

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Ícaro José de Araújo Silva

**LAMINADOS POLIURETANO TERMOPLÁSTICO/ARAMIDA: PRODUÇÃO E
ANÁLISE DE ADESÃO E INDENTAÇÃO QUASE ESTÁTICA**

Porto Alegre/RS

2023

Ícaro José de Araújo Silva

**LAMINADOS POLIURETANO TERMOPLÁSTICO/ARAMIDA: PRODUÇÃO E
ANÁLISE DE ADESÃO E INDENTAÇÃO QUASE ESTÁTICA**

Dissertação de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, da Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Coorientador: Prof. Dr. Otávio Bianchi

Porto Alegre/RS

2023

Ícaro José de Araújo Silva

**LAMINADOS POLIURETANO TERMOPLÁSTICO/ARAMIDA: PRODUÇÃO E
ANÁLISE DE ADESÃO E INDENTAÇÃO QUASE ESTÁTICA**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do Título de “Mestre” e aprovada em sua forma final/com alterações indicadas pela banca.

Porto Alegre, 03 de março de 2023.

Prof. Afonso Reguly, Dr.
Coordenador do PPGE3M

Banca Examinadora:

Prof. Demétrio Jackson dos Santos, Dr.
Universidade Federal do ABC

Prof. Guilherme Mariz de Oliveira Barra, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof. Wanderley Ferreira de Amorim Júnior, Dr.
Universidade Federal de Campina Grande

AGRADECIMENTOS

À UFRGS/PPGE3M e todos os funcionários por tornarem possível o desenvolvimento de pesquisas de alto nível, contribuindo com infraestrutura e ensino de excelência.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo fomento e contribuição no desenvolvimento de pesquisas por meio do suporte financeiro.

Ao Prof. Sandro Amico, pelo acolhimento no GCOMP/LaPol, orientação e oportunidade de aprender cada vez mais sobre a área de compósitos.

Ao Prof. Otávio Bianchi por ter aceitado contribuir nesse trabalho como coorientador. Obrigado pela confiança dada e todo o conhecimento compartilhado.

Às empresas Mantoflex e DuPont, fornecedoras de materiais para a pesquisa.

À Prof^a. Raquel Mauler do Instituto de Química, pelo apoio com os equipamentos de processamento de materiais.

Ao Matheus Marafiga pelo treinamento nos equipamentos de processamento de polímeros, além do super apoio braçal durante a produção.

À Kadyne Fioravante por todo o conhecimento compartilhado nos treinamentos dos equipamentos de ensaios mecânicos.

Aos amigos Joziel Cruz e Thaís Dias pela acolhida, parceria, confiança, companhia, por serem meus familiares longe de casa, além de todo apoio no desenvolvimento do trabalho.

A todos os outros amigos e colegas contemporâneos nessa jornada, em especial, Henro Isquierdo, Camila Goulart, Eduardo Quintana, Lucas Paim, Stela Braga, Ludmila Leite, Amanda Albertin, Júlia Wünsche e Andrey Acosta pelo companheirismo, sugestões e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

A Deus em todas as suas formas, pelo dom da vida, ensinamentos e conquistas.

À minha família, em especial a minha querida mãe Maria do Socorro, minha irmã Diana Araújo, meus sobrinhos Davi e Heitor, minha avó Maria Ilza e tia Adalgisa Maria por todo apoio, força, amparo, confiança e amor incondicional. Vocês são minha fortaleza. Sempre estarei por vocês.

“Seja qual for o rumo que tomarmos, nosso destino está indissolavelmente ligado à ciência. Para nós é essencial, como simples questão de sobrevivência, compreender a ciência”.

(Carl Sagan)

RESUMO

Os compósitos são uma classe de materiais relevantes em estruturas de defesa, como aeronaves, componentes de proteção veicular e pessoal. Eles devem manter a integridade estrutural após danos causados por eventos de impactos que ocorrem em variadas taxas de velocidade e energia. O avanço tecnológico e ascensão dos compósitos termoplásticos, assim como a busca por aumento de propriedades específicas, redução de peso e reciclabilidade tornaram-se mais importantes na última década. Melhoria significativa em resistência aos danos por impacto pode ser obtida pelo uso de poliuretano termoplástico por suas excelentes propriedades adesivas e de impacto. Neste trabalho, filmes de poliuretano termoplástico (TPU) foram processados via extrusão plana para manufatura de laminados termoplásticos por compressão à quente e investigou-se o efeito do teor de TPU na capacidade de absorção de energia de indentação quase-estática (QSI) de laminados reforçados com Kevlar® XPS 307. Configurações variando o percentual de TPU (13%, 30% e 39% em massa) e o número de camadas de Kevlar® (8, 10 e 12) foram produzidas. Foi realizado um estudo prévio para avaliação do efeito dos parâmetros de processamento (temperatura, pressão e tempo), e otimização da adesividade entre os constituintes. A análise morfológica do compósito mostrou que o TPU estava bem distribuído entre as camadas o que contribuiu para adesividade. Resultados de ensaios de *t-peel* indicaram que os laminados contendo 30% de TPU apresentaram maior adesividade entre camadas em relação às outras configurações. Avaliações mecânicas de tração, cisalhamento e QSI comprovaram que o aumento no teor de TPU causou redução significativa na rigidez do material em tração, bem como na resistência ao cisalhamento. Por outro lado, promoveu tendência de aumento na absorção de energia de penetração pela deformabilidade conferida pela matriz. Análises dinâmico-mecânicas (DMA) comprovaram que a combinação TPU/aramida possui propriedades satisfatórias na aplicação em estruturas sujeitas a impacto, podendo substituir estruturas mais rígidas e densas utilizadas atualmente.

Palavras-chave: poliuretano termoplástico; laminados compósitos; aramida; compressão a quente; absorção de energia.

ABSTRACT

Composites are a class of materials relevant to defense structures such as aircraft, vehicle protection components, and personnel protection. They must maintain structural integrity after damage caused by impact events that occur at varying rates of speed and energy. The technological advancement and rise of thermoplastic composites, as well as the search for increased specific properties, weight reduction and recyclability have become more important in the last decade. Significant improvement in resistance to impact damage can be achieved using thermoplastic polyurethane for its excellent adhesive and impact properties. In this work, thermoplastic polyurethane (TPU) films were processed via flat extrusion for the manufacture of thermoplastic laminates by hot compression and the effect of TPU content on the energy absorption capacity of quasi-static indentation of Kevlar[®] XPS 307 reinforced laminates was investigated. Configurations varying the TPU (13%, 30% and 39% by mass) content and the number of Kevlar[®] layers (8, 10 and 12) were produced. A previous study was carried out to evaluate the effect of the processing parameters (temperature, pressure and time), and to optimize the adhesiveness between the constituents. The morphological analysis of the composite showed that the TPU was well distributed among the layers, which contributed to the adhesiveness. Results of *t-peel* tests indicated that laminates containing 30% TPU showed higher adhesion between layers in relation to other configurations. Mechanical evaluations of tensile, shear and QSI proved that the increase in TPU content caused a significant reduction in the stiffness of the material in tensile, as well as in the shear strength. On the other hand, it promoted a tendency to increase the absorption of penetration energy by the deformability conferred by the matrix. Dynamic-mechanical analysis (DMA) proved that the TPU/aramid combination has satisfactory properties in the application in structures subject to impact, being able to replace more rigid and dense structures currently used.

Keywords: thermoplastic polyurethane; composite laminates; aramid; hot compression; energy absorption.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo básico de compressão à quente de um compósito laminado.	16
Figura 2. Reação química de formação de um PU genérico.	17
Figura 3. Representação esquemática do arranjo molecular do TPU.....	18
Figura 4. Compósito laminado flexível.	19
Figura 5. Estruturas químicas básicas da meta-aramida e para-aramida.....	21
Figura 6. Principais tipos de arquiteturas de tecidos usados em proteção contra impacto.....	22
Figura 7. Principais danos causados por impacto em laminados. (a) Representação esquemática, e (b) micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	23
Figura 8. Curvas típicas de força-deslocamento obtidas em ensaios de impacto de baixa velocidade.....	23
Figura 9. Imagens ultrassônicas de <i>c-scan</i> mostrando danos após o 1° e 4° impactos para a configuração de laminado (a) e (b) sem camadas intermediárias de TPU, (c) e (d) com camadas intermediárias de 0,13 mm TPU, (e) e (f) com camadas intermediárias de 0,25 mm.	27
Figura 10. Curva típica de penetração quase-estática e estágios de dano.	28
Figura 11. A aramida bicamada utilizada, sendo (a) um esquema da construção e (b) superfície real.	30
Figura 12. (a) Esquema de empilhamento dos laminados K2_1PU e (b) CP para ensaio de <i>T-peel</i>	34
Figura 13. Representação de amostras de <i>t-peel</i> contendo 8 camadas de aramida com variação na quantidade filmes de TPU com nomenclatura adotada.	35
Figura 14. Ilustração das configurações de laminados estudadas contendo camadas externas de aramida e camadas internas de TPU.....	36
Figura 15. Representação esquemática de orientações de fibras nos ensaios de tração e QSI.	38
Figura 16. CP de tração após ensaio, apresentando região de escorregamento/delaminação.	38
Figura 17. Suporte e amostra posicionada para ensaio de QSI.	39
Figura 18. Representação esquemática dos ciclos realizados nos ensaios de QSI.....	40
Figura 19. Curva de TGA (a) e da derivada da perda de massa com deconvolução gaussiana evidenciando as fases rígida e flexível (b) do TPU.	41
Figura 20. Curva de DSC do TPU 2198A e sua derivada evidenciando as principais transições térmicas (segundo ciclo de aquecimento).....	42

Figura 21. Termograma do Kevlar® XP S307.....	43
Figura 22. DSC do Kevlar® XP S307 e respectiva derivada, com indicação da T_g do revestimento (segundo ciclo de aquecimento).....	44
Figura 23. Curvas de carga \times deslocamento em tração dos feixes de aramida.	45
Figura 24. (a) Primeiro filme obtido, apresentando bolhas; (b) amostra do filme final de TPU 2198A.	46
Figura 25. Resposta em tração dos filmes de TPU 2198A em duas taxas de deformação.....	46
Figura 26. Comportamento do filme de TPU 2198A em perfuração.	48
Figura 27. Ensaio preliminares de adesividade <i>T-peel</i> nos tecidos em diferentes orientações.	49
Figura 28. Resultados de <i>T-peel</i> das amostras fabricadas nas condições definidas no DOE..	50
Figura 29. (a) Gráfico de Pareto apresentando estimativa dos efeitos padrões de parâmetros, e (b) gráfico de correlação entre os valores previstos (ajuste linear) e os observados.....	51
Figura 30. Gráficos correlacionando os fatores e suas influências na resistência interlaminar.	52
Figura 31. Gráficos de ajustes de valores previstos com indicação de pontos máximos críticos.	53
Figura 32. Valores de resistência interlaminar das camadas centrais em várias configurações.	54
Figura 33. Imagens de MCT da região central da amostra K8_1PU.....	55
Figura 34. Imagens de MCT do laminado K8_2PU.....	56
Figura 35. Seções do laminado K8_3PU obtidos por MCT.....	57
Figura 36. Microscopia ótica da seção dos laminados compósitos trabalhados.	58
Figura 37. Gráfico tensão \times deformação em tração dos laminados de TPU/aramida.	59
Figura 38. Gráfico tensão \times deformação em cisalhamento dos laminados de TPU/aramida..	60
Figura 39. Curvas de QSI dos laminados: (a) K8_1PU, (b) K8_2PU, e (c) K8_3PU.....	61
Figura 40. Curvas de QSI dos laminados (a) K10_1PU e (b) K12_1PU.	63
Figura 41. Curvas de perfuração progressiva dos laminados (a) K8_1PU, (b) K8_2PU e (c) K8_3PU com retorno controlado por deslocamento.	64
Figura 42. Relação entre E_a e F_{max} dos laminados.....	66
Figura 43. Análise dinâmico-mecânica dos laminados, com E' e $Tan \delta$ em função da Temperatura.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Principais propriedades do TPU.	20
Tabela 2. Fatores e níveis analisados no DOE.	33
Tabela 3. Descritivo de amostras fabricadas e ensaios pertinentes.	36
Tabela 4. Resultados dos ensaios de tração de feixes de aramida.	44
Tabela 5. Resistência à tração dos filmes em diferentes taxas de velocidade.	47
Tabela 6. Descrição de experimentos gerados no DOE.	48
Tabela 7. Descrição e dados iniciais dos laminados fabricados.	57
Tabela 8. Resultados dos ensaios de cisalhamento no plano do laminado.	60
Tabela 9. Resumo de dados dos laminados avaliados por QSI total.	62

SUMÁRIO

RESUMO	v
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO	13
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1 MATERIAIS COMPÓSITOS COM MATRIZES TERMOPLÁSTICAS	14
3.2 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS POR COMPRESSÃO	15
3.3 POLIURETANOS E APLICAÇÕES EM COMPÓSITOS	16
3.4 REFORÇOS FIBROSOS CONTÍNUOS PARA APLICAÇÕES EM IMPACTO....	20
3.5 AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS SOB SOLICITAÇÕES DE IMPACTO	22
4 MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1 MATERIAIS	30
4.2 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ TERMOPLÁSTICA	31
4.3 FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS	32
4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS LAMINADOS COMPÓSITOS	37
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.1 CARACTERIZAÇÕES INICIAIS	41
5.2 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE TPU.....	45
5.3 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS	48
6 CONCLUSÕES	68
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

Os materiais compósitos de matrizes poliméricas termoplásticas estão sendo utilizados com maior frequência em aplicações de engenharia aeroespacial, automotiva, marítima, esportivas e de defesa, devido a propriedades únicas dadas às aplicações, como propriedades mecânicas, estabilidade química, absorção de impacto e amortecimento de alta vibração, além de vantagens como vida útil longa, redução de tempo de processamento em relação a termorrígidos, reprocessamento e reciclabilidade. Porém, fatores como custo das matrizes e conhecimento limitado quanto ao *design* e fabricação de peças, ainda impedem um crescimento mais acentuado das aplicações desses materiais (HSISSOU et al., 2021; JEONG et al., 2022).

Compósitos termorrígidos em sua grande maioria são frágeis, especialmente sob carga dinâmica, o que pode reduzir drasticamente o desempenho, além de gerar danos internos que são difíceis de serem detectados por métodos convencionais. Assim, o uso de compósitos de matrizes termoplásticas é mais interessante nessas aplicações pois possuem maior resiliência, maior deformação e maior absorção de impacto. Nesse quesito, a propagação de trincas está diretamente ligada ao tipo de material e suas propriedades, e as matrizes termoplásticas se destacam por uma maior tenacidade intrínseca, contrabalanceando com o efeito da flambagem local. Isso resulta em uma propagação de trincas comparativamente mais lenta, sendo este um dos principais motivos da matriz termoplástica possuir maior tolerância a danos por impacto (VIEILLE; CASADO; BOUVET, 2014).

Dentre os materiais termoplásticos utilizados como matriz, o poliuretano termoplástico (TPU) se destaca devido a boas propriedades viscoelásticas. A utilização de TPU entre camadas de reforço gera um incremento significativo na absorção de impacto em compósitos (MILLER et al., 2015), além de reduzir significativamente a delaminação pós-impacto (mesmo em baixas temperaturas), dado pelo fato de o TPU possuir T_g negativa, proporcionando uma longa faixa de temperatura de uso sem detrimento de propriedades (RUSSO et al., 2017).

Levando em consideração os materiais de reforços mais utilizados em aplicações que requerem resistência ao impacto, a aramida se destaca por exibir alto módulo específico, resistência mecânica e tenacidade, atribuídos à estrutura molecular compacta, com cadeias poliméricas de fortes ligações de hidrogênio. Tais características das fibras de aramida promovem uma maior absorção de ondas de choque geradas por impacto de alta e baixa velocidade (PRIYANKA; DIXIT; MALI, 2017). Em relação aos reforços na forma de tecidos, a orientação e seus entrelaçamentos são fatores importantes que influenciam na absorção da

energia e minimização de trauma causado pela deformação do material. Tecidos multiaxiais como o Kevlar® XP S307 se destacam pela maior resistência ao trauma pela menor profundidade de depressão causada pelo impacto, assim tendo maior absorção de energia de impacto em comparação a outros tecidos utilizados para a mesma aplicação (KEDZIERSKI et al., 2016).

A constante busca por melhorias nas propriedades de resistência ao impacto e redução de peso das estruturas usadas nessas aplicações fazem com que novas combinações possam surgir. Por isso, as pesquisas atuais em compósitos têm focado na utilização de materiais de comportamento termoplástico. Outros estudos mostram a vantagem da utilização de TPU na combinação com espumas e tecido híbrido no incremento da absorção de impacto por explosões, por meio da variação da configuração do compósito (DOĞRU; GÜZELBEY, 2018). Também na utilização de TPU como revestimento de laminados de fibra de carbono, aumentando a capacidade de absorção de energia de impacto pelo maior impedimento na propagação de danos, conservando ainda a rigidez e resistência de estruturas ferroviárias (RIZZO et al., 2021).

Apesar da grande quantidade de materiais para aplicações de impacto, o campo de utilização de matrizes termoplásticas (e de natureza elastomérica como o TPU) ainda é pouco explorado. São raras as pesquisas focadas na influência da quantidade de TPU e variação do número de camadas de tecidos de Kevlar® XP S307 na capacidade de absorção de energia de impacto, na estabilidade e adesividade entre camadas, bem como os fatores que influenciam tais propriedades.

2 OBJETIVO

Investigar a influência do teor de matriz na adesividade entre camadas e na capacidade de absorção de energia de indentação quase-estática de laminados TPU/aramida, fabricados por compressão à quente.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir filmes plano de TPU por extrusão e investigar seu desempenho mecânico em tração e absorção de energia de perfuração;
- Otimizar e definir os parâmetros de processamento dos laminados por meio de planejamento de experimentos, visando maior adesão entre os constituintes e estabilidade da estrutura;
- Produzir laminados TPU/aramida por compressão à quente em diferentes configurações;
- Investigar propriedades mecânicas gerais e em indentação quase-estática dos laminados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 MATERIAIS COMPÓSITOS COM MATRIZES TERMOPLÁSTICAS

Os compósitos poliméricos termoplásticos possuem alta versatilidade e estão sendo utilizados com maior frequência em aplicações de engenharia aeroespacial, automotiva, marítima, indústrias esportivas e de defesa, promovendo melhorias significativas nas propriedades mecânicas, estabilidade química, absorção de impacto e amortecimento de alta vibração, além de outras vantagens como vida útil longa, redução de tempo de processamento, capacidade de reprocessamento e reciclabilidade em relação aos termorrígidos (HSISSOU et al., 2021; JEONG et al., 2022).

Essa classe de materiais está sendo amplamente estudada e aplicada também pelo custo agregado ser relativamente baixo, bem como pela maior facilidade de reparo. Esses fatores e propriedades conferidas induzem uma crescente busca por aplicações em estruturas de engenharia. Nos últimos anos pode-se verificar essa crescente a partir de novas combinações de materiais, dos quais se destacam as combinações de matrizes termoplásticas como poli(éter-éter-cetona) (PEEK), polieterimida (PEI), polipropileno (PP), polietileno (PE), poliamida (PA) e sulfeto de polifenileno (PPS) com fibras de carbono, vidro, aramida e polietileno (REIS, J.P.; DE MOURA, M.; SAMBORSKI, S, 2020).

Compósitos utilizando matrizes termoplásticas apresentam melhores respostas na deformação e de duas a três vezes maior absorção de energia de impacto em comparação a matrizes termorrígidas, além de maior resistência interlaminar (CLAUS et al., 2020). Esse último fator é importante nas propriedades desses materiais, pois os compósitos laminados estão sujeitos a delaminação com consequente decréscimo de propriedades por propagação de danos, visto que há a mudança no mecanismo de falha (RIZZO et al., 2021).

Lin *et al.* (2019) fabricaram e avaliaram as propriedades de laminados compósitos de baixa densidade e estruturalmente estáveis utilizando filmes de poliuretano termoplástico (TPU), fibra de poliéster de baixo ponto de fusão (LMPET) e Kevlar[®]. Os laminados LMPET/Kevlar[®] foram processados como tecido-não-tecido e depois combinados com filmes de TPU. A resistência interlaminar aumentou em 1,9 vezes a partir de uma pequena adição de TPU, sem comprometer a flexibilidade do compósito.

A utilização de termoplásticos nos compósitos promove diversas vantagens e versatilidade, além da melhoria na processabilidade e reciclabilidade, agregando propriedades

importantes aos produtos. A fabricação dos compósitos é um ponto crítico que muitas vezes inviabiliza projetos. Porém o processamento de compósitos termoplásticos se torna vantajoso pela possibilidade de se obter peças relativamente complexas com maior rapidez, como é o caso da fabricação por compressão (ADAMS et al., 2001).

3.2 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS TERMOPLÁSTICOS POR COMPRESSÃO

O processamento de compósitos termoplásticos por compressão pode ser feito por diversas abordagens definidas pelo tipo de material a ser moldado. Esta é uma das técnicas mais utilizadas na fabricação de laminados compósitos de matriz termoplástica. A compressão ocorre em moldes metálicos aquecidos (geralmente 100 - 400 °C) montados em prensas hidráulicas ou mecânicas, tendo o processo automatizado ou semiautomático com parâmetros ajustados. A escolha das temperaturas depende das características intrínsecas de cada polímero, como temperatura de fusão e consequente viscosidade. Esse tipo de processamento permite flexibilidade de design de peças e bom acabamento de superfície, contribuindo para um menor custo de acabamento. Com relação às operações subsequentes, o aparo e a usinagem são minimizadas na moldagem por compressão, além da redução de custos de mão-de-obra comparada a outros processos (ADAMS et al., 2001).

A Figura 1 apresenta um ciclo básico de compressão à quente de laminados. O processo inicia pela colocação das camadas do laminado empilhadas na configuração desejada entre as placas do molde pré-aquecidas (Etapa 1), seguido pelo fechamento e aplicação da pressão definida (Etapa 2). Na sequência, ocorre a abertura do molde para a retirada do laminado e consequente resfriamento, ou vice-versa (Etapa 3). Todos os parâmetros de fabricação por compressão à quente precisam ser bem controlados e, dependendo de materiais utilizados, espessura, tamanho e forma da peça, os ciclos de compressão variam de poucos minutos a algumas horas. Por esse tipo de processo, é possível fabricar peças de elevado valor agregado como componentes automotivos e aeronáuticos, painéis balísticos e componentes estruturais (WAKEMAN; RUDD, 2000).

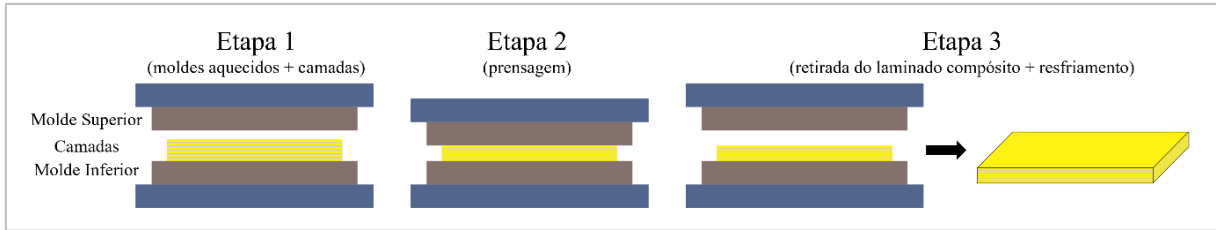


Figura 1. Ciclo básico de compressão à quente de um compósito laminado.

Valverde *et al.* (2021) construíram uma plataforma de compressão à quente sob medida para avaliar os efeitos de temperatura e pressão em amostras de laminados compósitos de fibra de carbono com matrizes termoplásticas. Suas observações experimentais mostraram uma alta dependência da variação de espessura pela temperatura, pois as deformações eram mínimas abaixo do ponto de fusão dos termoplásticos. Tanto a compactação quanto a área dimensional das peças aumentaram com o incremento da temperatura. Além disso, observou a migração da matriz para as bordas dos pratos de compressão devido ao efeito da pressão utilizada. Tais efeitos de temperatura e pressão também foram observados no trabalho de Carrillo *et al.* (2012). A natureza estrutural dos termoplásticos (especialmente os TPUs) é bastante sensível aos parâmetros e condições de processamento. Devido a isso, é necessário conhecimento prévio da estrutura e comportamento dos materiais antes de aplicá-los.

3.3 POLIURETANOS E APLICAÇÕES EM COMPÓSITOS

O poliuretano (PU), de maneira geral, é uma das famílias de polímeros mais versáteis que existe. Polímeros dessa família são fundamentalmente copolímeros em bloco, formados por segmentos rígidos e segmentos flexíveis, com estruturas de natureza linear ou ramificada. Eles podem ser classificados a partir de suas respostas térmicas em termorrígido ou termoplástico. Se classificam também a partir de suas propriedades e aplicações restritas em espumas, elastômero termoplástico, adesivos, resinas, elastômeros, ionômeros e fibras. Esses materiais podem ser obtidos por meio de fontes renováveis (*bio-based*) ou a partir de derivados do petróleo. A versatilidade dessa família permite a produção de materiais com propriedades tanto elastoméricas como de elevada rigidez (CRUZ; AMICO; BIANCHI, 2022; LIANG *et al.*, 2020; ZAFAR; SHARMIN, 2012).

Os polímeros do grupo uretano podem ser formados por meio de reações em etapas envolvendo polióis ou álcoois ($-OH$) e um composto contendo dois ou mais grupos isocianato ($R-N=C=O$) por molécula. A reação de polimerização, apesar de parecer simples, precisa de

um bom controle na proporção dos precursores e parâmetros. Qualquer alteração na razão polioli/pré-polímero isocianato ($-\text{OH}/-\text{NCO}$) promove alterações morfológicas e mecânicas substanciais no material, bem como no grau de reticulação (KARAK, 2017; TROVATI et al., 2010).

A Figura 2 apresenta a reação química básica de formação dos PUs. Os elementos do grupo uretano ($\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}$) possuem papel fundamental nas ligações entre si e com outras estruturas, ou seja, os materiais que têm o PU como base, possuem uma elevada densidade de ligações de hidrogênio, que desempenham papel importante na definição das propriedades desses materiais (PAULINO; TEIXEIRA-DIAS, 2012; PETROVIĆ; FERGUSON, 1991; YI et al., 2006).

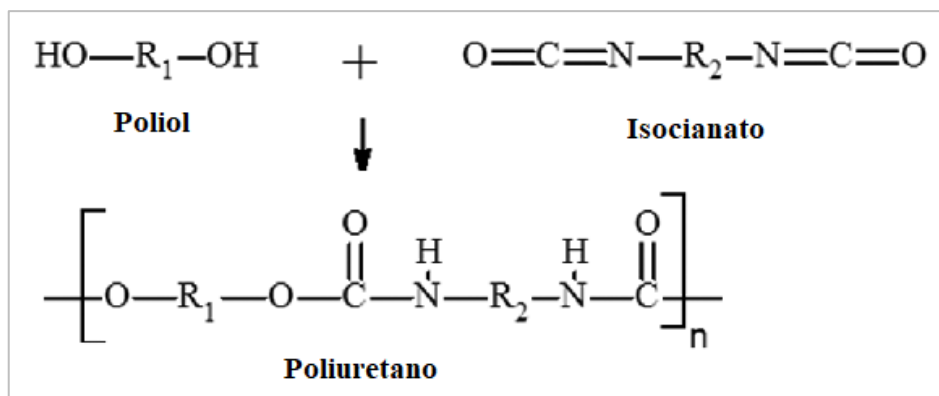


Figura 2. Reação química de formação de um PU genérico.

