

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

JOZIEL APARECIDO DA CRUZ

**POLIURETANO PARA MOLDAGEM LÍQUIDA DE COMPÓSITOS COM
POLIARAMIDA**

Tese de Doutorado

PORTO ALEGRE, 2023

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

**POLIURETANO PARA MOLDAGEM LÍQUIDA DE COMPÓSITOS COM
POLIARAMIDA**

JOZIEL APARECIDO DA CRUZ

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Sandro Amico - UFRGS

Coorientador: Prof. Dr. Otavio Bianchi – UFRGS

PORTO ALEGRE 2023

Esta Tese foi analisada e julgada adequada para a obtenção do Título de Doutor em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, na área de Ciência e Tecnologia dos Materiais, e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Sandro Campos Amico

Co-orientador: Prof. Dr. Otávio Bianchi

Banca Examinadora:

Professor Dr. Rudinei Fiorio (Maastricht University)

Professor Dr. José Ricardo Tarpani (USP)

Professor Dr. César Liberato Petzhold (UFRGS)

Prof. Dr. Rodrigo de Lemos Peroni

Coordenador do PPGE3M

ARTIGOS EM PERIÓDICOS

- Cruz, J. A., Amico, S. C., & Bianchi, O. (2022). Effect of the Aramid Pulp on the Physicochemical, Viscoelastic Properties and Rheokinetics of Polyurethanes. *Journal of Polymer Research*, 1–19. <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03393-9>
- Cruz, J. A., Amico, S. C., & Bianchi, O. (2023). Prediction of viscosity behavior during polyurethane polymerization for liquid composites molding. (*under review*)
- Cruz, J. A. da, Kerche, E. F., Bianchi, O., Manes, A., & Amico, S. C. (2022). Castor Oil-Based Polyurethane/S2 Glass/Aramid Hybrid Composites Manufactured by Vacuum Infusion. *Polymers*, 14(23), 1–17. <https://doi.org/10.3390/polym14235150>

TRABALHOS EM CONGRESSOS

- **CRUZ, J. A.**; BIANCHI, O.; AMICO, S. C. . Effect of the NCO/OH Ratio on the physical-mechanical properties of bio based polyurethane/natural fiber composites. In: Brazilian Conference on Composite Materials - BCCM, 2021, São Carlos. *5th Brazilian Conference on Composite Materials (Virtual Conference)*, 2021.
- **CRUZ, J A.**; OBERDIEK, A.; BIANCHI, O.; AMICO, S. C. Kinetic polymerization of castor oil polyurethanes by a rheological method and neural network,. In: *16th Brazilian Polymer Congress*, 2021, Ouro Preto - MG.

“Maybe I could not do the best, but I fought for the best. I’m not what it should be, but thank God, I’m not what I used to be”.

Marthin Luther King

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me concedeu saúde, força e sabedoria para concluir essa jornada acadêmica.

Minha família, em especial aos meus pais, pelo apoio incondicional em todos os momentos. Sem eles, não teria chegado tão longe.

Gostaria de expressar minha gratidão a minha namorada Ana Maria, que esteve presente (mesmo a distância) em todos os momentos difíceis, me dando forças e me motivando a continuar.

Agradeço ao orientador e coorientador do doutorado, Sandro Amico e Otavio Bianchi, pela colaboração, orientação e conhecimentos compartilhados durante minha jornada acadêmica.

Gostaria de agradecer a todos os meus colegas do laboratório LAPOL (Laboratório de polímeros) e ao GCOMP (Grupo de pesquisa em compósitos e nanocompósitos poliméricos), que me ajudaram com ideias e sugestões valiosas para a realização da pesquisa. A troca de conhecimentos foi fundamental para o sucesso do projeto.

A todas as pessoas que me incentivaram a sempre seguir em frente, que me apoiaram incondicionalmente e que indiretamente contribuíram para a realização desta Tese.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida durante o desenvolvimento deste trabalho.

À Dupont – Brasil, que forneceu a fibra de aramida utilizada na pesquisa.

