensaio estão descritos na Tabela 4. Nesta, v_{SB} é a velocidade de impacto, ϵ é a taxa de deformação, D é o diâmetro, E é a espessura dos modeladores de pulso, L_A é a espessura do corpo de prova e D_A o diâmetro do corpo de prova.

Tabela 4. Parâmetros de ensaio para Barra Hopkinson.

	v_{SB} (m.s ⁻¹)	ϵ (s ⁻¹)	Modeladores de pulso		Amostras	
			E (mm.mm ⁻¹)	D (mm.mm ⁻¹)	L_A (mm.mm ⁻¹)	D_A (mm.mm ⁻¹)
Sem Tratamento	4,81 ± 0,53	369 ± 50	1,20 ± 0,05	13,00 ± 0,05	5,24 ± 0,16	10,08 ± 0,16
	9,90 ± 2,23	718 ± 58		16,00 ± 0,05		
	14,00 ± 0,29	1431 ± 81		18,00 ± 0,05		
Com Tratamento	8,23 ± 1,19	369 ± 50		13,00 ± 0,05	5,69 ± 0,24	9,97 ± 0,12
	12,26 ± 0,11	718 ± 58		16,00 ± 0,05		
	17,36 ± 0,54	1431 ± 81		18,00 ± 0,05		

As amostras cilíndricas foram dispostas entre a barra incidente e a barra de transmissão, um impactador, impulsionado pelo ar liberado do compressor, atingiu a barra incidente, produzindo um pulso incidente que se propagou até amostra. Ao atingir a amostra,

parte do pulso incidente foi refletido e parte foi transmitido, onde foram medidas as variações nas amplitudes dos pulsos incidente (ϵI), refletido (ϵR) e transmitido (ϵT) como função do tempo. Assim, foi possível obter a tensão, a deformação e a taxa de deformação da amostra.

4.2.5.2 Determinação do Nível de Proteção Balístico e Limite de Velocidade Balístico (V_{50})

O ensaio de impacto balístico foi realizado para determinar o nível de proteção balístico e o limite de velocidade balístico (V_{50}). Em um túnel de tiro, com condições controladas de temperatura e pressão, foram realizados testes balísticos na Linha de Tiro IV do Centro de Avaliações Exército (CAEx). Os ensaios balísticos foram realizados a partir do disparo dos projéteis por um provete, onde a velocidade dos projéteis foi medida por meio de um conjunto de barreiras óticas ligadas a um cronógrafo, e as placas foram fixadas a um suporte ao fundo no túnel de tiro (Figura 11).

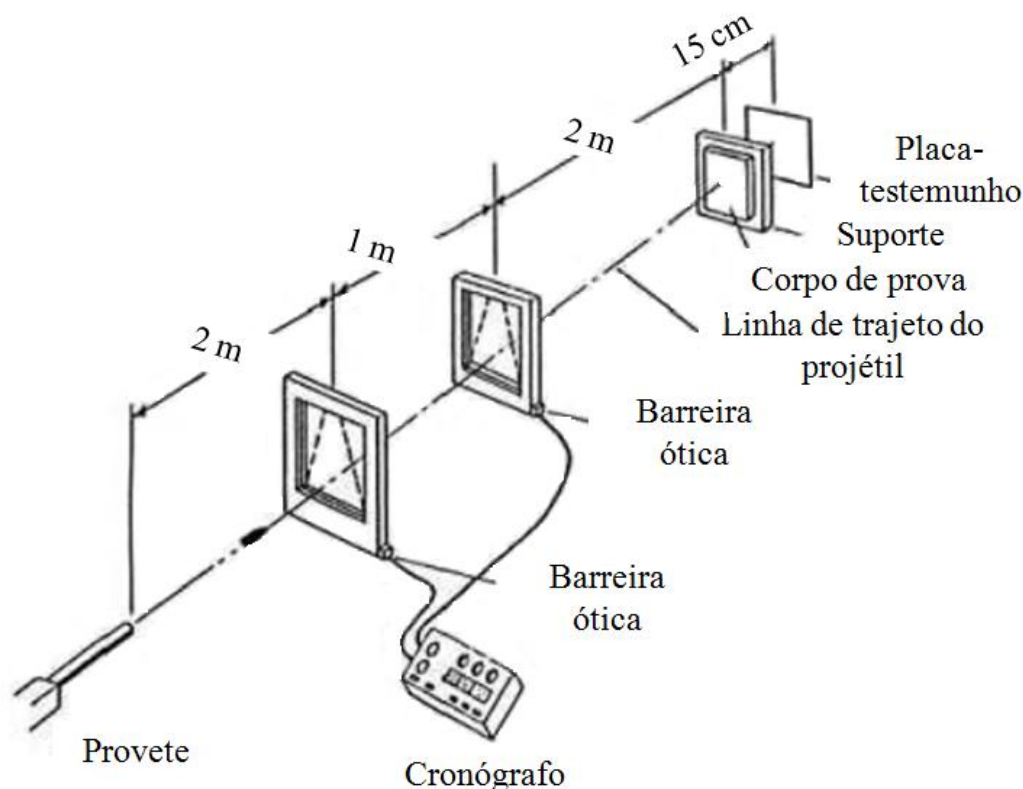


Figura 11. Esquema do dispositivo de ensaio balístico, adaptado Vivas (2013) .

Considerando o tamanho reduzido ($\sim 150 \times 150$ mm), e a espessura das placas balísticas (~ 5 mm), a munição definida foi a de calibre .38, correspondente ao Nível I de Proteção Balística. Assim, as amostras dos compósitos de resina éster-vinílica reforçados por aramida Kevlar[®] tratada com ácido fluorídrico e os compósitos de fibras de aramida não

tratada, de tamanho $\sim 150 \times 150 \times 5$ mm foram atingidas por projéteis com tamanho, forma e velocidade controlados de acordo com a norma ABNT 15000 adaptada.

Foram adaptados variáveis como números de impactos em cada placa, velocidade de impacto, variação de velocidade entre os impactos e quantidades de pólvora utilizada no impacto, associados as dimensões das placas dos compósitos serem menores ao tamanho determinado na ABNT 15000, e de acordo com as penetrações resultantes.

O limite de velocidade balístico foi calculado a partir do valor médio das velocidades dos projéteis que perfuraram parcialmente ou totalmente da blindagem, conforme a norma MIL STD 662 (DOD, 1997), com adaptações. A norma MIL STD 662 (DOD, 1997), considera que a perfuração (ou penetração completa) ocorre quando uma luz incandescente de 60 W é visível através do alvo teste. A norma MIL STD 662, estabelece que no cálculo do V_{50} com a utilização valores de apenas 4 disparos, para que os resultados sejam válidos, a diferença entre o impacto com penetração completa de maior velocidade e o impacto sem penetração de menor velocidade, devem apresentar variação de no máximo $18,29 \text{ m.s}^{-1}$. Para cálculo do Limite de Velocidade Balístico para cada tipo de compósito, foram selecionados dois impactos com penetração não completa com as maiores velocidades e dois impactos de penetração completa de menor velocidade. O Limite de Velocidade balístico foi calculado pela média das velocidades mais altas de penetração parcial e as velocidades mais baixas de penetração completa de um projétil específico.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 AVALIAÇÃO DA CURA DA RESINA POR DSC

Para a moldagem dos compósitos, foi necessário encontrar uma viscosidade apropriada, assim a resina deve apresentar uma viscosidade relativamente baixa para permear os tecidos de aramida e um *gel time* suficiente para que a resina seja distribuída entre os tecidos de fibras e, uma viscosidade alta o suficiente a fim de que não escorra do molde. Após variações nas concentrações de iniciador e agente de cura entre 0,5 e 2% (m/m) adicionados à resina éster-vinílica, foi observado uma menor viscosidade aparente e um tempo de gel mais apropriado ao processo, *gel time* de 30 ± 10 min, para a combinação 1% (m/m) de octalato de cobalto 6% e 1% (m/m) de peróxido de butanox M-50. Para as combinações contendo quantidades de 0,5 e 0,75% (m/m) de iniciador e agente de cura, foi observado um tempo de gel de ~ 1 h, considerado maior que o necessário para eliminação das bolhas, montagem no molde e impregnação das fibras. Enquanto que, nas concentrações de 1,5 e 2% em massa de octalato de cobalto 6% e peróxido de butanox M-50, foram observados tempos de gel entre 5 e 15 min, insuficientes para a preparação do compósito no molde, além de apresentarem alta viscosidade, dificultando seu espalhamento sobre as fibras.

A primeira amostra foi proveniente da cura *in situ* no molde com compressão à temperatura de 80 ± 5 °C por 15 min e pressão de 4 bar, a segunda amostra da pós-cura à temperatura de 80 ± 5 °C por 4 h em estufa de secagem e a terceira amostra de uma pós-cura complementar a 120 ± 5 °C por 2 h em estufa de secagem. A partir das curvas de DSC, Figura 12 e Tabela 5, foi possível observar que a amostra da saída do molde apresentou um pico exotérmico em ~ 96 °C, com variação de fluxo de calor (ΔH) de $124,43 \text{ J.g}^{-1}$, caracterizando uma resina não curada totalmente. Na amostra pós-curada a 80 °C por 4 h, foi observado um pico exotérmico em ~ 97 °C, com ΔH de $15,06 \text{ J.g}^{-1}$, evidenciando ainda cura residual. No entanto, na resina pós-curada a 120 °C por 2 h não foi verificada a presença do pico exotérmico, comprovando a total reticulação da resina.

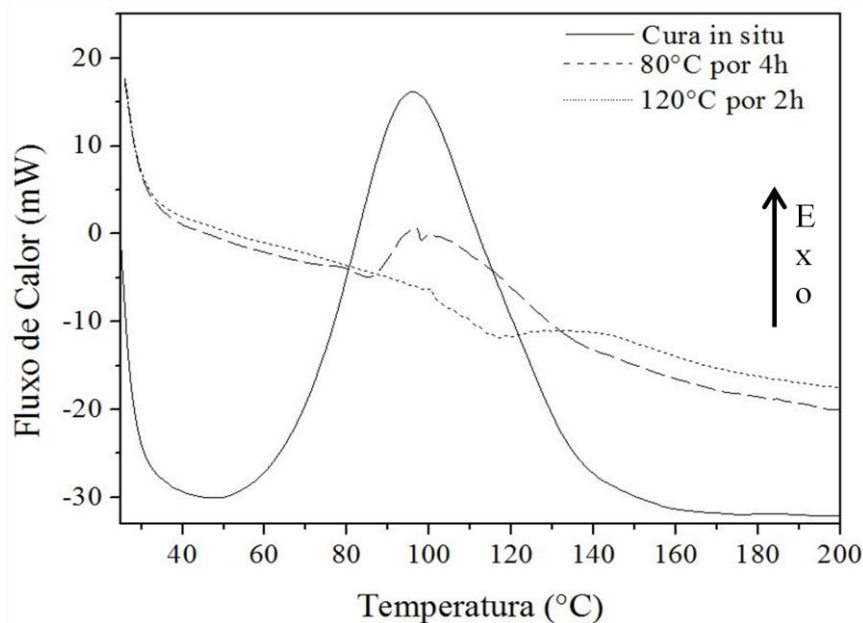


Figura 12. DSC das diferentes etapas de cura da resina éster-vinílica.

Tabela 5. Fluxo de calor e temperatura de pico exotérmico nas etapas de cura da resina de acordo com DSC.

Amostra	Fluxo de calor ($J.g^{-1}$)	Temperatura de pico exotérmico ($^{\circ}C$)
Cura <i>in situ</i> no molde	124,43	96
Pós cura 4 h 80 $^{\circ}C$	15,06	97
Pós cura 2h 120 $^{\circ}C$	-	-

Conforme Can *et al.*, 2015, os picos exotérmicos presentes na curva DSC de uma resina éster-vinílica em processo de cura são decorrentes de unidades reticulantes que ainda não sofreram polimerização do monômero de estireno, caracterizando que não ocorreu a reticulação total do polímero. Assim, quanto menor o fluxo de calor no pico exotérmico, maior o grau de reticulação e cura da resina.

Foram observadas alterações de linha de base referentes à temperatura de transição vítrea, na primeira corrida de aquecimento em $\sim 100^{\circ}C$ e na segunda corrida de aquecimento em $\sim 119^{\circ}C$. Na primeira corrida foram encontradas interferências decorrentes do processo, enquanto na segunda corrida foram identificadas as características do material, eliminando o histórico térmico de processamento (NEVES *et al.*, 2013).

5.2 CARACTERIZAÇÃO DO TRATAMENTO SUPERFICIAL

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A partir das micrografias do MEV, foi possível observar as mudanças ocasionadas na superfície da fibra após o tratamento com o ácido fluorídrico, Figura 13. As fibras tratadas superficialmente com ácido fluorídrico apresentaram uma superfície mais irregular, com áreas mais escuras (possíveis áreas com formação da ligação C-F, conforme a Figura 13b) e pontos de maior ancoragem (Figura 13c). Enquanto, na Figura 13a pode-se visualizar as fibras sem tratamento, mais lisas e uniformes.

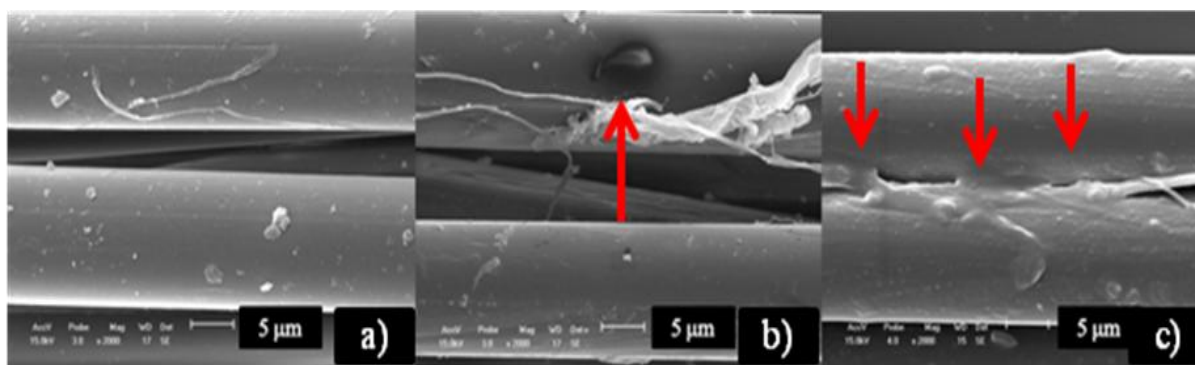


Figura 13. Microscopia com aumento 2000 vezes: a) fibra de aramida sem tratamento; b) e c) fibras de aramida tratadas.

Com a difusão do F^- , presente no ácido fluorídrico faz ligação com os grupos remanentes e forma ligação C-F, assim são formados sulcos e estrias na superfície das fibras, provenientes do grupo polar C-F de forma a aumentar a reatividade da superfície, fazendo com que a adesão interfacial entre fibras e matriz aumente (CHENG *et al.*, 2016; GAO *et al.*, 2013; JEONG *et al.*, 2012; MUKHERJEE *et al.*, 2006). Com a análise qualitativa por MEV-EDS, foi possível encontrar a presença das ligações C-F na superfície das fibras tratadas, foram realizadas várias leituras pontuais em diversas regiões do tecido de fibras tratado para se chegar a medida qualitativa da concentração de $\sim 2,5\%$ de flúor na superfície da fibra, de acordo com Figura 14. As regiões mais escuras representam as áreas onde ocorreu a ligação C-F na superfície das fibras, assim evidenciando a presença de ligações C-F.

