



## DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS À BASE DE RESINA ÉSTER-VINÍLICA E FIBRAS DE ARAMIDA

Marilu Wirti<sup>1\*</sup>, Gabriel Roman Ros Biondo<sup>1</sup>, Daiane Romanzini<sup>2</sup>, Sandro C. Amico<sup>3</sup> e Ademir J. Zattera<sup>1</sup>

1 - Universidade de Caxias do Sul (UCS), Caxias do Sul, RS, [mari.wirti@hotmail.com](mailto:mari.wirti@hotmail.com)

2 - Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS), Feliz, RS

3 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, RS

**Resumo:** A blindagem balística de veículos e acessórios militares e policiais deve ser aprimorada juntamente com o desenvolvimento tecnológico de armas e explosivos. A utilização de materiais compósitos possibilitou a melhoria das propriedades mecânicas dos materiais associada a uma baixa massa específica, favorecendo a proteção pessoal, de veículos e de aeronaves militares, muitas vezes pelo uso da fibra de aramida, que possibilita propriedades mecânicas, químicas, térmicas e desempenho balístico adequados. Desta forma, o objetivo deste trabalho é obter, por processo de compressão, compósitos de resina éster-vinílica reforçada por aramida (Kevlar<sup>®</sup>) para proteção balística. Foram realizados ensaios de massa específica, tração, impacto e análise por DMA. Concluiu-se que o processamento selecionado para a preparação dos compósitos, a moldagem por compressão, obteve menor teor de vazios, maior teor de fibras, resultando em maior resistência ao impacto que os compósitos moldados por RTM em trabalhos anteriores.

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

### *Development of composites based on ester-vinyl resin reinforced by aramid fiber*

**Abstract:** The ballistic armor of vehicles and military and police accessories must be improved along with the technological development of weapons and explosives. The use of composite materials enables an improvement in mechanical properties of materials associated with low specific mass values, favoring protection of personal, vehicle and aircraft, often based on the use of aramid fiber, which allowed suitable mechanical, chemical, thermal and ballistic performance. Thus, the objective of this work is to obtain, by compression process, ester-vinyl resin composites reinforced by aramid (Kevlar<sup>®</sup>) for ballistic protection. The analyses carried out included specific mass, tensile, impact testing, and DMA analysis. It was concluded that the process selected for the preparation of the composites, compression molding, yielded lower void content and higher fiber content, resulting in higher impact strength in comparison with composites molded by RTM from previous works.

**Keywords:** composites, ester-vinyl resin, aramid, compression, armoring.

### Introdução

A blindagem balística é aplicada na proteção do impacto de projéteis de armas de fogo e estilhaços oriundos de explosões, garantindo a segurança dos militares e policiais. Os materiais empregados na blindagem devem apresentar características que permitam a absorção de impacto, geralmente exibem baixa massa específica, alta resistência à ruptura [1-3].

Em compósitos de matriz polimérica reforçados por fibras, o reforço exerce a função do transporte de cargas enquanto a matriz mantém as fibras na localização e direção desejada, além de protegê-las do intemperismo e de outros agentes ambientais agressores [4-5]. A partir do desenvolvimento da fibra de aramida, como o Kevlar<sup>®</sup>, pode-se melhorar ainda mais as propriedades de tenacidade, resistência à tração, fratura e fadiga, e a flexibilidade, ductilidade, rigidez, estabilidade mecânica e térmica, com elevado desempenho balístico de compósitos [5-7].

Dentre as matrizes termorrígidas utilizadas em compósitos poliméricos, a resina éster-vinílica se destaca devido à combinação de um bom desempenho mecânico, químico e térmico, característicos da resina epóxi, combinados às propriedades de cura rápida das resinas poliésteres. Portanto, no processamento de compósitos reforçados por fibras de aramida, a resina éster-vinílica possui vantagens em relação à resina epóxi, devido à facilidade na processabilidade, boa aderência e cura rápida [4, 8-10].

Desta forma, o objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de compósitos de resina éster-vinílica reforçados por aramida Kevlar<sup>®</sup> para proteção balística em veículos militares com conformação por

processo de compressão e comparação dos resultados mecânicos com os obtidos em pesquisas anteriores.