Devido a sua versatilidade e características, os PUs podem ser utilizados de diversas maneiras nos materiais compósitos a depender das propriedades finais desejadas. Os principais usos dos PUs nos compósitos são como termorrígidos, termoplásticos, ligantes, revestimento, adesivos, elastômeros, espumas rígidas e flexíveis (ATIQAHA et al., 2017). Doğru e Güzelbey (2018) investigaram os efeitos de uma explosão de minas terrestres em botas de soldados. O intuito da pesquisa foi buscar uma redução de danos por impacto pela utilização de solados fabricados em compósito a base de camadas laminadas de carbono-Kevlar[®], espuma de PU e filmes de TPU reforçado com nanotubos de carbono. Obtiveram um incremento de 5% na absorção de impacto a partir da utilização das camadas de espumas de PU e de TPU reforçado.

Cruz et al. (2022) sintetizaram PU a partir de blendas de polióis na fabricação de laminados compósitos híbridos por infusão à vácuo, combinando tecidos de fibra de vidro e de Kevlar[®] para estudar o comportamento do PU e avaliar as propriedades de absorção de energia de indentação quase-estática. Os compósitos reforçados apenas por fibras de vidro apresentaram

maior densidade, bem como maior rigidez e resistência à tração. Por outro lado, os laminados de aramida apresentaram alta capacidade de absorção de energia de impacto (cerca de 30% maior que os de vidro puro), indicando que a combinação de aramida com PU possui boa capacidade de absorção de energia e resistência à penetração para aplicações de impacto.

3.3.1 Poliuretano Termoplástico

A versatilidade dos PUs permite a obtenção de diversos polímeros com propriedades relevantes, que podem ser aplicados em compósitos. Dentre todos, o TPU se destaca devido sua natureza termoplástica elastomérica, proporcionando excelentes propriedades mecânicas e sendo amplamente aplicado de diversas formas nos compósitos.

O TPU é um copolímero linear em bloco, formado por segmentos de moléculas flexíveis com baixas temperaturas de transição vítrea (T_g) e segmentos rígidos que podem formar fases ordenadas (cristalinos) de elevada T_g e temperatura de fusão (T_m). Em seu arranjo molecular ainda é possível formar ligações de hidrogênio, que conferem estabilidade da cadeia, melhorias nas propriedades mecânicas e são termicamente reversíveis, permitindo o processamento térmico como outros termoplásticos (PANDEY et al., 2017; QI; BOYCE, 2005; TOUCHET; COSGRIFF-HERNANDEZ, 2016).

A Figura 3 apresenta um esquema de estrutura de blocos do TPU. O fato de formar segmentos flexíveis e rígidos proporciona excelentes propriedades mecânicas e flexibilidade, alta dureza, boa resistência à abrasão, alta recuperação elástica e boa resistência à fadiga, bem como boa resistência a cargas de impacto, incluindo eventos de explosão e balística (PANDEY et al., 2017; WANG et al., 2020; YI et al., 2006).

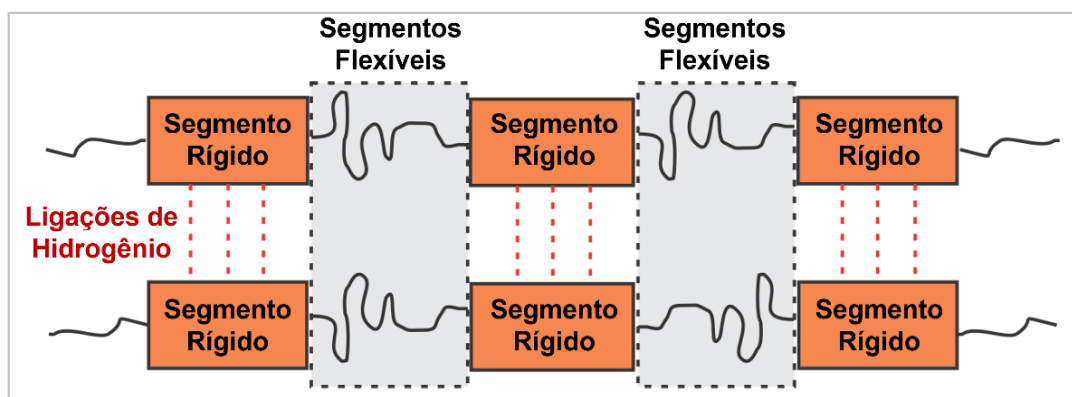


Figura 3. Representação esquemática do arranjo molecular do TPU.

No trabalho do Lin *et al.* (2019), dois tipos de TPU foram usados como filmes em diferentes proporções em laminados de Kevlar® e LMPET para aumento na estabilidade estrutural e resistência interlaminar do compósito sem comprometer sua flexibilidade. A adição do TPU2 (T_m : 100-110 °C) no TPU1 (T_m : 140 °C) incrementou a adesividade entre camadas em $\approx 50\%$ em relação aos laminados controle (100 % TPU1). Resultados de tensão-deformação e adesividade máxima do grupo que possuía um teor de TPU2 de 5% em peso, apresentaram mais picos intensos que o grupo controle. A Figura 4 apresenta o laminado compósito flexível avaliado pelos autores.

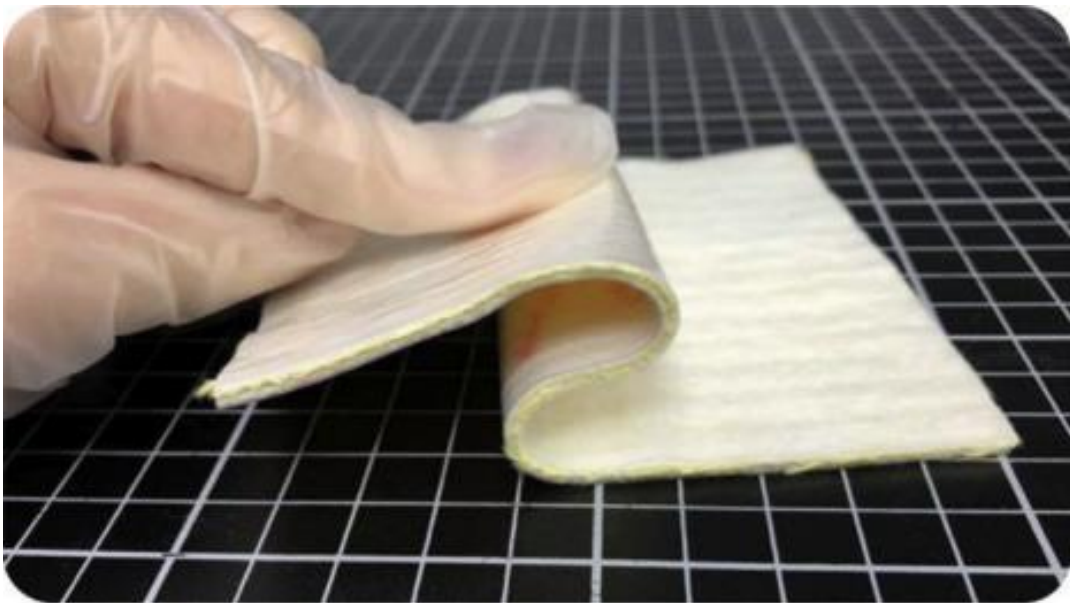


Figura 4. Compósito laminado flexível.

Fonte: Lin *et al.* (2019)

Considerando as características e o comportamento do TPU termoplástico, proveniente do arranjo estrutural molecular, este tipo de poliuretano apresenta propriedades que o tornam um material de extrema importância em aplicações específicas. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades do TPU. De acordo com Wypych (2016), o TPU pode ser processado da mesma maneira que os termoplásticos convencionais via moldagem por sopro, calandragem, extrusão e injeção, tendo suas principais aplicações como filmes, mangueiras, membranas, perfis, solas de sapatos, rodas e pneus sólidos, componentes de amortecimento, etiquetas de identificação de animais, produtos automotivos, cintos, revestimento de cabos, tecidos revestidos, entre outras.

Tabela 1. Principais propriedades do TPU.

Propriedade	Unidade	Valor
Densidade	g/cm ³	1.02-1.12
Temperatura de fusão	°C	170-220
Temperatura de transição vítrea	°C	-44 a -66
Temperatura de secagem	°C	80-110
Temperatura de processamento	°C	185-240 (injeção) 170-235 (extrusão)
Resistência à tração	MPa	17-66
Módulo de Young	MPa	33-72
Deformação	%	300-1500

Fonte: Wypych, 2016.

O uso de TPU na forma de filme entre camadas na produção de laminados compósitos é bastante promissor e apresenta diversas vantagens. Russo *et al.* (2017) processaram filmes de TPU por extrusão e fabricaram laminados compósitos com fibra de vidro como reforço. Avaliaram o comportamento dos compósitos por meio de ensaio de compressão pós-impacto, constatando não haver delaminação significativa (mesmo em baixas temperaturas). Citaram ainda que fatores como delaminação podem variar de acordo com a espessura dos laminados. O efeito das camadas intercaladas tende a perder sua eficiência, apresentando aumento na iniciação de trincas que podem estar associadas aos parâmetros de fabricação utilizados.

Segundo Husić (2003), as propriedades físicas de compósitos com matriz de PU são muito influenciadas pela natureza dos reforços utilizados. As propriedades mecânicas (resistência e módulo em tração, resistência e módulo em flexão, e resistência ao cisalhamento interlaminar) dos compósitos com PU dependem principalmente do tipo de fibra, e especificamente da hidroxí-funcionalidade das fibras. Assim, a resistência interlaminar depende primariamente da afinidade química entre os componentes.

3.4 REFORÇOS FIBROSOS CONTÍNUOS PARA APLICAÇÕES EM IMPACTO

Laminados compósitos projetados para suportar cargas de impacto geralmente possuem fibras de alto desempenho como reforço. Fibras de carbono, vidro (R e S), polietileno (PE) e poliaramida, estão sendo cada vez mais utilizadas substituindo estruturas densas fabricadas em cerâmicas ou metais. Ao contrário de fibras de carbono de alto módulo e deformações relativamente baixas na ruptura, polietileno de ultra-alto peso molecular

(UHMWPE), apresentado como Dyneema[®] ou Spectra[®] e fibras de aramida como Kevlar[®] e Twaron[®] possuem não só alta rigidez e resistência específicas, mas também níveis relativamente elevados de resistência, com capacidade de deformação e absorção de grandes quantidades de energia após a fratura. Devido a isso, essas fibras são utilizadas em várias aplicações onde a resistência ao impacto é de grande importância, como coletes à prova de bala, armaduras, capacetes e compósitos balísticos (TABIEI; NILAKANTAN, 2008; ZHANG et al., 2015).

As poliamidas (ou poliamidas aromáticas) são frequentemente chamadas assim não apenas para abreviação, mas também para distingui-las das poliamidas alifáticas convencionais, como o nylon. As fibras de aramida oferecem excelentes propriedades físicas e químicas a altas temperaturas, apresentando diferenças entre a meta-aramida (*m*-aramida) e para-aramida (*p*-aramida) pela diferença em estrutura química. A *m*-aramida apresenta elevada resistência ao calor, tendo estrutura semicristalina, enquanto *p*-aramida possui excelentes propriedades mecânicas dada pela estrutura de maior cristalinidade orientada no sentido da fibra. A fibra de Kevlar[®] foi a primeira fibra de *p*-aramida comercializada pela Dupont Company em 1972 e desde então se destaca na engenharia avançada, sendo utilizada em estruturas que requerem boa resposta ao impacto (KELLY; ZWEBEN, 2000). A Figura 5 apresenta os dois tipos de aramidas citados.

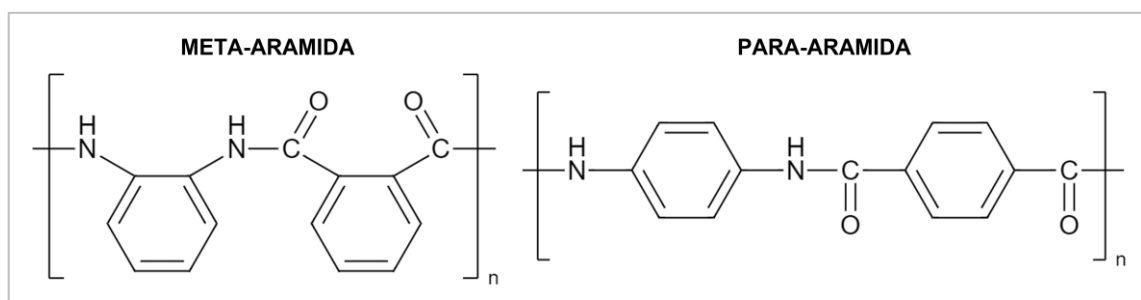


Figura 5. Estruturas químicas básicas da meta-aramida e para-aramida.

As estruturas balísticas padrões envolvem um certo número de camadas de material ou produto semiacabado (como tecidos), que podem variar dentro de limites amplos entre 8 e 40 camadas em função da arquitetura e características. As estruturas atuais são compostas por uma sequência de tecidos de elevada resistência, híbridos ou não, tendo padrões de entrelaçamento do tipo plano (*plain weave*), sarja (*twill weave*), cetim (*hardness satin –HS weave*), bem como os tecidos *non-crimp*, como alguns multiaxiais (PÍRVU; DELEANU, 2021). A Figura 6 apresenta esquematicamente essas arquiteturas de tecidos.

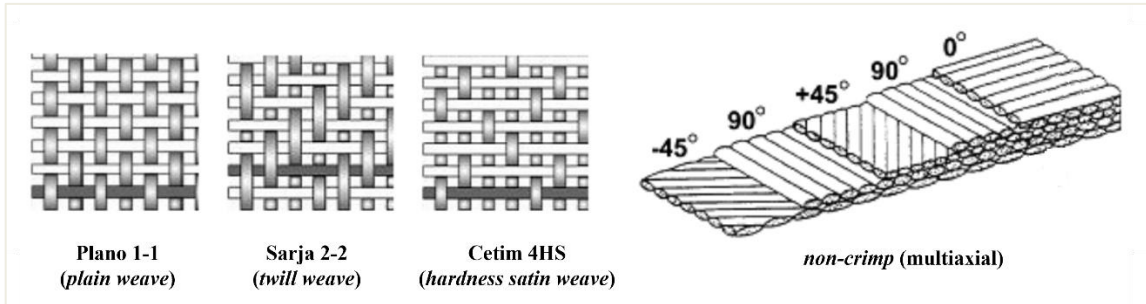


Figura 6. Principais tipos de arquiteturas de tecidos usados em proteção contra impacto.

Kedzierski *et al.* (2016) realizaram uma investigação comparativa entre dez tecidos de alta resistência utilizados para proteção em impacto balístico. Por comparação de resultados normalizados em relação à profundidade da depressão causada pelo impacto, bem como a energia transferida, concluíram que os tecidos multiaxiais, especialmente o Kevlar® XP S307, promovem maior resistência ao trauma e absorvem maior energia de impacto. Claus *et al.* (2020) avaliaram o efeito do tipo de fibra na resistência ao impacto de baixa velocidade de materiais com aplicações balísticas. Constataram que compósitos com matriz termoplástica de fibras de aramida absorvem 3 vezes mais energia de impacto que compósitos reforçados por fibras de carbono.

3.5 AVALIAÇÃO DE COMPÓSITOS SOB SOLICITAÇÕES DE IMPACTO

Materiais compósitos usados em diversas aplicações, sejam na área espacial, marítima, automotiva e/ou ferroviária, estão sujeitos a impactos, e a velocidade do projétil afetará a magnitude das ondas de tensão que se propagam no compósito. A uma velocidade de impacto elevada, a magnitude das ondas de tensão pode ser suficiente para causar danos localizados. A uma menor velocidade, a magnitude dessas ondas de estresse pode não causar danos, mas a falha pode ocorrer devido à deflexão causada. Conseqüentemente, para uma dada energia cinética, os mecanismos de deformação e perfuração do compósito impactado por um projétil se diferenciam dependendo se o projétil tem baixa velocidade e grande massa (e.g. ferramentas soltas) ou alta velocidade e pequena massa (detritos da pista, disparos de armas etc.). Em muitos casos, esses impactos geram defeitos estruturais como delaminações, fratura de fibras e danos na matriz, que na maioria das vezes não são identificados a olho nu, podendo gerar falhas prematuras críticas com a propagação desses defeitos (FALCÓ *et al.*, 2022). A Figura 7 apresenta os principais tipos de danos que podem ser ocasionados por impactos em compósitos.

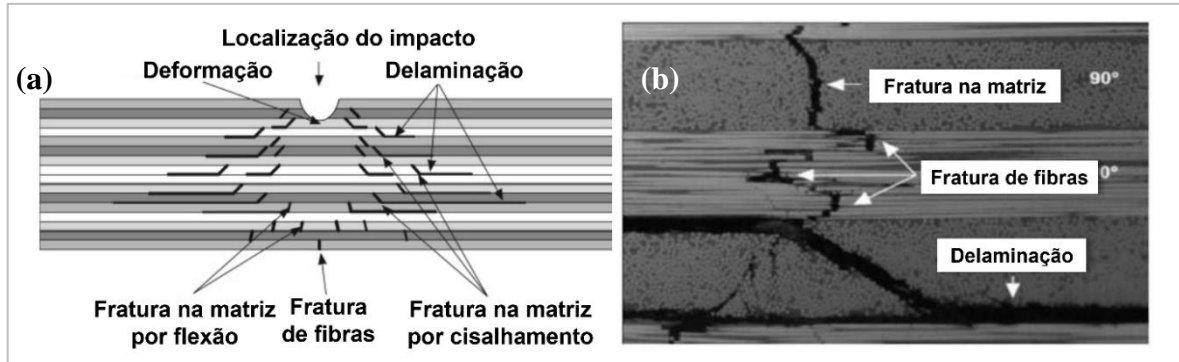


Figura 7. Principais danos causados por impacto em laminados. (a) Representação esquemática, e (b) micrografia obtida por Microscopia Eletrônica de Varredura.

Fonte: Safri *et al.* (2018).

O impacto de um objeto em um material compósito é um evento complexo e dinâmico, as deformações são geralmente grandes e seus efeitos são geralmente significativos. Estudos do comportamento de compósitos envolvendo carregamentos de impacto são divididos de acordo com a velocidade dos projéteis. Os principais experimentos para avaliar os danos são indentação/perfuração quase-estática (QSI), impacto de baixa velocidade (*drop-weight*), impacto balístico de alta velocidade e impacto de hipervelocidade (PAPA *et al.*, 2022). A diferença principal entre os ensaios está na transferência de energia entre o projétil e o alvo, a dissipação de energia, e os mecanismos de propagação de danos, que mudam drasticamente com a velocidade do projétil. Tais ensaios geram informações importantes sobre a resposta dos compósitos, como curvas típicas de força-deslocamento específicas que se relacionam aos danos causados (NAIK; SHRIRAO, 2004), ilustrados na Figura 8 para ensaios de impacto de baixa velocidade.

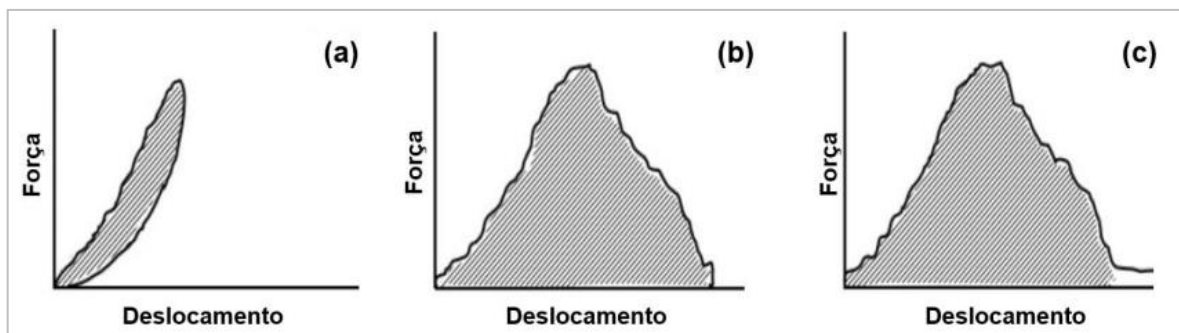


Figura 8. Curvas típicas de força-deslocamento obtidas em ensaios de impacto de baixa velocidade.

Em (a) houve rebote do projétil, em (b) houve penetração e em (c) houve perfuração total.

Fonte: Adaptado de Berk, Karakuzu e Toksoy (2017).

3.5.1 Impacto de Alta Velocidade

O impacto de alta velocidade é todo aquele em que o contato entre projétil e material acontece em um período muito curto de tempo, sendo observadas deformações muito grandes da estrutura. Logo, estruturas mais robustas são mais utilizadas nas aplicações sujeitas a impactos de alta velocidade pois danos mais graves podem levar à falha imediata do material (PAPA et al., 2022). O uso de matrizes termoplásticas, em particular, pode contribuir na redução da quantidade de camadas dos laminados sem perder desempenho na absorção de energia, como no trabalho de Okhawilai *et al.* (2019) que usaram matriz termoplástica à base de PU e verificaram aumento na absorção de energia de compósitos balísticos de baixa densidade.

Daungkumsawat *et al.* (2020) produziram e avaliaram um compósito com matriz do copolímero de benzoxazina/prepolímero de uretano [poly(BA-a-co-PU)], na proporção de massa 80/20, reforçado com tecido de aramida e nanotubos de carbono multi-camadas (MWCNTs). O laminado com 20 camadas de tecido de aramida mostrou deformação traseira (8 mm) muito menor que a especificada em normas padrões balísticos. O laminado de aramida impregnado com poli(BA-a-co-PU) 80/20 contendo 0,25% em peso de MWCNTs mostrou grande promessa para uso em estruturas balísticas leves e de alto desempenho.

Wang *et al.* (2020) buscaram aumentar o desempenho balístico de um laminado de tecido de aramida combinando adesivo de PU entre camadas e uso de um *shear thickening fluid* (STF). As amostras foram comparadas em termos de resistência ao arrancamento de fio único, flexibilidade do tecido e teste de impacto de alta velocidade. Devido à forte adesão de PU, comparando com tecido STF/aramida, uma pequena quantidade de PU dentro de STF-PU pode aumentar a resistência do movimento relativo entre fios de forma significativa e diminuir a transferência de carga intensivamente. O STF-PU/aramida obteve resultados superiores às contendo os componentes separadamente no teste de impacto de alta velocidade, apresentando vantagens absolutas (até 3× maior absorção de energia).

Chouhan, Bhalla e Bhatnagar (2021) avaliaram o efeito da umidade no desempenho balístico de compósitos de fibras de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) em forma de *prepregs* com Termoplástico Elastômero (TPE) à base de copolímero de estireno e TPU. Fabricaram amostras cilíndricas e realizaram ensaios de impacto de alta velocidade utilizando uma *Split Hopkinson Pressure Bar* (SHPB). A entrada de umidade reduziu a resistência compressiva do compósito em 52,8% (TPE) e a 24,7% (TPU) da força em relação

ao compósito seco em ambos os casos. A saída de umidade resultou em maior aprimoramento de propriedade do compósito de TPU em comparação ao compósito baseado em TPE, e comprovou que o desempenho balístico do compósito à base de TPU é superior ao de matriz TPE.

Em estruturas aeronáuticas e/ou veículos automotivos, os materiais compósitos são usados e projetados para resistir a solicitações de impacto de alta velocidade como choques com pássaros, destroços de peças do motor, pás de turbina e outros detritos (PAPA et al., 2022). Miller *et al.* (2015) buscou realizar simulação de eventos de colisão de pássaros em pás de turbina por meio de ensaios balísticos, fabricando laminados de tecidos de fibras de carbono com filmes de TPU entre camadas. A utilização de TPU nos laminados promoveu um incremento significativo na absorção de energia e dano causado por impacto.

3.5.2 Impacto de Baixa Velocidade

O impacto de baixa velocidade pode gerar danos assim como os impactos de alta velocidade, porém o nível de dano pode ser menor a depender da velocidade e massa do projétil. No impacto de baixa velocidade geralmente não há perfuração aparente, mas há delaminações entre as camadas que podem progredir à falhas catastróficas (PAPA et al., 2022).

Em impacto de baixa velocidade as características das matrizes possuem papel fundamental na absorção de energia. Arian e Sayman (2015) avaliaram o comportamento de laminados compósitos de matriz termoplástica e termofixa reforçados com fibra de vidro-E na resposta a impactos únicos e repetidos de baixa velocidade. As energias de impacto único foram 20 J, 50 J, 80 J e 110 J, e 50 J foi escolhida para testes de impactos múltiplos. Comparações entre os resultados de amostras impactadas a 110 J e 50 J mostraram que o tipo de resina é um parâmetro crucial para a resposta em impactos múltiplos. Pela maior capacidade de deformação, baixa densidade e propriedades de propagação de danos, matrizes termoplásticas podem apresentar melhores resultados em aplicações relacionadas.

Obradović et al. (2015) avaliaram as propriedades mecânicas dinâmicas e de impacto de compósitos de TPU/aramida multiaxial com a adição de nanotubos de carbono para melhorar resistência mecânica e resistência ao impacto. Durante o teste de impacto, não houve penetração das amostras e notou-se aumentos do módulo de armazenamento, da força de impacto e da energia absorvida pela adição de nanotubos de carbono e pela adição do agente silano que promoveu maior energia de ligação entre fases e/ou camadas. Com isso, verifica-se que uma

maior resistência interlaminar entre esses materiais pode promover maior absorção de impacto nos compósitos de matrizes termoplásticas.

Rizzo *et al.* (2021) fabricaram laminados de fibra de carbono e buscaram melhorar o desempenho em impacto de estruturas ferroviárias por meio da adição de um revestimento de TPU. Uma série de ensaios de impacto de baixa velocidade foram realizados e os resultados mostraram que os laminados sem TPU apresentaram grandes áreas danificadas, tornando-se maiores com o aumento da energia de impacto. Por outro lado, nenhum sinal de dano foi encontrado nos laminados revestidos de TPU, atribuindo então ao TPU a capacidade de armazenar energia elástica e dissipar maior quantidade de energia de impacto por perdas viscoelásticas, sem danos mensuráveis (ou seja, trincas e delaminação). Este resultado foi confirmado pela análise da resistência compressiva residual dos laminados, não mostrando variação nas propriedades residuais nos compósitos de carbono revestidos de TPU já que nenhum dano havia sido gerado no impacto.

Compósitos fabricados utilizando camadas de TPU entre reforços mostraram melhora significativa em termos de resposta dinâmica para eventos de impacto de baixa velocidade, por meio do amortecimento e consequente absorção de impacto (MARTONE *et al.*, 2016). Boyd *et al.* (2018) aumentaram a durabilidade e a resistência à delaminação de compósitos laminados pela inserção de filmes de TPU entre as camadas de reforço, permitindo desacoplamento das camadas estruturais dentro do laminado, evitando assim a delaminação catastrófica. Por meio de análises de elementos finitos e dados experimentais de ensaios de flexão e múltiplos impactos de baixa velocidade (LVI), foi relatada uma melhoria significativa na resistência à delaminação com a inserção do TPU. A Figura 9 apresenta imagens obtidas por ultrassom das amostras avaliadas pelos autores, onde é possível notar a redução significativa nas falhas catastróficas a partir da adição dos filmes de TPU.