À Mantoflex , que forneceu o polioli poliéter empregado nessa pesquisa

RESUMO

Compósitos poliméricos reforçados com fibras de aramida são amplamente utilizados na engenharia. Todavia, em situações de impacto, matrizes termorrígidas tradicionais possuem limitações. Dessa forma, matrizes flexíveis, como os poliuretanos, podem oferecer versatilidade e serem adaptados às necessidades específicas, inclusive em aplicações que requerem maior flexibilidade. Técnicas de moldagem líquida, como infusão a vácuo (IV), são promissoras para a fabricação de compósitos de poliuretano reforçados com fibras de aramida. Todavia a utilização de resina PU por essas técnicas de processamento ainda é um grande desafio. Dessa forma o objetivo da tese é o desenvolvimento de uma resina poliuretânica adequada para processamentos como IV, visando a produção de compósitos PU/aramida em aplicações que requerem flexibilidade. A tese é dividida em capítulos, no primeiro, foram combinadas três formulações de PU com isocianato polimérico, com diferentes tipos de polióis à base de óleo de mamona e poliéter, e avaliado efeito que a adição de polpa de aramida tem na reação de polimerização do PU. O efeito da polpa de aramida na reação e na viscosidade foi avaliado por meio de reometria oscilatória. O modelo autocatalítico descreveu satisfatoriamente as reações, resultando em valores de energia de ativação entre 45-54 kJ/mol. A descrição adequada da reação de polimerização permitiu a obtenção de formulações de PU ajustáveis para processamento de compósitos usando IV. No segundo estudo, abordagens baseadas em redes neurais artificiais (ANN) e na metodologia de superfície de resposta (RSM) foram usadas para analisar a viscosidade durante a cura das formulações de PU estudadas por reometria oscilatória. A abordagem combinando ANN e RSM contribuiu para estimar o comportamento da viscosidade durante a polimerização de diferentes formulações de PU que não foram testadas, fornecendo informações complementares aos modelos cinéticos baseados em taxas de conversão. No terceiro estudo, a formulação otimizada foi empregada para produzir compósitos PU/aramida e PU/vidro S2 por meio de infusão a vácuo. O efeito da hibridização nas respostas mecânicas foi avaliado, demonstrando que os laminados de aramida apresentaram alta capacidade de absorção de energia de impacto, cerca de 30% superior aos laminados de vidro puro. Foi comprovada a viabilidade do uso de uma matriz de poliuretano para o processamento por infusão a vácuo. Essa tese contribuiu para o desenvolvimento de uma resina de PU adequada para a moldagem líquida, com potencial para absorção de impacto em aplicações como proteção balística. Os resultados destacaram a importância da compreensão da cinética de polimerização e do uso de abordagens reológicas para o desenvolvimento de resinas poliuretânicas adaptadas aos processamentos IV, abrindo caminho para aplicações promissoras.

ABSTRACT

Polymeric composites reinforced with aramid fibers are widely used in engineering. However, traditional thermosetting matrices have limitations in impact situations. Therefore, flexible matrices such as polyurethanes can offer versatility and be adapted to specific needs, including applications requiring greater flexibility. Low-pressure liquid molding techniques, such as vacuum infusion (VI), show promise for the fabrication of aramid fiber-reinforced polyurethane composites. However, the use of PU resin through these processing techniques remains a major challenge. Thus, the objective of this thesis is to develop a polyurethane resin suitable for processing techniques such as VI, aiming at the production of flexible PU/aramid composites for applications requiring flexibility. The thesis is divided into chapters. In the first chapter, three PU formulations were combined with polymeric isocyanate, using different types of castor oil and polyether-based polyols, and the effect of adding aramid pulp on the PU polymerization reaction was evaluated. The effect of aramid pulp on the reaction and viscosity was assessed through oscillatory rheometry. The autocatalytic model adequately described the reactions, resulting in activation energy values between 45-54 kJ/mol. The proper description of the polymerization reaction allowed the obtainment of adjustable PU formulations for composite processing using VI. In the second study, approaches based on artificial neural networks (ANN) and response surface methodology (RSM) were combined to analyze the viscosity during the curing of the PU formulations studied by oscillatory rheometry. The approach combining ANN and RSM contributed to estimating the viscosity behavior during the polymerization of different PU formulations that were not tested, providing complementary information to kinetics models based on conversion rates. In the third study, the optimized formulation was employed to produce PU/aramid and PU/glass S2 composites through vacuum infusion. The effect of hybridization on mechanical responses was evaluated, demonstrating that aramid laminates exhibited a high capacity for impact energy absorption, approximately 30% higher than pure glass laminates. The feasibility of using a polyurethane matrix for vacuum infusion processing was confirmed. This thesis contributed to the development of a PU resin suitable for low-pressure liquid molding, with potential for impact absorption in applications such as ballistic protection. The results highlighted the importance of understanding the polymerization kinetics and the use of rheological approaches for the development of polyurethane resins adapted to VI processes, paving the way for promising applications.