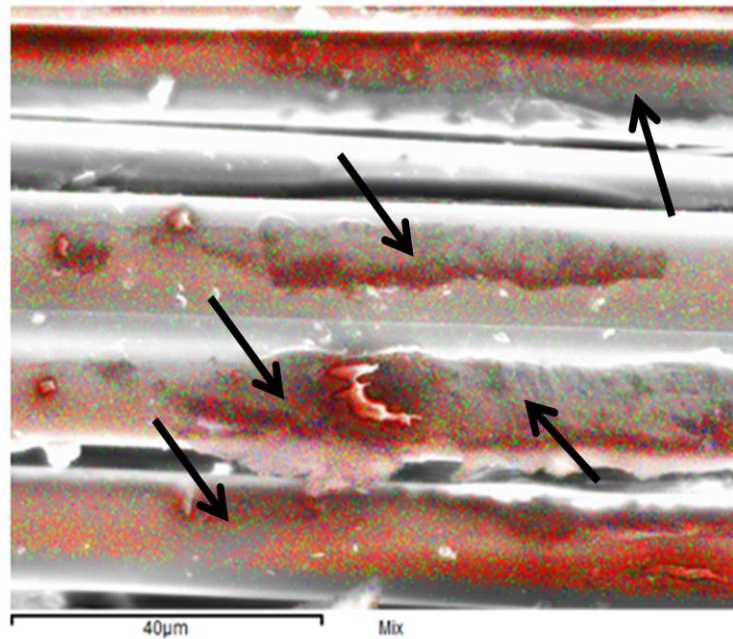


Figura 14. MEV-EDS da superfície da fibra tratada, mostrando a ligação C-F nas regiões escuras.

A visualização dos corpos de prova dos compósitos de aramida tratada, em relação aos compósitos de fibras não tratadas, conforme Figura 15.

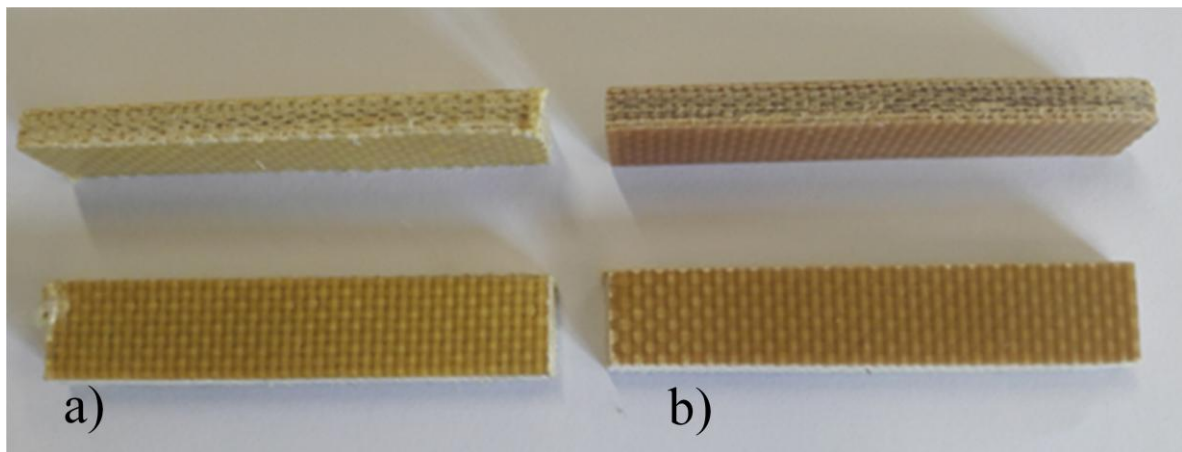


Figura 15. Compósito de aramida com resina éster-vinílica: a) com fibra sem tratamento; b) com fibra tratada.

5.3 PROPRIEDADES DO COMPÓSITO

5.3.1 Massa específica, volume real de fibras, teor de vazios

Observou-se um teor de fibras real superior ao teórico, considerando que o valor esperado para o teor de fibras é de $\sim 70\%$. Enquanto que nos compósitos contendo fibras não tratadas os valores de massa específica real foram inferiores aos valores teóricos, o qual

ocorre pela presença de espaços vazios, ar, umidade e outros voláteis no compósito durante o processo de conformação e pelo não preenchimento total das fibras pela matriz. O mesmo não ocorre nos compósitos contendo fibras tratadas superficialmente com ácido fluorídrico, onde é evidenciada uma pequena variação no valor teórico e real da massa específica. Assim, a relação entre a massa específica real e a massa específica teórica do compósito foi diretamente relacionada ao seu teor de vazios. Os resultados para as análises de massa específica por método de imersão em fluido, teor de fibras e teor de vazios estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Teor de fibras, massa específica e teor de vazios dos compósitos.

	Compósito de aramida não tratada	Compósito de aramida tratada
Teor de fibras teórico (%)	68,75 ± 2,45	64,22 ± 1,25
Teor de fibras real (%)	71,65 ± 2,33	67,33 ± 1,19
Massa específica das fibras (g.cm ⁻³)	1,29	1,29
Massa específica da resina (g.cm ⁻³)	1,13	1,13
Massa específica teórica do compósito (g.cm ⁻³)	1,242 ± 0,004	1,236 ± 0,006
Massa específica real do compósito (g.cm ⁻³)	1,184 ± 0,017	1,235 ± 0,002
Teor de vazios (%)	4,67 ± 1,14	0,33 ± 0,36

Os compósitos derivados de fibras tratadas apresentaram um teor menor de fibras em relação aos compósitos de fibras não tratadas e, conseqüentemente obtiveram maiores valores de massa específica. Por outro lado, os compósitos modificados alcançaram um teor de vazios próximo a 0,33 ± 0,36%, enquanto os compósitos de fibra virgem alcançaram valor similar a 4,67 ± 1,14%. Estudos anteriores de compósitos éster-vinílica/aramida moldados por RTM, com teor de fibras entre 25,1 e 67,87%, resultaram em um teor de vazios entre 4,26 e 7,03% (PAGNONCELLI *et al.*, 2017). Assim, o teor de vazios foi inferior para o compósito conformado a partir do processo de compressão em relação ao compósito elaborado por RTM. Jabbar *et al.* (2014) desenvolveram compósitos de aramida Kevlar[®] 29 e resina epóxi por processo de moldagem por compressão, com teor de fibras entre 54,05 e 65,13%, e obtiveram massa específica entre 1,238 e 1,391 g.cm⁻³.

Os vazios são a principal causa de redução das propriedades mecânicas do compósito, além de serem responsáveis pela falha precoce de compósitos poliméricos termofixos. A formação de vazios em termorrígidos é associada à liberação de voláteis no processo de reticulação (BODAGHI *et al.*, 2016; LO *et al.*, 2016). Compósitos que apresentam teor de vazios de 5% tendem a diminuir em 20% a resistência ao cisalhamento interlaminar comparado a um compósito livre de vazios, além de diminuir outras propriedades mecânicas,

estudos comprovam que compósitos que possuam até 2% de vazios também sofrem diminuição das suas propriedades mecânicas (YANG *et al.*, 2015).

5.3.2 Cisalhamento interlaminar (ILSS)

De acordo com a norma utilizada ASTM D2344 (2013), não foi possível determinar a resistência ao cisalhamento interlaminar nos compósitos de aramida sem tratamento, por ter havido falhas do tipo flexão. Isso ocorre porque o ponto de incidência da tensão na amostra promove tensões compressivas e cisalhantes na região de aplicação da tensão, visualizadas no corpo de prova após o ensaio (Figura 16). com a presença de vários picos na curva de força por deslocamento (Figura 17), como descrito em Romanzini *et al.* (2013). O mesmo comportamento não ocorre no compósito de aramida tratada, onde foi visualizado um único pico de força em função da deformação (Figura 18).

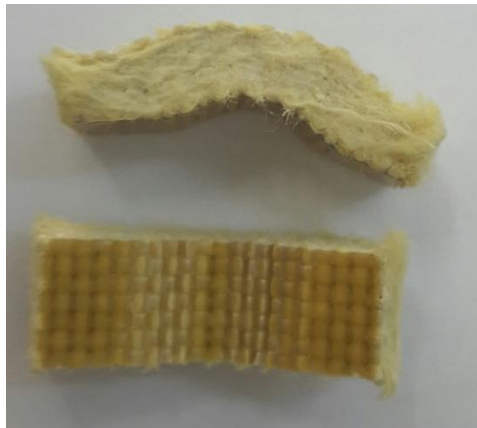


Figura 16. Corpo de prova dos compósitos de aramida e resina éster-vinílica após ensaio de ILSS.

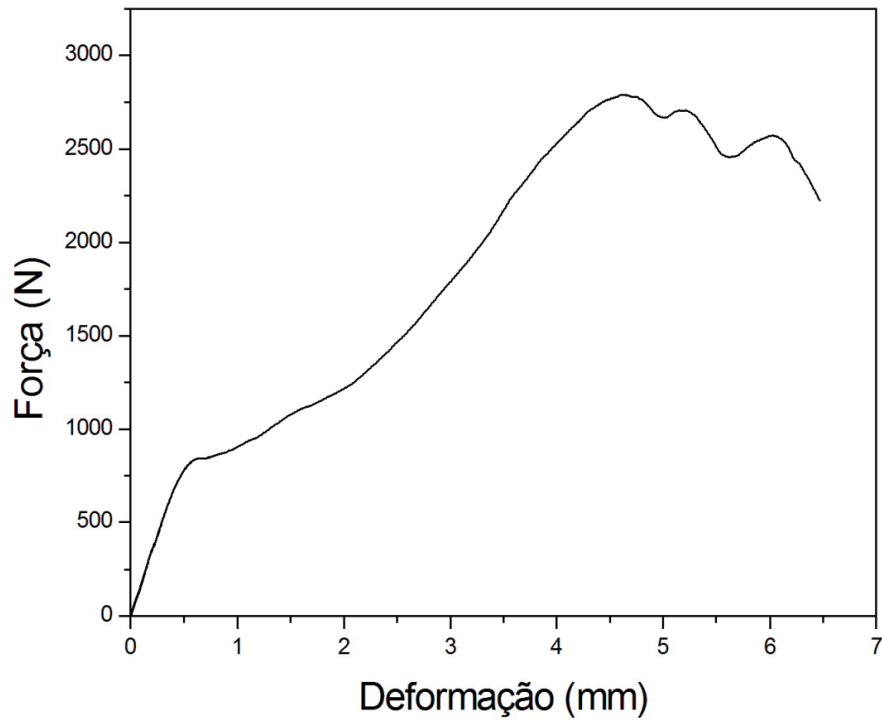


Figura 17. Comportamento da curva obtida nos ensaios de ILSS nos compósitos de aramida não tratada.

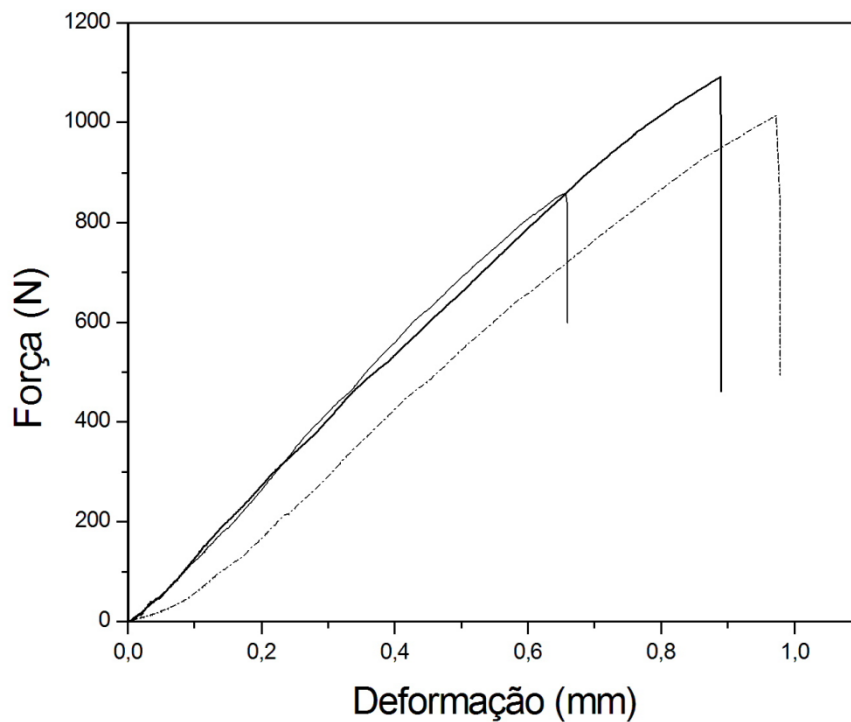


Figura 18. Comportamento das curvas obtidas em ensaios de ILSS nos compósitos de aramida tratada.

Porém, para os compósitos de aramida tratada superficialmente com ácido fluorídrico, foi possível quantificar a média das resistências *Short Beam*, que foi de $12,50 \pm 2,17$ MPa. De qualquer maneira, não foi possível realizar um comparativo da resistência ao cisalhamento

interlaminar entre os compósitos de aramida tratada e não tratada, mas fica evidente a maior resistência a delaminação dos compósitos de aramida tratada.

A partir do comportamento diferenciado do compósito de aramida tratada, o qual gerou um único pico de força em função da deformação, pode-se inferir que ocorre devido um comportamento mais frágil, ocasionado pelo aumento de adesão e melhoria da interface entre fibras e matriz.

5.3.3 Resistência à tração

A resistência à tração média do compósito de resina éster-vinílica reforçado por aramida Kevlar[®] S745GR não tratada superficialmente foi de $363,7 \pm 54,1$ MPa, enquanto que para os compósitos de resina éster-vinílica reforçados por aramida Kevlar[®] S745GR tratada superficialmente, a resistência à tração foi de $115,0 \pm 25,40$ MPa (Figura 19). Com esses resultados, foi gerada a tabela ANOVA, representada na Tabela 7. Foi possível observar que o valor de F é inferior ao valor de Teste F, enquanto o Valor p é menor que 0,05 (valor utilizado como base para confiabilidade de 95%). Assim, conclui-se que há diferença significativa entre os grupos aramida com e sem tratamento.