## Experimental

Os materiais utilizados foram a resina éster-vinílica Derakane 411-350 (Ashland), o iniciador Octalato de Cobalto 6% Liosec HC (Miracema Nuodex) e o agente de cura Peróxido Butanox M-50 (Akzo Nobel) ambos adquiridos na Disfibra (RS), além do tecido de fibra de aramida Kevlar® 29, tipo S745GR, fornecido pela Dupont (Paulínea/SP, Brasil). O processo de moldagem por compressão foi realizado a temperatura de  $80 \pm 5^\circ\text{C}$ , com um molde de dimensões de  $170 \times 170 \times 5$  mm e pressão de 4 bar, e foram utilizadas 8 camadas de aramida. Antes da moldagem, os tecidos de aramida foram mantidos por 4 h em estufa à temperatura de  $105^\circ\text{C}$  para eliminar umidade.

As condições de cura e pós-cura foram analisadas em equipamento DSC – 60 Shimadzu, em atmosfera de nitrogênio com fluxo de  $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , entre  $20$  e  $190^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , de acordo com a norma ASTM D3418-15. Os testes foram realizados em amostras contendo resina éster-vinílica, 1% em massa do iniciador Octalato de Cobalto 6% e 1% em massa do agente de cura Butanox M-50.

O ensaio de massa específica do compósito foi realizado conforme a ASTM D792-13, por imersão em água e a massa específica foi calculada como apresentado na Eq. 1:

$$\rho = \frac{d \cdot m_d}{m_d - m_s} \quad (1)$$

onde:  $\rho$  é a massa específica do material em análise,  $d$  é a massa específica do fluido de imersão,  $m_d$  é a massa da amostra seca e  $m_s$  a massa da amostra submersa.

O teor volumétrico de fibras foi calculado através da lei das misturas apresentada na Eq. 2,

$$\%W_f = \frac{W_f}{W_c} = \frac{(\rho_f V_f)}{(\rho_c V_c)} \quad (2)$$

onde:  $W_f$  é o teor de fibras,  $W_c$  é o teor de resina,  $\rho$  é a massa específica e  $V$  é o volume.

O teor de vazios ( $W_v$ ) foi calculado de acordo com a Eq. 3, pelas massas específicas real ( $\rho$ ) e teórica ( $\rho_c$ ).

$$W_v = \frac{\rho_c - \rho}{\rho_c} \quad (3)$$

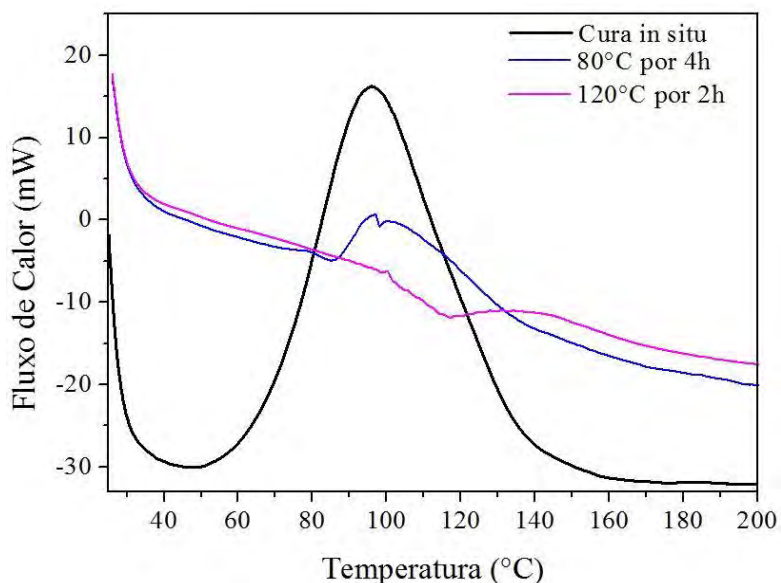
Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina universal EMIC DL com capacidade de 200 kN, com velocidade de  $5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , em 4 corpos de prova do compósito na direção transversal a espessura das fibras, de acordo com a norma ASTM D3039-14. Os ensaios de impacto Izod sem entalhe foram conduzidos em equipamento de impacto CEAST, com máxima energia de martelo de 25 J, em 4 corpos de prova, conforme a norma ASTM D256-10.