LISTA DE ABREVIATURAS

ANN	Redes neurais artificiais
AP	Polpa de aramida
B_{na}	Modelo cinético autocatalítico de Prout-Tompkins
CO	Óleo de Mamona
CO/PE	Blenda de poliol
DMA	Análise dinâmico mecânica
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
f	Funcionalidade
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
FWHM	Largura toral a meia altura
G'	Módulo de armazenamento em cisalhamento
G''	Módulo de perda em cisalhamento
GPC	Cromatografia por permeação em gel
LCM	Moldagem líquida de compósitos
NCO	Grupamento químico isocianato
OH	Grupamento químico hidroxila
PE	Poliol-poliéter (poli-óxido propileno)
p-MDI	Diisocianato de metileno difenil polimérico
PP25	Placas Paralelas com diâmetro de 25 mm
PU	Poliuretano
QSI	Indentação quase estática
RIM	Moldagem por injeção reativa
RRIM	Moldagem por injeção reativa reforçada
RSM	Metodologia de superfície de resposta
RTM	Moldagem por transferência de resina
SBS	Resistência <i>short beam</i>
SRIM	Moldagem por injeção reativa estrutural
Tan δ	Tan delta
TDI	Diisocianato de tolueno
T_g	Temperatura de transição vítrea
VARTM	Moldagem por Transferência de Resina Assistida a Vácuo
v_e	Densidade de reticulação
V_f	Fração volumétrica de fibra
V_G	Fração volumétrica de fibra de vidro
VI	Infusão a vácuo
V_K	Fração volumétrica de fibra de Kevlar [®]
V_v	Fração volumétrica de vazios
WLF	Equação Williams-Landel-Ferry
α	Conversão
ΔH_p	Variação da entalpia de polimerização
η^*	Viscosidade complexa
ΔG_M	Variação da energia livre de mistura
ΔS_M	Variação da entropia da mistura

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema de reação de formação do grupo uretano.....	18
Figura 2: Reações típicas do isocianato com diferentes reagentes.....	19
Figura 3: Estruturas de vários tipos de polióis empregado na síntese de PUs.....	21
Figura 4: Estrutura do óleo de mamona e ácido ricinoléico	23
Figura 5: Determinação do tempo de gel durante a cura, quando G' nunca iguala G''	27
Figura 6: Efeito da reticulação no volume livre das cadeias poliméricas.....	30
Figura 7: Representação da estrutura molecular da fibra de aramida.	35
Figura 8: Etapas do processo moldagem por transferência de Resina – RTM.	39
Figura 9: Etapas do processamento por Infusão a vácuo.....	40
Figura 10: Procedimento de preparo das amostras de compósitos com polpa de aramida.....	45
Figura 11: Gráfico de Bagley com parâmetros de solubilidade do CO, PE, blenda CO/PE e do MDI ($T=25^{\circ}\text{C}$).	49
Figura 12: Curvas do ΔG_M em função da fração mássica para misturas binárias em diversas temperaturas.	51
Figura 13: DSC das formulações durante a cura (A) PUs e (B) PUs incorporado com 1% de polpa de aramida.....	52
Figura 14: Intumescimento versus tempo para as formulações PU (A) e compósitos (B).....	54
Figura 15: Densidade de reticulação das amostras poliuretano e compósitos	54
Figura 16: Curvas DMA (E' e $\tan \delta$) para PU e PU+AP. (A)PU(CO), (B)PU(CO/PE) e (C) PU(PE). fibras	55
Figura 17: Gráfico de $\ln(T_{gel})$ versus o inverso da temperatura em (K) para determinação dos parâmetros de ativação da reação durante a polimerização.	58
Figura 18: Curvas de viscosidade experimental (pontos) das amostras PUs e PUs+AP em diferentes isotermas e o respectivo modelo ajustado (linha contínua).	59
Figura 19: Diagrama tempo e temperatura para as amostras PUs e PUs+AP nas curvas de taxa de conversão de (0, 5, 50, 80, 95, 98 and 100) %.....	62
Figura 20: Previsão da viscosidade (Pa.s) e conversão (%) ambas a 25°C para amostras de PUs e PUs + AP.	63
Figura 21: Ilustração de uma rede neural artificial contendo as camadas de entrada, quatro camadas ocultas e a camada de saída.....	69
Figura 22: Curvas de DSC para: (A) Polióis PE e CO e (B) poliuretanos obtidos após a polimerização.	71