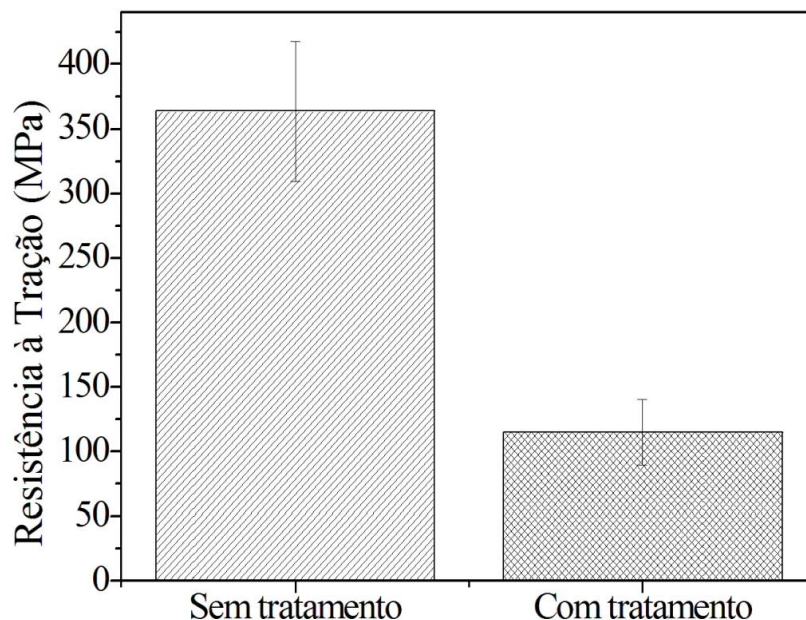
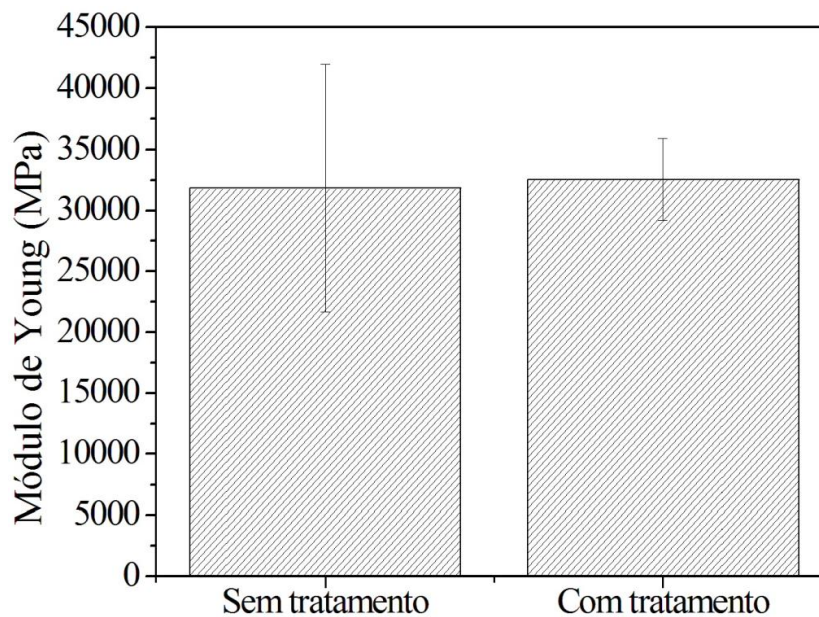


Figura 19. Resistência à tração dos compósitos de resina éster-vinílica e aramida Kevlar[®].

Tabela 7. Resultados de resistência à tração em análise ANOVA.

Fonte	Soma Quadrada	Graus de Liberdade	Média entre Variância	Teste F	Valor p	F tabelado
Entre grupos	131319,03	1,00	131319,03	5,28	0,044	4,96
Dentro grupos	248708,91	10,00	24870,89			
Total	380027,94	11,00				

O módulo de Young do compósito de resina éster-vinílica reforçado por aramida Kevlar® S745GR não tratada superficialmente foi de 31836 ± 10150 MPa e para aramida tratada superficialmente, de 32541 ± 3375 MPa (Figura 20). A partir dos resultados, foi gerada a ANOVA conforme Tabela 8, e foi possível observar que o valor de F tabelado é superior ao valor de Teste F, enquanto o Valor p é maior que 0,05 (valor utilizado como base para confiabilidade de 95%). Assim, conclui-se que não há diferença significativa entre os grupos aramida com e sem tratamento para o módulo de Young.

**Figura 20.** Módulo de Young dos compósitos de resina éster-vinílica e aramida Kevlar®.**Tabela 8.** Tabela ANOVA para resistência à tração.

Fonte	Soma quadrada	Graus de liberdade	Média entre variância	Teste F	Valor p	F tabelado
Entre grupos	1492414,8	1,00	1492414,8	0,03	0,875	4,96
Dentro grupos	572093688,1	10,00	57209368,8			
Total	573586102,9	11,00				

A diminuição nos resultados de resistência ao impacto dos compósitos de aramida tratada em relação aos compósitos de aramida sem tratamento, são indicativos da fragilização e aumento de adesão com o tratamento superficial. A visualização dos corpos de provas após ensaio mostrou um aumento no caráter frágil do compósito produzido com fibras tratadas, conforme Figura 21.

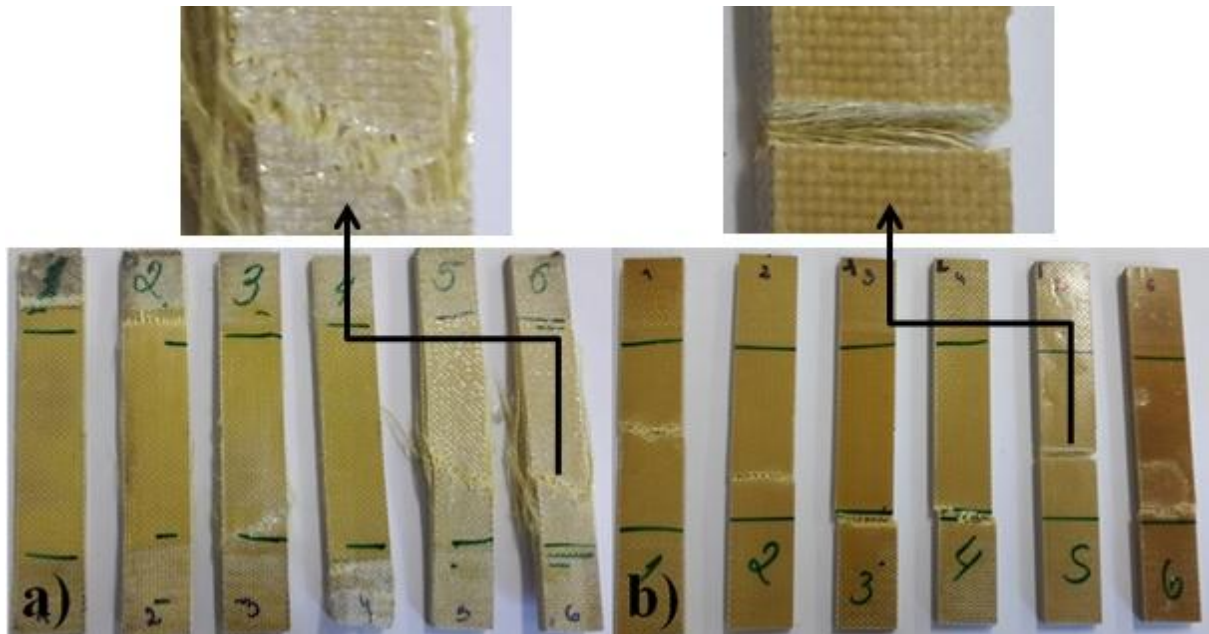


Figura 21. Corpos de prova após ensaio de tração: a) aramida sem tratamento; b) aramida tratada.

Nos corpos de prova do ensaio de tração foram observadas rupturas em diferentes regiões, parte dessas discrepâncias são associadas ao fato do teste ser realizado em equipamento para ensaios metálicos, com adaptação da norma vigente e, também pelo corte dos compósitos ser difícil e apresentar limitações. Assim, mesmo utilizando corte por jato d'água, houve dificuldade em produzir amostras homogêneas.

5.3.4 Resistência ao impacto

O resultado médio da resistência ao impacto para os compósitos de resina éster-vinílica reforçado por aramida Kevlar[®] S745GR não tratada foi de $649,9 \pm 147,8 \text{ kJ.m}^{-2}$, e por fibra tratada superficialmente foi de $362,2 \pm 139,6 \text{ kJ.m}^{-2}$ (Figura 22). Assim, é evidenciada a diminuição da movimentação das cadeias nos compósitos de aramida tratada com flúor, decorrentes do enrijecimento das fibras e/ou aumento de adesão entre fibras e matriz.

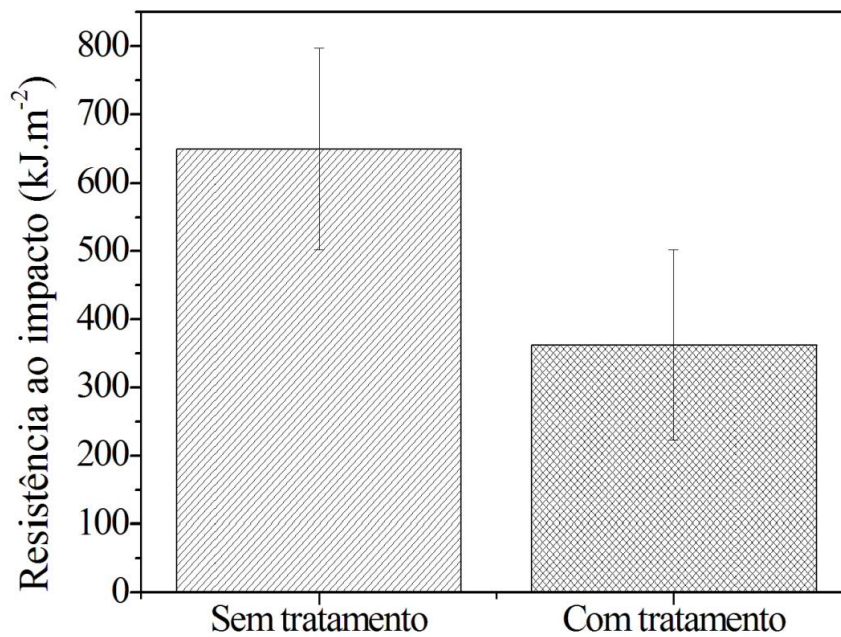


Figura 22. Resistência ao impacto dos compósitos de resina éster-vinílica e aramida Kevlar®.

Os resultados de resistências ao impacto foram avaliados por análise de variância e foi gerada a tabela ANOVA representada na Tabela 9. O valor de F é inferior ao valor de Teste F, enquanto o Valor p é menor que 0,05 (valor utilizado como base para confiabilidade de 95%). Assim, conclui-se que há diferença significativa entre os grupos aramida com e sem tratamento.

Tabela 9. Tabela ANOVA para resistência ao impacto.

Fonte	Soma quadrada	Graus de liberdade	Média entre variância	Teste F	Valor p	F tabelado
Entre grupos	248313,87	1,00	248313,87	12,02	0,006	4,96
Dentro grupos	206590,37	10,00	20659,04			
Total	454904,24	11,00				

Amostras da fratura dos corpos de prova após ensaio de impacto foram analisadas por MEV (Figuras 23 e 24). Foi observado o fenômeno de *pull-out* nos compósitos de fibras não tratadas, onde são visualizadas as fibras longas arrancadas da resina (Figura 23a) e a resina com os sulcos ocasionados pelo arrancamento das fibras (Figura 23b). O mesmo não é constatado nos compósitos de fibras tratadas superficialmente, onde as fibras são rompidas juntamente à fratura da resina (Figura 24. a) e b)). O *pull-out* é ocasionado pela falta de adesão entre fibras e matriz (CHENG *et al.*, 2016; CHENG *et al.*, 2017; GONZALEZ-CHI *et al.*, 2017; PALOLA *et al.*, 2017).

Também é possível visualizar vazios no compósito, dados pela presença de espaços vazios, ar, umidade e outros voláteis estagnados ao compósito durante o processo de conformação. Assim, foi possível constatar o aumento de adesão e interação entre fibras e matriz nos compósitos modificados.

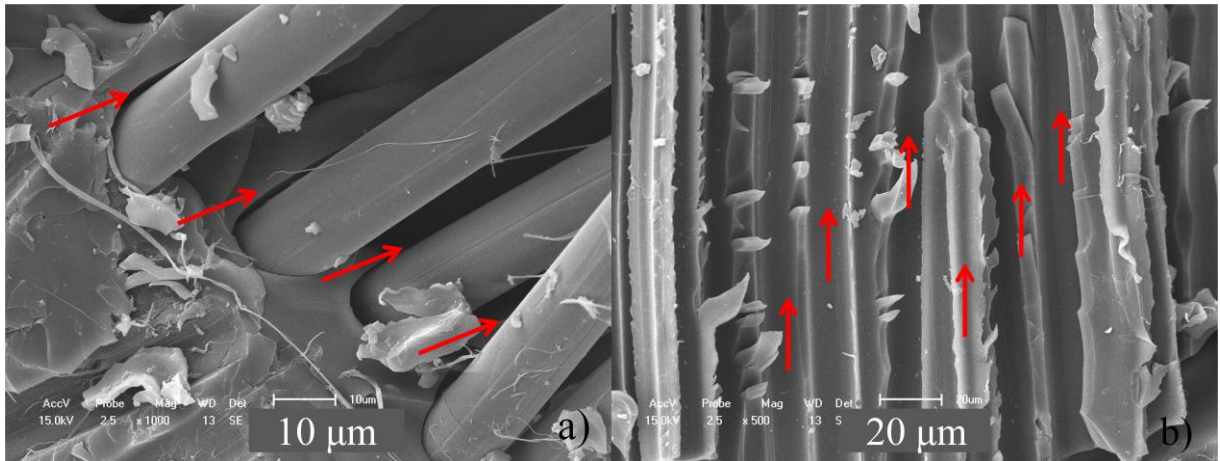


Figura 23. MEV da fratura de impacto do compósito com aramida sem tratamento: a) 1.000×; b) 500×.

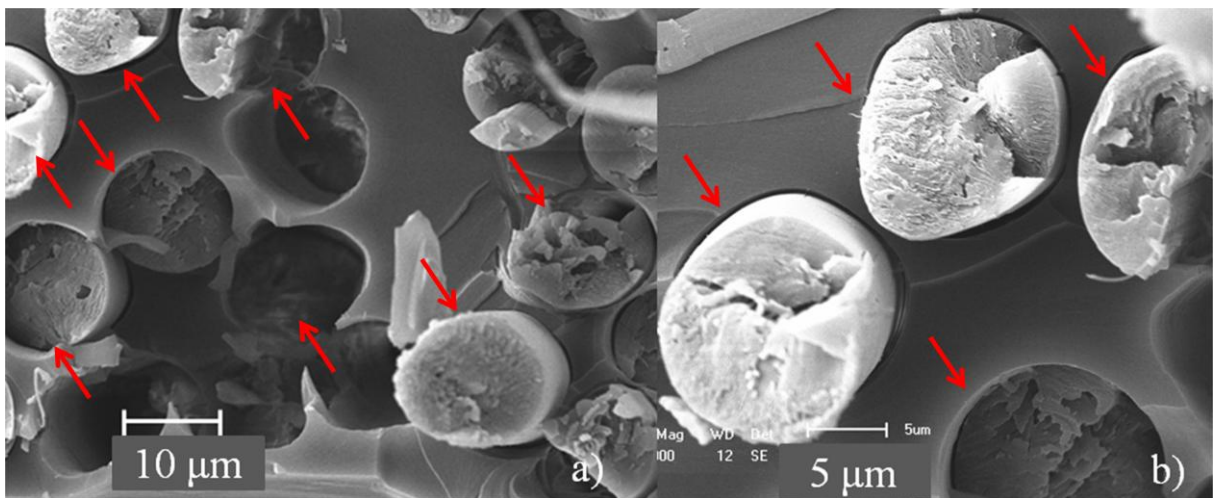


Figura 24. MEV da fratura de impacto do compósito com aramida tratada: a) 1.000×; b) 2.000×.

Os compósitos de aramida tratada com flúor apresentaram fratura frágil durante o ensaio de impacto. Enquanto que nos compósitos de fibras não tratadas não foi evidenciada fratura total e foi observado o arrancamento das fibras em relação à resina (Figura 25).