Pesquisadores verificaram em ensaios de impacto e indentação uma redução na delaminação com o uso de camadas interlaminares de material termoplástico. Em especial, o TPU, devido as suas propriedades e comportamento termoplástico-elastomérico, se destaca por ter maior capacidade de reduzir falhas catastróficas iniciadas por delaminação, aumentando significativamente a absorção de impacto nos compósitos devido a maior capacidade de deformação (RUSSO *et al.*, 2017).

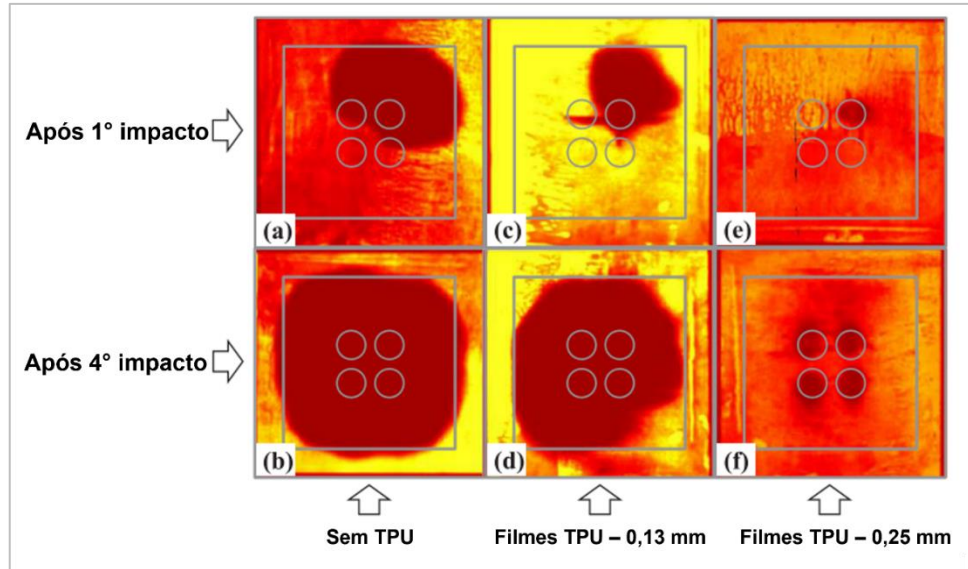


Figura 9. Imagens ultrassônicas de *c-scan* mostrando danos após o 1° e 4° impactos para a configuração de laminado (a) e (b) sem camadas intermediárias de TPU, (c) e (d) com camadas intermediárias de 0,13 mm TPU, (e) e (f) com camadas intermediárias de 0,25 mm.

Fonte: Adaptado de Boyd *et al.* (2018)

3.5.3 Indentação Quase-Estática (QSI)

Ensaio de baixa velocidade podem gerar defeitos estruturais significativos nos compósitos. Espera-se que o mecanismo de falha balística seja qualitativamente similar ao das experiências de perfuração quase-estáticas a uma velocidade de impacto significativamente baixa, e que o desvio aumente com a velocidade de impacto. Assim, pode-se realizar a correlação com ensaios de indentação/penetração quase-estática (*quasi-static indentation* ou *quasi-static penetration*), que acontece em taxas de velocidade baixas (1,25 mm/min) até a perfuração completa da amostra. Informações como indentação permanente, deslocamento máximo e, especialmente, quantidade e tipo de dano formado podem ser comparados com uma variável que será comum a ambos os testes, como a carga máxima (NETTLES; DOUGLAS, 2002).

Assim, pesquisadores buscam entender e prever de maneira mais econômica o comportamento dos compósitos sob solicitações de impacto realizando apenas ensaios quase-estáticos, variando a natureza dos materiais empregados, entre outras características. Pach, Frączek e Kaczmar (2020) investigaram experimentalmente a penetração quase-estática de laminados híbridos e não-híbridos, utilizando reforços de aramida, carbono e fibras curtas de

cânhamo com matriz elastomérica poliuréia-poliuretano (PUR/PUA). A Figura 10 apresenta uma curva característica de ensaio quase-estático de penetração. Os autores observaram a influência da hibridação nos valores de energia absorvida, força de cisalhamento e mecanismo de dano. Também verificaram os mecanismos de dano e dividiram em três estágios: região elástica, dano permanente e perfuração e atrito.

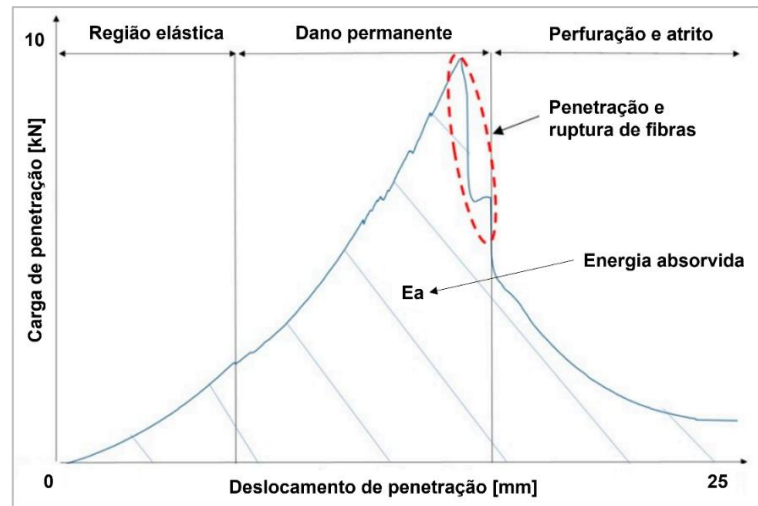


Figura 10. Curva típica de penetração quase-estática e estágios de dano.

Fonte: Adaptado de Pach, Frączek e Kaczmar (2020).

Considerando os parâmetros e comportamento dos laminados utilizados na absorção de energia de impacto, a relação entre o diâmetro do penetrador e o diâmetro de vão do suporte utilizado promove variação no modo de falha e resposta dos materiais, por isso definiram essa relação, dada pela Eq. (1).

$$SPR = \text{Diâmetro do vão } (D_s) / \text{Diâmetro do penetrador } (D_p) \quad \text{Eq. (1)}$$

Em ensaios de indentação/penetração de laminados termoplásticos, quanto maior o SPR maior a resposta elástica apresentada, com pouca influência na carga máxima suportada pelos materiais. Com isso, pode-se avaliar o modo de falha do material em diversas condições de uso (ERKENDIRCI, 2016).

Como apresentado, a capacidade dos laminados resistir ao dano por potenciais eventos de impacto podem ser medida de diversas maneiras. Os ensaios de indentação/penetração podem ser regidos por diversas normas, sendo a ASTM D6264 a principal para materiais compósitos. Neste método, pode-se medir a resistência ao dano de compósitos de matriz

polimérica reforçada com fibras e/ou tecidos. Essa metodologia foi utilizada para simular impactos de baixa velocidade/grande massa obtendo informações quantitativas da resistência ao dano. Permite ainda obter dados relacionados à força de contato crítico e energia de início de delaminação, além da avaliação da capacidade de deformação dos compósitos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente estudo foi conduzido por etapas, sendo a caracterização dos materiais de partida a primeira delas. Na sequência, foi realizado o processamento do polímero termoplástico por meio de extrusão de filme plano, seguido da caracterização do filme obtido. Para a fabricação do laminado compósito, desenvolveu-se um planejamento de experimentos (DOE) para estudo e definição dos parâmetros de processamento que conferissem melhor adesividade entre a matriz e o reforço. Após isso, foi realizada a fabricação dos laminados compósitos por compressão à quente, seguido da sua caracterização.

4.1 MATERIAIS

O reforço utilizado nesse estudo foi o tecido de Kevlar[®] XP S307 (305 g/m², espessura de 0,27 mm, 440 dtex), que é um tecido bicamada com uma construção que combina atributos da tecnologia tecida e unidirecional. O tecido é formado por duas camadas de feixes paralelos, sobrepostas e costuradas, sendo uma camada orientada em +45° e a outra em -45, e ambas revestidas com um polímero de alta viscosidade (CHIOU, 2012). A Figura 11 apresenta um esquema do tecido utilizado, bem como uma imagem real da superfície do tecido.

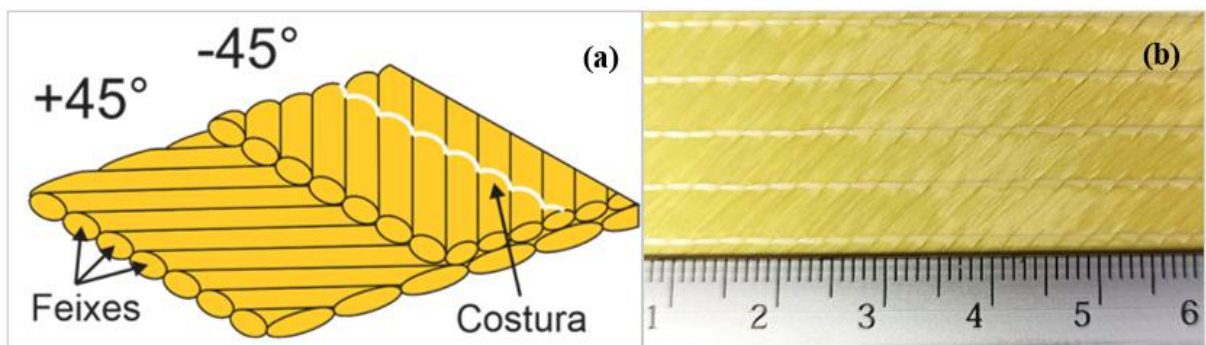


Figura 11. A aramida bicamada utilizada, sendo (a) um esquema da construção e (b) superfície real.

O TPU Mantoflex[®] 2198A de base éster foi usado como matriz nesse trabalho. Esse material foi recebido em forma de *pellets* com densidade de 1,23 g/cm³, dureza Shore 98A e índice de fluidez de 4,5 g/10 min (205 °C/2,16 kg).

4.1.1 Caracterizações da matéria-prima

Com intuito de se conhecer melhor as propriedades mecânicas e térmicas, foram realizadas caracterizações preliminares na aramida e no TPU. Inicialmente foi realizado o ensaio de tração de feixes da fibra de aramida pela ASTM D7269, onde foi possível se conhecer a resistência, módulo e tenacidade à ruptura dos fios. Os ensaios foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios Emic 23-5D, com célula de carga de 5 kN com taxa de velocidade de 375 mm/min em 10 corpos-de-prova (CPs) de comprimento inicial de 750 ± 2 mm. Para esse ensaio, os feixes foram obtidos a partir da retirada dos pontos de costura, seguindo pelo destacamento deles no comprimento pré-definido.

Análises térmicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) da aramida e do TPU foram realizadas para se obter os perfis de degradação e estabilidade térmica para o processamento e temperaturas de transição. A análise de TGA foi realizada de acordo com a norma ASTM E1131 em um equipamento Shimadzu TGA 50, a uma taxa de aquecimento de 20 °C/min, entre 40 °C e 900 °C, com atmosfera de N₂ para o TPU e oxidante (ar sintético) para a aramida. A massa inicial de cada amostra nessa análise foi de ≈ 10 mg.

Realizou-se análises de DSC em um calorímetro exploratório diferencial da TA *Instruments* (modelo Q-20) com software acoplado. Com ≈ 5 mg de massa inicial, cada amostra foi acondicionada em panela de alumínio e submetida a dois estágios de aquecimento e um de resfriamento, a uma taxa de 10 °C/min em todas as etapas, entre -40 e 300 °C para a aramida e entre -60 e 220 °C para o TPU. A atmosfera utilizada na análise da aramida foi oxidante e mistura de N₂/O₂ para o TPU. As temperaturas de transição foram determinadas pela ASTM D3418.

4.2 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DA MATRIZ TERMOPLÁSTICA

Os *pellets* de TPU passaram por secagem a 105 °C por 5 h em uma estufa Fanem 315SE e foram processados via extrusão para se obter filmes com densidade de área de 60 g/m² e espessura de ≈ 60 μ m. O processamento foi realizado em uma linha de extrusão para filmes planos com 3 zonas de aquecimento, da marca AX Plásticos e modelo Lab-16, composta por extrusora com matriz plana de abertura de ≈ 50 μ m e largura de 220 mm acoplada a um conjunto

de rolos (calandra do tipo *Chill Roll*), sendo os dois rolos iniciais refrigerados por água para resfriamento do filme, puxador e bobinador controlados por inversores de frequência.

Os filmes foram processados em um perfil de três zonas de aquecimento na temperatura de 200 °C, rosca universal com diâmetro de 16 mm (L/D de 26), rotação de 72 rpm e 56 N.m de torque. Logo após o processamento, o TPU ainda possui propriedades mecânicas relativamente baixas. Assim, após a coleta, os filmes foram colocados em estufa a 80 °C por até 8 h, para maior empacotamento da fase cristalina do material (MANTOFLEX IND., 2022).

A caracterização dos filmes de TPU foi realizada pelo menos 10 dias após o processamento para uma maior garantia de estabilização. Os filmes foram caracterizados por ensaios mecânicos de tração e perfuração em uma máquina universal de ensaios Emic 23-5D, com célula de carga de 5 kN. Os ensaios de tração foram conduzidos de acordo com a norma ASTM D882, com distância inicial entre garras de 50 mm e velocidade do travessão de 50 mm/min e de 500 mm/min, para melhor avaliação do comportamento do material nas duas taxas de sollicitação. Para cada velocidade, foram ensaiados 5 CPs nas dimensões de 120 mm × 25 mm e espessura de $60 \pm 3 \mu\text{m}$. Os ensaios de perfuração foram realizados de acordo com a norma ASTM F1306 em CPs nas dimensões de 100 mm x 100 mm a uma velocidade do travessão de 25 mm/min. Com esse ensaio, verificou-se resistência, energia absorvida e comportamento geral do filme.

4.3 FABRICAÇÃO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS

A fabricação dos laminados de TPU/aramida se deu por compressão a quente. Os parâmetros de processamento foram definidos a partir de um estudo preliminar utilizando a ferramenta estatística DOE, para análise, otimização e controle dos parâmetros, baseado na avaliação da resistência interlaminar, como descrito a seguir.

4.3.1 Planejamento de Experimentos (DOE)

Buscou-se identificar a melhor combinação de parâmetros de processamento para maximizar a adesividade entre camadas de aramida/TPU, conferindo assim, maior estabilidade aos laminados. O DOE é uma ferramenta capaz de avaliar a influência dos parâmetros definidos na resposta buscada, além de apresentar resposta otimizada por meio de cálculos estatísticos, correlação de grupos e superfícies de respostas (MONTGOMERY, 2013).

Neste trabalho, os efeitos dos parâmetros de temperatura, pressão e tempo de processamento por compressão à quente foram examinados, visando obter a combinação que apresentasse a maior adesão entre camadas do laminado TPU/aramida. Um experimento fatorial fracionário (frações meias) foi realizado utilizando o software StatSoft Statistica® 12.5, considerando os 3 parâmetros de processamento como fatores, com 3 níveis (-1, 0 e 1) para cada fator, totalizando 9 experimentos (BARROS NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2001; STATSOFT, 2014). A sequência de execução de experimentos foi escolhida para reduzir o tempo total de fabricação, levando em consideração a necessidade de variação da temperatura do equipamento. A Tabela 2 apresenta os limites utilizados para cada fator.

Tabela 2. Fatores e níveis analisados no DOE.

Parâmetro	Nível -1	Nível 0	Nível 1
Temperatura [°C]	176	200	220
Pressão [MPa]	5	10	15
Tempo [min]	10	20	30

Os níveis para cada parâmetro foram definidos por meio de análises primárias nos materiais e de revisão de literatura. A temperatura mínima de 176 °C corresponde à zona de fusão do TPU, 200 °C foi utilizado por Russo et al. (2017) e 220 °C foi definido como limite máximo por ser sua temperatura máxima de processamento (MANTOFLEX IND., 2022). A pressão de 5 MPa foi definida de acordo com o trabalho de Pach, Fraczek e Kaczmar (2020), enquanto 10 MPa e 15 MPa foram citados por Okhawilai et al. (2019). O parâmetro tempo para cada nível (10 min, 20 min e 30 min) foi definido levando em consideração os trabalhos de Russo *et al.* (2017), Carrillo *et al.* (2012) e Stojanović *et al.* (2013), respectivamente.

4.3.1.1 *Fabricação das amostras e ensaio de adesividade (T-peel test)*

Para a produção dos CPs para ensaio de adesividade, os filmes de TPU foram cortados nas dimensões de 80 mm × 120 mm e foram postos entre camadas de aramidas cortadas nas dimensões de 130 mm × 120 mm (MARTINEZ et al., 2017). As camadas internas de aramida foram alinhadas em 0° para evitar esgarçamento e interferência na medida de adesividade promovidas pela elevada assimetria intercamada (± 45). Portanto, a orientação das duas camadas de tecido de aramida utilizado foi de 90° / 0° / 0° / 90°. Antes da prensagem, todas as amostras passaram por secagem em estufa a 100 °C por ≈ 5 h.

Para a compressão à quente, foi utilizada uma prensa hidráulica com os parâmetros definidos pelos experimentos do DOE. As dimensões dos laminados foram definidas inicialmente para que, após prensagem, cada amostra produzida pudesse ser dividida em 3 CPs para o ensaio de *T-Peel*. A nomenclatura adotada no rastreamento de amostras foi atribuindo a letra “K” para as camadas de aramida e “PU” para as camadas de filmes de TPU, ambas acompanhadas do número de camadas por amostra. A Figura 12 apresenta esquematicamente a sequência de empilhamento, as dimensões e a região de corte das amostras, além do esquema dos CPs. Nota-se que o TPU não cobre toda a área de tecido em preparação ao ensaio.

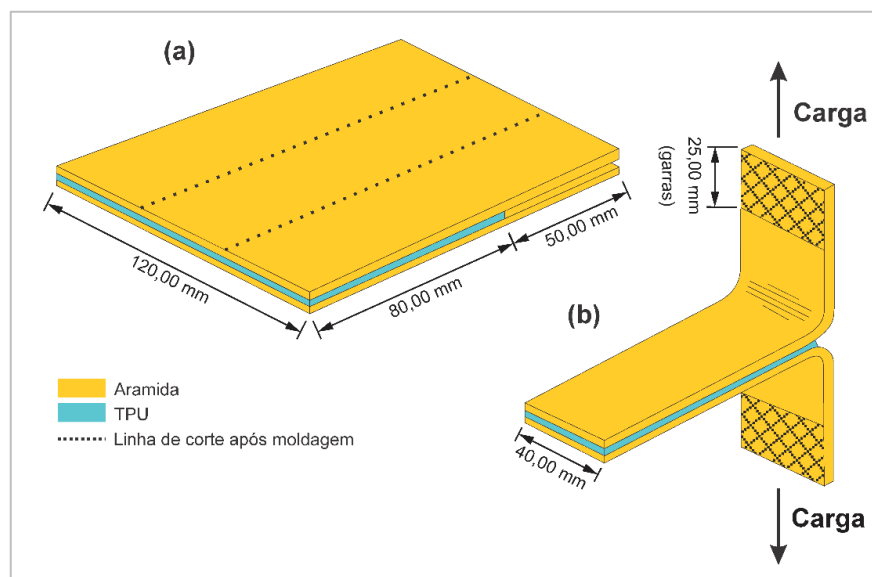


Figura 12. (a) Esquema de empilhamento dos laminados K2_1PU e (b) CP para ensaio de *T-peel*.

A adesividade entre camadas dos laminados foi medida de acordo com a norma ASTM D1876. Uma Emic 23-5D (célula de carga de 5 kN) foi utilizada para os ensaios, com velocidade constante do travessão de 254 mm/min, distância inicial entre garras de 50 mm e mordentes rugosos de 25 mm × 40 mm para melhor fixação dos CPs. A resistência interlaminar é a resposta desse ensaio, dada em N/mm, que corresponde à média da carga observada após o primeiro pico da curva de *T-peel* até pelo menos 127 mm de deslocamento ao longo dos CPs. Como os CPs possuíam 80 mm do comprimento adesivado com TPU, a resistência interlaminar foi medida utilizando o deslocamento total de cada amostra (160 mm), podendo avaliar toda a área adesivada do laminado.

Após a otimização dos parâmetros pelo DOE, foram fabricadas outras amostras para *T-peel* com objetivo de verificar a influência do aumento do número de camadas total de

TPU/aramida na adesividade. Essa medida é importante para verificar a homogeneidade da distribuição de calor na prensa, e assim realizar controle da qualidade do processamento. Então, foram fabricadas amostras contendo 2, 8, 10 e 12 camadas de aramida e com 1, 2 e 3 filmes de TPU entre camadas, sendo as duas camadas centrais de cada placa isoladas das demais com papel manteiga, para que fosse possível retirá-la e realizar os ensaios de resistência interlaminar como apresentado anteriormente. A Figura 13 apresenta um esquema exemplo de montagem dos laminados avaliados nos ensaios de *t-peel*.

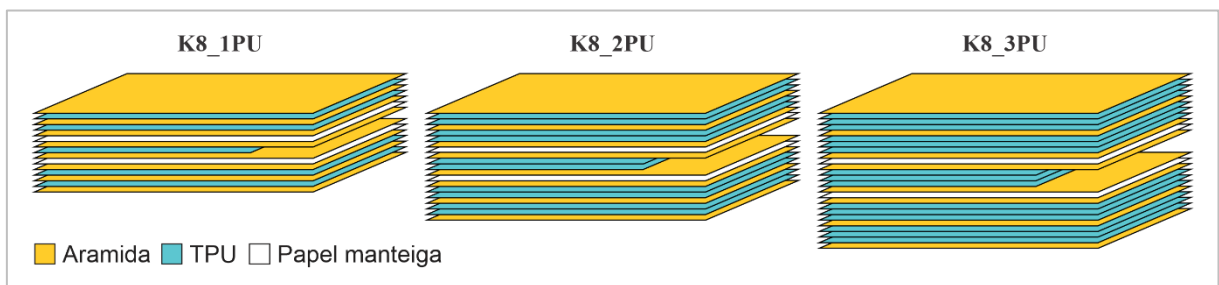


Figura 13. Representação de amostras de *t-peel* contendo 8 camadas de aramida com variação na quantidade filmes de TPU com nomenclatura adotada.

4.3.2 Processamento por Compressão à Quente

Após a definição dos parâmetros pela análise de DOE, foi realizada a fabricação dos compósitos laminados utilizados no trabalho. Cada configuração de amostra foi empilhada, levada à estufa para secagem por 5 h a 100 °C, e posteriormente comprimidas a quente usando uma prensa hidráulica (Carver CMG30H-12-ASTM) nas dimensões de 150 mm × 150 mm para os ensaios de QSI, e 150 mm × 250 mm para os ensaios de tração, cisalhamento e DMA, sendo posteriormente cortados em CPs nas dimensões recomendadas por cada ensaio. Para este trabalho, foram fabricados laminados contendo 8, 10 e 12 camadas de aramida com 1, 2 e 3 camadas de filmes de TPU entre as camadas de aramida. A Figura 14 ilustra as configurações produzidas nesta etapa.

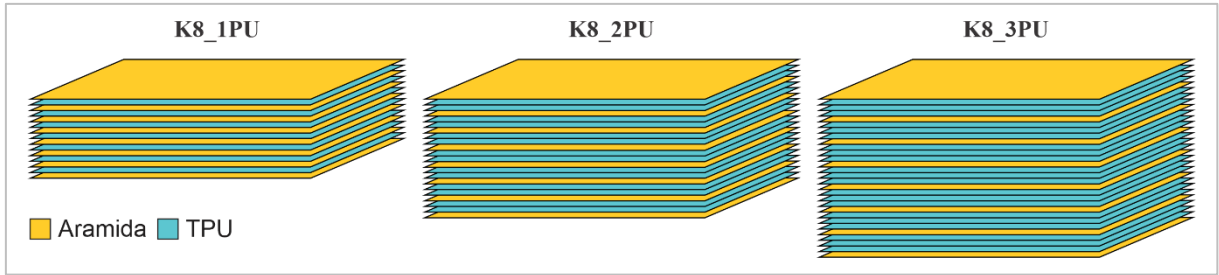


Figura 14. Ilustração das configurações de laminados estudadas contendo camadas externas de aramida e camadas internas de TPU.

O controle dos parâmetros de processamento visou gerar uma impregnação satisfatória das fibras pelo TPU. A sequência de processamento consistiu em três etapas: (a) aquecimento a 200 °C sem pressão por 10 min para estabilizar a temperatura dos filmes de TPU, (b) compressão a 200 °C e 10 MPa por 15 min para forçar a o fluxo e a impregnação do tecido, (c) Abertura do molde, retirada a placa e colocação em estufa por 15 h a 80 °C para cura/estabilização completa do TPU (MANTOFLEX IND., 2022). A Tabela 3 apresenta uma descrição das configurações fabricadas para os diferentes ensaios.

Tabela 3. Descritivo de amostras fabricadas e ensaios pertinentes.

PLACA	TOTAL DE CAMADAS		ENSAIOS
	ARAMIDA	TPU	
K8_1PU	8	7	QSI, DMA, Tração e Cisalhamento
K8_2PU	8	14	
K8_3PU	8	21	
K10_1PU	10	9	QSI
K12_1PU	12	11	QSI

Durante a fabricação, algumas dificuldades surgiram no que se refere à disposição dos filmes de TPU entre as camadas de aramida. Quanto maior a quantidade de filmes, maior dificuldade de mantê-los distendidos e bem posicionados entre os tecidos de aramida, devido a necessidade de manuseio das amostras organizadas antes da prensagem. Portanto, ficou definido por limitar em 3 camadas de TPU neste trabalho. A quantidade de aramida ficou definida em 8, 10 e 12 camadas por se tratar de valores médios utilizados em coletes balísticos leves, que contém camadas Kevlar[®] bicamada apenas costurados entre si (KEDZIERSKI et al., 2016).

4.4 CARACTERIZAÇÕES DOS LAMINADOS COMPÓSITOS

Os laminados obtidos foram caracterizados por microscopia óptica (MO), microtomografia computadorizada (MCT), ensaio de cisalhamento, tração, QSI e DMA. Para cada ensaio mecânico, os grupos de amostras foram também analisados estatisticamente com cálculos de médias, desvio padrão e correlações de grupos.

Com a finalidade de se avaliar a integridade estrutural das placas obtidas, as seções dos laminados K8 foram preparadas iniciando com corte à jato d'água, embutimento em resina termorrígida (poliéster), lixamento utilizando sequência de lixas com granulometria de 220, 320, 400, 600 e 1000, seguidos por polimento utilizando alumina e pano de tecido flocado. Na sequência, as amostras foram observadas em microscópio óptico Carl Zeiss axio Lab A1, acoplado a um analisador de imagem, obtendo imagens com 2,5×, 10× e 20× de aumento. As imagens obtidas por MO foram avaliadas no software ImageJ, para cálculo de espessura das camadas do laminado. Também, amostras de aproximadamente 10 mm × 10 mm dos laminados foram observadas por MCT em um analisador Bruker, SkyScan 1173, obtendo aproximadamente 1900 imagens em alta resolução (até 6 µm) para cada laminado. As imagens foram trabalhadas em softwares de análise como o CTan e o Bruker DataViewer, para se verificar teor de vazão (porosidade), distribuição e disposição de TPU nas camadas.