As propriedades viscoelásticas do compósito foram avaliadas por análise dinâmico mecânica (DMA). As amostras foram fixadas ao equipamento Q800 - TA Instrument, utilizando *clamp* de viga dupla (*dual cantilever*). Os ensaios foram conduzidos em condições não isotérmicas, na faixa de temperatura entre  $30$  e  $160^\circ\text{C}$  e taxa de aquecimento de  $3^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , frequência de 1 Hz e amplitude de deformação de 0,1%.

## Resultados e Discussão

### *Avaliação da cura da resina por calorimetria exploratória diferencial (DSC)*

Na Fig. 1, uma amostra analisada foi proveniente da cura *in situ* no molde à temperatura de  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  por 15 min, a outra após a pós-cura em temperatura de  $80 \pm 5^\circ\text{C}$  por 4 h e a terceira amostra após a pós-cura complementar a  $120 \pm 5^\circ\text{C}$  por 2 h. A amostra proveniente da cura *in situ* (no momento da retirada da amostra do molde) apresentou um pico exotérmico em torno de  $96^\circ\text{C}$ , com  $\Delta H$  de  $124,43 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , caracterizando uma resina não-curada. Na amostra contendo a resina pós-curada à temperatura de  $80^\circ\text{C}$  por 4 h, foi observado um pico exotérmico em  $\sim 97^\circ\text{C}$ , com  $\Delta H$  de  $15,06 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ , evidenciando que a amostra não estava completamente curada. Na resina pós-curada a  $120^\circ\text{C}$  por 2 h, não foi verificada a presença de um pico exotérmico, indicando a total reticulação da resina. 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 a não reticulação total do polímero [8].



**Figura 1.** DSC das diferentes etapas de cura da resina éster-vinílica.

#### *Massa específica, volume de fibras, teor de vazios*

A Tabela 1 apresenta os resultados para os ensaios de massa específica, teor de fibras e teor de vazios do compósito obtido. O teor de fibras real foi, estimado por 70%, foi de 72,90%. Os valores de massa específica real do compósito foram inferiores aos teóricos, devido à presença de espaços vazios, ar, umidade e voláteis aprisionados no compósito durante o processo de conformação, além dos espaços sem preenchimento de resina devido à falta de adesão entre fibras e matriz. Os vazios são a principal causa de redução das propriedades mecânicas do compósito, além de serem responsáveis pela falha precoce do material.

**Tabela 1.** Teor de fibras, massa específica e teor de vazios do compósito obtido.

Teor volumétrico de fibras	72,90%
Teor volumétrico de matriz	22,78%
Massa específica teórica do compósito	1,24 g.cm <sup>-3</sup>
Massa específica real do compósito	1,19 ± 0,03 g.cm <sup>-3</sup>
Teor de vazios	4,32 ± 2,36%

A formação de vazios em termorrígidos pode ser associada à liberação de voláteis no processo de reticulação ou pela falta de adesão entre fibras e matriz [11-12, 19]. 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. Estudos mostram que compósitos que apresentam até 2% de vazios também sofrem diminuição das suas propriedades mecânicas [13]. O teor de vazios encontrado nos compósitos preparados por compressão foi de 4,32 ± 2,36%, enquanto que os resultados de pesquisas realizadas anteriormente com moldagem por RTM os valores encontrados foram de 4,26-7,03% [14]. Assim, o processo de conformação é favorecido por apresentar uma maior fração de fibras, com menor variação de resultados e dispor da capacidade de aumento no número de camadas de tecido de fibras sem perda de adesão entre fibras e matriz, ocasionada pela falta de permeabilidade no processo de RTM.

#### *Ensaio mecânicos*

Os resultados dos ensaios de resistência à tração, módulo de Young e resistência ao impacto estão especificados na Tabela 2. O resultado médio de resistência à tração para o compósito de resina éster-vinílica reforçado por aramida moldado por compressão foi de 323,2 ± 8,8 MPa, o módulo de Young de 30719 ± 1047 MPa e resistência à tração de 361,3 ± 16,6 kJ.m<sup>-2</sup>.