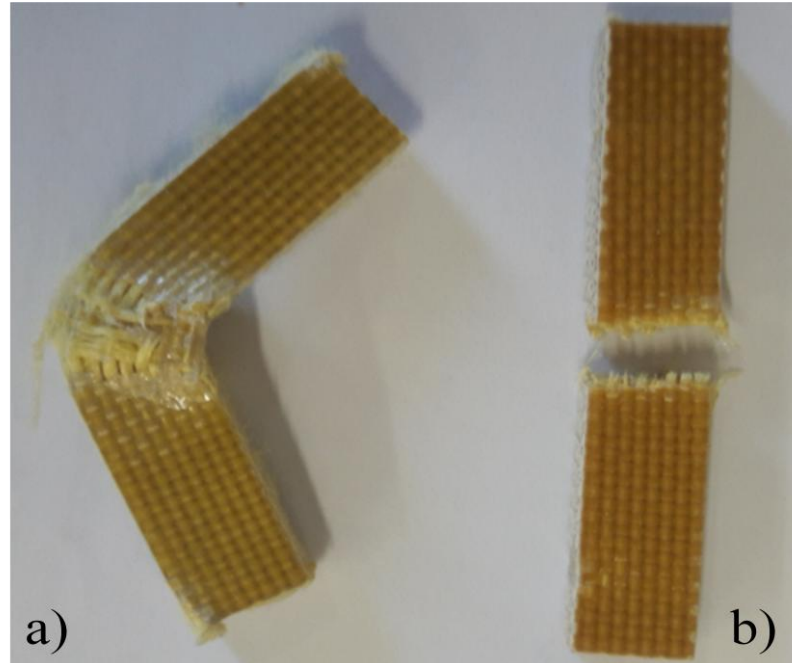


Figura 25. Corpos de prova após teste de impacto: a) fibras sem tratamento; b) fibras com tratamento.

A partir das micrografias por MEV e imagens dos corpos de prova após o ensaio de impacto, é possível constatar que a adesão entre fibras e matriz é melhorada pela presença de flúor na superfície das fibras, resultando no aumento da rigidez e diminuição da resistência ao impacto causados pela diminuição da mobilidade das cadeias.

5.3.5 Resistência à flexão

Os compósitos de resina éster-vinílica reforçados por aramida Kevlar[®] S745GR não tratada apresentaram resultados de resistência à flexão com média de $294,8 \pm 34,3$ MPa e os compósitos com aramida tratada superficialmente, apresentaram média de $273,5 \pm 22,2$ MPa (Figura 26). Os resultados de resistência à flexão foram avaliados por análise de variância, e foi gerada a tabela ANOVA representada na Tabela 10. Foi possível observar que o valor de F tabelado é superior ao valor de Teste F, enquanto o Valor p é maior que 0,05 (valor utilizado como base para confiabilidade de 95%). Então, não se observa diferença significativa entre os grupos aramida com e sem tratamento.

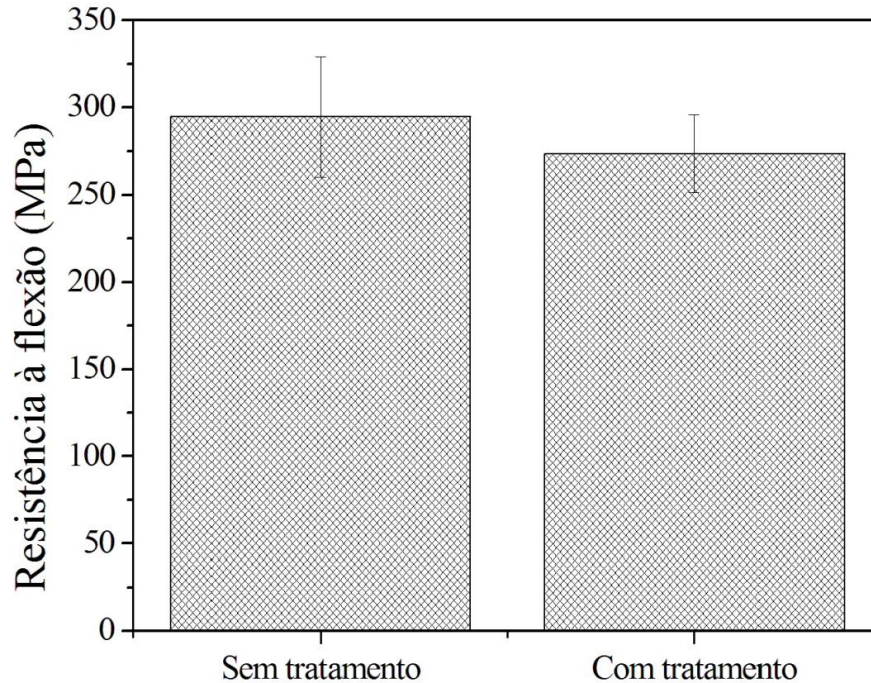


Figura 26. Ensaio de resistência à flexão para os compósitos de aramida tratada e não tratada.

Tabela 10. Tabela ANOVA para resultados de flexão.

Fonte	Soma quadrada	Graus de Liberdade	Média entre Variância	Teste F	Valor p	F tabelado
Entre grupos	1005,41	1	1005,41	1,14	0,321	5,59
Dentro grupos	6180,84	7	882,98			
Total	7186,25	8				

Os compósitos de resina éster-vinílica reforçados por aramida Kevlar® S745GR não tratada apresentaram módulo de elasticidade com média de 30012 ± 2462 MPa e os compósitos com aramida tratada apresentaram 37876 ± 5510 MPa (Figura 27). A partir da análise de variância (ANOVA), foi gerada a tabela representada na Tabela 11. O valor de F tabelado é inferior ao valor de Teste F, enquanto o Valor p é menor que 0,05 (valor utilizado como base para confiabilidade de 95%). Assim, há diferença significativa entre os grupos aramida com e sem tratamento.

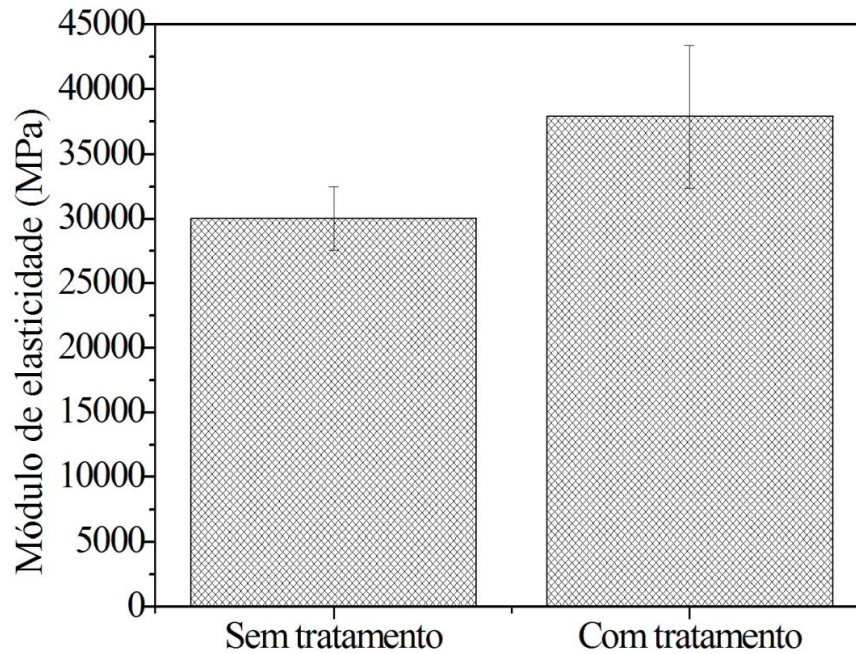


Figura 27. Módulo de elasticidade para os compósitos de aramida tratada e não tratada.

Tabela 11. Tabela ANOVA para resultados de módulo de elasticidade.

Fonte	Soma quadrada	Graus de liberdade	Média entre variância	Teste F	Valor p	F tabelado
Entre grupos	137422526,3	1,00	137422526,3	8,34	0,0233	5,59
Dentro grupos	115340497,1	7,00	16477213,9			
Total	252763023,3	8,00				

Apesar dos valores de resistência à flexão não exibirem uma diferença significativa, foi observado um aumento de 20,8% nos módulo de elasticidade nos compósitos de fibras tratadas em relação aos de fibras não tratadas. Assim, verifica-se o aumento da rigidez nos compósitos de fibras tratadas, decorrente do aumento de adesão interfacial entre fibras e matriz, com conformidade aos resultados obtidos anteriormente.

5.3.6 Análise dinâmico-mecânica

O módulo de armazenamento (E') (Figura 28) ou módulo elástico é associado à rigidez do material, e quantifica a energia mecânica armazenada na forma de energia elástica e potencial (ROMANZINI *et al.*, 2013; SABA *et al.*, 2016). Com o aumento da temperatura os valores de E' sofrem diminuição, pelo fato de que o aumento na temperatura é responsável pelo aumento das movimentações dos segmentos de cadeia (PAGNONCELLI *et al.*, 2017).

Observou-se um aumento no módulo de armazenamento dos compósitos de aramida tratada superficialmente por ligação C-F em relação aos compósitos de aramida não tratada e em relação à resina pura. Isto está de acordo com a diminuição da resistência ao impacto e à tração dos compósitos contendo fibras tratadas devido ao aumento na rigidez ocasionado pela melhora na adesão fibras/matriz com conseqüente diminuição da mobilidade das cadeias poliméricas (MUKHERJEE *et al.*, 2006).

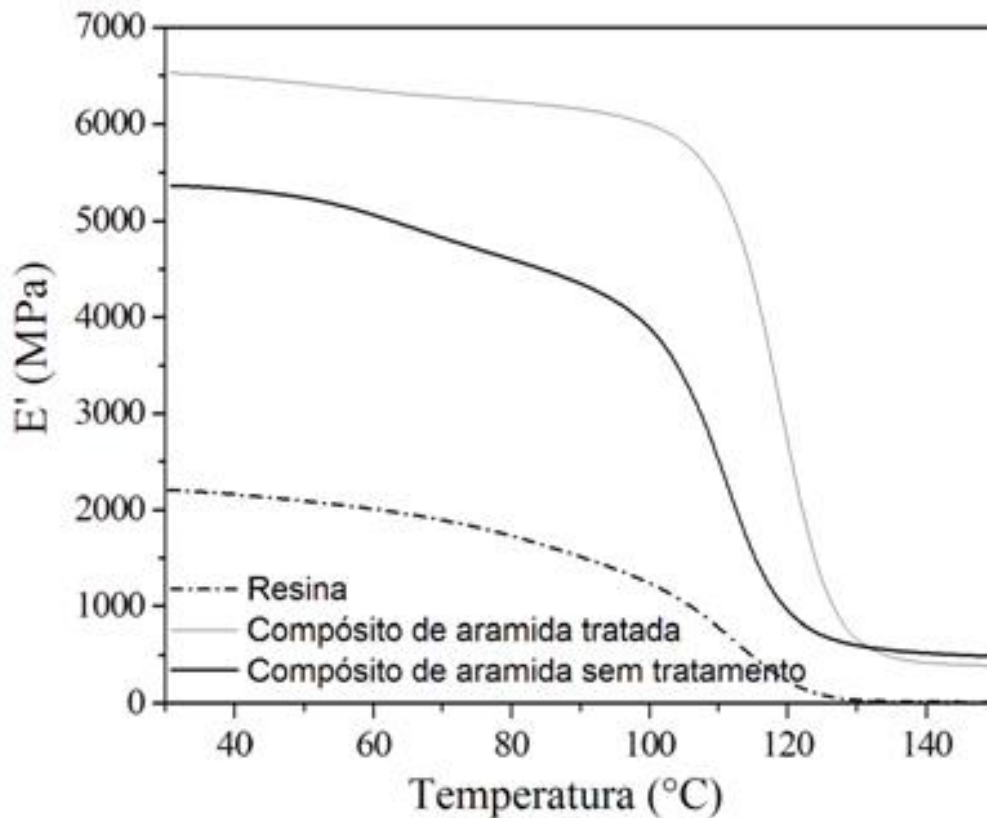


Figura 28. Módulo de armazenamento (E') dos compósitos de aramida tratada, não tratada e a resina pura.

O coeficiente de efetividade do reforço (C) encontrado para o compósito de resina éster-vinílica reforçado por aramida Kevlar[®] S745GR não tratada superficialmente foi de 0,102, enquanto para o compósito de fibras tratadas foi de 0,094, levando em consideração os valores para E' na região vítrea a 40 °C e elastomérica a 150 °C, indicados na Tabela 12. Assim, quanto menor o valor de C maior a transferência de tensão entre matriz polimérica e fibras, e maior é a capacidade do material em manter o módulo com o aumento da temperatura, assim os compósitos de fibras tratadas apresentaram maior efetividade de reforço, com menores valores de C (ROMANZINI, 2012).

Tabela 12. Valores da curva de módulo de armazenamento dos compósitos de aramida tratada e não tratada.

Amostra	E' (MPa)	T_g (°C)	E' a 40 °C (MPa)	Coefficiente C
Compósito aramida não tratada	5366,9	109,7 ± 5	5531,9	0,10
Compósito aramida tratada	6535,4	119,2 ± 5	6490,8	0,09
Resina pura	2207,2	112,5 ± 5	2161,9	-

Pelo método de avaliação da T_g pelo ponto médio da curva do módulo de armazenamento, foi observado T_g de $109,7 \pm 5,0$ °C para o compósito de fibras não tratadas, $119,2 \pm 5,0$ °C para o de fibras tratadas e $112,5 \pm 5,0$ °C para a resina pura. Assim, foi observada uma maior T_g no compósito de fibras tratadas com flúor, comprovando aumento do módulo de armazenamento e diminuição da mobilidade molecular na interface do compósito, devido ao aumento na adesão e rigidez.

Nas curvas de módulo de perda (Figura 29) observou-se um aumento nos valores de módulo de perda nos compósitos de aramida tratada superficialmente em relação aos compósitos de aramida não tratada, sendo ambos maiores que para a resina pura. Dessa forma, justifica-se a diminuição nos valores de resistência ao impacto nos compósitos de fibras modificadas. Nas curvas de módulo de perda (Figura 29) também é possível observar uma oscilação entre 80 e 100 °C para a resina pura, esse evento é decorrente do histórico do material, referente ao processo de compressão e cura.

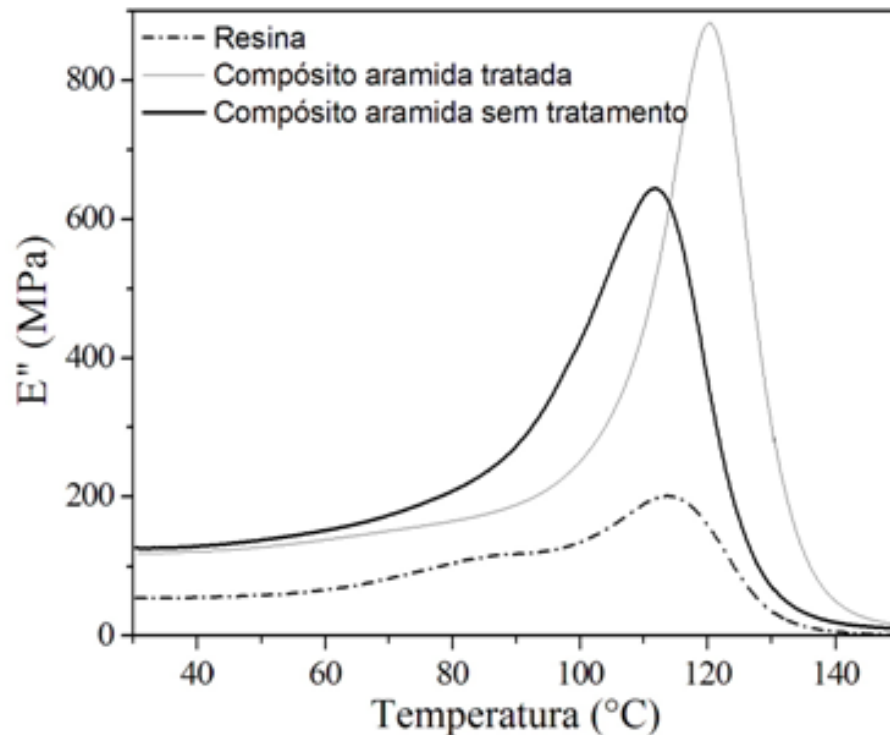


Figura 29. Módulo de perda (E'') para os compósitos de aramida tratada, não tratada e da resina pura.