Figura 23: Curvas de viscosidade durante a polimerização para: (A) PU(PE), (B) PU(CO/PE) e (C) PU(CO).....	72
Figura 24: Tempo limite de processamento para atingir 1000, 500 e 300 mPa.s (A, C, E), e os respectivos ajustes do tempo limite de processamento (B, D, F).....	74
Figura 25: Dados experimentais e curvas ajustadas pela ANN, onde (A), (B) e (C) mostram o poliuretano utilizando polióis baseados em 100%, 50% e 0% de óleo de mamona.....	75
Figura 26: Análise estatística e resultados de validação cruzada dos dados obtidos pela ANN.	76
Figura 27: Dados de viscosidade para poliuretanos (a 25 °C). Os pontos em preto são dados experimentais para 50% de CO e a linha vermelha representa o ajuste do modelo de ANN. As linhas azuis representam as previsões da ANN para outras composições.	78
Figura 28: RSM para tempo limite de processamento em 25 °C, 35 °C e 45 °C.	79
Figura 29: Tecidos de S2-glass e aramida (Kevlar 29 [®]) (A), sequência de empilhamento e nomenclatura dos laminados (amarelo para Kevlar 29 [®] , cinza para S2-glass) (B).....	85
Figura 30: Etapas de fabricação para o processamento por VI: (A) preparação da superfície, (B) empilhamento dos tecidos, (C) fechamento do saco de vácuo, (D) sistema fechado, (E) permeação da resina e (F) laminado final.	86
Figura 31: Resultados dos testes de compressão do tecido para as sequências de empilhamento de tecido K5, (KG ₂) _S , (G ₂ K) _S e G ₈	90
Figura 32: Micrografias das amostras: (A) K ₅ ; (B) (KG ₂) _S ; (C) (G ₂ K) _S . and (D) G ₈ ; (50 x). 91	91
Figura 33: Curvas típicas de tensão-deformação para todas as amostras e compilação dos resultados de tração e flexão em viga curta para os laminados.....	92
Figura 34: Resultados da DMA para PU e laminados: (A) Módulo de armazenamento; (B) Módulo de perda e (C) tan δ	94
Figura 35: Resultados do ensaio QSI de carga/descarga para os laminados.	97
Figura 36: Principais propriedades dos testes QSI onde: (A) Curvas típicas de carga-deslocamento para cada laminado; (B) Absorção e energia máxima obtidas no teste QSI.	98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de polióis.	22
Tabela 2: Propriedades de resinas comumente empregado em LCM.	37
Tabela 3: Formulação das amostras poliuretanos e compósitos.	44
Tabela 4: Parâmetros de solubilidade obtidos pelo método de contribuição de grupos, com as componentes: dispersiva, polar, hidrogênio, bagley e total em $\text{MPa}^{1/2}$	48
Tabela 5: Temperatura de início, fim, pico de temperatura e entalpia de cura para os poliuretanos e compósitos.	53
Tabela 6: Dados obtidos por DMA para PUs e compósitos reforçados com polpa de aramida.	56
Tabela 7: Tempo de gel (s) das amostras PU e compósitos em 40/50/60/70 e 80°C.	57
Tabela 8: Parâmetros cinéticos das 06 amostras ajustadas com modelo autocatalítico – B_{na}	60
Tabela 9: Parâmetros termodinâmicos da reação.	64
Tabela 10: Valores dos parâmetros otimizados pela RSM em diferentes temperaturas.	81
Tabela 11: Características gerais dos laminados.	89
Tabela 12: Propriedades mecânicas dos laminados.	93
Tabela 13: Compilação dos resultados das curvas de DMA mostradas na Figura 35.	95

SUMÁRIO

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	14
1.1 OBJETIVO GERAL	16
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
CAPÍTULO II – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS	17
2.2 POLIURETANO	17
2.2.1 Reação de polimerização	17
2.2.2 Tipos de polióis empregado na síntese de PU	21
2.3 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS COM MATRIZ PU	24
2.4 CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DO POLIURETANO	26
2.5 FIBRAS E REFORÇOS DE ARAMIDA	34
2.6 MOLDAGEM LÍQUIDA DE MATERIAIS COMPÓSITOS	36
2.6.1 Moldagem por transferência de Resina – RTM	38
2.6.2 Infusão a Vácuo – IV	39
CAPÍTULO III – Efeito da polpa de aramida nas propriedades físico-químicas, viscoelásticas e reocinéticas de poliuretanos	42
3.1 INTRODUÇÃO	42
3.2 EXPERIMENTAL	44
3.2.1 Materiais	44
3.2.2 Preparação de PU e compósitos	44
3.2.3 Caracterização	45
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
3.4 CONCLUSÃO ESTUDO 1	65
CAPÍTULO IV – Predição do comportamento da viscosidade durante a polimerização de poliuretanos para moldagem líquida de compósitos	66
4.1 INTRODUÇÃO	66
4.2 EXPERIMENTAL	68
4.2.1 Materiais	68
4.2.2 Polimerização	68
4.2.3 Análise por redes neurais artificiais ANN	68
4.2.4 Metodologia de superfície de resposta - RSM	70
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
4.3.1 Calorimetria diferencial de varredura DSC	71

4.3.2	Comportamento reológico.....	72
4.3.3	Abordagem da rede neural artificial ANN	73
4.3.4	Metodologia por superfície de resposta - RSM.....	78
4.4	CONCLUSÃO ESTUDO 2.....	82
CAPÍTULO V – Compósitos híbridos de poliuretano à base de óleo de mamona/vidro S2/aramida fabricados por infusão a vácuo.....		83
5.1	INTRODUÇÃO.....	83
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	85
5.2.1	Materiais	85
5.2.2	Fabricação dos laminados	86
5.2.3	Caracterização do laminado.....	87
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	88
5.3.1	Caracterização morfológica geral	88
5.3.2	Propriedades mecânicas dos laminados.....	92
5.3.3	Resposta viscoelástica dos laminados.....	93
5.3.4	Resultados do ensaio de Impacto de Baixa Velocidade (QSI).....	96
5.4	CONCLUSÃO ESTUDO 3.....	98
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES DA TESE		100
CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS		102
REFERÊNCIAS.....		103