**Tabela 2.** Resultados de tração e impacto.

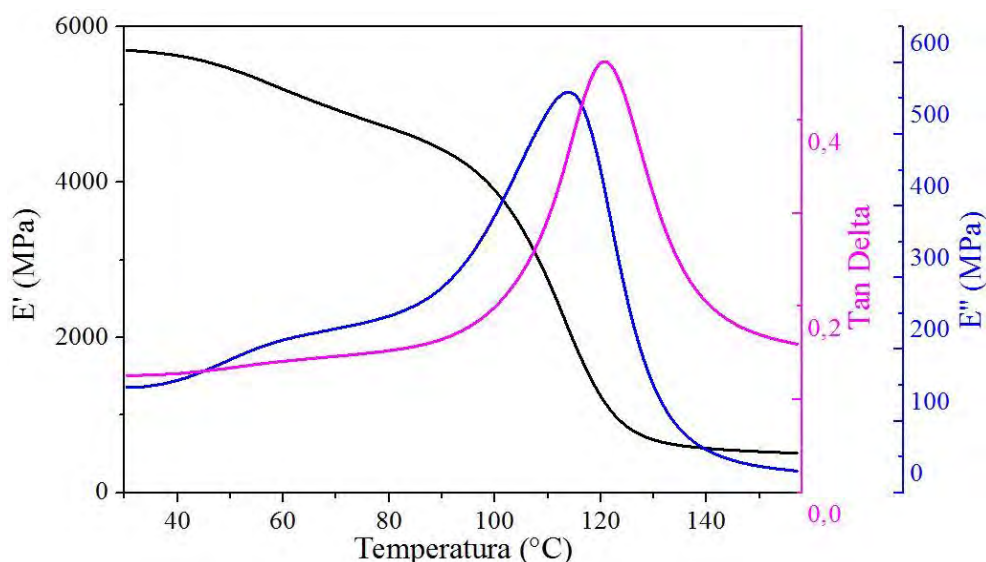
Amostra	Resistência à tração	Módulo de Young	Resistência ao impacto
---------	----------------------	-----------------	------------------------

	(MPa)	(MPa)	(kJ.m <sup>-2</sup> )
Média	323,2	30719	361,3
Desvio padrão	± 8,8	± 1047	± 16,6

A resistência ao impacto do compósito éster-vinílica/Kevlar<sup>®</sup> conformado por compressão contendo 72,90% de fibras foi de 361,3 ± 16,6 kJ.m<sup>-2</sup>. Em comparação a resultados anteriores do grupo para este mesmo compósito, porém moldado por RTM e com teor de fibras entre 25-67%, os valores de resistência ao impacto foram de ~ 327 kJ.m<sup>-2</sup> [15]. Essa diferença pode ser associada ao menor teor de fibras e pela alta variabilidade do teor de resina do centro para as bordas nos compósitos elaborados por RTM, causada pela dificuldade da resina em permear os tecidos em áreas mais distantes ao ponto de injeção [15].

#### Análise dinâmico-mecânica (DMA)

Os resultados da análise de DMA estão apresentados na Fig. 2. O módulo de armazenamento (E') é associado à rigidez do material, e quantifica a energia mecânica armazenada na forma de energia elástica e potencial [16]. Com o aumento da temperatura, os valores de E' sofrem diminuição, pois aumentam as movimentações dos segmentos de cadeia [15].



**Figura 2.** Módulo de armazenamento, módulo de perda e tan delta.

O módulo de armazenamento (E') é associado à rigidez do material, e quantifica a energia mecânica armazenada na forma de energia elástica e potencial [16]. Com o aumento da temperatura os valores de E' sofrem diminuição, pelo fato de que o aumento na temperatura causa a elevação das movimentações dos segmentos de cadeia [15].

O módulo de perda (E'') está associado à capacidade do material em dissipar energia, e está relacionado ao comportamento viscoso. Assim, quanto maior a temperatura do material, maior será a dissipação de energia, pelo aumento da mobilidade das cadeias. O fator de amortecimento (tan delta) é definido pela relação entre o módulo de armazenamento e o módulo de perda (E''/E') [16-18].