As caracterizações mecânicas (tração, cisalhamento e QSI) dos laminados foram realizadas em uma máquina universal de ensaios Instron 3382 (célula de carga de 100 kN) equipada com acessórios específicos para cada ensaio. Os ensaios de tração ocorreram de acordo com a ASTM D3039, sendo as fibras orientadas em 0°/90°, a uma velocidade do travessão da máquina de 2 mm/min, distância inicial entre garras de 150 mm, com 5 CPs de 250 mm × 25 mm para cada amostra. Os ensaios de cisalhamento ocorreram de maneira análoga aos ensaios de tração, e foram realizados de acordo com a ASTM D3518, utilizando os mesmos parâmetros de ensaio, amostras, número e dimensões de CPs, porém com as fibras de aramida orientadas em ±45 e limite de deformação máxima de 5%, como determina a norma. Os módulos de tração e cisalhamento foram obtidos com o auxílio de extensômetro axial (tipo *clip gage*) instalado na máquina. A Figura 15 apresenta um esquematicamente a orientação de fibras dos CPs utilizados na tração e cisalhamento. Os ensaios de QSI pela importância neste trabalho estão detalhados separadamente a seguir.

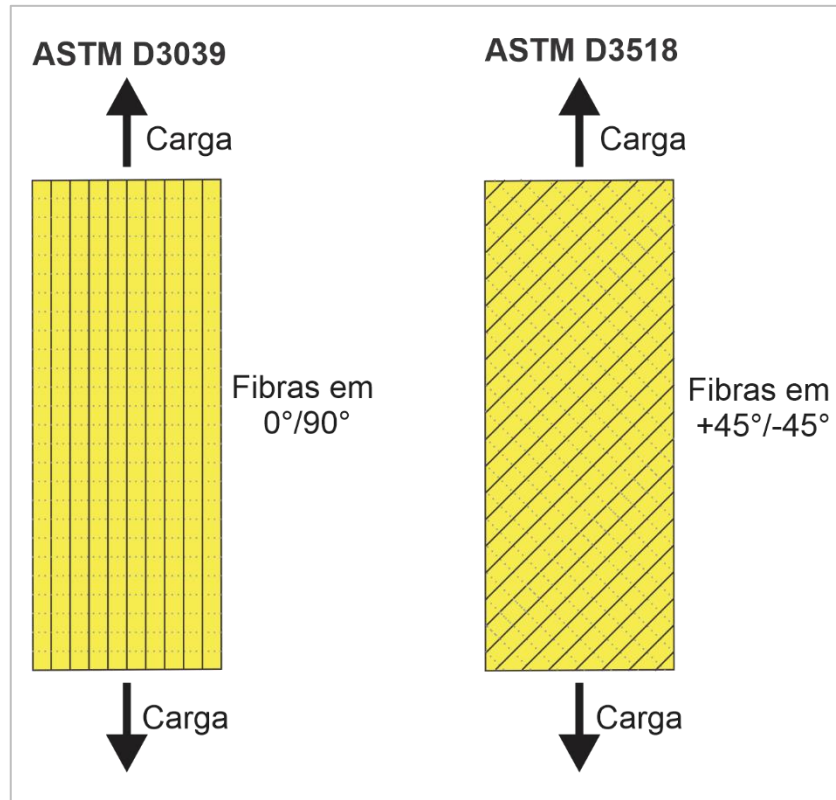


Figura 15. Representação esquemática de orientações de fibras nos ensaios de tração e QSI.

Os ensaios de tração foram limitados apenas a região elástica dos laminados devido ao escorregamento e delaminação de camadas mais externas dos CPs, durante ensaios iniciais. A ocorrência de tais fenômenos se deu na região das garras, onde há maior concentração de tensão. A Figura 16 apresenta um dos CPs de tração após ensaio inicial.

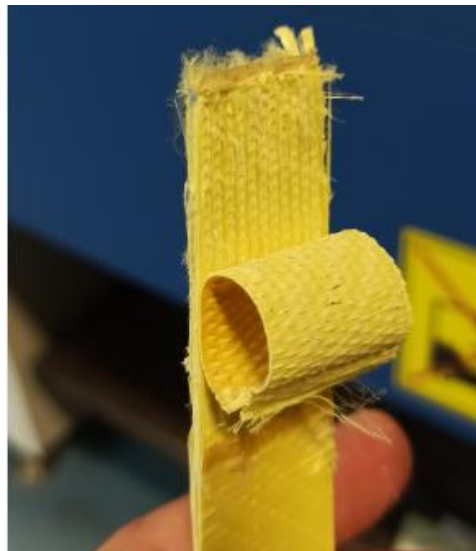


Figura 16. CP de tração após ensaio, apresentando região de escorregamento/delaminação.

4.4.1 Indentação Quase-Estática (QSI)

Ensaio de QSI foram realizados de acordo com a norma ASTM D6264 em 3 CPs para cada grupo estudado (Tabela 3), utilizando um suporte com configuração de borda (*edge*) com SPR = 9,62, sendo o diâmetro do vão (D_s) de 125 mm e o indentador hemisférico com ≈ 13 mm de diâmetro (D_p), movendo-se a uma velocidade de 1,25 mm/min na penetração e no retorno. Nos ensaios de ciclo único, a carga de indentação foi aplicada até o limite de deslocamento (profundidade) possível do suporte utilizado, isto é, 20 mm. Com auxílio do software OriginPro 2021, foi possível realizar cálculos para obtenção da energia absorvida (E_a) de indentação, dada em Joule (J), que corresponde à área abaixo da curva carga-deslocamento de cada amostra, representado matematicamente pela Eq. (2):

$$E_a = \int_{\delta_o}^{\delta_f} F(\delta) d\delta \quad \text{Eq. (2)}$$

onde δ_o (m) é a posição do indentador no contato inicial com o CP, e δ_f (m) corresponde ao deslocamento do indentador ao final do ciclo de descarga e F (N) é a carga de contato medida com o deslocamento do indentador. A Figura 17 apresenta o suporte montado na Instron 3382 com uma amostra posicionada para o início do ensaio.

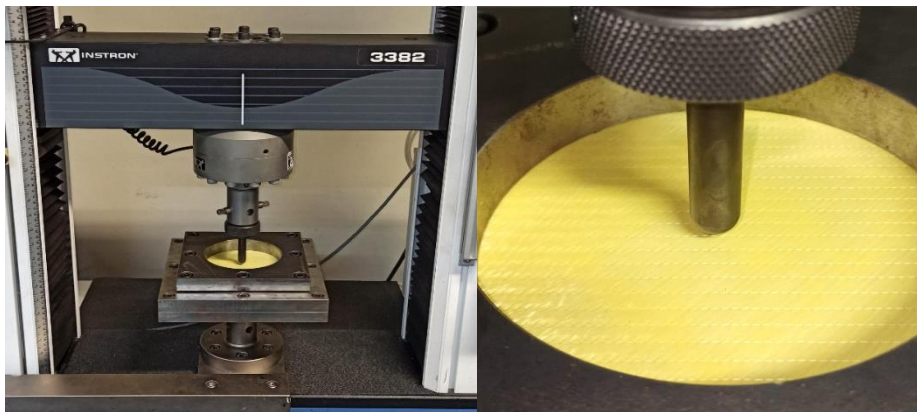


Figura 17. Suporte e amostra posicionada para ensaio de QSI.

Foram realizados também ensaios de QSI com alguns ciclos de penetração e retorno baseados na literatura, com a finalidade de se avaliar a capacidade de absorção e recuperação de energia a cada incremento de perfuração para os diferentes grupos de laminados (YUDHANTO et al., 2018). A metodologia utilizada consistiu em ciclos de penetração e

retorno controlados por deslocamento, conforme apresentado na Figura 18. O uso dessa metodologia permite avaliar a capacidade de um material compósito resistir a diversos eventos danosos por impacto, bem como a resistência ao início de delaminação nessas condições. Os valores de deslocamento foram definidos a partir de análises preliminares das amostras, buscando avaliar apenas a região que antecede a região de cisalhamento.

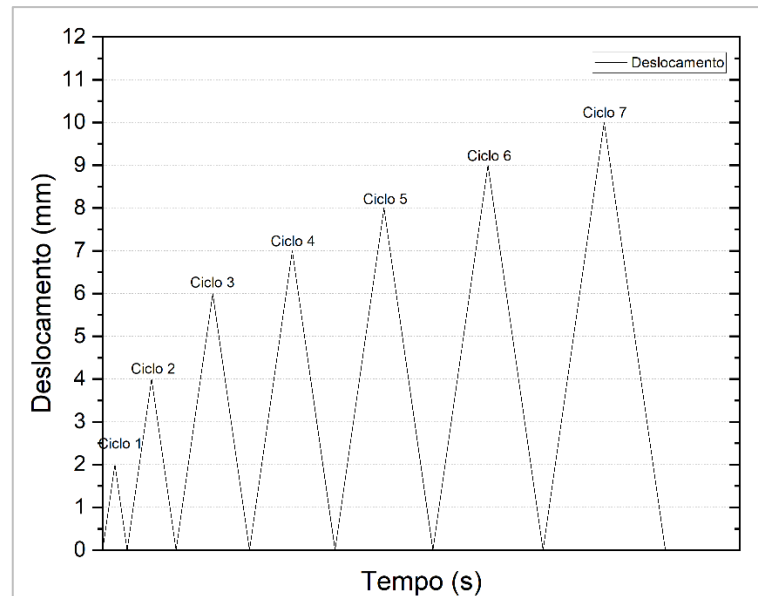


Figura 18. Representação esquemática dos ciclos realizados nos ensaios de QSI.

A rigidez (K) dos laminados foi medida pela inclinação da região linear na curva carga-deslocamento (dada em N/mm), antes do início dos primeiros danos permanentes. Foi também realizada avaliação da capacidade de recuperação dos laminados por meio de cálculos de energias elástica e dissipada em relação ao tempo de recuperação (CADIEU et al., 2019).

4.4.2 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As análises de DMA foram realizadas em um equipamento DMA 850 da *TA Instruments*, equipado com um sistema de resfriamento de ar (ACS3) para se obter as curvas de módulo de armazenamento (E') e de perda (E''), bem como o fator de perda ($\tan \delta$), que podem dar indicação da adesividade entre camadas e da capacidade de absorção de energia de impacto. As análises ocorreram no modo *double cantilever* na frequência de 1 Hz, com varredura de temperatura na faixa de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ e taxa de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ para todos os laminados estudados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos e a discussão relacionada desde a caracterização dos materiais de partida, fabricação dos filmes de TPU, estudo e otimização de parâmetros de fabricação pelo DOE, avaliação da estabilidade dos laminados com várias camadas, seguindo pela fabricação e caracterização desses compósitos.

5.1 CARACTERIZAÇÕES INICIAIS

A Figura 19 apresenta os resultados de perda de massa e a respectiva curva derivada (DTGA) para o TPU utilizado. É possível verificar o início de uma significativa perda de massa a partir de 250 °C referente à degradação inicial da fase rígida do material devido à quebra das ligações uretânicas e liberação de CO₂. Em aproximadamente 330 °C, nota-se uma pequena variação na intensidade da perda, relacionada à degradação da fase flexível que compõe o TPU (PETROVIĆ et al., 2007).

Tais variações são melhor evidenciadas na curva de DTGA, onde se incluiu as deconvoluções dos picos pelo método de distribuição gaussiana, tendo coeficiente $r^2=0,9902$. Assim, pode-se verificar a quantidade relativa de cada segmento no TPU que é $\approx 50\%$. Com relação aos picos de degradação, foi verificado que a fase rígida teve taxa de degradação mais elevada em 342,4 °C, enquanto a fase flexível apresentou ponto máximo de degradação em 413,7 °C.

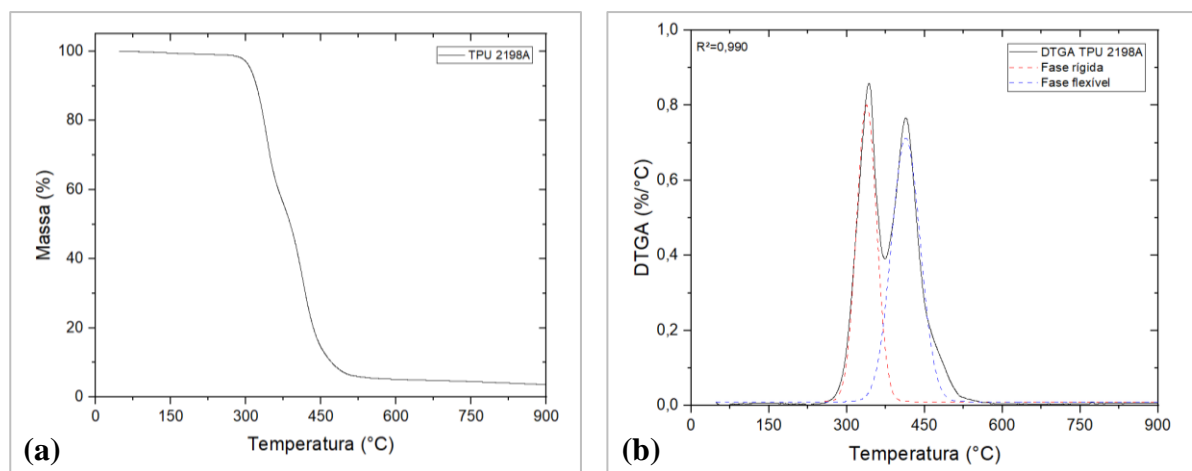


Figura 19. Curva de TGA (a) e da derivada da perda de massa com deconvolução gaussiana evidenciando as fases rígida e flexível (b) do TPU.

Como citado anteriormente, o TPU é um copolímero linear em bloco de característica termoplástica, formado por segmentos de cadeia flexíveis com baixa T_g e segmentos rígidos ordenados de elevada T_g (PANDEY et al., 2017; QI; BOYCE, 2005). A Figura 20 apresenta o resultado de DSC obtido acrescido de uma curva auxiliar de 1ª derivada para melhor evidência das regiões térmicas de interesse. Verifica-se que o TPU apresenta regiões de transição vítrea da fase flexível (T_{gSS}) e rígida (T_{gHS}) em 1,0 °C e 109,0 °C, respectivamente, sendo evidenciados pela variação na curva principal e os picos aparentes na derivada.

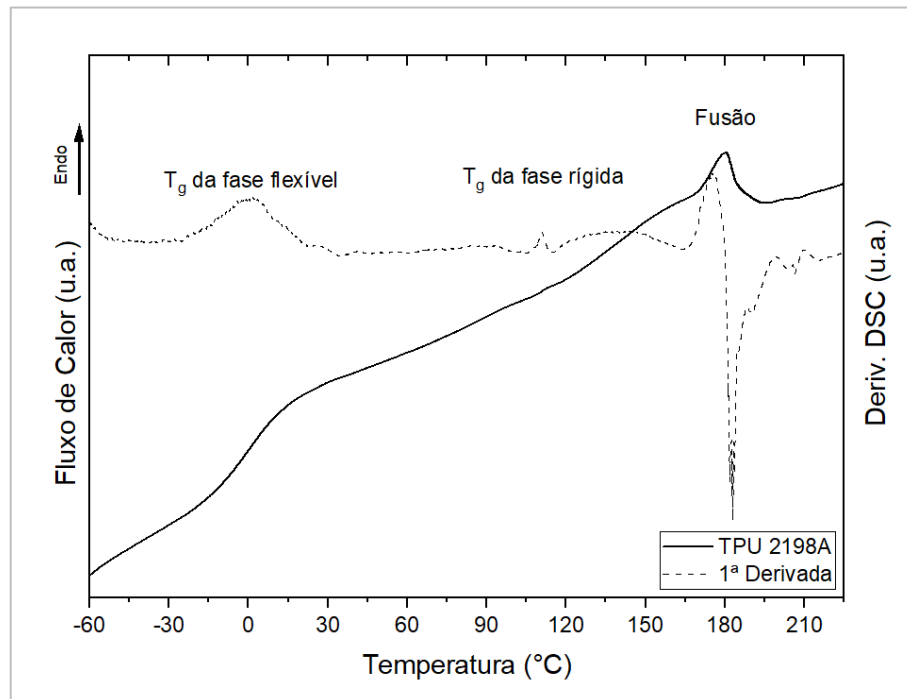


Figura 20. Curva de DSC do TPU 2198A e sua derivada evidenciando as principais transições térmicas (segundo ciclo de aquecimento).

A localização (temperatura) das transições está relacionada diretamente com a proporção dos constituintes utilizados na síntese e, conseqüentemente, com a proporção e miscibilidade das fases presentes no copolímero, sendo os resultados obtidos condizentes com a literatura (ERNZEN et al., 2022). O pico endotérmico em 179 °C evidencia a região em que o material passa para o estado fluido viscoso, sendo referente à temperatura de fusão (T_m). Considerando a baixa estabilidade térmica do TPU acima dessa temperatura (HENTSCHEL; MÜNSTEDT, 2001), o valor do nível -1 para este fator no DOE foi uma temperatura intermediária entre a T_m e a inicial do evento térmico (170 °C).

A aramida também foi caracterizada termicamente por TGA e DSC para verificar a faixa de temperatura segura de processamento sem ocorrência de degradação. A Figura 21 apresenta a curva de TGA da aramida. A aramida é um material higroscópico devido à presença e afinidade do grupo amida com a água. Por isso, a perda de massa aparente (3%) até 150 °C é atribuída a quantidade de umidade total.

De acordo com Chiou (2012), cada camada do tecido de aramida é revestida por um polímero de elevada viscosidade numa faixa de 1 a 15% em peso. Pode-se verificar que o polímero utilizado como camada de revestimento possivelmente inicia a degradação em $\approx 249,5$ °C seguindo até ≈ 400 °C. A perda de massa relativa à degradação nessa faixa é de 14,9%, estando na faixa delimitada por Chiou (2012). O revestimento utilizado na aramida possui uma T_g em aproximadamente -15 °C, como apresentado na Figura 22, sendo coerente com as informações descritas nas reivindicações da patente desse material (CHIOU, 2012). Segundo a patente, o material utilizado como revestimento possui T_g que compreende a faixa de -40 °C a 0 °C, podendo ser adesivos cianoacrilatos, uretanos, aminas alifáticas, entre outros.

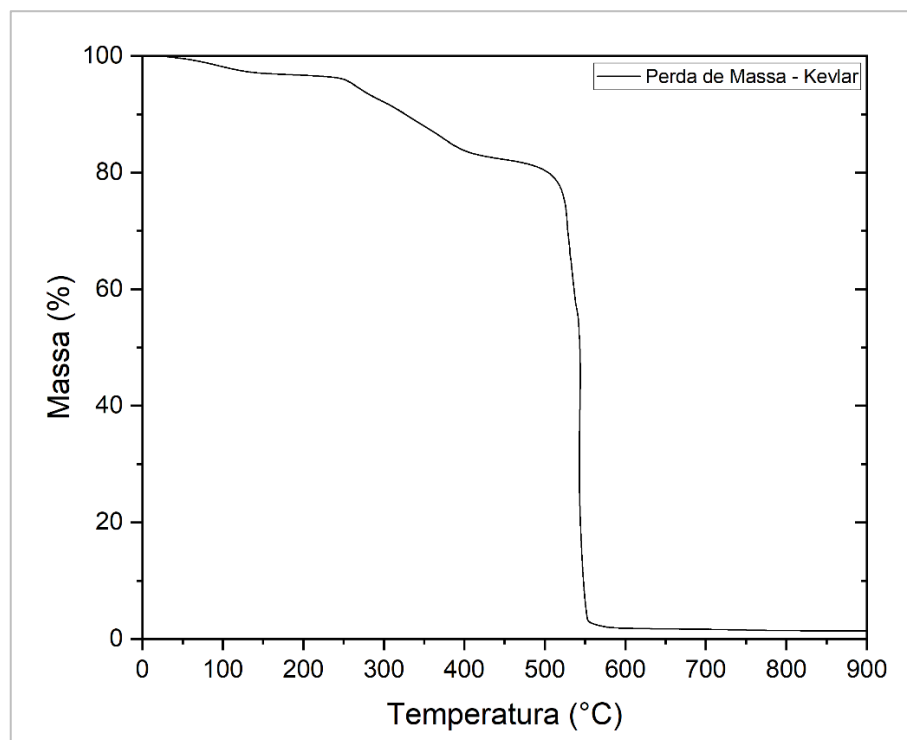


Figura 21. Termograma do Kevlar® XP S307.

Em temperaturas superiores à degradação do revestimento no TGA, pode-se verificar que a degradação da aramida se inicia em ≈ 520 °C, sendo essa região referente à degradação

por cisão das cadeias da aramida. Em ≈ 600 °C, quase todo o material que compõe o tecido foi degradado, restando 1,76% de resíduo (OZEN et al., 2022).

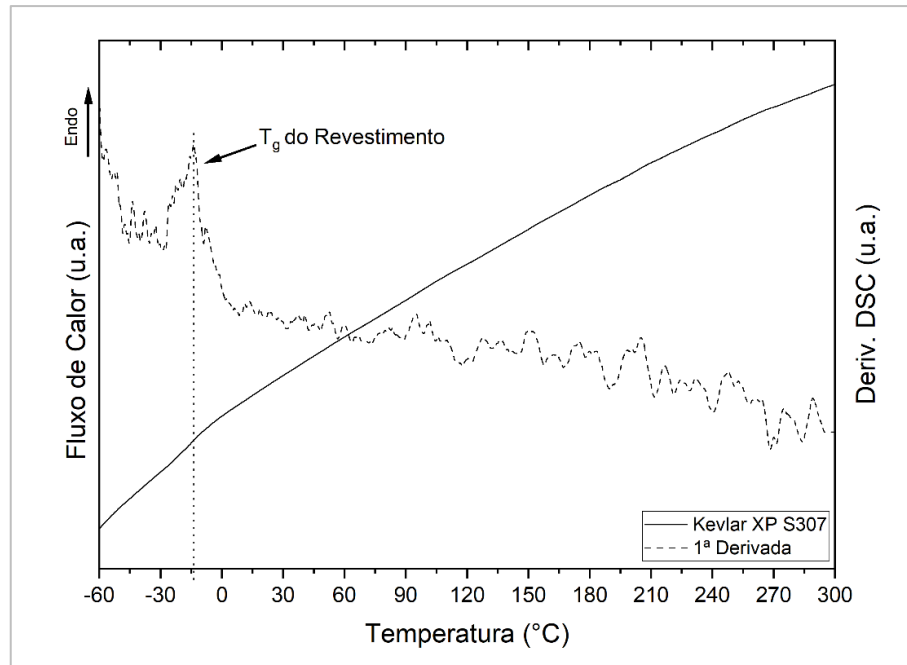


Figura 22. DSC do Kevlar® XP S307 e respectiva derivada, com indicação da T_g do revestimento (segundo ciclo de aquecimento).

A aramida se destaca em relação a outros tecidos utilizados em aplicações de impacto (ADAMS et al., 2001). A Figura 23 apresenta o comportamento desse material em tração dos feixes e Tabela 4 sumariza os resultados obtidos nos ensaios. Vê-se que essa aramida possui boas propriedades para aplicação de impacto, verificados pelos valores de alongamento na ruptura e tenacidade dos feixes.

Tabela 4. Resultados dos ensaios de tração de feixes de aramida.

	Máx. Deslocamento [mm]	Carga Máxima [N]	Módulo [mN/tex]	Alongamento na ruptura [%]	Energia [J]
MÉDIA	15,14	302,92	65274	2,02	2,21
DESVIO	1,17	33,85	6414	0,16	0,34

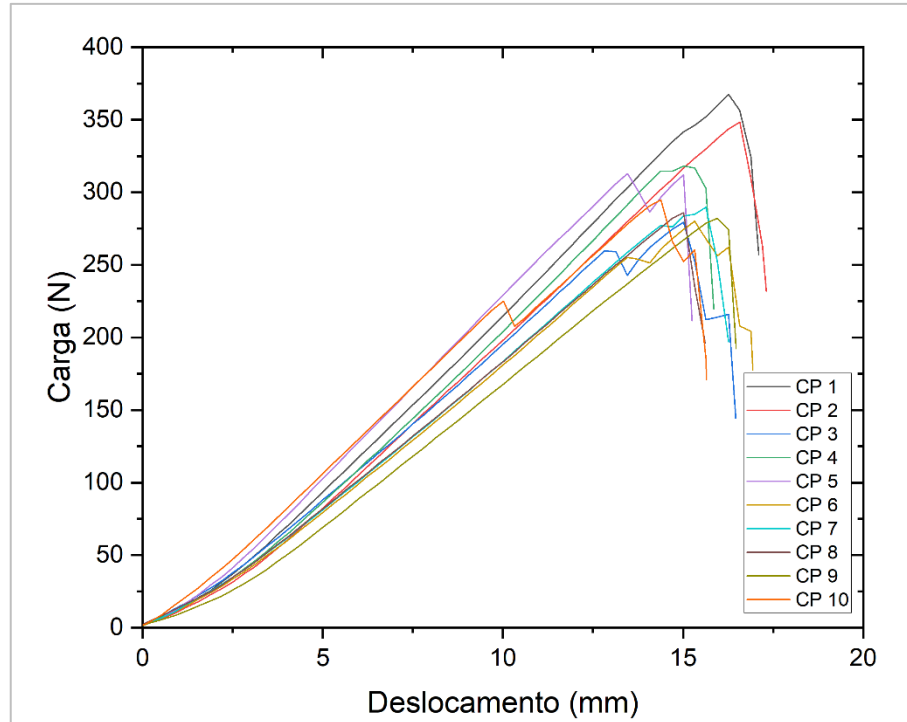


Figura 23. Curvas de carga × deslocamento em tração dos feixes de aramida.

5.2 PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE TPU

Os filmes de TPU foram obtidos por extrusão plana utilizando o material como recebido. Os primeiros resultados não foram satisfatórios devido à presença de umidade no material, sendo responsável pela formação de bolhas no filme (liberação de CO_2). A extrusora utilizada não possuía sistema de secagem pré-processamento, sendo necessário alimentar o funil com uma menor quantidade de material seco, diminuindo o risco de absorção de umidade.

Após ajuste na secagem, alimentação e parâmetros de processamento, foi possível obter filmes de TPU com qualidade satisfatória para fabricação dos laminados. A Figura 24 apresenta um dos primeiros filmes obtidos, bem como o filme final após os ajustes para comparação.