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Os compósitos poliméricos reforçados com fibras vêm sendo cada vez mais utilizados em inúmeras aplicações de engenharia (automotiva, aeroespacial, esportiva, construção civil, defesa entre outros). Estes materiais podem apresentar propriedades de interesse para essas aplicações, como: baixa densidade, elevada resistência específicas, boa resistência à fratura, longa vida útil, além da capacidade de resistir a diferentes tipos de impactos (MCILHAGGER; ARCHER; MCILHAGGER, 2020; PRAKASH, 2019). Em termos de compósitos poliméricos para aplicações de impacto, as fibras de aramida são as de maior utilização. Tais fibras oferecem uma elevada proteção contra fragmentos e ameaças balísticas, possuem características como alta absorção de energia de impacto, elevada relação resistência/peso e módulo e são inerentemente resistentes à chama (DA SILVA *et al.*, 2021; NUNES *et al.*, 2019b, 2019a), o que as tornam candidatas ideais para tal aplicação.

Os compósitos de aramida com matrizes termorrígidas, como epóxi e poliéster, são amplamente utilizados devido à sua alta resistência e estabilidade dimensional (DA SILVA *et al.*, 2021; NUNES *et al.*, 2019b). No entanto, essas matrizes rígidas geralmente são associadas à fragilidade e limitadas quanto a capacidade de absorção de energia em aplicações sujeitas a impactos (KHODADADI *et al.*, 2019). Nesse sentido, pesquisas recentes têm investigado a utilização de matrizes flexíveis, como borracha, termoplásticos e poliuretanos elastoméricos, para melhorar a resistência ao impacto dos compósitos de aramida.(CRUZ *et al.*, 2022; KHODADADI *et al.*, 2021; SUN *et al.*, 2022; YIN *et al.*, 2019). Essas matrizes flexíveis oferecem maior capacidade de absorção de energia e resistência a danos, expandindo o escopo de aplicação dos compósitos de aramida em ambientes de impacto.

Nesse aspecto, tem-se os poliuretanos (PU), que pertence a uma classe de copolímeros extremamente versátil, podendo apresentar comportamento termoplástico, elastomérico ou termorrígido, dependendo da composição dos monômeros escolhidos (SONNENSCHHEIN, 2014), e são encontrados como espuma rígida/flexível, elastômeros, plásticos rígidos e flexíveis. Dessa maneira, pode ser utilizado em aplicações como revestimentos, fibras elastoméricas, adesivos, isolantes térmicos, acústicos e também como matriz polimérica em compósitos (ATIQAHA *et al.*, 2017a; PETROVIC, 2008; PRAKASH, 2019; SZYCHER, 1999). Essa versatilidade permite que os PUs sejam adaptados às necessidades específicas de diferentes aplicações, inclusive aquelas envolvendo impacto. Além disso, esse polímero pode também ser obtido empregando monômeros de origem renovável, substituindo os polióis à base de derivados de petróleo por óleos vegetais tais como: mamona, soja, palma, coco entre outros,

proporcionando redução do consumo de fontes não renováveis consequentemente gerando um menor impacto ambiental (ACIK, 2020; DA ROSA SCHIO *et al.*, 2019; OURIQUE, 2016; PETROVIC, 2008).

Em termos da utilização de PU em compósitos poliméricos, tem-se que a pultrusão e a moldagem por injeção reativa são as técnicas de processamentos mais comuns. Contudo, a pultrusão é limitada para a fabricação de perfis de seção transversal constante (CHEN; MA, 1992), e a moldagem por injeção reativa e suas variantes (RIM, RRIM e SRIM) apresentam um custo relativamente alto por requerer um elevado capital em maquinário (SEYDIBEYOGLU, M. OZGUR; MOHANTY; MISRA, 2017).

Algumas técnicas de processamento de compósitos por moldagem líquida – LCM (*Liquid Composites Molding*) de baixa pressão, como a moldagem por transferência de resina (RTM) e a infusão a vácuo (IV), poderiam ser uma outra alternativa para compósitos de PU. Estas técnicas apresentam menor custo e maior versatilidade no projeto de peças, sendo amplamente utilizadas na indústria de compósitos com matrizes termorígidas (PARNAS, 2000) para obter diversos tamanhos e formas com baixas temperaturas e pressões (D. BAREIS; M. CONNOLLY, 2011; MOHAMED, 2014). Contudo, o uso de PU em processamentos por RTM e IV ainda é um desafio pois é necessário manter a viscosidade baixa e constante por um período de tempo suficiente para que a resina alcance todas regiões do molde (MOHAMED, 2014; RUDD *et al.*, 1997). Além disso, um dos monômeros utilizados na síntese do PU, o isocianato, pode reagir com espécies químicas com hidrogênio ativo, como água, formando CO₂, que resulta em vazios na estrutura que são extremamente indesejáveis em um compósito (ETIENNE *et al.*, 2013; SHERMAN, 2006). Outro ponto importante está na separação de fases que ocorre durante a polimerização, já que o PU é um copolímero em bloco (ATIQAHA *et al.*, 2017b).