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. No caso da temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>), o polímero passa do estado vítreo para o estado elastomérico [17-18]. Assim, as temperaturas de transição são observadas com maior frequência no ponto máximo da curva de módulo de perda (~ 114 °C), ou no pico da curva de tan delta (~ 121,5 °C). O valor encontrado para o compósito moldado por RTM, em estudos anteriores, baseado nos valores de tan delta, é de 122 °C [14].

#### Conclusões

Concluiu-se que a cura da resina ocorreu após permanecer à temperatura de 120 °C por 2 h. Em relação ao processamento, os compósitos obtidos por compressão apresentaram em média menor teor de vazios e resultados com menor variação ( $4,32 \pm 2,36\%$ ) em relação aos compósitos moldados em estudos anteriores por RTM (que obtiveram teor de vazios com valores entre 4,26-7,03%), maior fração de fibras com menor variação de resultados e com facilidade de aumento do teor de fibra com o aumento do número de camadas de tecido (72,90% enquanto por RTM os valores foram entre 25-67%), além de resultar em maior resistência ao impacto ( $354 \text{ kJ.m}^{-2}$ , em comparação a  $327 \text{ kJ.m}^{-2}$ ). A temperatura de transição vítrea do material foi observada a  $\sim 121^\circ\text{C}$ .

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo apoio financeiro, e ao Centro Tecnológico do Exército (CTEx).

### Referências Bibliográficas

1. A. Bhatnagar. *Lightweight ballistic composites: military and law-enforcement applications*. Woodhead Publishing, 2006.
2. G. A. Bittencourt. Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, 2011.
3. L. Sorrentino, C. Bellini, A. Corrado, E. Polini, R. Aricò. *Procedia Engineering*, 2014, v. 88, p. 255-262.
4. P. K. Mallick, *Fiber-reinforced composites, materials, manufacturing, and design*. Michigan, LLC. 2007, 3 ed.
5. W. D. Callister. *Ciência e engenharia de materiais*. 8.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
6. J. A. Bencomo-Cisnero; A. Tejada-Ochoa, J. A. García-Estrada, C. A. Herrera-Ramírez, A. Hurtado-Macías, R. Martínez-Sánchez, J. M. Herrera-Ramírez. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, v. 536, p. S456-S459.
7. P. N. B. Reis, J. A. M. Ferreira, P. Santos, M. O. W. Richardson, J. B. Santos. *Composite Structures*, 2012, v. 94, n. 12, p. 3520-3528.
8. E. Can, E. Kinaci, G. R. Palmese. *European Polymer Journal*, 2015, v. 72, p. 129-147.
9. A. Garay, L. T. Paese, J. A Souza, S. C. Amico. *Matéria*, 2015, v. 20, n. 1, p. 64-71.
10. J. Simsiriwong, R. W. Sullivan, T. E. Lacy Jr; H. A. Hilton. *Polymer Testing*, 2015, v.48, p.183-198.
11. M. Bodaghi, C. Cristóvão, R. Gomes, N. C. Correia, N. C. Composites Part A: *Applied Science and Manufacturing*, 2016, v. 82, p. 88-99.
12. J. Lo, M. Anders, T. Centea, S. R. Nutt. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 2016, v. 84, p. 326-335.
13. C. Yan, H. Li, X. Zhang, Y. Zhu, X. Fan, L. Yu. *Materials & Design*, 2013, v. 46, p. 688-695.
14. M. Pagnoncelli, V. Piroli, D. Romanzini, I. M. Pereira, R. R. Dias, S. C. Amico, A. J. Zattera, *Jornal of Composite Materials*, 2017, p.1-11.
15. M. Pagnoncelli. Dissertação de Mestrado, Universidade de Caxias do Sul, 2016.
16. D. Romanzini, A. Lavoratti, H. L. Ornaghi Jr., S. C. Amico, A. J. Zattera. *Materials & Design*, 2013, v. 47, p. 9-15.
17. K. P. Menard. *Dynamic mechanical analysis: a practical introduction*, CRC Press, 2008.
18. N. Saba, M. Jawaid, O. Y. Alothman, M. T. Paridah. *Construction and Building Materials*, 2016, v. 106, p. 149-159.
19. J. Gao, Y. Dai, X. Wang, J. Huang, J. Yao, J. Yang, X. Liu. *Applied Surface Science*, 2013, v. 270, p. 627-633.