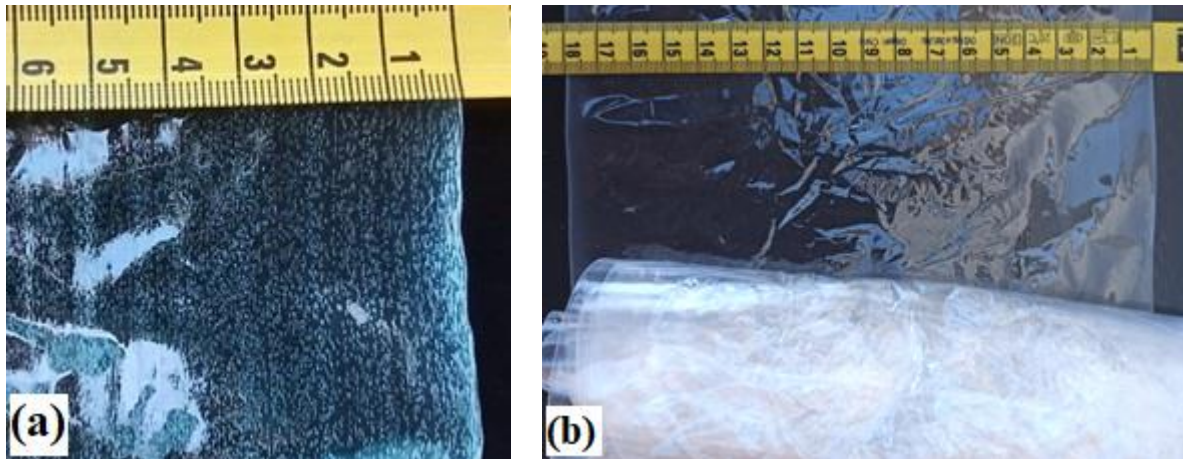


Figura 24. (a) Primeiro filme obtido, apresentando bolhas; (b) amostra do filme final de TPU 2198A.

A Figura 25 apresenta os resultados de tração dos filmes em duas taxas de velocidade. O comportamento inicial da curva é referente à deformação elástica, seguido por deformação não-linear atribuída às movimentações moleculares da fase flexível e, por último, o enrijecimento ocasionado pelo rearranjo e cristalização molecular.

Para melhor comparação entre as curvas, a Tabela 5 apresenta a resistência nas regiões principais. Os filmes de TPU obtidos apresentam resultados mecânicos mais interessantes que outros filmes termoplásticos utilizados em trabalhos que objetivam avaliar a absorção de energia de impacto em laminados compósitos (KIM; LEE, 2016; RUSSO et al., 2013).

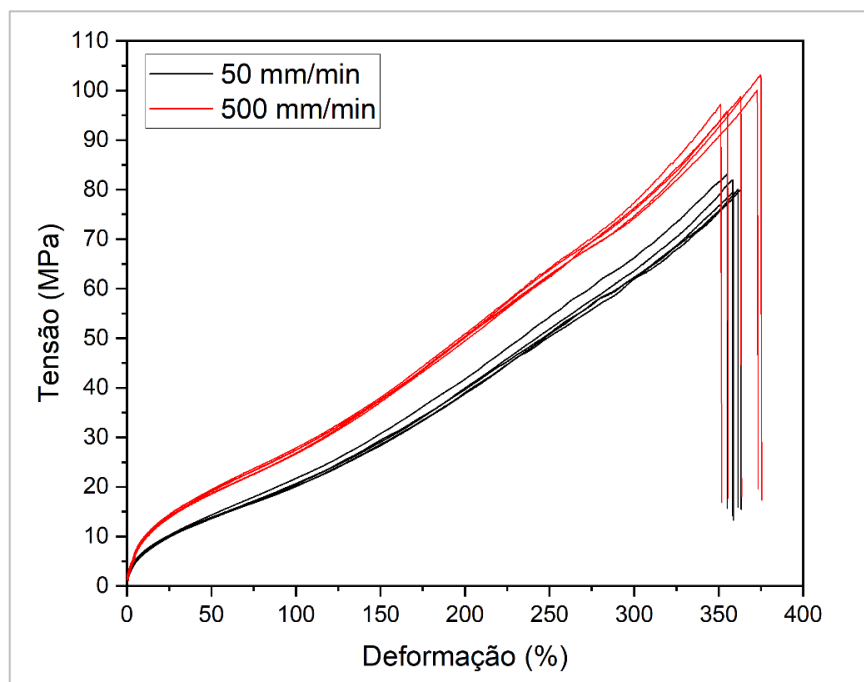


Figura 25. Resposta em tração dos filmes de TPU 2198A em duas taxas de deformação.

Tabela 5. Resistência à tração dos filmes em diferentes taxas de velocidade.

		Resistência à tração [MPa]			Ruptura	Def. máx. [%]
		20% def.	100% def.	300% def.		
50 mm/min	Média	9,06	20,67	63,25	81,00	359,41
	Desvio	0,16	0,638	1,80	1,55	3,16
500 mm/min	Média	12,76	27,25	75,71	98,98	363,29
	Desvio	0,27	0,501	1,29	2,81	10,44

A proporção de segmentos rígidos e flexíveis do TPU definem seu comportamento mecânico e sensibilidade à variação de taxa de deformação. A norma ASTM D882 indica uma velocidade de ensaio padrão de 500 mm/min para materiais elastoméricos. Porém, a realização dos ensaios também a uma velocidade 10 vezes menor, permite uma avaliação mais criteriosa acerca do comportamento viscoelástico do TPU quando solicitado em diferentes taxas. De fato, nota-se que, a uma taxa de deformação mais alta, o TPU apresenta maior rigidez e resistência mecânica, sem alteração significativa na deformabilidade. Isso se dá devido às movimentações de ambas as fases, a rígida contribuindo com o incremento na resistência e a flexível na deformação em taxa mais elevada (menor tempo de resposta) (MIAO; HE; LI, 2020; SINGH et al., 2021).

O comportamento em tração dos filmes possui grande relevância por estar associado a outras propriedades, como a resistência à perfuração, visto que nesse tipo de solicitação, a indentação do material gera deformações trativas. Nesse quesito, o TPU apresenta boa resistência ao se comparar com outros polímeros termoplásticos utilizados em aplicações que requerem boa resistência à perfuração (WYPYCH, 2016).

A Figura 26 apresenta o comportamento em perfuração dos filmes de TPU 2198A de espessura média de 61 μm . Vê-se uma boa resistência à perfuração, absorvendo em média $0,55 \pm 0,03$ J de energia total, para uma carga máxima de $39,10 \pm 1,52$ N e profundidade de perfuração de $32,72 \pm 0,63$ mm (NGUYEN et al., 2005).

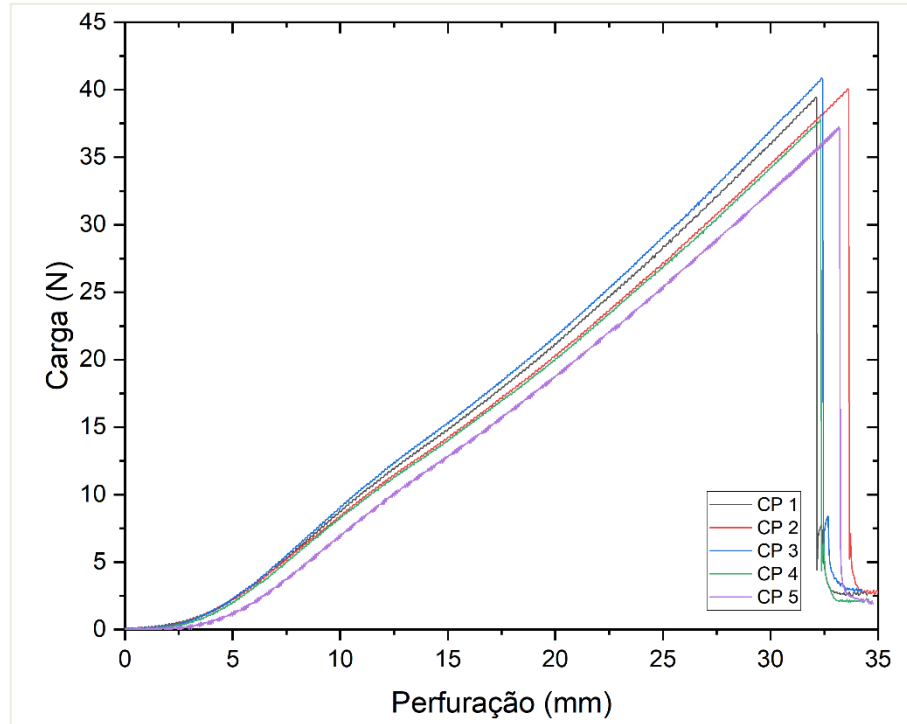


Figura 26. Comportamento do filme de TPU 2198A em perfuração.

5.3 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS LAMINADOS

Com os dados obtidos pelas caracterizações térmicas e com dados da literatura, foi possível definir os níveis para cada fator de influência no processamento. Com os dados de entrada (fatores e níveis) apresentados na Tabela 2, o software gerou 9 experimentos combinando fatores pelo método de fração meia, os quais guiaram a fabricação e ensaios de adesividade por T-Peel, conforme detalhado na Tabela 6.

Tabela 6. Descrição de experimentos gerados no DOE.

Experimento	Temperatura [°C]	Pressão [MPa]	Tempo [min]
1	176	5	10
2	176	10	30
3	176	15	20
4	200	5	30
5	200	10	20
6	200	15	10
7	220	5	20
8	220	10	10
9	220	15	30

Seguindo os parâmetros de cada experimento, foram produzidas amostras para ensaios de adesividade *T-peel* levando em consideração também a orientação das fibras. A Figura 27 apresenta os ensaios realizados em diferentes orientações no tecido XP[®] S307. Este tecido apresenta fibras orientadas em $\pm 45^\circ$. Entretanto, testes de adesividade preliminares mostraram que a melhor maneira de se medir essa propriedade foi com a utilização das camadas centrais em mesma orientação e ambas na direção da aplicação da carga (em 0°).

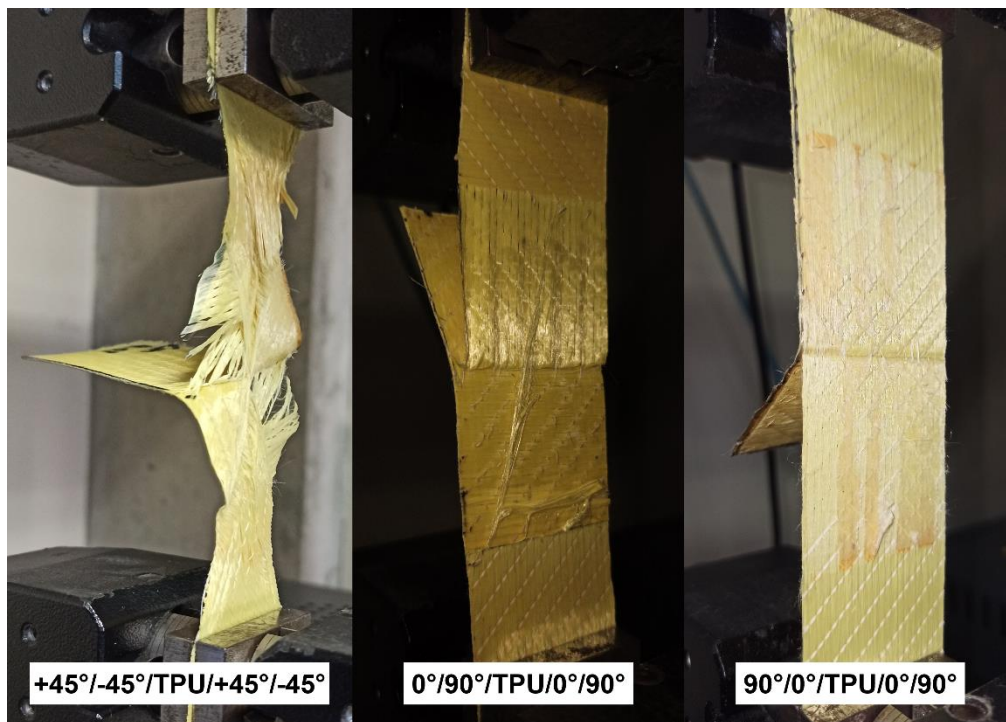


Figura 27. Ensaios preliminares de adesividade *T-peel* nos tecidos em diferentes orientações.

Os CPs com camadas orientadas em $\pm 45^\circ$ não tiveram resultados satisfatórios devido ao esgarçamento do tecido à medida em que o ensaio acontece. Os CPs de camadas centrais defasadas em 90° também não tiveram resultados satisfatórios devido à menor adesividade das camadas costuradas do próprio tecido de aramida em relação a camada contendo TPU, sendo verificado pelo “destacamento” da camada em 90° .

Assim, as amostras para todos os demais experimentos foram fabricadas com orientação das camadas internas em 0° . A Figura 28 apresenta os resultados obtidos nos ensaios *T-peel* das amostras definidas pelo DOE. Vê-se variações expressivas na resposta adesiva entre grupos de laminados a partir da mudança nos parâmetros de processamento. Também, que os grupos fabricados na temperatura intermediária geraram os melhores resultados de adesividade em geral.

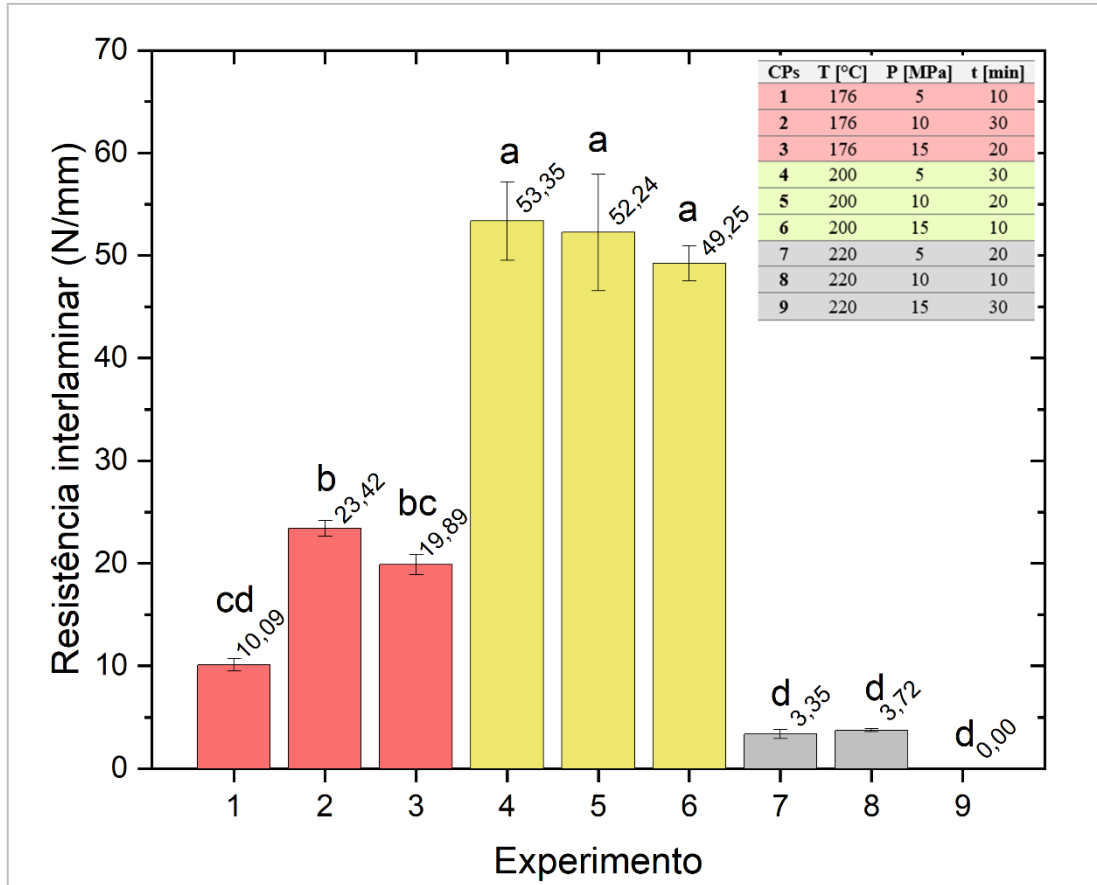


Figura 28. Resultados de *T-peel* das amostras fabricadas nas condições definidas no DOE.

Ao realizar a análise estatística Tukey da correlação de grupo, verificou-se que os experimentos realizados a 200 °C tiveram melhores respostas, destacando-se dos demais, e não apresentaram diferenças significativas entre si. O grupo de pior desempenho foi o dos experimentos realizados a 220 °C, com o experimento 9 não mostrando adesão alguma entre camadas. Isso se deve à maior fluidez do TPU a uma temperatura de 220 °C, causando alta permeação do material para as camadas de reforço, especialmente para maior pressão e tempo utilizados.

Observa-se que o experimento 4 (200 °C, 5 MPa, 30 min) apresentou a melhor resposta à adesão, sendo a melhor combinação dos parâmetros de processamento. O grupo de amostras fabricadas na menor temperatura utilizada demonstra melhor o efeito do tempo de prensagem (assim como o grupo de 200 °C), indicando que nessas amostras (2 e 4) o TPU teve tempo suficiente para fluir para a aramida, promovendo maior adesividade na dada temperatura (HENTSCHEL; MÜNSTEDT, 2001).

O conhecimento da influência dos parâmetros de fabricação nas propriedades de materiais compósitos é de fundamental importância. Na análise de variância, o *p-valor* foi

avaliado e, se $p \leq \alpha$, há correlação estatística significativa entre a variável e seu coeficiente na equação de regressão. Para o trabalho atual, o *p-valor* utilizado foi de 0,05 (índice de confiança de 95%), com ajuste linear (L) e quadrático (Q) dos fatores estudados (MEHRAJ; SISTLA, 2022). Como se observa no gráfico de Pareto (Figura 29a), o fator mais significativo (maior influência nos valores finais de adesividade dos laminados) foi a temperatura com o coeficiente de regressão de 12,61 no ajuste quadrático.

Ainda tomando como base os dados e seus tratamentos, verificou-se boa correlação de valores previstos com os obtidos experimentalmente, como apresentado na Figura 29b. Realizando um ajuste linear para correlacionar os dados, foi possível verificar que o modelo experimental utilizado é eficiente nessa aplicação, pois os valores observados e previstos apresentam boa correlação e ajuste (com valor de $R^2 = 0,98859$).

Sabe-se que o TPU, sendo um copolímero de bloco segmentado, tem uma temperatura de ordem-desordem muito próxima à da cisão de ligação de uretano (220°C). Acima desta condição, a viscosidade do polímero reduz drasticamente (HENTSCHEL; MÜNSTEDT, 2001; PRISACARIU, 2011). Assim, é esperado que o TPU seja muito sensível às mudanças de temperatura e, portanto, esse parâmetro deve ser cuidadosamente controlado e otimizado.

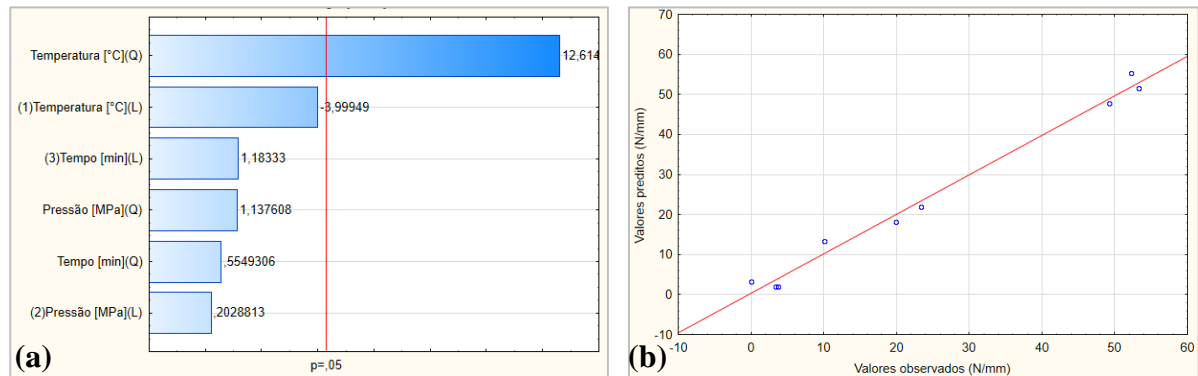


Figura 29. (a) Gráfico de Pareto apresentando estimativa dos efeitos padrões de parâmetros, e (b) gráfico de correlação entre os valores previstos (ajuste linear) e os observados.

Por meio da ferramenta DOE, é possível analisar a influência dos parâmetros de processamento, bem como realizar uma otimização do processo para se obter a melhor combinação de parâmetros. A Figura 30 apresenta gráficos de contorno de resposta que correlacionam os parâmetros com a adesividade. Novamente, pode-se confirmar a maior sensibilidade da adesividade à variação de temperatura, seguida pela pressão e tempo (notadamente pelas diferenças no achatamento dos campos). No gráfico de correlação tempo-

pressão da Figura 30, pode-se verificar influências similares na adesividade, dado pelos campos quase circulares (MONTGOMERY, 2013).

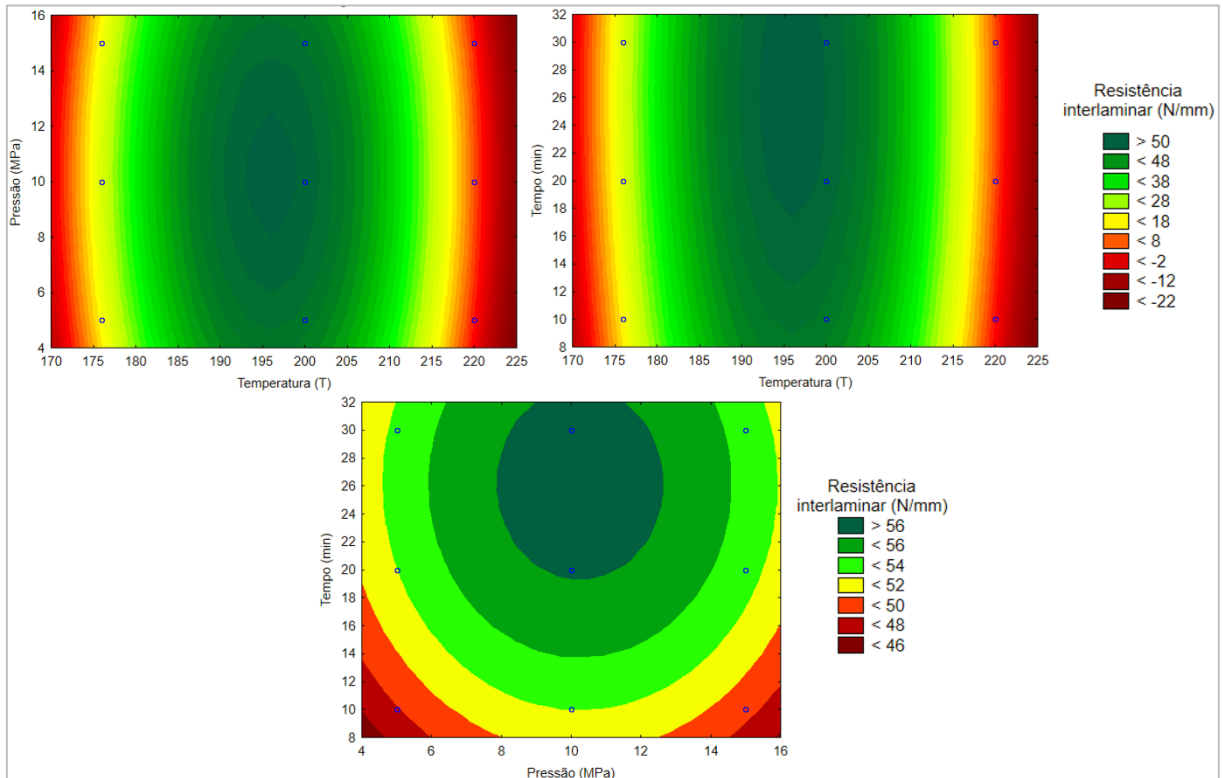


Figura 30. Gráficos correlacionando os fatores e suas influências na resistência interlaminar.

De maneira geral, considerando todos os fatores, a Eq. (3) representa a correlação dos efeitos totais lineares e quadráticos dos parâmetros (T, P e t) na resistência interlaminar (RI).

$$RI = -3351,80 + 34,50T + 3,12P + 0,97t - 0,088T^2 - 0,15P^2 - 0,019t^2 \quad \text{Eq. (3)}$$

A equação geral apresentada indica o possível valor de adesividade do laminado a cada combinação de parâmetros (variáveis independentes) de processamento, sendo então, RI a variável dependente de cada um destes. A análise dos dados gerados propicia a avaliação individual de cada variável independente, sendo então possível otimizar o processo pela melhor combinação de seus pontos máximos.

A Figura 31 apresenta ajustes de cada parcela contribuinte na equação e a indicação dos valores críticos e otimizados que geram a adesividade máxima. Os ajustes de parâmetros indicam a melhor adesividade possível, correlacionando as regiões máximas de cada fator. Dessa maneira, para o fator temperatura o valor otimizado é de 196 °C, a pressão possui valor

otimizado em 10 MPa e o tempo ótimo é de 26 min. No entanto, considerando limitações dos equipamentos empregados no processamento dos laminados compósitos, definiu-se 200 °C, 10 MPa e 25 min para as etapas seguintes. Com estes valores espera-se uma resistência interlaminar de 56,07 N/mm, calculados a partir da Eq. (3).

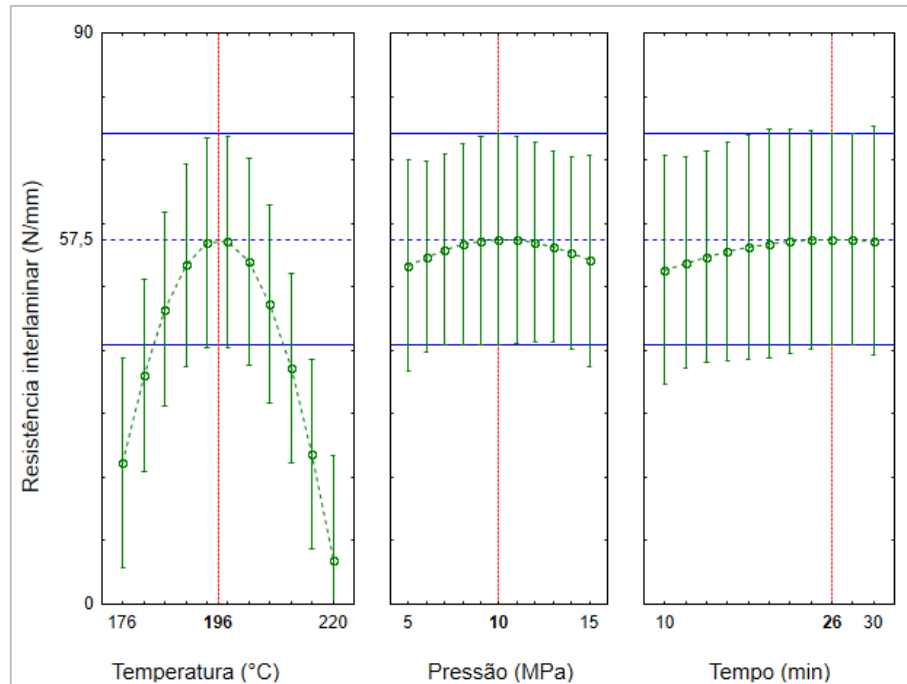


Figura 31. Gráficos de ajustes de valores previstos com indicação de pontos máximos críticos.