O módulo de perda (E'') está associado à capacidade do material dissipar energia, e quanto maior a temperatura no material, maior é a dissipação de energia, associada à elevação da mobilidade das cadeias, e maior o módulo de perda. Portanto, o aumento do módulo de perda é alusivo a um maior teor de fibras e efetividade superior na transferência de tensões entre matriz e fibras (MENARD, 2008; PAGNONCELLI *et al.*, 2017; ROMANZINI *et al.*, 2013).

Os valores de altura do pico, largura do pico em meia altura, área e temperatura de transição vítrea de acordo com o módulo de perda, encontrados para os compósitos de fibras tratadas e não tratadas e para a resina pura estão indicados na Tabela 13. Foi observado um pico de maior área associado a uma maior largura no compósito de fibras não tratadas, resultante de heterogeneidade do compósito e dificuldade em dissipar energia, relacionado ao alto teor de vazios. Enquanto o compósito de fibras tratadas apresentou maior temperatura em relação à altura do pico e menor largura do pico na metade da altura, proveniente de maior homogeneidade do compósito e adesão melhorada. De acordo com Vennerberg, Rueger e Kessler (2014), uma menor largura do pico denota uma distribuição mais homogênea de relaxamento dos segmentos de cadeia em compósitos poliméricos, assim compósitos com menor largura de pico são decorrentes de maior homogeneidade.

Tabela 13. Valores da curva de módulo de perda dos compósitos de aramida tratada e não tratada.

Amostra	Altura do pico	Largura do pico na metade da altura	Área	T_g (°C)
Compósito aramida não tratada	644,8	26,96	26633,6	111,8 ± 5
Compósito aramida tratada	882,2	18,01	28715,5	120,4 ± 5
Resina pura	200,44	45,90	10310,0	113,9 ± 5

Com a variação de temperatura de um polímero termorrígido, processos de relaxação da movimentação dos segmentos de cadeia são evidenciados de forma a ocorrer variações no seu comportamento viscoelástico. As temperaturas de transição vítrea (T_g) podem ser observadas no ponto médio da curva do módulo de perda, no ponto máximo da curva de módulo de perda, ou no pico da curva de tan delta (MENARD, 2008; SABA et al., 2016). Pelo pico da curva de E", encontrou-se 111,8 ± 5 °C para o compósito de fibras não tratadas, 120,4 ± 5 °C para o de fibras tratadas e 113,9 ± 5 °C para a resina pura, resultados próximos aos encontrado pela curva do módulo de armazenamento. O aumento da adesão e interação entre fibras e matriz resultam na diminuição da mobilidade molecular na interface do compósito, resultando na atenuação dos valores de tan delta. Portanto, foi observada uma maior T_g no compósito de fibras tratadas com flúor, comprovando aumento na adesão e rigidez. Em Pagnoncelli *et al.* (2017), a T_g para o compósito de resina éster-vinílica reforçado por fibras de aramida foi de 121,5 ± 5 °C.

O fator de amortecimento (ou tan delta) é definido pela relação entre o módulo de armazenamento e o módulo de perda (E''/E'), e define o comportamento elástico do material. O aumento de adesão entre fibras e matriz ocasiona a diminuição da movimentações dos segmentos de cadeia e a redução do tan delta (SABA *et al.*, 2016; ROMANZINI *et al.*, 2013). A partir das curvas de fator de amortecimento (Figura 30), foi observado menor altura do pico e menor área na curva para os compósitos de aramida Kevlar® tratada em relação aos compósitos de fibra não tratada, associados a um menor fator de amortecimento. Enquanto para a resina pura, constatou-se valores de pico e área superiores em relação aos compósitos.

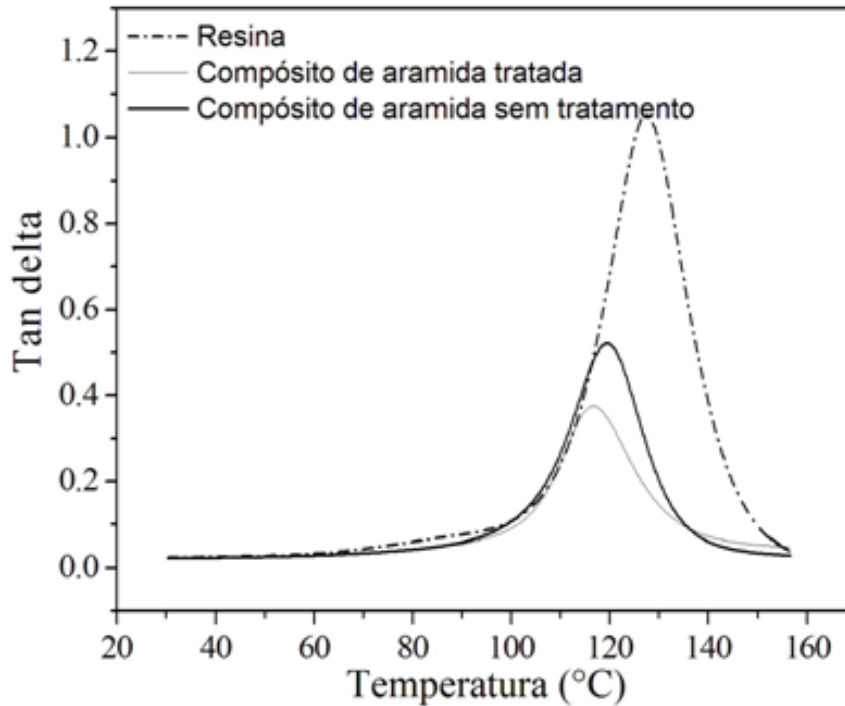


Figura 30. Fator de amortecimento (tan delta) para os compósitos de aramida tratada, não tratada e da resina pura.

Os valores de altura do pico, largura do pico em meia altura, área e fator de adesão, calculados a partir da curva do fator de amortecimento, encontrados em para os compósitos de fibras tratadas e não tratadas e, para a resina pura estão indicados na Tabela 14.

Tabela 14. Valores da curva de fator de amortecimento dos compósitos de aramida tratada e não tratada.

Amostra	Altura do pico	Largura do pico na metade da altura	Área	Fator de adesão (A)
Compósito aramida não tratada	0,52	18,34	14,10	0,75
Compósito aramida tratada	0,375	19,50	11,77	0,09
Resina pura	1,05	19,93	27,82	-

O fator de adesão (A) é uma variável que avalia o amortecimento relativo do compósito por meio dos picos de tan delta e da fração de reforço do compósito. De modo que, compósitos com maior adesão entre fibras e matriz apresentam valores de A menores (ROMANZINI *et al.*, 2013). O fator de adesão (A) encontrado para o compósito de resina éster-vinílica reforçado por aramida não tratada foi de 0,75, e para o compósito de fibras tratadas foi de 0,091, ou seja, foi observado um aumento na adesão entre fibras e matriz com o tratamento com ácido fluorídrico.

5.4 PROPRIEDADES BALÍSTICAS

5.4.1 Ensaio na Barra Hopkinson

A partir do ensaio de Barra Hopkinson, foram determinados os pulsos incidentes, refletidos e transmitidos característicos em função do tempo para cada taxa de deformação aplicada (Figura 31) para as amostras de compósitos (Equações 7 e 8). A partir do uso de modeladores de pulso, os sinais incidentes e refletidos apresentam geralmente uma geometria semelhante à triangular (CHEN; SONG, 2011). Como a amplitude do pulso é dependente do comprimento do impactador, a intensidade dos pulsos incidentes aumenta conforme a intensificação da velocidade de impacto (v_{SB}). Em compósitos, à medida que os pulsos incidentes são intensificados, são gerados maiores pulsos refletidos e transmitidos (HOSUR *et al.*, 2001).

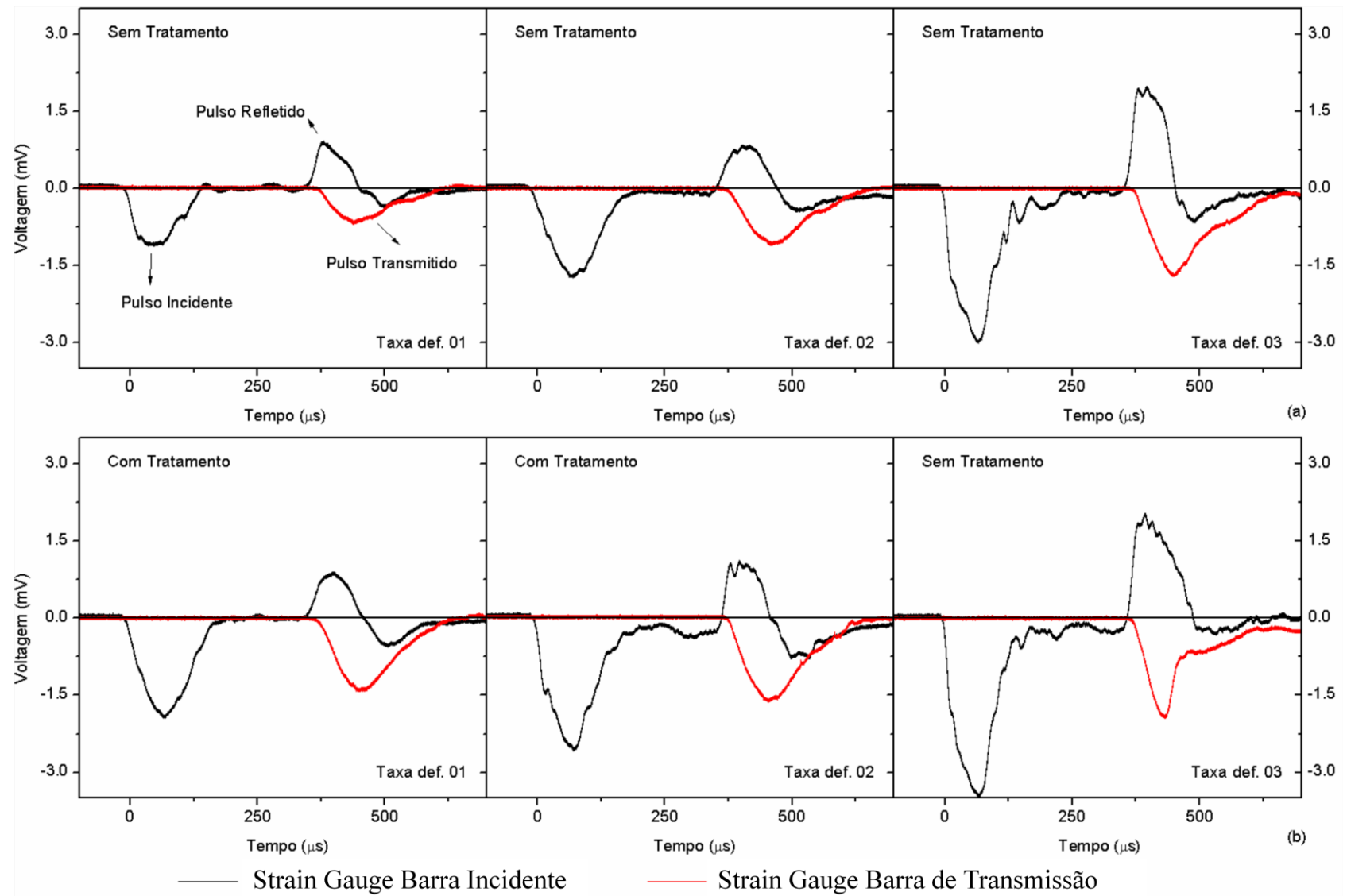


Figura 31. Pulsos incidentes, refletidos e transmitidos obtidos no ensaio de Barra Hopkinson para compósitos de: a) aramida sem tratamento; b) aramida com tratamento.

Sete condições de ensaio são determinadas pelo *setup* do experimento e/ou pela geometria das amostras. A condição do equilíbrio de tensões é identificada por meio de gráficos de força em função do tempo, considerando a força nas interfaces, FI (força incidente medida na interface barra incidente/amostra) e FT (força transmitida medida na interface amostra/barra de transmissão) (MIAO *et al.*, 2016; PRABOWO, KARIEM, GUNAWAN, 2017). Na Figura 32, são apresentadas as relações força em função do tempo médio para os dois tipos de compósitos testados para cada taxa de deformação aplicada.

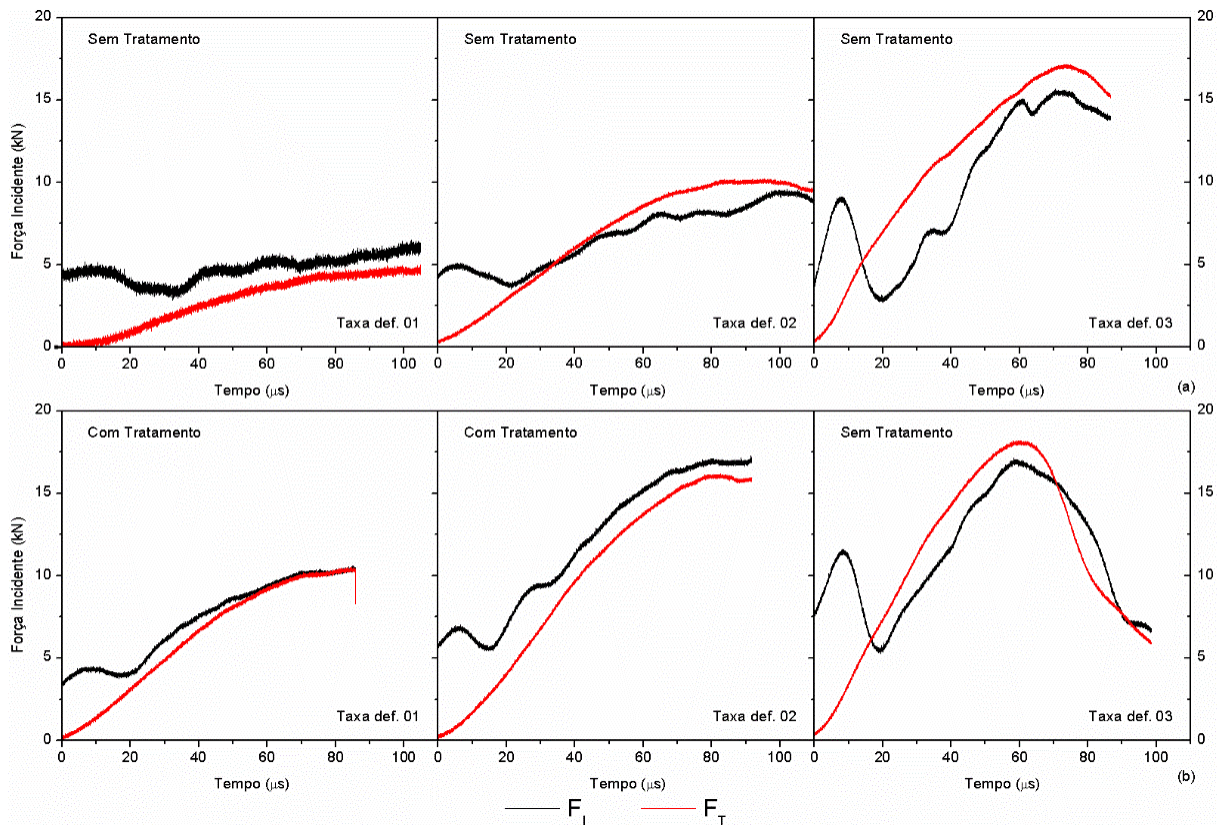


Figura 32. Força incidente em função do tempo para os compósitos de aramida: a) sem tratamento; b) com tratamento.