Visando possibilitar o emprego da resina poliuretânica em processamentos de compósitos por LCM (infusão a vácuo), é de fundamental importância conhecer a cinética de polimerização/cura em condições similares às de processamento. Abordagens que utilizam reologia são mais pertinentes pois considera que a viscosidade durante a polimerização pode aumentar em até 6 a 7 ordens de magnitude, e as características de processabilidade são de grande relevância para as inúmeras aplicações do PU e outras resinas usadas na moldagem líquida (LUCIO; DE LA FUENTE, 2018; PAPADOPOULOS, 2010). Abordagens baseadas em medidas reológicas permitem prever o comportamento dinâmico da resina durante o processamento.

1.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver, caracterizar e aplicar uma resina poliuretânica adequada para a moldagem líquida (infusão a vácuo) de compósitos com fibras de aramida, com foco em aplicações sujeitas a impacto.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar a reocinética de cura de diferentes formulações de PU por reometria oscilatória.
- Compreender o efeito da viscosidade na cinética de reação de poliuretanos.
- Avaliar a influência da polpa de aramida (reação modelo) na cinética de polimerização do PU.
- Obter parâmetros cinéticos da reação de polimerização
- Predizer o comportamento da viscosidade em função do tempo e temperatura.
- Empregar redes neurais artificiais para predição do comportamento da viscosidade das formulações poliuretano testadas e não testadas experimentalmente.
- Combinar redes neurais e superfícies de respostas para predizer variáveis da resina PU para a moldagem líquida de compósitos.
- Produzir compósitos por infusão a vácuo com a resina PU desenvolvida nesse estudo.
- Avaliar o efeito da hibridização e da sequência de empilhamento nas propriedades mecânicas, dinâmico mecânicas e quase estáticas de compósitos de PU/vidro S2 e aramida.

CAPÍTULO II – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 COMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Os compósitos poliméricos atualmente constituem uma significativa porção dos materiais de engenharia, abrangendo desde produtos do dia a dia até aplicações que requerem elevado desempenho. Estes materiais são obtidos da combinação de dois ou mais materiais de naturezas diferentes separados por uma interface, resultando em um material de performance superior quando comparado aos seus componentes isoladamente (RUDD *et al.*, 1997; SANJAY; ARPITHA; YOGESHA, 2015).

Compósitos poliméricos reforçados com fibra são interessantes devido à sua alta rigidez e resistência, em combinação com baixa densidade. Eles também oferecem outros benefícios que podem ser igualmente importantes em aplicações específicas, como resistência à corrosão e/ou excelente resistência à fadiga (ACIK, 2020; SWOLFS; VERPOEST; GORBATIKH, 2019).

A classe de materiais compósitos tem tido uma demanda cada vez maior, o que torna fundamental a busca por processamentos que conciliem a produção em massa dos materiais de forma economicamente viável (ALMACO, 2019; ZHANG; LI, 2016). A escolha do processo de fabricação tem influência direta na qualidade e funcionalidade do material. Parâmetros como, fração volumétrica de fibra, orientação correta do reforço, tempo de gel e tempo de cura da resina, podem ser determinantes, podendo também ocorrer aumento do custo de produção contribuindo para a perda de competitividade.

2.2 POLIURETANO

2.2.1 Reação de polimerização

O poliuretano – PU é um copolímero em blocos que possui o grupo uretano ou carbamato, com fórmula geral $R-NH-C(=O)-O-R$, em sua unidade repetitiva. Esse polímero é definido como um material resultante de uma reação de polimerização em etapas entre o grupo funcional isocianato de fórmula geral $R-N=C=O$ e um álcool $-OH$ formando o grupo uretano, como apresentado na Figura 1. Mais recentemente, também foi obtido por reação entre aminas e carbonatos (AKINDOYO *et al.*, 2016; ATIQAHAH *et al.*, 2017b). Essa classe de polímeros é extremamente versátil devido à grande variedade de fontes a partir das quais os PUs podem ser sintetizados. Eles podem ser agrupados em diferentes classes com base nas propriedades

desejadas: termorrígido, termoplástico, elastômeros, espumas rígidas e flexíveis (ATIQAHA *et al.*, 2017a). As propriedades mecânicas, térmicas e químicas do PU podem ser ajustadas através da formação de PUs reticulados com diferentes compostos poli-hídricos (polióis) e poliisocianatos. Suas propriedades físico-mecânicas podem ser ajustadas a partir da natureza química dos monômeros e da estequiometria da reação NCO/OH, além da sequência da reação (AKINDOYO *et al.*, 2016; ATIQAHA *et al.*, 2017a, 2017b).