Durante o processamento dos laminados TPU/aramida por compressão à quente, fenômenos como a transferência de calor devem ser considerados quando se varia as dimensões da peça, visto que sua estabilidade e outras propriedades finais podem ser distintas à medida que se aumenta a quantidade de camadas de matriz e/ou reforço (LI; SHAN, 2018). Como apresentado na Figura 32, a adesividade nas camadas centrais dos laminados tende a reduzir quando se utiliza muitas camadas de reforço. Porém, não houve variação significativa na adesividade entre as amostras com 8 a 12 camadas de reforço e 1 filme de TPU entre camadas adjacentes. Assim, vê-se que não há comprometimento na estabilidade final dos laminados, mantendo valor considerável de adesividade nas amostras, em relação a amostra padrão K2_1PU, que foi fabricada utilizando os valores definidos anteriormente. A leve variação no resultado experimental com o que foi calculado dessa amostra pode estar associado aos fatores como manuseio dos laminados durante o processamento, variação na taxa de resfriamento, limitações da prensa em relação à boa estabilidade de parâmetros (calibração), entre outros.

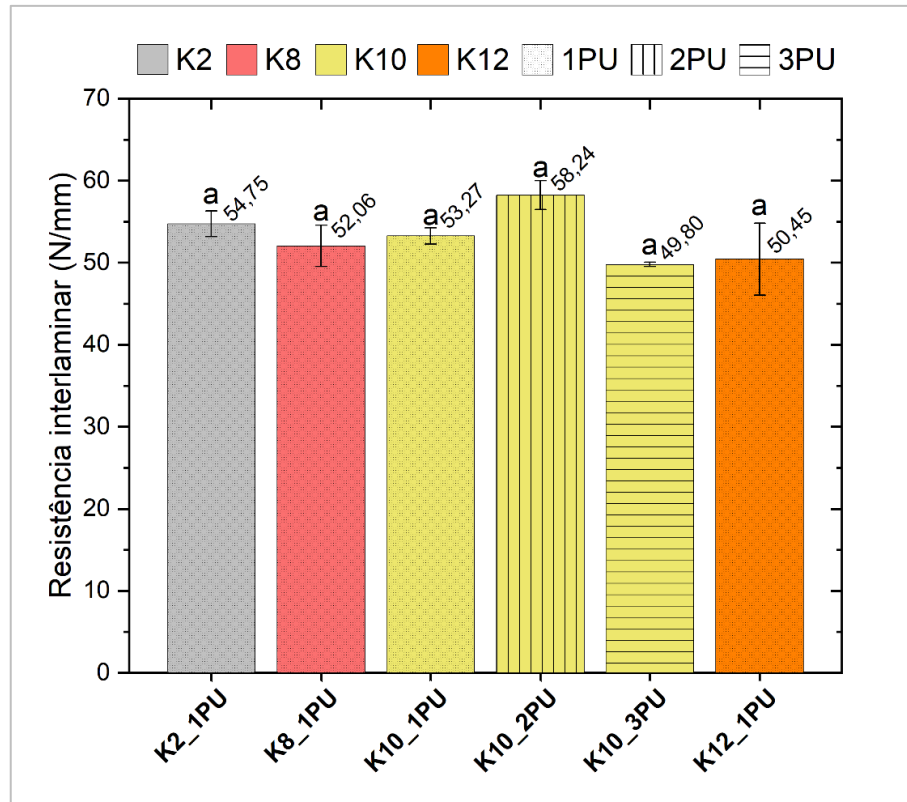


Figura 32. Valores de resistência interlaminar das camadas centrais em várias configurações.

A variação no teor de TPU afeta os valores de adesividade pois este material é um mau condutor térmico, como a maioria dos polímeros. Como apresentado, a aplicação do dobro de TPU por camada promoveu um aumento na resistência interlaminar devido uma maior quantidade de material fundido fluir para o reforço, além da maior quantidade de material remanescente entre camadas. A amostra K10_3PU teve adesividade reduzida em relação à amostra K10_2PU e isso pode estar associado à menor transferência de calor dos pratos aquecidos da prensa até as camadas centrais do laminado, ocasionado pela resistividade térmica do TPU, este não sendo fundido suficientemente para fluir para as camadas de reforço.

A quantidade de material entre camadas é um fator que influencia diretamente na adesividade, visto que o TPU remanescente deve fazer ligação entre as camadas adjacentes de aramida. A Figura 33 apresenta imagens de MCT da região central da amostra K8_1PU, apresentando as principais regiões de influência na adesividade. É possível verificar que uma quantidade considerável de TPU migrou para as camadas de aramida, e que o material remanescente foi capaz de garantir boa adesividade (como apresentado anteriormente) e estabilidade final do laminado. As marcações indicadas na Figura 33(a-b) mostram as regiões de costura dos tecidos de aramida, onde se vê maior teor de vazios, dado pela maior migração

do TPU nessas regiões pela contribuição dos fios de costura. A indicação na Figura 33(c) é referente ao vazio inerente ao tecido bicamada de aramida. Assim, esse laminado apresentou 19,52% de porosidade volumétrica.

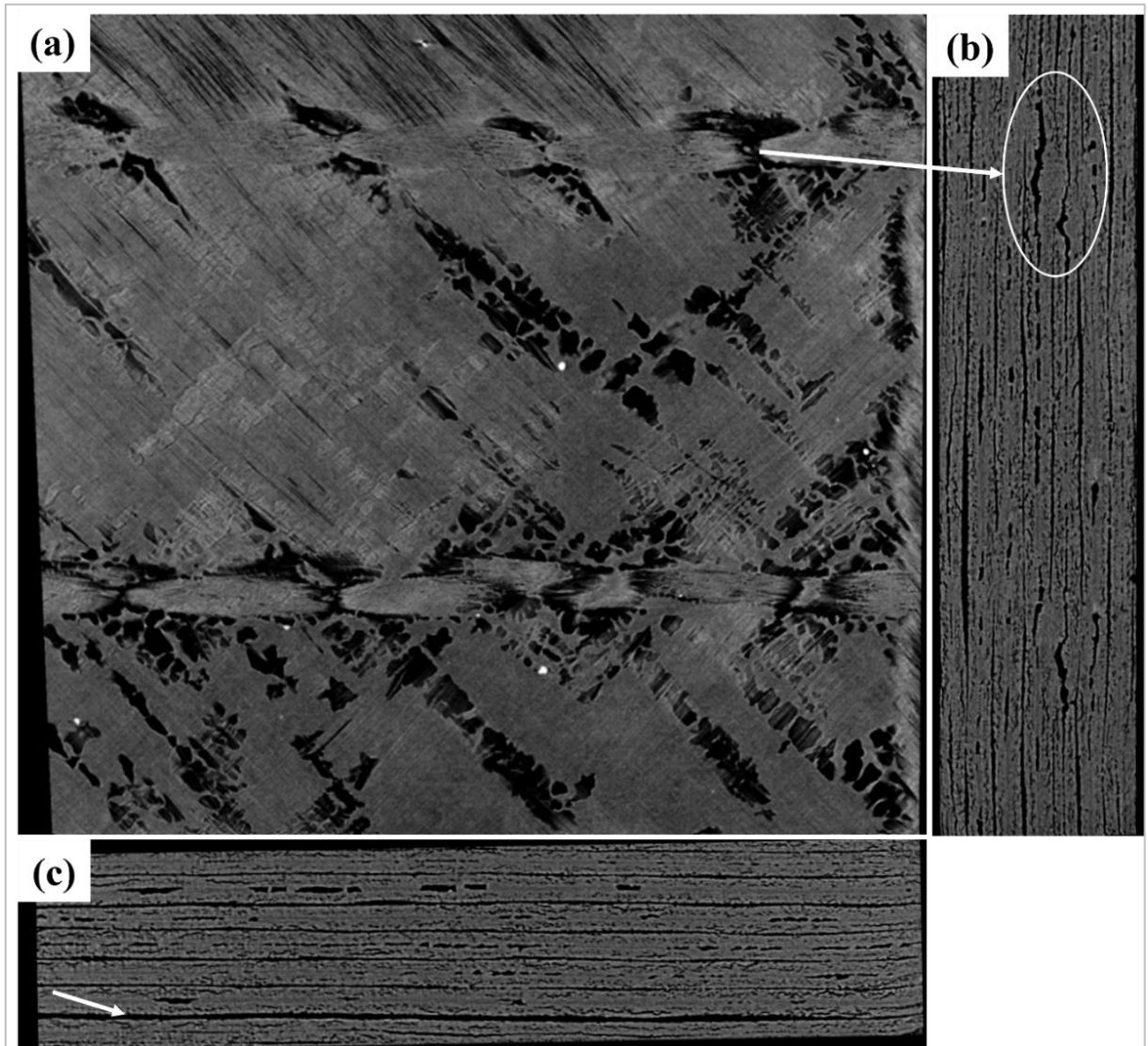


Figura 33. Imagens de MCT da região central da amostra K8_1PU.

Como apresentado anteriormente, o aumento na quantidade de TPU promove aumento na resistência interlaminar. A Figura 34 mostra seções do laminado K8_2PU obtidos por MCT. O maior volume de TPU entre camadas de aramida promove maior adesividade pela maior área de contato, bem como a redução do volume de vazios até mesmo nas regiões de costuras (região indicada). Esse laminado apresentou 9,77% de porosidade volumétrica, sendo a menor entre as 3 configurações.

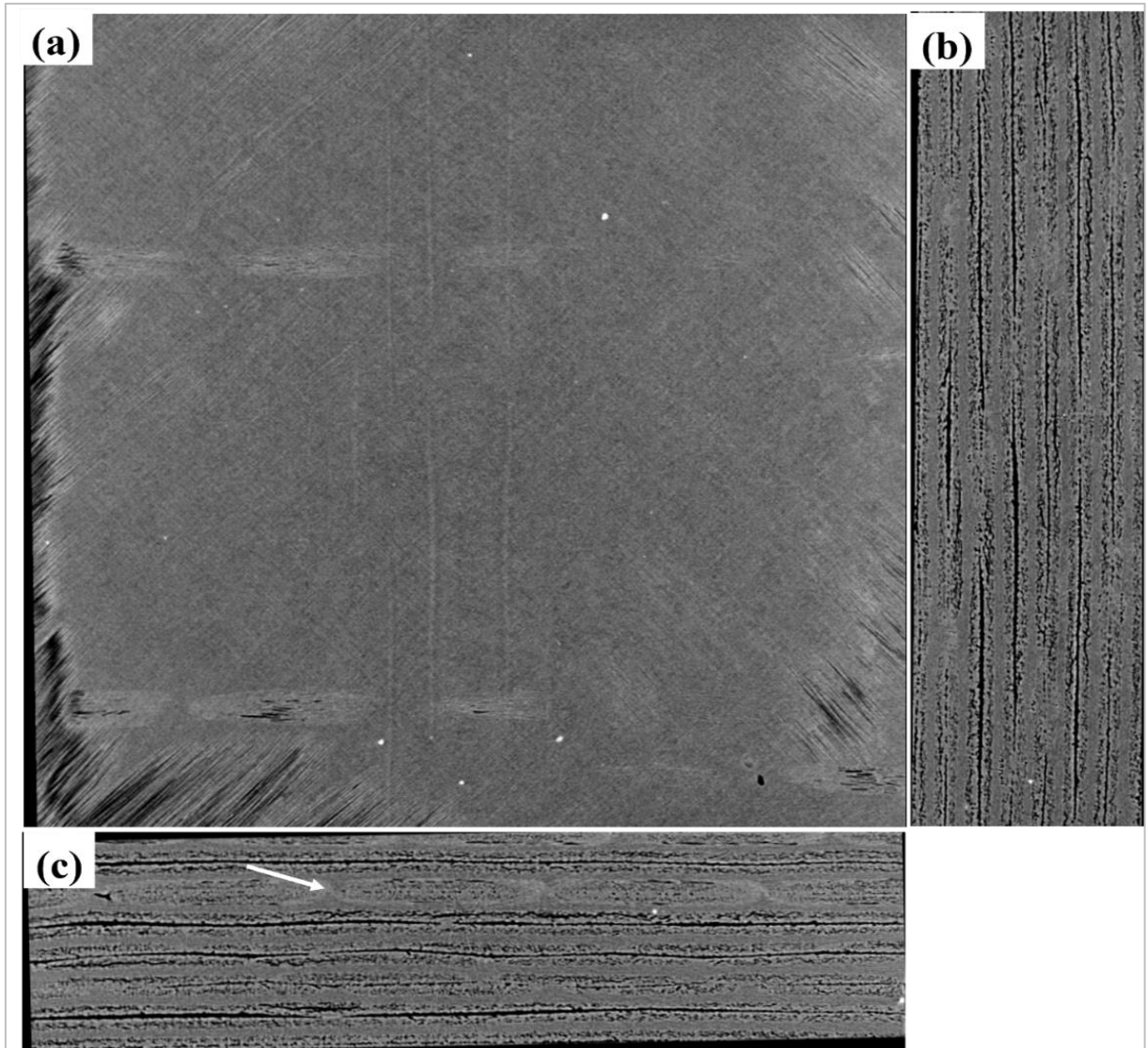


Figura 34. Imagens de MCT do laminado K8_2PU.

O incremento no volume de TPU promove uma maior adesividade utilizando os mesmos parâmetros definidos pelo DOE porém, o laminado K8_3PU obteve menor adesividade. A Figura 35 apresenta seções do laminado K8_3PU obtida por MCT. O volume de TPU entre camadas de aramida está diretamente ligado à espessura das camadas de cada constituinte. Ainda, pode-se notar um aumento na homogeneidade das camadas de TPU, bem como uma leve redução dos vazios mesmo entre as camadas duplas do tecido de aramida. Ainda assim, o laminado K8_3PU apresentou porosidade volumétrica de 10,37%, podendo este valor estar associado à menor permeação de TPU entre os feixes do tecido em relação à K8_2PU.

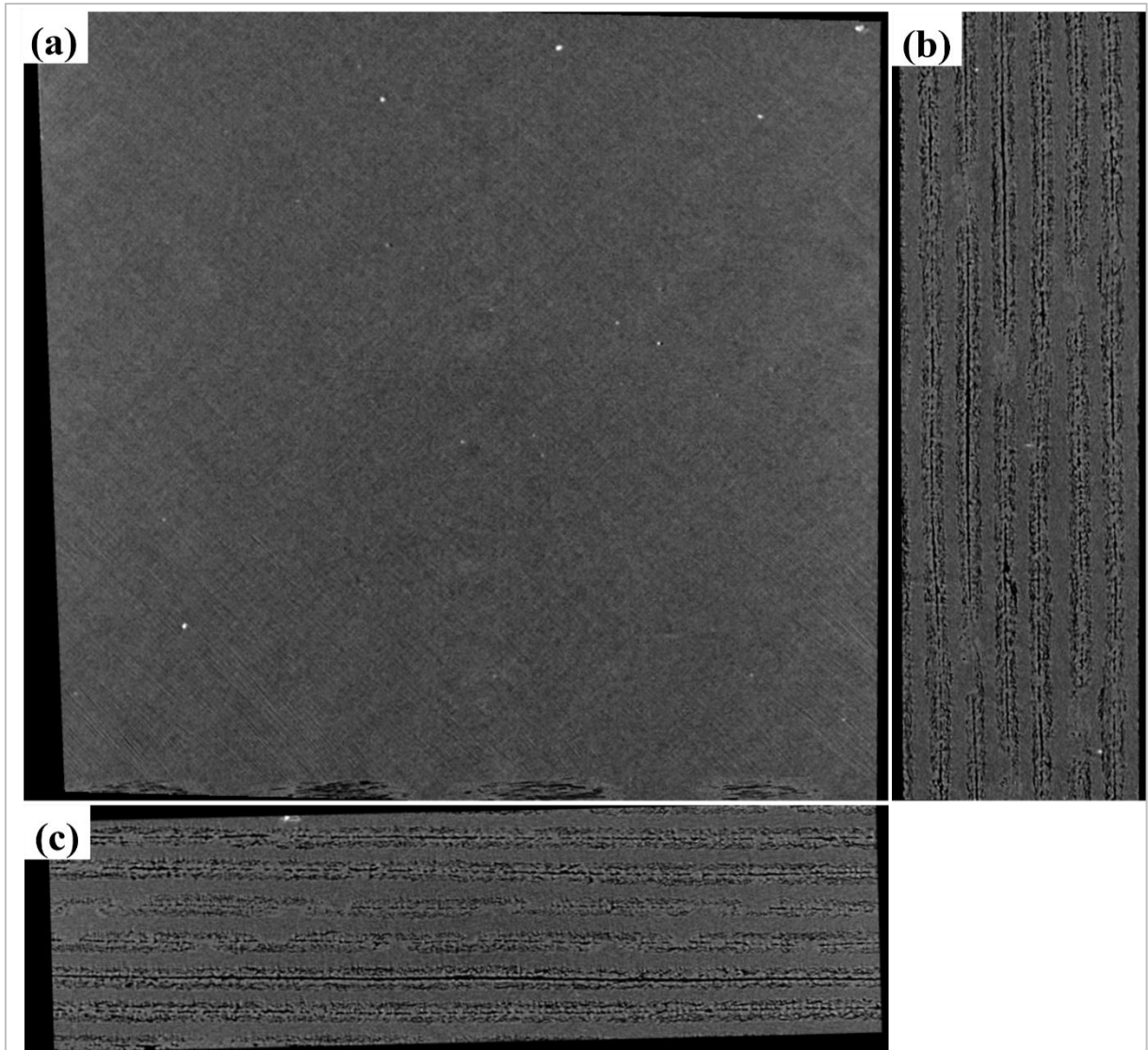


Figura 35. Seções do laminado K8_3PU obtidos por MCT.

Verificada a influência do número de camadas de TPU e de aramida nos laminados, as amostras subsequentes foram fabricadas com os parâmetros otimizados (200 °C, 10 MPa e 25 min). As características iniciais de cada grupo estão descritas na Tabela 7.

Tabela 7. Descrição e dados iniciais dos laminados fabricados.

Grupo	Camadas de aramida	TPU/Camada	%TPU	Espessura [mm]	Espessura/camada média [mm]
K8_1PU	8	1	13,9	2,44	0,30
K8_2PU	8	2	29,9	2,86	0,36
K8_3PU	8	3	38,1	3,17	0,40
K10_1PU	10	1	13,7	3,07	0,31
K12_1PU	12	1	13,3	3,61	0,30

A espessura é um fator importante em compósitos utilizados em proteção ao impacto. Neste trabalho, o pequeno aumento na espessura a cada incremento de TPU não é um fator crítico frente ao incremento nas propriedades proporcionadas, como discutido em (DA SILVA et al., 2021). A Figura 36 apresenta imagens obtidas por microscopia óptica da seção transversal dos laminados, deixando claro o aumento da espessura da camada de TPU.

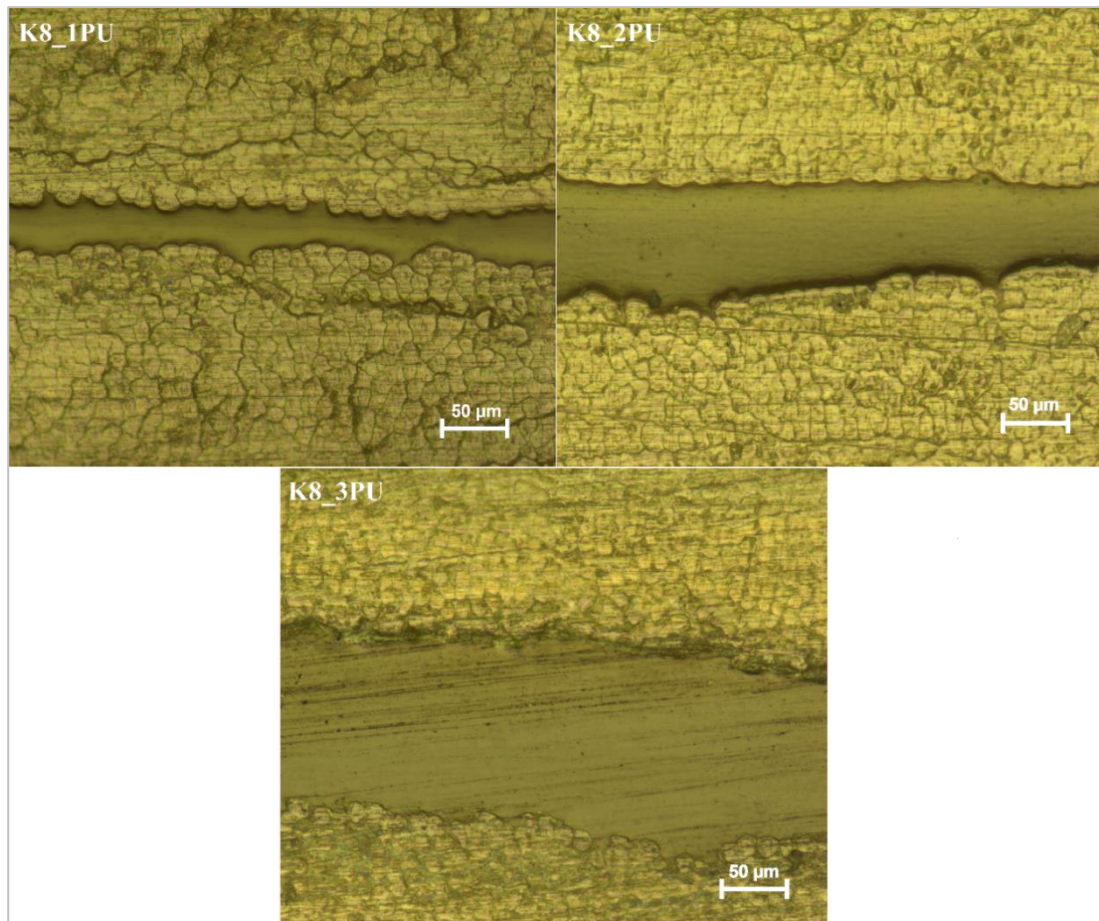


Figura 36. Microscopia óptica da seção dos laminados compósitos trabalhados.

As análises por MCT e microscopia óptica mostraram com maior clareza a estrutura e a disposição dos constituintes do compósito. Verificou-se que houve fluxo de TPU para as camadas de aramida, dado também pela variação da espessura média desse TPU por camada, visto que um filme utilizado possuía $\approx 60 \mu\text{m}$ de espessura. Assim, os laminados contendo 1 camada de PU apresentaram espessura média de $40 \mu\text{m}$, $84 \mu\text{m}$ para os laminados contendo 2PU e $168 \mu\text{m}$ para os laminados contendo 3PU.

5.3.1 Caracterizações mecânicas

Nos materiais compósitos, a variação na proporção de cada constituinte em geral afeta suas propriedades mecânicas. A Figura 37 apresenta o gráfico de rigidez em tração dos laminados de TPU/aramida. Em compósitos em geral, há uma tendência na redução da rigidez com o aumento do teor de matriz por esta ser, em geral, menos rígida que as fibras (MILLER et al., 2015). Assim, laminados contendo aproximadamente 14% de TPU (K8_1PU) apresentaram módulo elástico em tração de $23,96 \pm 2,13$ GPa, seguido do laminado contendo 29,9% de TPU (K8_2PU), de $18,51 \pm 1,55$ GPa, e, com menor módulo, os laminados com 38,1% de TPU (K8_3PU) que apresentaram $13,85 \pm 1,89$ GPa.

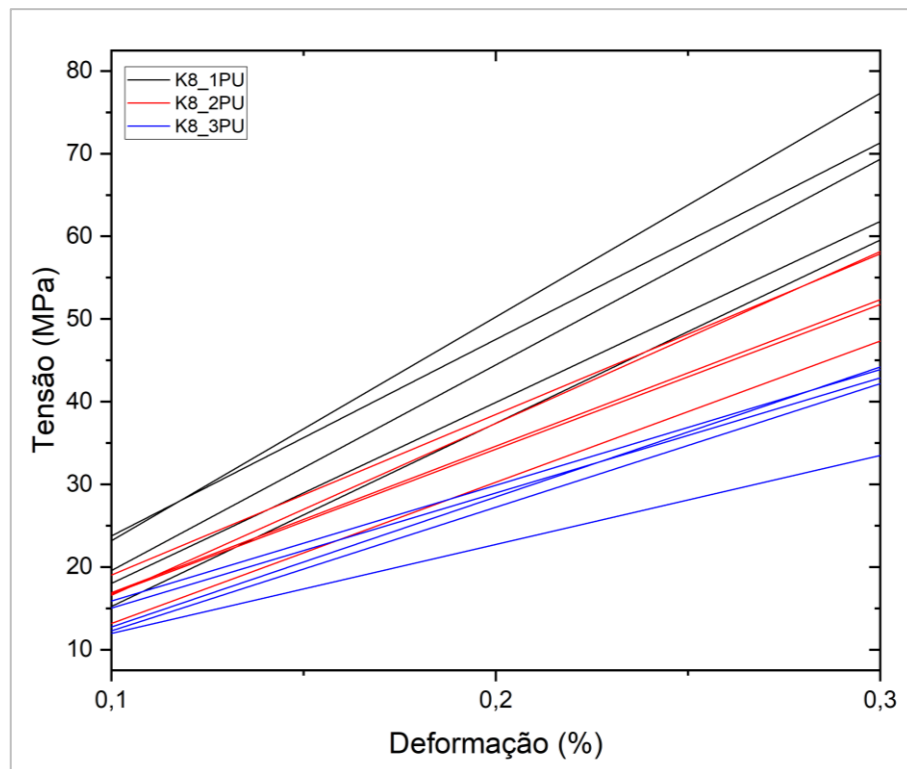


Figura 37. Gráfico tensão × deformação em tração dos laminados de TPU/aramida.

A Figura 38 mostra as curvas tensão × deformação em cisalhamento dos laminados de TPU/aramida. De maneira visual, verifica-se claramente a redução na rigidez e resistência ao cisalhamento no plano, e a Tabela 8 apresenta os dados compilados. Os resultados mostram uma redução nas propriedades podendo estar atribuída ao afastamento entre as camadas de aramida, além do comportamento mais elastomérico proporcionado pelo TPU.

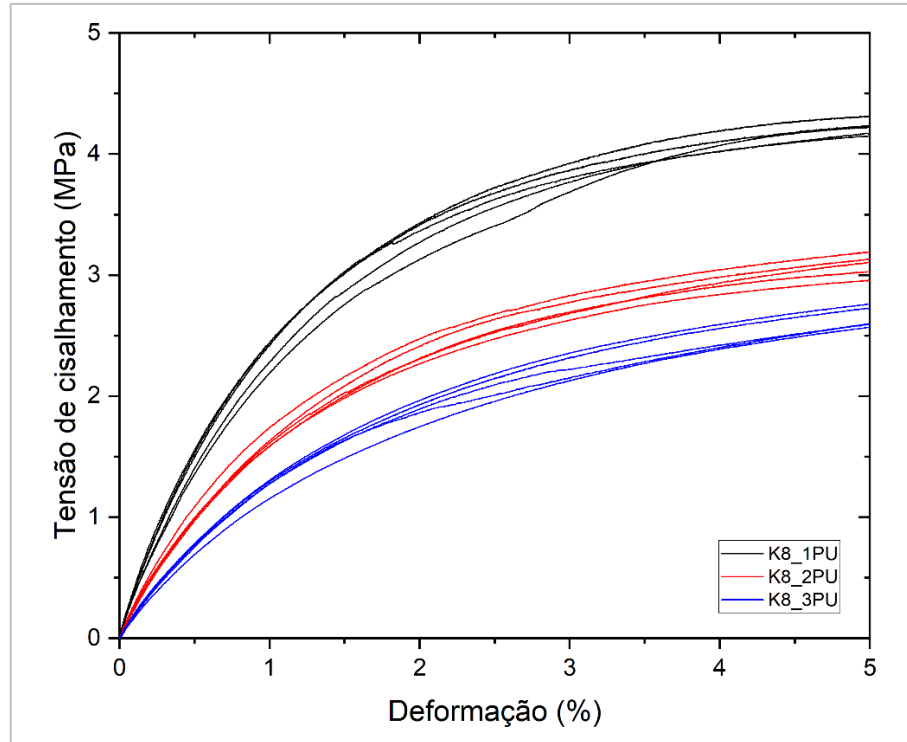


Figura 38. Gráfico tensão \times deformação em cisalhamento dos laminados de TPU/aramida.