Para se constatar a deformação uniforme entre amostras, em condições ideais, as curvas de força em função do tempo, devem se sobrepor identificando a similaridade nas interfaces. Porém, na prática existem pequenas diferenças quanto ao material das barras que causam variações, assim, é considerado que as amostras apresentam equilíbrio de tensões, quando as curvas de força em função do tempo convergem para a mesma direção (HOSUR *et al.*, 2001; MIAO *et al.*, 2016). Na Figura 32, é possível observar que as forças nas interfaces, FI e FT convergem para uma mesma direção, ou seja, pode-se considerar que o ensaio nos

dois compósitos, para todas as taxas de deformação testadas, foi realizado em uma situação de equilíbrio de tensões.

A condição de estabilidade na taxa de deformação pode ser avaliada através dos gráficos de taxa de deformação em função da deformação, como apresentado na Figura 33. Pode-se considerar que as amostras foram submetidas a taxas de deformação constantes quando o gráfico assume a forma de platô após um pico inicial (PAN, CHEN e SONG, 2005; ZAERA, 2011), similar ao apresentado nas curvas da Figura 33 para os compósitos de aramida tratada e não tratada.

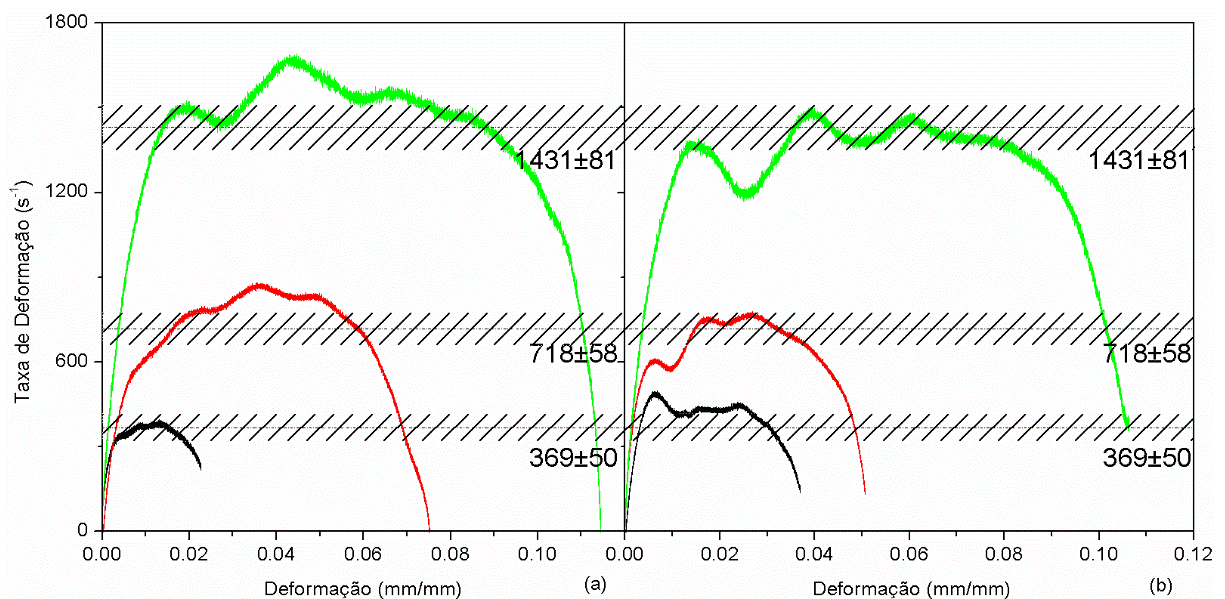


Figura 33. Taxa de deformação em função da deformação média dos compósitos de aramida: a) sem tratamento; b) com tratamento.

A Figura 34 apresenta os gráficos de tensão em função da deformação dinâmica, e a Tabela 15 mostra os resultados médios e desvios padrão de propriedades dinâmicas avaliadas no ensaio de Barra Hopkinson. No ensaio de compressão dinâmica na Barra Hopkinson, foi evidenciado que o aumento da taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) promove o aumento na deformação total (ϵ_{total}), na deformação na tensão máxima (ϵ_{max}), na tensão máxima (σ_{max}) e na tenacidade (U_{max}). Nos compósitos poliméricos reforçados por fibras contínuas é comum que as taxas de deformação apresentem variações e não se mantenham constantes (VAIDYA, 2011). Entretanto, as amostras de compósitos de aramida sem tratamento sofrem variações menos bruscas em relação aos compósitos de aramida tratada, devido ao aumento da fragilidade do material.

Foi observado que as amostras de compósito reforçado por aramida tratada apresentam maior resistência mecânica para qualquer condição de ensaio em relação aos compósitos de aramida não tratada. Contudo, os compósitos de aramida tratada tornaram-se mais frágeis à medida que a taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) foi aumentada. Em compósitos balísticos, o comportamento frágil pode estar associado a elevadas forças interfaciais entre matriz e fibra e/ou quando a porcentagem de matriz termorrígida é alta (MUKHERJEE *et al.*, 2006). O comportamento frágil das amostras do compósito de aramida tratada diminuiu a absorção de energia com deformação, por isso, ambos materiais apresentam valores de U_{max} muito próximos.

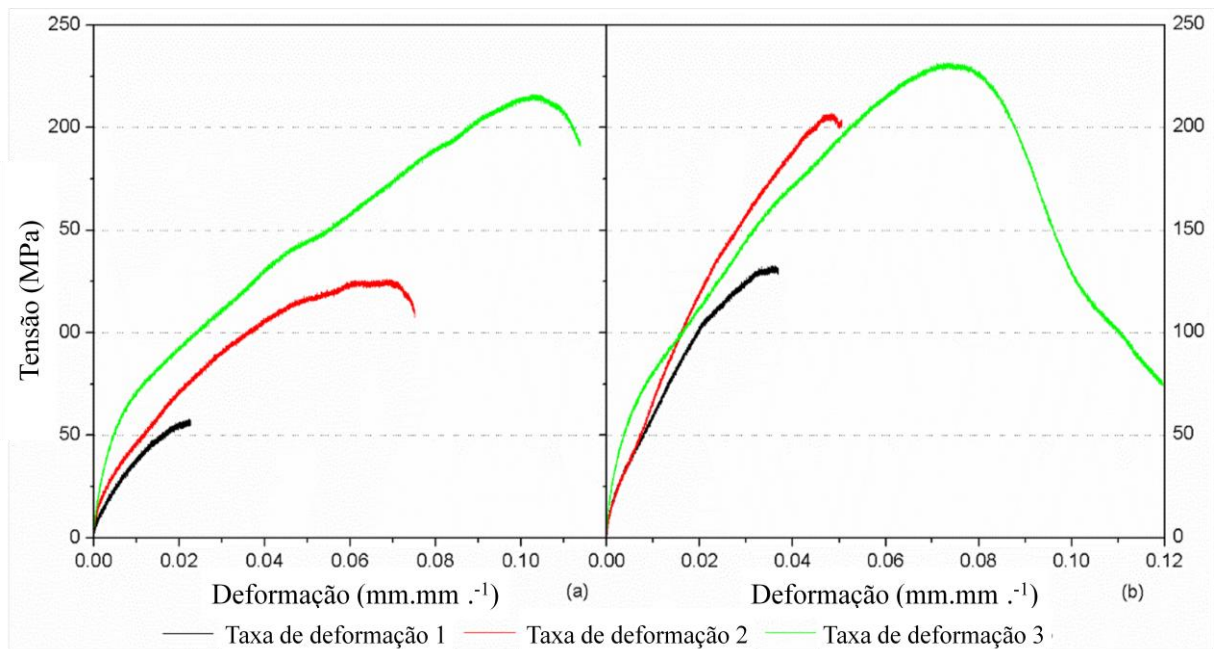


Figura 34. Tensão em função da deformação para compósitos de aramida: a) sem tratamento; b) com tratamento.

Tabela 15. Resultados das propriedades dinâmicas avaliadas no ensaio de Barra Hopkinson.

	$\dot{\varepsilon}$ (s ⁻¹)	ε_{total} (mm.mm ⁻¹)	U_{max} (J.m ⁻³)	σ_{max} (MPa)	ε_{max} (mm.mm ⁻¹)
Sem tratamento	$\dot{\varepsilon}_1$	0,03 ± 0,01	1,5 ± 0,4	58,2 ± 8,9	0,02 ± 0,00
	$\dot{\varepsilon}_2$	0,08 ± 0,01	7,1 ± 1,3	125,5 ± 12,9	0,07 ± 0,01
	$\dot{\varepsilon}_3$	0,12 ± 0,01	17,3 ± 2,0	214,9 ± 17,0	0,1 ± 0,01
Com tratamento	$\dot{\varepsilon}_1$	0,04 ± 0,02	4,2 ± 1,1	133,5 ± 27,1	0,04 ± 0,01
	$\dot{\varepsilon}_2$	0,05 ± 0,01	6,9 ± 0,7	208,1 ± 12,2	0,05 ± 0,00
	$\dot{\varepsilon}_3$	0,14 ± 0,02	19,2 ± 1,0	240,8 ± 11,1	0,08 ± 0,01

5.4.2 Nível de Proteção Balística

A Tabela 16 apresenta os resultados dos testes de tiro para os compósitos reforçados por aramida tratada superficialmente. Os primeiros tiros foram realizados com velocidade consideradas inferiores ao limite mínimo para proteção balística de Nível I, mesmo assim, os disparos apresentaram perfuração completa. Dessa forma, esse tipo de compósito não obteve Nível I de proteção balística, não impedindo a perfuração do projétil 0.38 mm com velocidade mínima, conforme norma NBR 15000: 2005.

Tabela 16. Resultados do ensaio balístico do compósito de resina éster-vinílica e aramida S745G tratada.

Placa	Tiro	Velocidade (m.s ⁻¹)	Resultado*
1	1	174,35	PC
	2	208,51	PC
2	3	110,12	NP
	4	176,83	PC
3	5	195,72	PC
	6	112,76	NP

*: PC - penetração completa; NP - penetração não completa.

Posteriormente, a quantidade de pólvora foi reduzida a fim de diminuir a velocidade dos 4 disparos remanescentes e assim, verificar em quais velocidades a blindagem seria capaz de impedir a passagem do projétil e obter resultados passíveis à determinação da Velocidade Balística (V_{50}). Apenas os disparos 3 e 6 não obtiveram penetração completa. Porém, em

velocidades abaixo de 150 m.s^{-1} , o controle de velocidade do ensaio se torna instável, e assim, não foram realizados novos impactos. A Figura 35 mostra as placas de compósitos de aramida tratada após os impactos.



Figura 35. Compósito de resina éster-vinílica e aramida S745G tratada após impacto balístico.

Devido ao desempenho do compósito de fibras tratadas, as velocidades de tiro para as fibras tratadas foram aumentadas gradativamente. Os resultados para os compósitos reforçados por aramida sem tratamento estão dispostos na Tabela 17. Os impactos com velocidade superior ao limite mínimo, conforme a Norma ABNT 15.000: 2005 para o Nível I de proteção balística, isto é, considerados aceitáveis, são aqueles a partir do impacto número 7. O compósito não obteve penetração nos impactos 7, 8 e 10, considerando que os tiros número 7 e 10 alcançaram velocidade na faixa prevista para Nível I e o tiro 8 alcançou velocidade superior ao indicado no Nível I. A Figura 36 mostra as placas de compósitos de aramida sem tratamento após os impactos balísticos.

Tabela 17. Resultados do ensaio balístico do compósito com aramida S745G sem tratamento.

Placa	Tiro	Velocidade (m.s ⁻¹)	Resultado*
1	1	64,77	NP
	2	120,23	NP
2	3	148,38	NP
	4	184,84	NP
3	5	219,18	NP
	6	204,94	NP
4	7	243,59	NP
	8	304,54	NP
5	9	363,46	PC
	10	333,06	NP
6	11	401,71	PC

*: PC - penetração completa; NP - penetração não completa.

Assim, pode-se considerar que o compósito de resina éster-vinílica e aramida Kevlar[®] S745GR sem tratamento obteve proteção balística superior ao Nível I. Os mecanismos de fratura são dependentes da geometria e velocidade do projétil, além das propriedades da matriz, das fibras e da adesão entre fibra/matriz. Assim, quanto maiores as velocidades de impacto e quanto mais pontiagudos os projéteis, há maior tendência à falha dos tecidos, isto é, ao rompimento das fibras antes que ocorra a dissipação da energia no compósito. Portanto, a velocidade crítica é uma velocidade suficientemente alta capaz de romper imediatamente as fibras. Enquanto que impactos de baixa velocidade tendem a não romper as fibras no estresse inicial devido à deflexão transversal do tecido se propagar para as bordas do compósito, permitindo que o tecido absorva mais energia (CHEESEMAN E BOGETTI, 2003).

Para Cheeseman e Bogetti (2003), os compósitos balísticos são favorecidos pela fraca adesão entre fibras e matriz, a qual resulta na deflexão transversal maior, que permite que as fibras obtenham maiores alongamentos à tração e deflexão longitudinal, até se estender à falha. Contudo, dependendo da aplicação, um certo grau de rigidez estrutural pode ser necessário no compósito, o qual é promovido aumentando-se a adesão fibra-matriz. Enquanto para Rao *et al.* (2009), à medida que a rigidez é aumentada nos compósitos balísticos, o desempenho balístico é relativamente melhorado. Os tratamentos superficiais das fibras de aramida por métodos químicos, embora sejam eficientes e resultem no aumento da reatividade

das fibras, podem ocasionar a degradação da superfície das fibras e consequente diminuição da sua resistência em termos de propriedades mecânicas (XIE *et al.*, 2017).