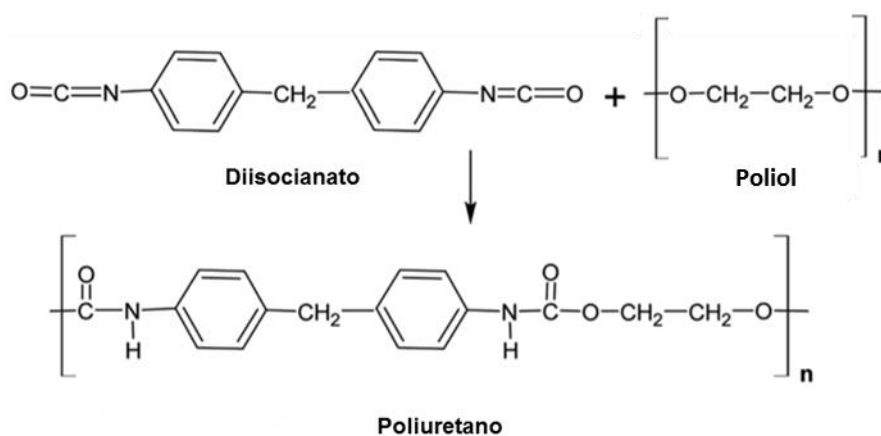


Figura 1: Esquema de reação de formação do grupo uretano.

A maioria dos poliuretanos é formada por moléculas contendo grupos isocianatos e um extensor de cadeia ($\text{R}-(\text{N}=\text{C}=\text{O})_{n \geq 2}$) e por um polioliol de massa molar de 300-3000 g/mol, que pode conter dois ou mais grupos hidroxila ($\text{R}-(\text{OH})_{n \geq 2}$) (ATIQAHA *et al.*, 2017b; XIE *et al.*, 2019), como pode ser visto na Figura 1. Dependendo do tipo de aplicação desejada, é possível modificar suas propriedades dos PUs com base na escolha dos monômeros. Quando ocorre a microseparação de fases e formação de domínios rígidos e flexíveis é possível utilizar precursores para formar uma maior quantidade de blocos rígidos, assim há uma tendência de maior regularidade no polímero e possibilidade da formação de domínios cristalinos. Por outro lado, quase sempre quando se usa maior quantidade de precursores para obter uma maior quantidade de blocos flexíveis, originando polímeros amorfos (OURIQUE *et al.*, 2019).

As propriedades dos PUs dependem do tipo de polioliol e isocianato empregados na síntese. Geralmente, PUs elastoméricos podem ser produzidos a partir de polióis com massa molares >1000 g/mol, enquanto PUs mais rígidos podem ser obtidos quando os segmentos flexíveis são menores e em situações que há maior quantidade de segmentos rígidos e reticulação (AKINDOYO *et al.*, 2016). Por outro lado, uma combinação de cadeias longas com reticulação média produz polímeros que são adequados para a produção de espuma. A incorporação de diferentes aditivos juntamente com isocianatos e polióis, bem como a

modificação das condições de processamento, permitem obter uma ampla gama de características, adequadas para diferentes aplicações (AKINDOYO *et al.*, 2016; ATIQAHA *et al.*, 2017b).

Na síntese do poliuretano, os isocianatos orgânicos – R–(N=C=O)_n, apresentam alta reatividade, podendo reagir com grupos hidroxila, amina, uretano, ácido carboxílico, entre outros. Isso é resultante da forte eletrofilicidade do átomo de carbono causada pela eletronegatividade de átomos de oxigênio e de nitrogênio (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007).