Tabela 8. Resultados dos ensaios de cisalhamento no plano do laminado.

	Módulo em cisalhamento [MPa]	Offset resistência (0,2%) [MPa]	Resistência em 5% [MPa]
K8_1PU	$243,98 \pm 11,46$	$2,40 \pm 0,30$	$4,21 \pm 0,06$
K8_2PU	$168,44 \pm 7,35$	$1,64 \pm 0,09$	$3,08 \pm 0,09$
K8_3PU	$129,54 \pm 6,82$	$1,28 \pm 0,07$	$2,65 \pm 0,09$

Por outro lado, a estrutura e comportamento viscoelástico do TPU faz com que esse material apresente boa absorção de energia de impacto e deformabilidade dos laminados à medida em que se varia o teor de TPU (MILLER et al., 2015), ocorrendo de maneira similar às solicitações em QSI. O SPR utilizado nesse ensaio (9,62) e o comportamento termoplástico dos constituintes resulta em resposta à perfuração com elevada deformação na região elástica nos ensaios realizados.

A Figura 39 apresenta os resultados dos ensaios de QSI dos laminados contendo 8 camadas de aramida. O laminado K8_1PU apresentou boa resposta à penetração considerando a área total abaixo da curva de cada CP, sem retorno. O incremento de adesividade dado pelo aumento no volume de TPU foi responsável pelo aumento de $\approx 10\%$ na resistência ao cisalhamento interlaminar no laminado K8_2PU.

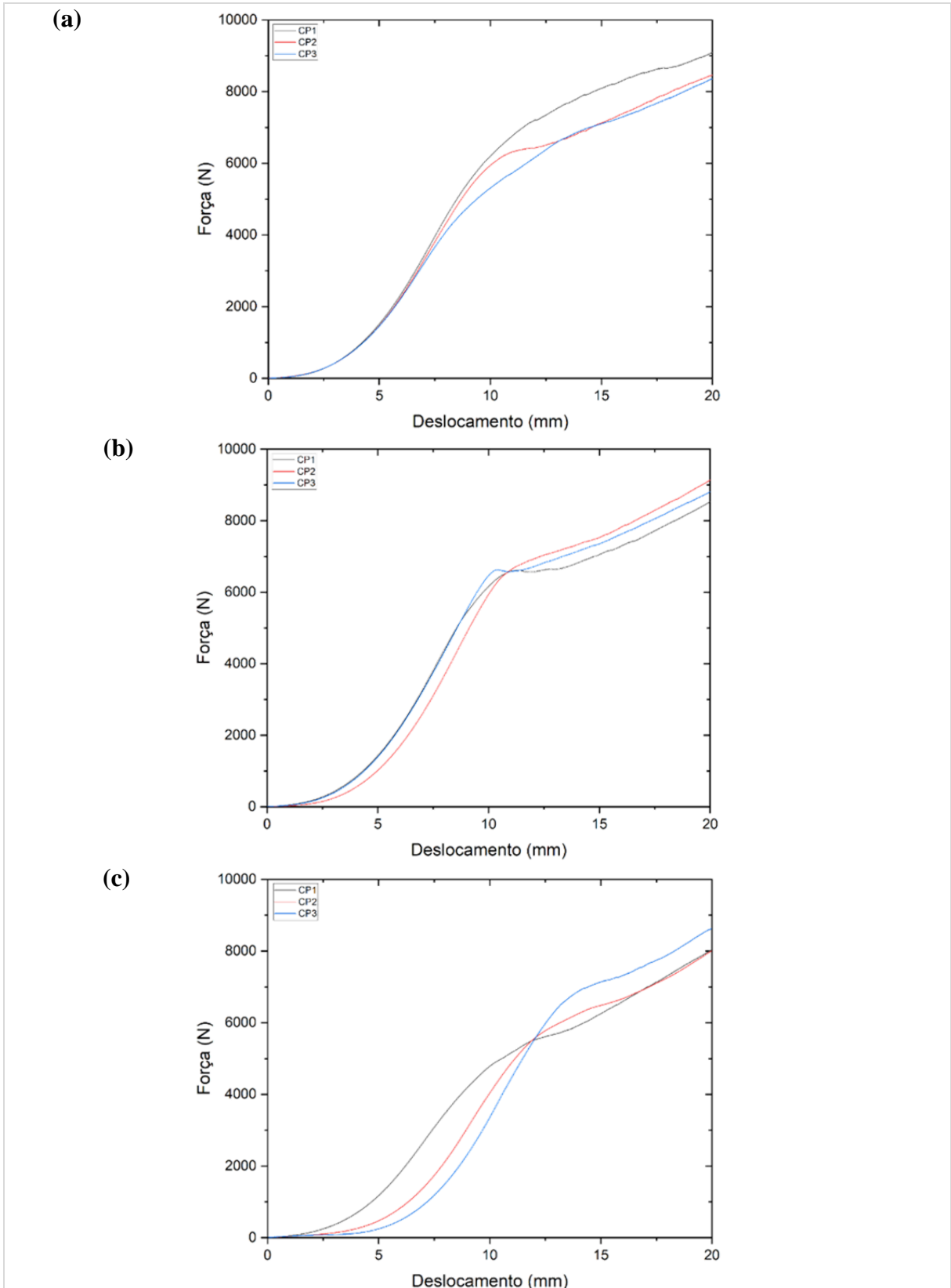


Figura 39. Curvas de QSI dos laminados: (a) K8_1PU, (b) K8_2PU, e (c) K8_3PU.

De maneira contrária, o K8_3PU apresentou menor rigidez média nas curvas de QSI. Isso se dá devido ao comportamento elastomérico desses materiais, além da maior facilidade de cisalhamento entre camadas. A Tabela 9 apresenta os dados de todos os laminados avaliados nessa metodologia.

Tabela 9. Resumo de dados dos laminados avaliados por QSI total.

	Rigidez, K [N/mm]	Carga de cisalhamento médio [kN]	E_a [J]
K8_1PU	1008,84 ± 55,76	6,30 ± 0,20	94,67 ± 5,0
K8_2PU	1130,02 ± 34,81	6,63 ± 0,04	94,31 ± 1,0
K8_3PU	967,81 ± 74,33	5,99 ± 0,70	76,51 ± 3,5
K10_1PU	937,00 ± 12,11	4,34 ± 0,30	77,19 ± 2,8
K12_1PU	855,63 ± 23,96	4,13 ± 0,20	76,55 ± 4,7

Os laminados K8_3PU apresentaram rigidez média menor em relação aos anteriores. Além do teor de TPU, a quantidade de camadas de aramida influencia na absorção de energia. Para melhor elucidação, a Figura 40 apresenta os resultados de QSI dos laminados K10_1PU e K12_1PU. De fato, a adição de mais camadas de aramida nos laminados com uma camada de PU promoveu redução gradativa na rigidez e no início de ocorrência de cisalhamento, ou seja, em menores valores de carga e deslocamento, consequentemente, os valores de E_a tendem a reduzir. Como verificado, os laminados contendo 1 camada de TPU apresentaram certa migração para a aramida durante o processamento, logo, com o incremento na quantidade desse reforço, a fração mássica de TPU total acaba sendo reduzida (Tabela 7). Uma menor quantidade desse TPU entre as camadas de aramida reduz a ação de ancoramento conferida por ele e, consequentemente, facilita a ocorrência do cisalhamento em menores valores, além da redução na rigidez. Desse modo, os laminados K10_1PU apresentaram valores inferiores aos laminados K8_1PU e maiores que os do laminado K12_1PU.

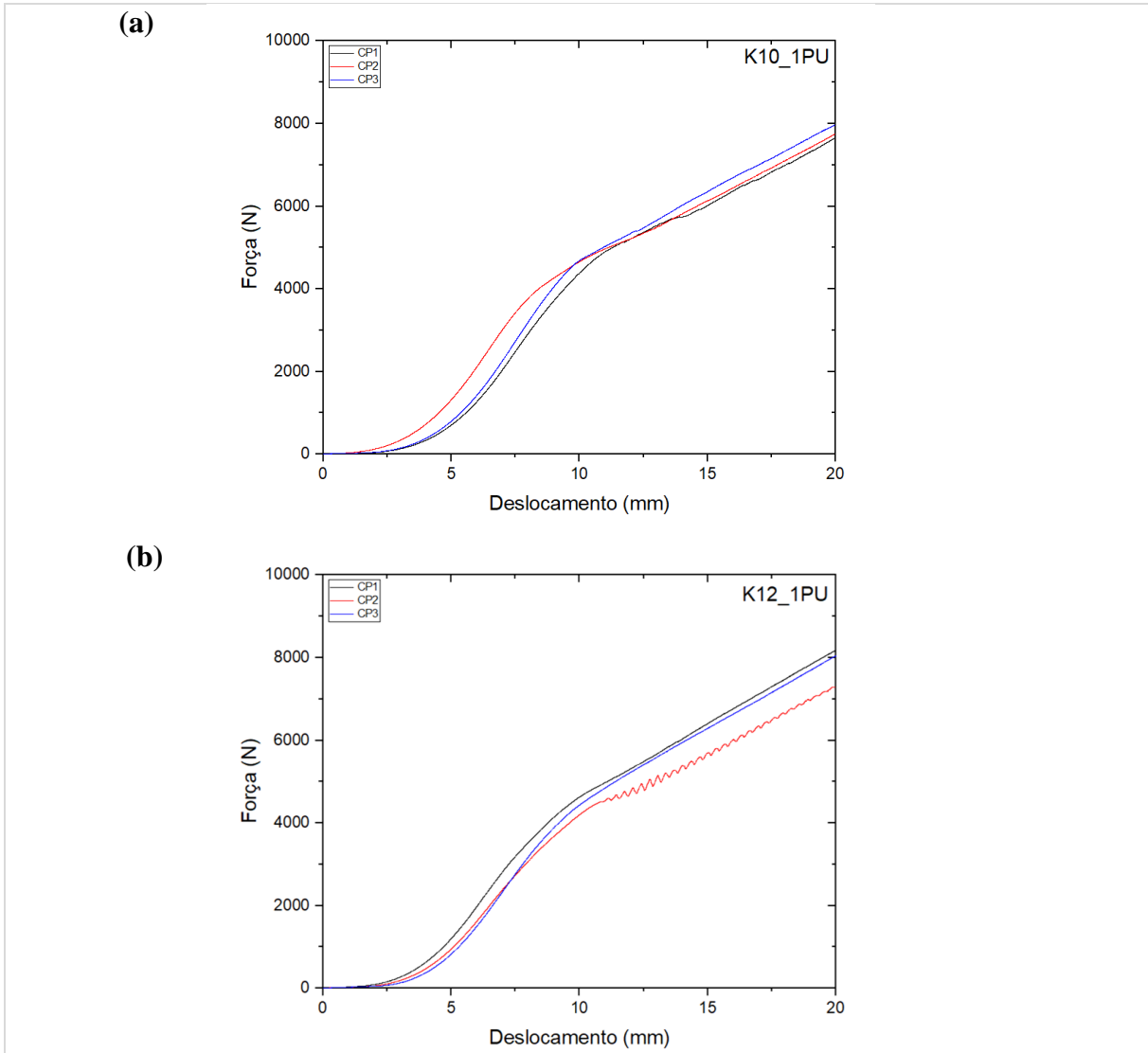


Figura 40. Curvas de QSI dos laminados (a) K10_1PU e (b) K12_1PU.

Laminados aplicados para absorção de impacto podem estar sujeitos a repetidas solicitações durante seu uso. Assim, utilizou-se o ensaio de QSI para verificar a capacidade dos laminados de recuperar entre eventos de impacto em função da quantidade de energia aplicada em cada solicitação (WAGIH et al., 2016).

A Figura 41 apresenta as respostas dos laminados submetidos às solicitações de QSI por meio da metodologia de ciclos. Nos gráficos de perfuração progressiva pode-se verificar a evolução da absorção de energia, dado pelo aumento na energia dissipada. Em baixa profundidade de penetração, a energia dissipada é claramente menor, visto que há a predominância da energia elástica (CADIEU et al., 2019).

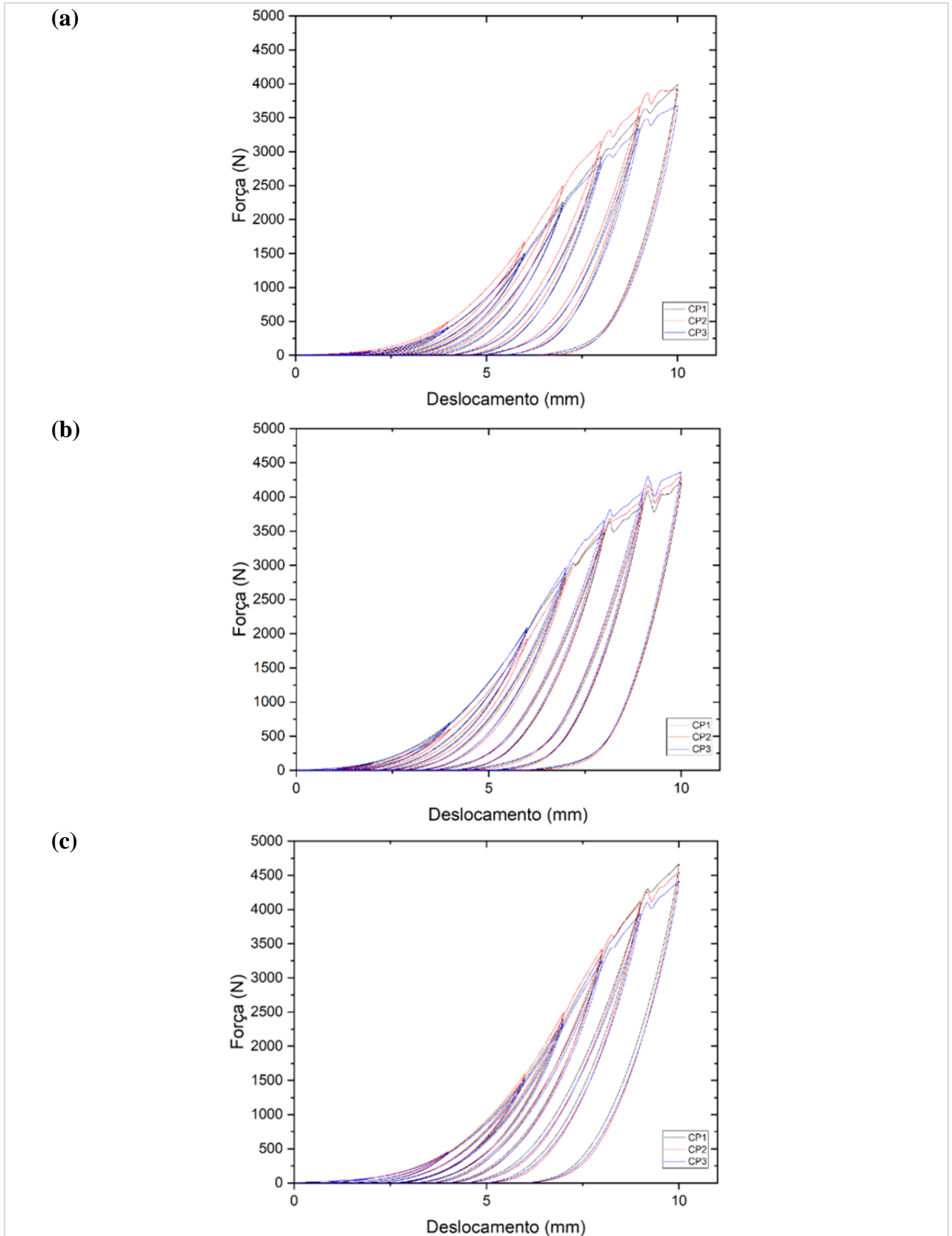


Figura 41. Curvas de perfuração progressiva dos laminados (a) K8_1PU, (b) K8_2PU e (c) K8_3PU com retorno controlado por deslocamento.

As curvas obtidas nos ensaios de indentação dos laminados K8_1PU e K8_2PU, apresentam início de cisalhamento em ≈ 3000 N (início do 5º ciclo), sendo bem abaixo dos valores apresentados nos gráficos de indentação única. Essa redução ocorre pelo estresse causado pelas repetidas solicitações nessa metodologia. À medida que aumenta o teor de TPU nos laminados, verifica-se uma aproximação maior entre as curvas de carregamento e descarregamento em cada ciclo, indicando uma redução na perda de energia, além do aumento na força máxima atingida em cada ciclo. Essa redução evidencia a predominância no campo de deformação elástica do K8_3PU em relação aos outros laminados, ou seja, a menor rigidez desse laminado é indicativo da maior capacidade de deformação e resiliência. Além disso, ele apresenta maior resistência ao cisalhamento, visto que as regiões que evidenciam o fenômeno aparecem apenas no início do 6º ciclo e de maneira mais sutil que para os laminados contendo menor teor de TPU.

Essas observações podem indicar uma maior capacidade dos laminados K8_3PU de absorver energia de impacto, e que o TPU influencia de maneira positiva esta propriedade, estendendo região de deformação elástica desses laminados. A Figura 42 apresenta uma correlação de E_a e força máxima (F_{max}) para os laminados para cada ciclo de penetração. Vê-se claramente que o incremento no teor de TPU promoveu um aumento na absorção de energia, considerando a metodologia e as configurações de laminados utilizados. Como apresentado anteriormente, o campo de deformação elástica do K8_3PU induz uma região de cisalhamento média acontecendo após 10 mm (penetração máxima avaliada), podendo ainda absorver mais energia na região elástica que vai além do valor máximo avaliado nos ensaios atuais de penetração e retorno.

A influência da adesividade entre camadas é um fator importante também no QSI. O laminado K8_2PU obteve maior adesividade entre camadas e nos ensaios de QSI cíclicos apresentou absorção de energia significativa, equiparável ao K8_3PU. Porém, este último se destaca pela maior região elástica (antes do cisalhamento) que o anterior.

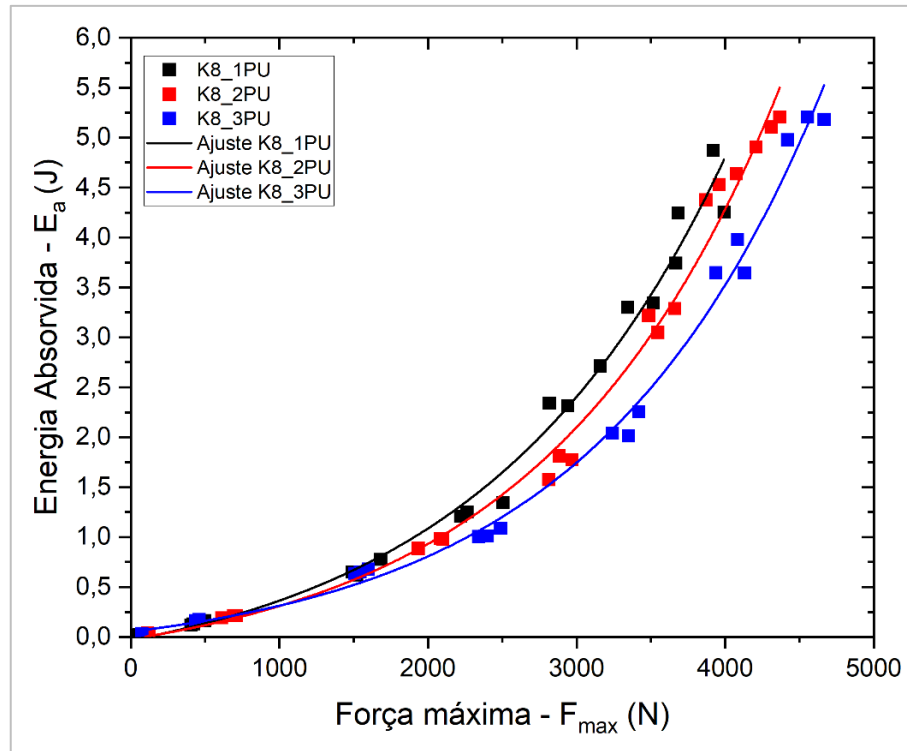


Figura 42. Relação entre E_a e F_{max} dos laminados.

5.3.2 Comportamento dinâmico-mecânico

A Figura 43 apresenta as curvas de módulo de armazenamento (E') e de $\tan \delta$ em função da temperatura na frequência padrão de 1 Hz. Os laminados de TPU/aramida apresentaram comportamento pseudo-sólido elástico e com formato de curvas similares. Em todos os casos, ocorre queda abrupta no E' com o aumento da temperatura pela aproximação à T_g do TPU, levando à mudança de estado sólido vítreo para borrachoso. Os laminados K8_3PU apresentaram maiores valores de E' em baixas temperaturas dadas pelo maior teor de TPU no compósito, que proporciona absorção de energia e resposta elástica. Após a T_g do TPU, em aproximadamente 0°C , indicado pelo pico de $\tan \delta$, nota-se uma inversão nos valores de E' , e o K8_3PU apresenta o menor E' , conferido pela menor influência do TPU nessa propriedade do compósito, visto que há mudança desse material para o estado borrachoso com o aumento da temperatura.

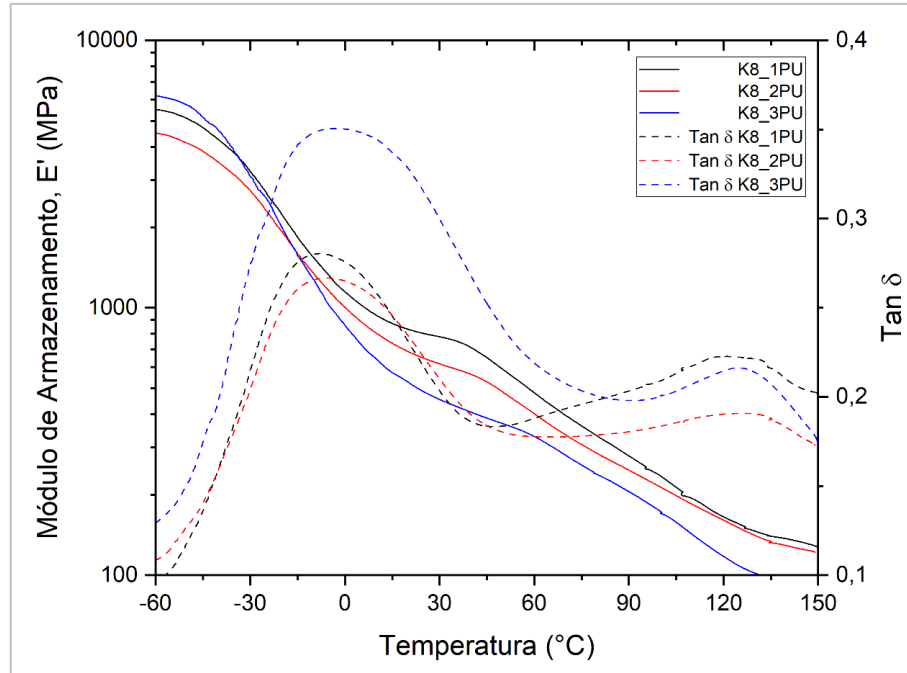


Figura 43. Análise dinâmico-mecânica dos laminados, com E' e $\text{Tan } \delta$ em função da Temperatura.

A existência de transições de segunda ordem está relacionada ao comportamento mecânico dos materiais e, dentre eles, resistência ao impacto e absorção de energias vibracionais ocasionadas por essas solicitações. Segundo Menard (2020), a força dessas transições está relacionada à intensidade com que um polímero responde a essas solicitações, e materiais que apresentam picos de $\text{Tan } \delta$ referentes a essas transições são bons absorvedores de impacto.

A existência de um segundo pico de $\text{Tan } \delta$ (aprox. 120°C) nos laminados estudados está relacionado aos movimentos moleculares da aramida nessa faixa (PRIYANKA; MALI; DIXIT, 2021). À temperatura ambiente, a combinação do comportamento elástico-borrachoso do TPU com as propriedades da aramida promove boa absorção de energia de impacto, dada pelo movimento da cadeia principal do TPU somado à resistência molecular da aramida abaixo da T_g . Ainda, nota-se os menores valores de $\text{Tan } \delta$ nos dois picos para o laminado K8_2PU, indicando que nesse caso a maior adesividade entre a matriz e o reforço pode influenciar negativamente na absorção de energia de impacto (ATIQAHAH et al., 2019; KAYA; BALCIOGLU; GÜN, 2020).

De maneira geral, os laminados que apresentam maiores valores de módulo de perda (E'') são bons absorvedores de energia de impacto, estando essa propriedade relacionada diretamente com a maior deformação, em consequência à solicitação de impacto.

6 CONCLUSÕES

O uso de termoplásticos em compósitos para aplicação de impacto está em ascensão devido as suas diversas vantagens. Conhecendo os tipos de materiais utilizados, além do estudo dos principais fenômenos que influenciam as propriedades e respostas dos materiais à essas solicitações, a combinação de TPU e aramida se mostra promissora na absorção de energia de perfuração.

Foi verificada a sensibilidade do TPU à umidade durante o processamento dos filmes, sendo necessários ajustes de secagem e parâmetros. Os filmes produzidos obtiveram elevadas propriedades mecânicas, sendo superiores a outros filmes termoplásticos utilizados nessas aplicações. Nos ensaios de tração, foi verificado que os filmes de TPU variam de comportamento com a mudança na taxa de solicitação, e uma maior velocidade de ensaio promoveu um enrijecimento do material, porém mantendo o comportamento elastomérico e absorvendo maior energia até a ruptura.

Os parâmetros otimizados pelo DOE foram satisfatórios, sendo possível produzir laminados estáveis com boa adesividade mecânica entre as camadas. Os laminados K8_1PU apresentaram considerável migração de TPU para a aramida, e a quantidade remanescente na região entre camadas foi responsável pela resistência interlaminar e estabilidade geral. Os laminados K8_2PU obtiveram maiores valores de adesividade entre camadas, dado pelo maior teor de TPU, conferindo também menor porosidade geral. As amostras K8_3PU apresentaram resistência interlaminar próxima a do K8_1PU, dado pela maior resistividade térmica advinda do aumento da quantidade de TPU, este não fundido suficientemente para fluir para as camadas de reforço.