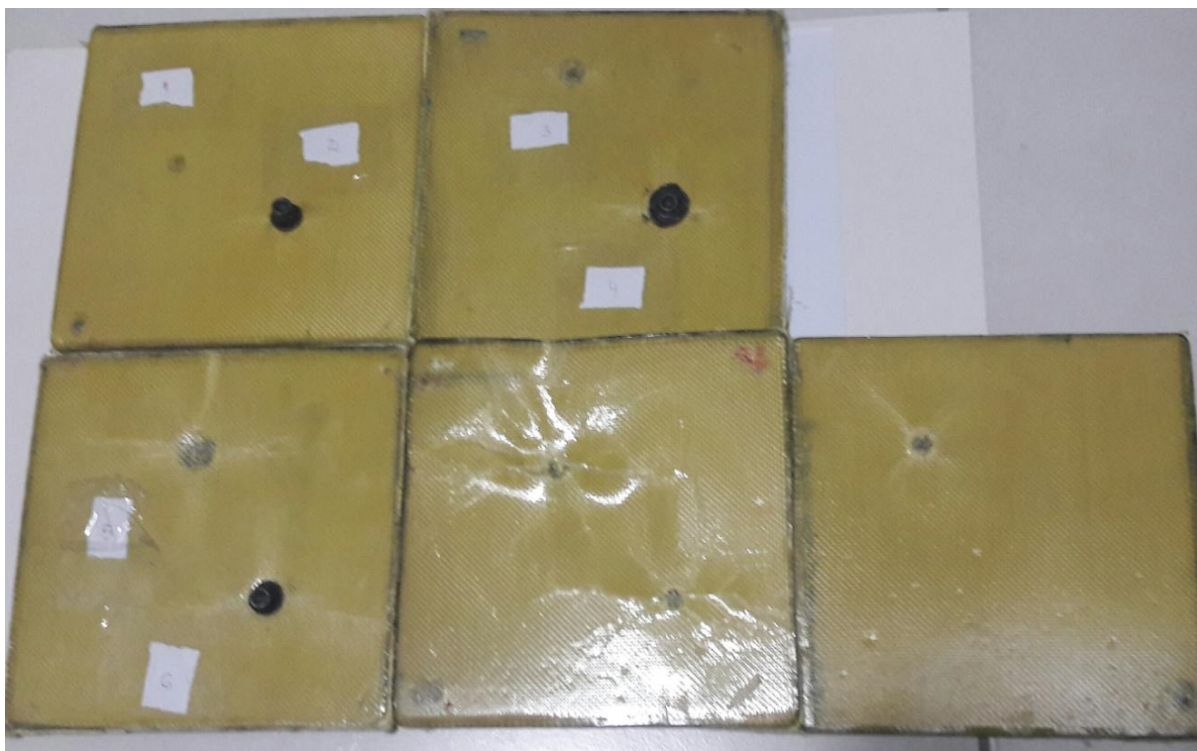


Figura 36. Compósito de resina éster-vinílica e aramida S745G tratada após impacto balístico.

5.4.3 Limite de Velocidade Balístico (V_{50})

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de impactos realizados para verificação do Nível de Proteção Balística, foram calculados os Limites de Velocidade Balísticos (V_{50}). O Limite de Velocidade balístico foi calculado pela média das velocidades mais altas de penetração parcial e as velocidades mais baixas de penetração completa de um projétil específico. A Tabela 18 indica os impactos utilizados para os cálculos, as velocidades de impacto e os valores finais para o V_{50} .

Tabela 18. Limites de Velocidade Balísticos (V_{50}) para os diferentes tipos de compósitos.

Material	Tiro	Comportamento	Velocidade ($m.s^{-1}$)	V_{50} ($m.s^{-1}$)
Compósitos de resina éster-vinílica e aramida S745GR tratada	3	NP	110,12	143,64
	6		112,76	
	1	PC	174,85	
	4		176,83	
Compósitos de resina éster-vinílica e aramida S745GR não-tratada	8	NP	304,54	350,69
	10		333,06	
	9	PC	363,46	
	11		401,71	

*: PC - penetração completa; NP - penetração não completa.

Para o compósito de resina éster-vinílica e aramida Kevlar[®] S745GR tratada superficialmente com ácido fluorídrico a diferença entre o impacto com maior velocidade e o com menor velocidade, considerados no cálculo para determinação do V_{50} , foi de $66,71 m.s^{-1}$ e, para o compósito de resina éster-vinílica e aramida Kevlar[®] S745GR sem tratamento, essa diferença foi de $97,17 m.s^{-1}$. Como a norma MIL STD 662, estabelece valores máximos de diferença de velocidades de $18,29 m.s^{-1}$, em ambos os compósitos as diferenças de velocidade foram superiores ao valores definidos pela norma. Assim, deve-se considerar que os valores são apenas comparativos e não obedecem todos os padrões definidos na norma.

Em estudos anteriores por Pagnoncelli *et al.* (2016), foram desenvolvidas placas de material compósito de aramida Kevlar[®] 29 e resina éster-vinílica por RTM que apresentaram Limite de Velocidade Balístico de $254 \pm 15 m.s^{-1}$ e Nível I de proteção balística.

O limite balístico é muitas vezes definido como a velocidade de impacto mínima que resultará em completo perfuração com velocidade de saída do projétil igual a zero. No limite balístico, o alvo absorve a energia de impacto total do projétil e, como resultado, a energia do alvo é exatamente igual à energia cinética inicial do projétil (PANDYA *et al.*, 2013; RAHMAN *et al.*, 2013; SORRENTINO *et al.*, 2015; YAHAYA *et al.*, 2016).

6 CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos e discutidos, pode-se concluir que a cura total da resina éster-vinílica ocorreu após permanecer à temperatura de 120 °C por 2 h em estufa. Quanto ao tratamento das fibras, as ligações C-F na superfície da aramida originou sulcos e estrias capazes de aumentar a reatividade das fibras. Com o contato direto das fibras com o ácido fluorídrico por 30 min, ocorreu a presença de ~ 2,5% de flúor (em massa, valor observado em ensaio qualitativo).

Assim, os compósitos à base de aramida tratada superficialmente apresentaram valores maiores de massa específica ($1,25 \pm 0,005 \text{ g.cm}^{-3}$ para compósitos de fibras tratadas e $1,18 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ para fibras não tratadas), decorrentes de uma melhor interação entre fibras e matriz, além de exibirem um menor teor de vazios de $0,33 \pm 0,36\%$, enquanto nos compósitos de fibras não tratadas o valor foi de $4,67 \pm 1,14\%$.

Em relação às propriedades mecânicas, observaram-se valores de resistência à tração (115,0 MPa) e resistência ao impacto ($362,2 \text{ kJ.m}^{-2}$) inferiores nos compósitos de aramida tratada, e módulo de elasticidade em flexão superior (37876 MPa) em relação ao compósito de fibra sem tratamento (363,7 MPa, $649,9 \text{ kJ.m}^{-2}$ e 30012 MPa respectivamente), decorrentes do aumento da rigidez dado pela modificação das fibras e pelo melhoria na adesão entre fibras e matriz. Já nos resultados de resistência à flexão e módulo de Young (a partir do teste de resistência à tração) não foram observadas variações significativas. Assim, observou-se um aumento no módulo de armazenamento e no módulo de perda dos compósitos de aramida tratada superficialmente por tratamento com ácido fluorídrico em relação aos compósitos de aramida não tratada devido à diminuição na movimentação dos segmentos de cadeia, e consequente aumento da rigidez pertinente ao aumento de adesão entre fibras e matriz.

O fator de adesão encontrado para o compósito de resina éster-vinílica reforçado por aramida Kevlar® S745GR tratada superficialmente com flúor foi de 0,091 e para o compósito de fibras não modificadas foi de 0,75, observando um aumento de ~ 87,8% da adesão em relação ao compósito de fibras sem tratamento, ou seja, o compósito de fibras tratadas com ácido fluorídrico apresentou melhor adesão. Também foi observado um maior e mais uniforme valor de altura do pico na curva de módulo de perda para o compósito de aramida tratada e menor valor de altura de pico nas curvas de fator de amortecimento para as fibras

modificadas, devido à maior homogeneidade, maior facilidade em dissipar energia e melhor adesão entre fibras e matriz.

Quanto à temperatura de transição vítrea, o valor para a resina pura foi entre 112,5 - 113,9 °C, enquanto o compósito de fibras sem tratamento foi de 109,7 - 111,8 °C e do compósito de fibras de aramida tratadas superficialmente com ácido fluorídrico foi entre 119,2 - 120,5 °C. Evidenciando o aumento da T_g do compósito de fibras de aramida tratadas em relação à resina pura e ao compósito de fibras não tratadas.

Para o teste de Barra Hopkinson, foi observado que os compósitos de aramida tratada tornaram-se mais frágeis à medida que a taxa de deformação ($\dot{\epsilon}$) foi aumentada, o que diminuiu a absorção de energia com o aumento da deformação. Assim, os compósitos de aramida tratada e não tratada apresentaram valores de U_{max} muito próximos. A fragilidade do compósito de aramida tratada é relacionada ao aumento de rigidez pela melhor adesão entre fibras e matriz.

Foram realizadas adaptações na norma ABNT 15000 e na norma MIL STD 662 para que os ensaios balísticos pudessem ser realizados. O compósito de resina éster-vinílica e aramida Kevlar[®] S745GR sem tratamento obteve velocidades superiores ao Nível I de proteção balística com V_{50} de 350,69 m.s⁻¹, enquanto o compósito com aramida Kevlar[®] S745GR tratada superficialmente com ácido fluorídrico obteve velocidades inferiores ao Nível I de proteção balística com V_{50} de 143,64 m.s⁻¹. Diante disso, confirma-se que o tratamento superficial das fibras de aramida por ácido fluorídrico aumenta a rigidez do compósito e diminui sua resistência ao impacto balístico.

Conclui-se, que o compósito de fibras tratadas apresenta maior adesão entre fibras e matriz, resultando em menor teor de vazios, maior rigidez no compósito, maior dissipação de energia, menor movimentação nos segmentos de cadeia e temperatura de transição vítrea superior. Porém, apresentou resultados balísticos inferiores em relação aos compósitos com fibras não tratadas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ensaio após impacto;
- Análise micrográfica dos compósitos onde não houve penetração completa;
- Realização de outros ensaios mecânicos como DCB, ENF e modo misto;
- Modificação ou funcionalização da resina éster-vinílica ou epóxi;
- Conformação de placas mais espessas, com dimensões maiores;
- Moldagem por compressão à maiores pressões;
- Avaliação do compósito com adição de camada cerâmica ou metálica;
- Ensaio de envelhecimento acelerado;
- Implementação da moldagem nas diversas peças de composição de um carro.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTIN AND MATERIALS. Norma ASTM A370-17, Standard Test Methods and Definitions for Mechanical Testing of Steel Products. Standard Test Methods for Philadelphia, PA, 2017.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTIN AND MATERIALS. Norma ASTM D2344/D2344M-00, Standard Test Method for Short-Beam Strength of Polymer Matrix Composite Materials and Their Laminates. Standard Test Methods for Philadelphia, PA, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTIN AND MATERIALS. Norma ASTM D256-10, Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics. Standard Test Methods for Philadelphia, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTIN AND MATERIALS. Norma ASTM D3039-14, Standard Test Method for Tensile Properties of Polymer Matrix Composite Materials. Standard Test Methods for Philadelphia, PA, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTIN AND MATERIALS. Norma ASTM D3418-03, Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. Standard Test Methods for West Conshohocken, PA, 2003.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTIN AND MATERIALS. Norma ASTM D3878-15, Standard Terminology for Composite Materials. Standard Test Methods for Philadelphia, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTIN AND MATERIALS. Norma ASTM D7264M-15, Standard Terminology for Composite Materials. Standard Test Methods for Philadelphia, PA, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTIN AND MATERIALS. Norma ASTM D792-13, Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement. Standard Test Methods for Philadelphia, PA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTIN AND MATERIALS. Norma ASTM E23-12C, Standard Standard Test Methods for Notched Bar Impact Testing of Metallic Materials. Standard Test Methods for Philadelphia, PA, 2012.

AMORIM JÚNIOR, W.F. **Processamento de placas espessas de compósito através de moldagem por transferência de resina.** 255 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

ASHALAND. **Technical Datasheet Derakane 411-350.** Disponível em: <<http://www.ashland.com/Ashland/Static/Documents/APM/DERAKANE%20MOMENTUM%20411%20350%20TDS.pdf>>. Acesso em: 19 de abril de 2016.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Norma ABNT 15000, Blindagens para impacto balístico – Classificação e Critérios de Avaliação, Rio de Janeiro, RJ, 2005.

BANDARU, A. K.; VETIYATIL, L.; AHMAD, S. The effect of hybridization on the ballistic impact behavior of hybrid composite armors. **Composites Part B: Engineering**, v. 76, p. 300-319, 2015.

BENCOMO-CISNEROS, J. A., TEJEDA-OCHOA, A., GARCÍA-ESTRADA, J. A., HERRERA-RAMÍREZ, C. A., HURTADO-MACÍAS, A., MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, R., & HERRERA-RAMÍREZ, J. M., J. A. Characterization of Kevlar-29 fibers by tensile tests and nanoindentation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 536, p. S456-S459, 2012.

BHATNAGAR, Ashok (Ed.). **Lightweight ballistic composites: military and law-enforcement applications**. Woodhead Publishing, 2006.

BITTENCOURT, G. A. **Efeito da radiação gama em blindagens balísticas compósitas de poliaramida**. 175 f., Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.

BODAGHI, M.; CRISTÓVÃO, C.; GOMES, R.; CORREIA, N. C. Experimental characterization of voids in high fibre volume fraction composites processed by high injection pressure RTM. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 82, p. 88-99, 2016.

BRESCIANI, L. M.; MANES A.; RUGGIERO, A.; IANNITTI, G.; GIGLIO, M. Experimental tests and numerical modelling of ballistic impacts against Kevlar 29 plain-woven fabrics with an epoxy matrix: Macro-homogeneous and Meso-heterogeneous approaches. **Composites Part B: Engineering**, v. 88, p. 114-130, 2016.

CAN, E.; KINACI, E.; PALMESE, G. R. Preparation and characterization of novel vinyl ester formulations derived from cardanol. **European Polymer Journal**, v. 72, p. 129-147, 2015.

CHEESEMAN, B. A.; BOGETTI, T. A. Ballistic impact into fabric and compliant composite laminates. **Composite structures**, v. 61, n. 1, p. 161-173, 2003.

CHEN, W. W.; SONG, B. **Split Hopkinson (Kolsky) Bar: Design, Testing and Applications**. First ed. New York: Springer, 2011.

CHENG, Z.; LI, B.; HUANG, J.; CHEN, T.; LIU, Y.; WANG, X.; LIU, X. Covalent modification of Aramid fibers' surface via direct fluorination to enhance composite interfacial properties. **Materials & Design**, v. 106, p. 216-225, 2016.

CHENG, Z.; CHEN, C.; HUANG, J.; CHEN, T.; LIU, Y.; LIU, X. Nondestructive grafting of PEI on aramid fiber surface through the coordination of Fe (III) to enhance composite interfacial properties. **Applied Surface Science**, 2017.

COFFEY, A. B.; O'BRADAIGH, C. M.; YOUNG, R. J. Interfacial stress transfer in an aramid reinforced thermoplastic elastomer. **Journal of materials science**, v. 42, n. 19, p. 8053-8061, 2007.

DE PAOLI, Marco Aurelio. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Chemkeys, 2008.

DOD. **MIL-STD-662: V50 Ballistic Test for Armor**. Washington National Institute of Justice, 1997.

DUPON. **Especificação de produto – tecido de aramida marca Kevlar – estilo S3020 greige**. Departamento técnico Dupon, Ver. 1, Barueri, 2013.

EVANS, A. D.; QIAN C.C.; TURNER T.A.; HARPER L.T.; WARRIOR N.A. Flow characteristics of carbon fibre moulding compounds. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 90, p. 1-12, 2016.

FIBRAS DE KEVLAR[®], 2016. Disponível em: < <http://www.dupont.com.br/produtos-e-servicos/tecidos-fibras-e-nao-tecidos/fibras/marcas/kevlar/produtos/fibras-de-kevlar.html>>. Acesso em: 03 maio. 2016.

FONTOURA, C. M. **Desenvolvimento de hélice de material compósito polimérico utilizando a moldagem por transferência de resina**. 99 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalurgia e Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

GAO, J.; DAI, Y., WANG, X., HUANG., J., YAO, J., YANG, J., LIU, X. Effects of different fluorination routes on aramid fiber surface structures and interlaminar shear strength of its composites. **Applied Surface Science**, v. 270, p. 627-633, 2013.

GARAY, André C. et al. Studies on thermal and viscoelastic properties of vinyl ester resin and its composites with glass fiber. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 20, n. 1, p. 64-71, 2015.

GUAN, Wei-Sheng; HUANG, Han-Xiong. Back melt flow in injection–compression molding: Effect on part thickness distribution. **International Communications in Heat and Mass Transfer**, v. 39, n. 6, p. 792-797, 2012.

GONZALEZ-CHI, P. I.; RODRÍGUEZ-UICAB, O.; MARTIN-BARRERA, C.; URIBE-CALDERON, J.; CANCHÉ-ESCAMILLA, G.; YAZDANI-PEDRAM, M.; MAY-PAT, A.; AVILÉS, F. Influence of aramid fiber treatment and carbon nanotubes on the interfacial strength of polypropylene hierarchical composites. **Composites Part B: Engineering**, 2017.

HOSUR, M. V; Alexander, J.; Vaidya; U. K.; Jeelani, S. High strain rate compression response of carbon / epoxy laminate composites. *Composite Structures*, v. 52, p. 405–417, 2001.

JABBAR, A.; MALIK, M. H.; HUSSAIN, T.; ZULIFQAR, A.; TAUSIF, M. Comparison of mechanical and ballistic performance of composite laminates produced from single-layer and double-layer interlocked woven structures. **Polymer Composites**, v. 35, n. 8, p. 1583-1591, 2014.

JEONG, Euigyung et al. Multifunctional surface modification of an aramid fabric via direct fluorination. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 141, p. 69-75, 2012.

KAW, Autar K. **Mechanics of composite materials**. CRC press, p. 1- , 2005.

KANDAR, MI Mat; AKIL, H. M. Application of Design of Experiment (DoE) for Parameters Optimization in Compression Moulding for Flax Reinforced Biocomposites. **Procedia Chemistry**, v. 19, p. 433-440, 2016.

KHAN, R. A.; KHAN, M. A. Mechanical, degradation, and interfacial properties of synthetic degradable fiber reinforced polypropylene composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 29, n. 3, p. 466-476, 2010.

KHARITONOV, A. P. Direct fluorination of polymers—from fundamental research to industrial applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 61, n. 2, p. 192-204, 2008.

LAVORATTI, A.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Dynamic-mechanical and thermomechanical properties of cellulose nanofiber/polyester resin composites. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 955-963, 2016.

LEAL, A. A., DEITZEL, J. M., MCKNIGHT, S. H., & GILLESPIE, J. W. Interfacial behavior of high performance organic fibers. **Polymer**, v. 50, n. 5, p. 1228-1235, 2009.

LEÃO, MIRTÂNIA ANTUNES. **Fibras de licuri: um reforço alternativo de compósitos poliméricos**. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2008.

LEVY, Arthur; HUBERT, Pascal. Interstrand void content evolution in compression moulding of randomly oriented strands (ROS) of thermoplastic composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 70, p. 121-131, 2015.

LEVY NETO, F.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais: ciência e tecnologia**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

LEWIN, M. **Handbook of Fiber Chemistry**. Boca Raton: editor CRC Press, 3ª edição, 2007.

LIU, J.; JIANG, M.; WANG, Y.; WU, G.; WU, Z. Tensile behaviors of ECR-glass and high strength glass fibers after NaOH treatment. **Ceramics International**, v. 39, n. 8, p. 9173-9178, 2013.

LO, J.; ANDERS, M.; CENTEA, T.; NUTT, S. R. The effect of process parameters on volatile release for a benzoxazine-epoxy RTM resin. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 84, p. 326-335, 2016.

LUO, L.; WU, P.; CHENG, Z.; HONG, D.; LI, B.; WANG, X.; LIU, X. Direct fluorination of para-aramid fibers 1: Fluorination reaction process of PPTA fiber. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 186, p. 12-18, 2016

LUZ, F. F. **Análise Comparativa do escoamento de fluidos em experimentos RTM utilizando aplicativos comerciais**. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Mestrado em engenharia de Minas, Mecânica e Materiais, Porto Alegre, 2011.

MALLICK, P. K., 2007, **Fiber-Reinforced Composites, Materials, Manufacturing, and Design**. 3 ed. Michigan, LLC. 2007.

MEMON, Anin; NAKAI, Asami. Fabrication and mechanical properties of jute spun yarn/PLA unidirection composite by compression molding. **Energy Procedia**, v. 34, p. 830-838, 2013.

MENARD, K.P. **Dynamic mechanical analysis: a practical introduction**, CRC Press, 2008.

MIAO, Y.; LI, Y.; LIU, H. Y.; DENG, Q.; SHEN, L.; MAI, Y. W.; GUO, Y. Z.; SUO, T.; HU, H. T.; XIE, F. Q.; ZHAO, L.; MAO, Y. J.; QI, W. Determination of dynamic elastic modulus of polymeric materials using vertical split Hopkinson pressure bar. **Int J Mech Sci** 108:188–196, 2016.

MUKHERJEE, M., DAS, C. K., KHARITONOV, A. P., BANIK, K., MENNIG, G., & CHUNG, T. N. Properties of syndiotactic polystyrene composites with surface modified short Kevlar fiber. **Materials Science and Engineering: A**, v. 441, n. 1, p. 206-214, 2006.

NOSSA, T. D. S. **Estudo comparativo das Tensões na Interface de Compósitos de Resina Epóxi Reforçados com Fibras de Carbono, Aramida e Vidro**. 98 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Campus Sorocaba, 2011.

NEVES, J. C.; MENDES, M. W. D.; BRESSIANI, A. H.; BRESSIANI, J. C.; GARCIA, F. G. Efeito da irradiação gama nas propriedades mecânicas e térmicas de redes DGEBA/amina cicloalifática com potencial para aplicações médicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 23, n. 6, 2013.

NEVES, R. R. V. **Desempenho de defensas rodoviárias sujeitas ao impacto de automóveis**. 146 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

OLIVEIRA, J. F. S. **Plásticos reforçados a base de tecidos híbridos: efeitos da anisotropia e geometria normativa na caracterização mecânica e da fratura**, 180 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

PAGNONCELLI, M.; PIROLI, V.; ROMANZINI, D.; PEREIRA, I. M.; DIAS, R. R.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Mechanical and ballistic analysis of aramid/vinyl ester composites. **Jornal of Composite Materials**, p.1-11, 2017.

PALOLA, S.; SARLIN, E.; AZARI, S. K.; KOUTSOS, V.; VUORINEN, J. Microwave induced hierarchical nanostructures on aramid fibers and their influence on adhesion properties in a rubber matrix. **Applied Surface Science**, v. 410, p. 145-153, 2017.

PAN, G.; ZHAO Y.; XU H.; HOU X.; YANG Y. Compression molded composites from discarded nylon 6/nylon 6, 6 carpets for sustainable industries. **Journal of Cleaner Production**, v. 117, p. 212-220, 2016.

PANDYA, K. S.; POTHNIS, J. R.; RAVIKUMAR, P. G.; NAIK, N.K. Ballistic impact behavior of hybrid composites. **Materials & Design**, v. 44, n. 0, p. 128-135, 2013.

PASCAULT, J. P., SAUTEREAU, H., VERDU, J., & WILLIAMS, R. J. **Thermosetting polymers**. CRC Press, 2002.

PICHER-MARTEL, G. P.; LEVY, A.; HUBERT, P. Compression moulding of Carbon/PEEK Randomly-Oriented Strands composites: A 2D Finite Element model to predict the squeeze flow behaviour. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 81, p. 69-77, 2016.

PINTO, J. M. G. T. **Avaliação do comportamento mecânico de blindagens balísticas**. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Técnica de Lisboa, Lisboa, 2009.

PRABOWO, D. A.; KARIEM, M. A.; GUNAWAN, L. The Effect of Specimen Dimension on the Results of the Split-hopkinson Tension Bar Testing. **Procedia Engineering**, v. 173, p. 608-614, 2017.

QIAN, X.; WANG, H.; ZHANG, D.; WEN, G. High strain rate out-of-plane compression properties of aramid fabric reinforced polyamide composite. **Polymer Testing**, v. 53, p. 314-322, 2016.

RAHMAN, M. M.; HOSUR, M.; ZAINUDDIN, S.; VAIDYA, U.; TAUHID, A.; KUMAR, A.; TROVILLION, J.; JEELANI, S. Effects of amino-functionalized MWCNTs on ballistic impact performance of E-glass/epoxy composites using a spherical projectile. **International Journal of Impact Engineering**, v. 57, n. 0, p. 108-118, 2013.

RAO, M. P.; Duan, Y.; Keefe, M.; Powers, B. M.; Bogetti, T. A. Modeling the effects of yarn material properties and friction on the ballistic impact of a plain-weave fabric. **Composite Structures**, v. 89, n. 4, p. 556-566, 2009.

REIS, P. N. B., FERREIRA, J. A. M., SANTOS, P., RICHARDSON, M. O. W., & SANTOS, J. B. Impact response of Kevlar composites with filled epoxy matrix. **Composite Structures**, v. 94, n. 12, p. 3520-3528, 2012.

RICHTER, F.; KÖPPE, E.; DAUM, W. Tracking deformation history in split Hopkinson pressure bar testing. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 4, p. 1139-1143, 2016.

ROMANZINI, D. **Desenvolvimento e caracterização mecânica e dinâmico-mecânica de compósitos poliméricos híbridos (vidro/ramie) moldados por transferência de resina**. 2012. 116 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos e Tecnologia) – Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul, 2012.

ROMANZINI, D.; LAVORATTI, A.; ORNAGHI Jr. H. L.; AMICO, S. C.; ZATTERA, A. J. Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. **Materials & Design**, v. 47, p. 9-15, 2013.

SABA, N.; JAWAID, M.; ALOTHMAN, O. Y.; PARIDAH, M. T. A review on dynamic mechanical properties of natural fibre reinforced polymer composites. **Construction and Building Materials**, v. 106, p. 149-159, 2016.

SANTOS, A. M. **Simulação de ensaio balístico DOP**. 2012. 105 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.

SANTOS, J. L. **Estudo de compósitos híbridos polipropileno / fibras de vidro e coco para aplicações em engenharia**. 2006. 90 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SIKARWAR, R. S.; VELMURUGAN, R.; GUPTA, N. K. Influence of fiber orientation and thickness on the response of glass/epoxy composites subjected to impact loading. **Composites Part B: Engineering**, v. 60, n. 1, p. 627-636, 2014.

SILVA, LUÍS CARLOS. **Comportamento Balístico de Compósitos Epóxi-Fibra Natural em Blindagem Multicamada**. 2014. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia.

SILVA, W. M. **Compósitos Resina Epóxi/Nanotubos de Carbono de paredes múltiplas: Caracterização dos Materiais de Partida e Avaliação da Condutividade Elétrica e Térmica**. 2009. 129 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) – centro de Desenvolvimento da tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2009.

SIMSIRIWONG, J.; SULLIVAN R. W.; LACY JR. T. E; HILTON H. H. A statistical approach to characterize the viscoelastic creep compliances of a vinyl ester polymer. **Polymer Testing**, v. 48, p. 183-198, 2015.

SORRENTINO, L.; BELLINI, C.; CORRADO, A.; POLINI, E.; ARICÒ, R. Ballistic Performance Evaluation of Composite Laminates in Kevlar 29. **Procedia Engineering**, v. 88, p. 255-262, 2014.

SULTANIA, M.; RAI, J. S. P.; SRIVASTAVA, D. Studies on the synthesis and curing of epoxidized novolac vinyl ester resin from renewable resource material. **European Polymer Journal**, v. 46, n. 10, p. 2019-2032, 2010.

TRESSAUD, A., DURAND, E., LABRUGÈRE, C., KHARITONOV, A. P., & KHARITONOVA, L. N. Modification of surface properties of carbon-based and polymeric materials through fluorination routes: From fundamental research to industrial applications. **Journal of Fluorine Chemistry**, v. 128, n. 4, p. 378-391, 2007.

ÜNALER, Erol. **Development and characterization of light-weight armor materials**. 2005. Dissertação de Mestrado. İzmir Institute of Technology.

VAUTARD, F.; OZCAN, S.; MEYER, H. Properties of thermo-chemically surface treated carbon fibers and of their epoxy and vinyl ester composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 43, n. 7, p. 1120-1133, 2012.

VAIDYA, U. K. Impact Response of Laminated and Sandwich Composites. In: ABRATE, S. (Ed.). . Impact Engineering of Composite Structures. First. ed. Illinois.: SpringerWien., 2011. p. 97–192.

VENNERBERG, D.; RUEGER, Z.; KESSLER, M. R. Effect of silane structure on the properties of silanized multiwalled carbon nanotube-epoxy nanocomposites. *Polymer*, 55, 1854–1865, 2014.

VENTURA, Ana Mafalda F. Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 21, n. 3-4, p. 10-19, 2009.

VIVAS, V. Influencia da Degradação Ambiental no Comportamento Mecanico e Balístico de Compósitos Produzidos com Fibra de Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular. Instituto Militar de Engenharia, 2013.

WANG, J.; CHEN, P.; XIONG, X.; JIA, C.; YUA Q.; MAA K. Interface characteristic of aramid fiber reinforced poly (phthalazinone ether sulfone ketone) composite. **Surface and Interface Analysis**, 2017.

XIE, F.; XING, L.; LIU, L.; LIU, Y.; ZHONG, Z.; JIA, C.; WANG, W.; WANG, C.; ZHAO, M.; HUANG, Y. Surface ammonification of the mutual irradiated aramid fibers in 1, 4-dichlorobutane for improving interfacial properties with epoxy resin. **Journal of Applied Polymer Science**, 2017.

YAHAYA, R.; SAPUAN, S. M.; JAWAID, M.; LEMAN, Z.; ZAINUDIN, E. S. Investigating ballistic impact properties of woven kenaf-aramid hybrid composites. **Fibers and Polymers**, v. 17, n. 2, p. 275-281, 2016.

YAN, C.; LI, H.; ZHANG, X.; ZHU, Y.; FAN, X.; YU, L. Preparation and properties of continuous glass fiber reinforced anionic polyamide-6 thermoplastic composites. **Materials & Design**, v. 46, n. 0, p. 688-695, 2013.

YANG, B.; JIN, T.; BI, F.; WEI, Y.; LI, J. Influence of fabric shear and flow direction on void formation during resin transfer molding. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 68, p. 10-18, 2015.

ZAERA, R. Ballistic impacts on polymer matrix composites, composite armor, personal armor. In: ABRATE, S. (Ed.). . Impact Engineering of Composite Structures. First. ed. New York: SpringerWien, 2011. p. 305–411.

ZHANG, S. H., HE, G. Q., LIANG, G. Z., CUI, H., ZHANG, W., & WANG, B. Comparison of F-12 aramid fiber with domestic aramid fiber III on surface feature. **Applied surface science**, v. 256, n. 7, p. 2104-2109, 2010.