O incremento percentual de TPU promoveu redução significativa na rigidez em tração dos laminados, além da redução na resistência ao cisalhamento no plano. Por outro lado, esse incremento promoveu maior deformação dos laminados nas solicitações de indentação/penetração, indicado pela redução na rigidez geral. Esses resultados indicam que, em solicitações de impactos, o incremento da quantidade de TPU dentro da faixa estudada pode aumentar a resistência e absorção de energia pela maior deformabilidade e menor rigidez. Os resultados de DMA corroboraram os obtidos nos ensaios de indentação, reforçando que os laminados com maior teor de TPU possuem capacidade de absorção de energias vibracionais nas solicitações de impacto de alta velocidade em temperatura ambiente.

De maneira geral, durante o desenvolvimento deste trabalho, verificou-se que há uma tendência na utilização de materiais compósitos termoplásticos na substituição de estruturas mais densas e de baixa reciclabilidade. O TPU é um material de alta versatilidade, com propriedades mecânicas interessantes que podem contribuir com excelência no desenvolvimento de novas estruturas. A versatilidade desse material é conferida pela capacidade de se obter propriedades desejadas a partir da variação da proporção de segmentos rígidos e segmentos flexíveis. Assim, a combinação TPU/Aramida se mostra promissora nessa aplicação, podendo contribuir de maneira significativa no desenvolvimento de estruturas mais leves, de alto desempenho e elevada processabilidade.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com o desenvolvimento do trabalho atual, outras ideias surgiram para trabalhos futuros que podem ser relevantes para maior assertividade e sucesso em futuras aplicações desses materiais. Sendo assim, sugere-se:

- Desenvolver DOE para cada incremento percentual de TPU, avaliando a influência da adesividade entre camadas na resistência ao impacto de baixa velocidade;
- Avaliar a capacidade de absorção de impacto em ensaio *drop-weight* e balístico dos laminados produzidos;
- Avaliar a utilização de promotores de adesão matriz/reforço e sua influência na resposta em impacto;
- Investigar a influência de diferentes tipos de *grades* de TPU na resposta ao impacto dos laminados.

REFERÊNCIAS

ADAMS, R. C.; ADVANI, Suresh; ALMAN, David E.; ANDRESSEN, Finn Roger. **Composites**. [s.l.] : ASM International, 2001. v. 2 DOI: 10.31399/asm.hb.v21.9781627081955. Disponível em: <http://books.google.com.hk/books?id=eC-Zt1J4oCgC>.

ARIKAN, Volkan; SAYMAN, Onur. Comparative study on repeated impact response of E-glass fiber reinforced polypropylene & epoxy matrix composites. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 83, p. 1–6, 2015. DOI: 10.1016/j.compositesb.2015.08.051. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2015.08.051>.

ATIQAHA, A.; JAWAID, M.; SAPUAN, S. M.; ISHAK, M. R. Dynamic mechanical properties of sugar palm/glass fiber reinforced thermoplastic polyurethane hybrid composites. **Polymer Composites**, [S. l.], v. 40, n. 4, p. 1329–1334, 2019. DOI: 10.1002/pc.24860.

ATIQAHA, A.; MASTURA, M.; ALI, B.; JAWAID, M.; SAPUAN, S. A Review on Polyurethane and its Polymer Composites. **Current Organic Synthesis**, [S. l.], v. 14, n. 2, p. 233–248, 2017. DOI: 10.2174/1570179413666160831124749. Disponível em: <http://www.eurekaselect.com/openurl/content.php?genre=article&issn=1570-1794&volume=14&issue=2&spage=233>.

BARROS NETO, Benício De; SCARMINIO, Ieda Spacino; BRUNS, Roy Edward. **Como Fazer Experimentos**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=FDnT9ygeOccC&pg=PA79&lpg=PA79&dq=como+fazer+experimentos+doi+Neto+barros&source=bl&ots=EGYrSdmUGw&sig=FFC0dBw0TLT7iIJ0-fhFjtAL6I&hl=pt-BR&sa=X&ei=TPwRVMfKNoayggTyooGADw&ved=0CGkQ6AEwCA#v=onepage&q=como fazer experiment>.

BERK, Bulut; KARAKUZU, Ramazan; TOKSOY, Ahmet Kaan. An experimental and numerical investigation on ballistic performance of advanced composites. **Journal of Composite Materials**, [S. l.], v. 51, n. 25, p. 3467–3480, 2017. DOI: 10.1177/0021998317691810.

BOYD, Steven E.; BOGETTI, Travis A.; STANISZEWSKI, Jeffrey M.; LAWRENCE,

Bradley D.; WALTER, Matthew S. Enhanced delamination resistance of thick-section glass-epoxy composite laminates using compliant thermoplastic polyurethane interlayers. **Composite Structures**, [S. l.], v. 189, n. January, p. 184–191, 2018. DOI: 10.1016/j.compstruct.2018.01.062.

CADIEU, L.; KOPP, J. B.; JUMEL, J.; BEGA, J.; FROUSTEY, C. Strain rate effect on the mechanical properties of a glass fibre reinforced acrylic matrix laminate. An experimental approach. **Composite Structures**, [S. l.], v. 223, n. September 2018, p. 110952, 2019. DOI: 10.1016/j.compstruct.2019.110952. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.110952>.

CARRILLO, J. G.; GAMBOA, R. A.; FLORES-JOHNSON, E. A.; GONZALEZ-CHI, P. I. Ballistic performance of thermoplastic composite laminates made from aramid woven fabric and polypropylene matrix. **Polymer Testing**, [S. l.], v. 31, n. 4, p. 512–519, 2012. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2012.02.010.

CHIOU, Minshon J. **Multiaxial fabric with strain-responsive viscous liquid polymers**, US008171569B2, 2012.

CHOUHAN, Hemant; BHALLA, Neelanchali Asija; BHATNAGAR, Naresh. High strain rate performance of UHMWPE composites: Effect of moisture ingress and egress. **Materials Today Communications**, [S. l.], v. 26, n. June 2020, p. 101709, 2021. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2020.101709. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101709>.

CLAUS, Jonas; SANTOS, Rafael A. M.; GORBATIKH, Larissa; SWOLFS, Yentl. Effect of matrix and fibre type on the impact resistance of woven composites. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 183, n. December 2019, p. 107736, 2020. DOI: 10.1016/j.compositesb.2019.107736. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107736>.

CRUZ, Joziel Aparecido Da; KERCHE, Eduardo Fischer; BIANCHI, Otávio; MANES, Andrea; AMICO, Sandro Campos. Castor Oil-Based Polyurethane/S2 Glass/Aramid Hybrid Composites Manufactured by Vacuum Infusion. **Polymers**, [S. l.], v. 14, n. 23, p. 5150, 2022. DOI: 10.3390/polym14235150. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073->

4360/14/23/5150.

CRUZ, Joziel Aparecido; AMICO, Sandro C.; BIANCHI, Otávio. Effect of the Aramid Pulp on the Physicochemical, Viscoelastic Properties and Rheokinetics of Polyurethanes. **Preprint**, *[S. l.]*, n. January, p. 1–19, 2022. DOI: 10.1007/s10965-022-03393-9. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03393-9>.

DA SILVA, Amanda Albertin Xavier; SCAZZOSI, Riccardo; MANES, Andrea; AMICO, Sandro Campos. High-Velocity Impact Behavior of Aramid/S2-Glass Interply Hybrid Laminates. **Applied Composite Materials**, *[S. l.]*, v. 28, n. 6, p. 1899–1917, 2021. DOI: 10.1007/s10443-021-09946-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10443-021-09946-3>.

DAUNGKUMSAWAT, Jusmin; OKHAWILAI, Manunya; CHAROENSUK, Krittapas; PRASTOWO, Radhitya Banuaji; JUBSILP, Chanchira; KARAGIANNIDIS, Panagiotis; RIMDUSIT, Sarawut. Development of lightweight and high-performance ballistic helmet based on poly(Benzoxazine-co-urethane) matrix reinforced with aramid fabric and multi-walled carbon nanotubes. **Polymers**, *[S. l.]*, v. 12, n. 12, p. 1–16, 2020. DOI: 10.3390/polym12122897.

DOĞRU, M. H.; GÜZELBEY, H. Investigation of the impact effects of thermoplastic polyurethane reinforced with multi-walled carbon nanotube for soldier boot under the blast load. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, *[S. l.]*, v. 31, n. 8, p. 1078–1089, 2018. DOI: 10.1177/0892705717734599.

ERKENDIRCI, Ömer Faruk. Investigation of the quasi static penetration resistance behavior of carbon fiber reinforced laminate HDPE composites. **Composites Part B: Engineering**, *[S. l.]*, v. 93, p. 344–351, 2016. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.03.014.

ERNZEN, Juliano R.; ROMOALDO, Carlos H.; GOMMES, Cedric; COVAS, José A.; MARCOS-FERNÁNDEZ, Angel; FIORIO, Rudinei; BIANCHI, Otávio. Tuning Thermal, Morphological, and Physicochemical Properties of Thermoplastic Polyurethanes (TPUs) by the 1,4-Butanediol (BDO)/Dipropylene Glycol (DPG) Ratio. **Polymers**, *[S. l.]*, v. 14, n. 15, p. 3164, 2022. DOI: 10.3390/polym14153164. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/15/3164>.

FALCÓ, O.; LOPES, C. S.; SOMMER, D. E.; THOMSON, D.; ÁVILA, R. L.; TIJS, B. H. A. H. Experimental analysis and simulation of low-velocity impact damage of composite

laminates. **Composite Structures**, [S. l.], v. 287, n. February, p. 115278, 2022. DOI: 10.1016/j.compstruct.2022.115278. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2022.115278>.

HENTSCHEL, T.; MÜNSTEDT, H. Kinetics of the molar mass decrease in a polyurethane melt: A rheological study. **Polymer**, [S. l.], v. 42, n. 7, p. 3195–3203, 2001. DOI: 10.1016/S0032-3861(00)00489-4.

HSISSOU, Rachid; SEGHIRI, Rajaa; BENZEKRI, Zakaria; HILALI, Miloudi; RAFIK, Mohamed; ELHARFI, Ahmed. Polymer composite materials: A comprehensive review. **Composite Structures**, [S. l.], v. 262, n. January, p. 0–3, 2021. DOI: 10.1016/j.compstruct.2021.113640.

HUSIĆ, Šuhreta. Effect of fiber type on mechanical properties of polyurethane composites. **Polimeri**, [S. l.], v. 24, n. 2+4, p. 84–86, 2003.

JEONG, Euichul; KIM, Yongdae; HONG, Seokkwan; YOON, Kyunghwan; LEE, Sunghee. Innovative Injection Molding Process for the Fabrication of Woven Fabric Reinforced Thermoplastic Composites. **Polymers**, [S. l.], v. 14, n. 8, p. 1577, 2022. DOI: 10.3390/polym14081577. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/14/8/1577>.

KARAK, Niranjana. CHAPTER 1. Biobased Hyperbranched Polyurethane. In: **Biobased Smart Polyurethane Nanocomposites: From Synthesis to Applications**. [s.l.: s.n.]. p. 1–40. DOI: 10.1039/9781788011891-00001. Disponível em: <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781788011891-00001>.

KAYA, Zafer; BALCIOGLU, Hüseyin Ersen; GÜN, Halit. The strain rate and temperature effects on the static and dynamic properties of S2 glass/epoxy composites. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, [S. l.], v. 126, n. 8, 2020. DOI: 10.1007/s00339-020-03855-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00339-020-03855-1>.

KEDZIERSKI, Piotr; GIELETA, Roman; MORKA, Andrzej; NIEZGODA, Tadeusz; SURMA, Zbigniew. Experimental study of hybrid soft ballistic structures. **Composite Structures**, [S. l.], v. 153, p. 204–211, 2016. DOI: 10.1016/j.compstruct.2016.06.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.06.006>.

KELLY, Anthony; ZWEBEN, Carl. **Comprehensive Composite Materials**. [s.l.] : Elsevier Ltd, 2000.

KIM, Jong Won; LEE, Joon Seok. Influence of interleaved films on the mechanical properties of carbon fiber fabric/polypropylene thermoplastic composites. **Materials**, [S. l.], v. 9, n. 5, 2016. DOI: 10.3390/ma9050344.

LI, Rui; SHAN, Zhihua. Research for waterborne polyurethane/composites with heat transfer performance: a review. **Polymer Bulletin**, [S. l.], v. 75, n. 10, p. 4823–4836, 2018. DOI: 10.1007/s00289-018-2276-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2276-3>.

LIANG, Jing-yu; SHIN, Se-ra; LEE, Soo-Hyoung; LEE, Dai-soo. Self-Healing and Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethane/Eugenol-Based Phenoxy Resin Blends via Exchange Reactions. **Polymers**, [S. l.], v. 12, n. 5, p. 1011, 2020. DOI: 10.3390/polym12051011. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/5/1011>.

LIN, Mei Chen; LOU, Ching Wen; LIN, Jan Yi; LIN, Ting An; LIN, Jia Horng. Structural improvement of laminated thermoplastic polyurethane/low-melting polyester/kevlar composites. **Polymer Composites**, [S. l.], v. 40, p. E550–E558, 2019. DOI: 10.1002/pc.24864.

MANTOFLEX IND. **Datasheet Poliuretano Termoplástico Elastomérico - Série 2100**. Caxias do Sul/RS. Disponível em: <https://www.mantoflex.ind.br>.

MARTINEZ, Miguel A.; ABENOJAR, Juana; ENCISO, Belen; VELASCO, Francisco J. Effect of atmospheric plasma torch on ballistic woven aramid. **Textile Research Journal**, [S. l.], v. 87, n. 19, p. 2358–2367, 2017. DOI: 10.1177/0040517516671122.

MARTONE, A.; ANTONUCCI, V.; ZARRELLI, M.; GIORDANO, M. A simplified approach to model damping behaviour of interleaved carbon fibre laminates. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 97, p. 103–110, 2016. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.04.048.

MEHRAJ, Shumyla; SISTLA, Yamini Sudha. Optimization of process conditions for the development of pectin and glycerol based edible films: Statistical design of experiments. **Electronic Journal of Biotechnology**, [S. l.], v. 55, p. 27–39, 2022. DOI: 10.1016/j.ejbt.2021.11.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejbt.2021.11.004>.

MENARD, Kevin P.; MENARD, Noah R. **Dynamic Mechanical Analysis**. [s.l.] : CRC Press,

2020. v. 4 DOI: 10.1201/9780429190308. Disponível em: <https://www.taylorfrancis.com/books/9781482255522>.

MIAO, Yinggang; HE, He; LI, Zihui. Strain hardening behaviors and mechanisms of polyurethane under various strain rate loading. **Polymer Engineering and Science**, [S. l.], v. 60, n. 5, p. 1083–1092, 2020. DOI: 10.1002/pen.25364.

MILLER, Sandi G.; ROBERTS, Gary D.; KOHLMAN, Lee W.; HEIMANN, Paula J.; MICHAEL PEREIRA, J.; RUGGERI, Charles R.; MARTIN, Richard E.; MCCORKLE, Linda S. Impact behavior of composite fan blade leading edge subcomponent with thermoplastic polyurethane interleave. **ICCM International Conferences on Composite Materials**, [S. l.], v. 2015-July, n. July, p. 19–24, 2015.

MONTGOMERY, Douglas C. **Design and Analysis of Experiments Eighth Edition**. Arizona State University. [s.l.: s.n.]. v. 2009

NAIK, N. K.; SHRIRAO, P. Composite structures under ballistic impact. **Composite Structures**, [S. l.], v. 66, n. 1–4, p. 579–590, 2004. DOI: 10.1016/j.compstruct.2004.05.006.

NETTLES, Alan T.; DOUGLAS, Michael J. A Comparison of Quasi-Static Indentation Testing to Low Velocity Impact Testing. In: ZUREICK, A.; NETTLES, A. T. (org.). **Composite Materials: Testing, Design, and Acceptance Criteria**. STP 1416 ed. West Conshohocken, PA: ASTM STP, 2002. p. 116–130.

OBRADOVIĆ, V.; STOJANOVIĆ, D. B.; ŽIVKOVIĆ, I.; RADOJEVIĆ, V.; USKOKOVIĆ, P. S.; ALEKSIĆ, R. Dynamic mechanical and impact properties of composites reinforced with carbon nanotubes. **Fibers and Polymers**, [S. l.], v. 16, n. 1, p. 138–145, 2015. DOI: 10.1007/s12221-015-0138-2.

OKHAWILAI, Manunya; PARNKLANG, Tewarak; MORA, Phattarin; HIZIROGLU, Salim; RIMDUSIT, Sarawut. The energy absorption enhancement in aramid fiber-reinforced poly(benzoxazine-co-urethane) composite armors under ballistic impacts. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, [S. l.], v. 38, n. 3, p. 133–146, 2019. DOI: 10.1177/0731684418808894.

OZEN, Mustafa; DEMIRCAN, Gokhan; KISA, Murat; ACIKGOZ, Abuzer; CEYHAN,

Gokhan; IŞIKER, Yusuf. Thermal properties of surface-modified nano-Al₂O₃/Kevlar fiber/epoxy composites. **Materials Chemistry and Physics**, [S. l.], v. 278, n. September 2021, 2022. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2021.125689.

PACH, Joanna; FRAÇZEK, Natalia; KACZMAR, Jacek. The effects of hybridisation of composites consisting of aramid, carbon, and hemp fibres in a quasi-static penetration test. **Materials**, [S. l.], v. 13, n. 20, p. 1–21, 2020. a. DOI: 10.3390/ma13204686.

PACH, Joanna; FRAÇZEK, Natalia; KACZMAR, Jacek. The Effects of Hybridisation of Composites Consisting of Aramid, Carbon, and Hemp Fibres in a Quasi-Static Penetration Test. **Materials**, [S. l.], v. 13, n. 20, p. 4686, 2020. b. DOI: 10.3390/ma13204686. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1944/13/20/4686>.

PANDEY, Shruti; JANA, Karun K.; ASWAL, Vinod K.; RANA, Dipak; MAITI, Pralay. Effect of nanoparticle on the mechanical and gas barrier properties of thermoplastic polyurethane. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 146, n. July, p. 468–474, 2017. DOI: 10.1016/j.clay.2017.07.001.

PAPA, Ilaria; DONADIO, Federica; SÁNCHEZ GÁLVEZ, Vicente; LOPRESTO, Valentina. On the low- and high-velocity impact behaviour of hybrid composite materials at room and extreme temperature. **Journal of Composite Materials**, [S. l.], v. 56, n. 1, p. 31–42, 2022. DOI: 10.1177/00219983211047688.

PAULINO, Mariana; TEIXEIRA-DIAS, Filipe. On the Use of Polyurethane Foam Paddings to Improve Passive Safety in Crashworthiness Applications. *In: Polyurethane*. [s.l.] : InTech, 2012. p. 30–32. DOI: 10.5772/47996. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/polyurethane/on-the-use-of-polyurethane-foam-paddings-to-improve-passive-safety-in-crashworthiness-applications>.

PETROVIĆ, Zoran S.; FERGUSON, James. **Polyurethane elastomers**. [s.l.: s.n.]. v. 16 DOI: 10.1016/0079-6700(91)90011-9.

PETROVIĆ, Zoran S.; YANG, Liting; ZLATANIĆ, Alisa; ZHANG, Wei; JAVNI, Ivan. Network structure and properties of polyurethanes from soybean oil. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 105, n. 5, p. 2717–2727, 2007. DOI: 10.1002/app.26346. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.26346>.

PÎRVU, Cătălin; DELEANU, Lorena. Failure investigation of layered lft sb1plus package after ballistic tests for level iia. **Polymers**, [S. l.], v. 13, n. 17, 2021. DOI: 10.3390/polym13172912.

PRISACARIU, Cristina. **Polyurethane Elastomers: From Morphology to Mechanical Aspects**. 1. ed. Vienna: Springer Vienna, 2011. DOI: 10.1007/978-3-7091-0514-6. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-7091-0514-6>.

PRIYANKA, P.; DIXIT, A.; MALI, H. S. High-Strength Hybrid Textile Composites with Carbon, Kevlar, and E-Glass Fibers for Impact-Resistant Structures. A Review. **Mechanics of Composite Materials**, [S. l.], v. 53, n. 5, p. 685–704, 2017. DOI: 10.1007/s11029-017-9696-2.

PRIYANKA, Pragati; MALI, Harlal Singh; DIXIT, Anurag. Dynamic mechanical behaviour of kevlar and carbon-kevlar hybrid fibre reinforced polymer composites. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part C: Journal of Mechanical Engineering Science**, [S. l.], v. 235, n. 19, p. 4181–4193, 2021. DOI: 10.1177/0954406220970600.

QI, H. J.; BOYCE, M. C. Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes. **Mechanics of Materials**, [S. l.], v. 37, n. 8, p. 817–839, 2005. DOI: 10.1016/j.mechmat.2004.08.001.

RIZZO, F.; CUOMO, S.; PINTO, F.; PUCILLO, G.; MEO, M. Thermoplastic polyurethane composites for railway applications: Experimental and numerical study of hybrid laminates with improved impact resistance. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, [S. l.], v. 34, n. 8, p. 1009–1036, 2021. DOI: 10.1177/0892705719856049.

RUSSO, Pietro; ACIERNO, Domenico; MARLETTA, Giovanni; DESTRI, Giovanni Li. Tensile properties, thermal and morphological analysis of thermoplastic polyurethane films reinforced with multiwalled carbon nanotubes. **European Polymer Journal**, [S. l.], v. 49, n. 10, p. 3155–3164, 2013. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.07.021.

RUSSO, Pietro; LANGELLA, Antonio; PAPA, Ilaria; SIMEOLI, Giorgio; LOPRESTO, Valentina. Thermoplastic polyurethane/glass fabric composite laminates: Low velocity impact behavior under extreme temperature conditions. **Composite Structures**, [S. l.], v. 166, p. 146–152, 2017. DOI: 10.1016/j.compstruct.2017.01.054.

SAFRI, Syafiqah Nur Azrie; SULTAN, Mohamed Thariq Hameed; JAWAID, Mohammad;

JAYAKRISHNA, Kandasamy. Impact behaviour of hybrid composites for structural applications: A review. **Composites Part B: Engineering**, [S. l.], v. 133, p. 112–121, 2018. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.09.008.

SINGH, Amandeep; SHIVLING, V. D.; KHOSLA, P. K.; SAINI, Ashish; KUMAR, Vijay; TRIGUNAYAK, Ankur. Strain hardening and shock mitigation response of polyurethane under high strain rates. **AIP Advances**, [S. l.], v. 11, n. 11, 2021. DOI: 10.1063/5.0068403. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/5.0068403>.

STATSOFT. **STATISTICA (data analysis software system)**Tulsa, OK, 2014. Disponível em: www.statsoft.com.

STOJANOVIĆ, Dušica B.; ZRILIĆ, Milorad; JANČIĆ-HEINEMANN, Radmila; ŽIVKOVIĆ, Irena; KOJOVIĆ, Aleksandar; USKOKOVIĆ, Petar S.; ALEKSIĆ, Radoslav. Mechanical and anti-stabbing properties of modified thermoplastic polymers impregnated multiaxial p-aramid fabrics. **Polymers for Advanced Technologies**, [S. l.], v. 24, n. 8, p. 772–776, 2013. DOI: 10.1002/pat.3141.

TABIEI, Ala; NILAKANTAN, Gaurav. Ballistic impact of dry woven fabric composites: A review. **Applied Mechanics Reviews**, [S. l.], v. 61, n. 1–6, p. 0108011–01080113, 2008. DOI: 10.1115/1.2821711.

TOUCHET, T. J.; COSGRIFF-HERNANDEZ, E. M. **Advances in Polyurethane Biomaterials**. [s.l.] : Elsevier, 2016. DOI: 10.1016/C2014-0-04143-3. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/C20140041433>.

TROVATI, Graziella; SANCHES, Edgar Ap; NETO, Salvador Claro; MASCARENHAS, Yvonne P.; CHIERICE, Gilberto O. Characterization of polyurethane resins by FTIR, TGA, and XRD. **Journal of Applied Polymer Science**, [S. l.], v. 115, n. 1, p. 263–268, 2010. DOI: 10.1002/app.31096. Disponível em: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.31096>.

VALVERDE, Mario A.; BELNOUE, Jonathan P. H.; KUPFER, Robert; KAWASHITA, Luiz F.; GUDE, Maik; HALLETT, Stephen R. Compaction behaviour of continuous fibre-reinforced thermoplastic composites under rapid processing conditions. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 149, n. May, p. 106549, 2021. DOI: 10.1016/j.compositesa.2021.106549. Disponível em:

<https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2021.106549>.

VIEILLE, B.; CASADO, V. M.; BOUVET, C. Influence of matrix toughness and ductility on the compression-after-impact behavior of woven-ply thermoplastic- and thermosetting-composites: A comparative study. **Composite Structures**, [S. l.], v. 110, n. 1, p. 207–218, 2014. DOI: 10.1016/j.compstruct.2013.12.008.

WAGIH, A.; MAIMÍ, P.; BLANCO, N.; COSTA, J. A quasi-static indentation test to elucidate the sequence of damage events in low velocity impacts on composite laminates. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, [S. l.], v. 82, p. 180–189, 2016. DOI: 10.1016/j.compositesa.2015.11.041. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesa.2015.11.041>.

WAKEMAN, M. D.; RUDD, C. D. Compression Molding of Thermoplastic Composites. In: KELLY, A. (org.). **Comprehensive Composite Materials**. 1. ed. [s.l.] : Elsevier Ltd, 2000. p. 915–963.

WANG, Xingwei; ZHANG, Jianbin; BAO, Luyao; YANG, Wufang; ZHOU, Feng; LIU, Weimin. Enhancement of the ballistic performance of aramid fabric with polyurethane and shear thickening fluid. **Materials and Design**, [S. l.], v. 196, p. 109015, 2020. DOI: 10.1016/j.matdes.2020.109015. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109015>.

WYPYCH, George. TPU thermoplastic polyurethane. In: **Handbook of Polymers**. [s.l.] : Elsevier, 2016. a. p. 686–689. DOI: 10.1016/B978-1-895198-92-8.50209-3. Disponible em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9781895198928502093>.

WYPYCH, George. **Handbook of Polymers**. 2. ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. b.

YI, J.; BOYCE, M. C.; LEE, G. F.; BALIZER, E. Large deformation rate-dependent stress-strain behavior of polyurea and polyurethanes. **Polymer**, [S. l.], v. 47, n. 1, p. 319–329, 2006. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.10.107.

YUDHANTO, A.; WAFAI, H.; LUBINEAU, G.; YALDIZ, R.; VERGHESE, N. Characterizing the influence of matrix ductility on damage phenomenology in continuous fiber-reinforced thermoplastic laminates undergoing quasi-static indentation. **Composite Structures**, [S. l.], v. 186, n. December 2017, p. 324–334, 2018. DOI:

10.1016/j.compstruct.2017.12.028. Disponível em:
<https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.12.028>.

ZAFAR, Fahmina; SHARMIN, E. (ORG.). **Polyurethane**. [s.l.] : InTech, 2012. DOI: 10.5772/2416. Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/polyurethane>.

ZHANG, Timothy G.; SATAPATHY, Sikhanda S.; VARGAS-GONZALEZ, Lionel R.; WALSH, Shawn M. Ballistic impact response of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE). **Composite Structures**, [S. l.], v. 133, p. 191–201, 2015. DOI: 10.1016/j.compstruct.2015.06.081. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compstruct.2015.06.081>.