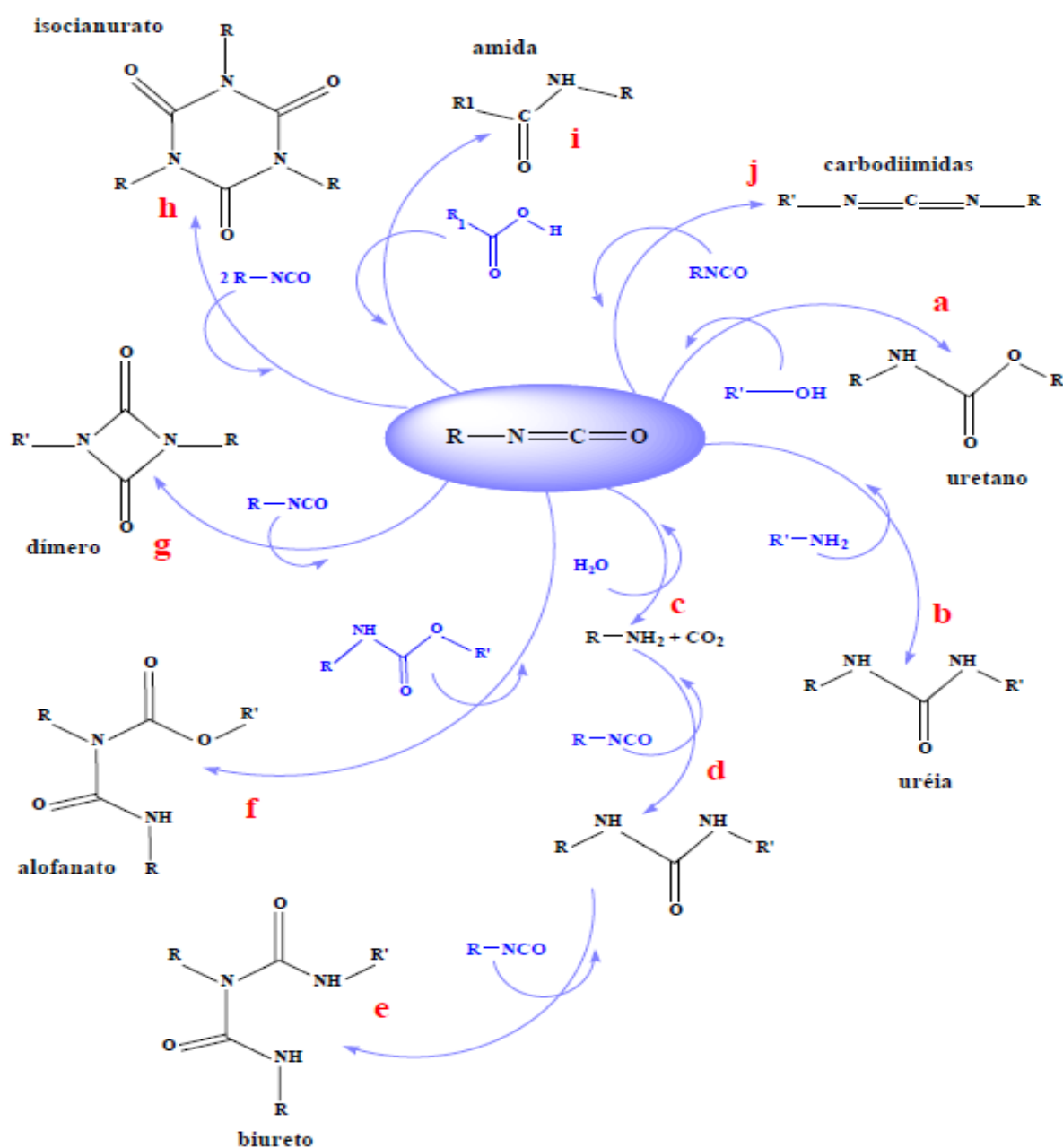


Figura 2: Reações típicas do isocianato com diferentes reagentes.
Fonte: (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007) modificado por (OURIQUE, 2016).

A Figura 2 mostra as principais reações do grupo isocianato com compostos que possuam grupamentos hidroxila formando ligações uretânicas (a) e com aminas gerando ureias (b). Os isocianatos reagem com álcoois primários e secundários de forma espontânea na faixa de temperatura de 50–100 °C, sendo uma reação mais lenta quando reagem com álcoois terciários e fenóis (OURIQUE, 2016).

Aminas alifáticas primárias e secundárias e aminas aromáticas primárias podem reagir espontaneamente com isocianato na faixa de temperatura de 0–25 °C formando ureia (OURIQUE, 2016). Seguindo o mesmo princípio, a água reage com um diisocianato, formando inicialmente um ácido carbâmico instável, que se decompõe e produz amina e gás carbônico (c) (DA ROSA SCHIO *et al.*, 2019). As aminas são um reagente nucleófilo e reagem posteriormente com isocianato produzindo ureia (d). A disponibilidade de um par de elétrons no átomo de nitrogênio do grupo ureia a torna um centro nucleofílico, o qual produz biureto (e) após a reação com uma molécula de isocianato.

Da mesma forma, os isocianatos reagem com grupos uretânicos gerando os alofanatos (f) (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007). Também é possível ocorrer reações secundárias diferentes em menor grau do que as reações primárias. As reações que levam à formação de alofanatos e biuretos podem ser influenciadas por diversas condições de reação, tais como: temperatura, umidade e tipo de isocianato utilizado. A molécula de isocianato pode reagir entre si, levando à formação de anéis dímeros de uretidiona (g), trímero de isocianurato (h) ou carbodiimida (j) (NARAYAN *et al.*, 2006).

A velocidade de reação do isocianato depende da sua estrutura, grupos receptores de elétrons ligados ao -NCO aumentam a sua reatividade e os doadores de elétrons a diminuem. Portanto, isocianatos aromáticos são mais reativos que os alifáticos, os quais serão mais reativos quanto maior for a eletronegatividade de seus vizinhos no anel aromático. Além do fator eletrônico, os fatores estéricos também afetam a reatividade da molécula; assim, vizinhos volumosos próximos ao sítio reativo diminuem a velocidade da reação. Esta, também é afetada pelas características eletrônicas e estéricas da molécula que participa da reação com o isocianato. Assim, as moléculas que possuem o grupo funcional na posição primária são mais reativas que as moléculas nas quais este grupo encontra-se na posição secundária e assim por diante (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007; OURIQUE, 2016).

2.2.2 Tipos de polióis empregado na síntese de PU

Os polióis empregados na síntese de poliuretanos consistem em substâncias contendo dois ou mais grupos hidroxila (AKINDOYO *et al.*, 2016). Os polióis são a matéria-prima de maior volume em aplicações de poliuretano, variando de 90% em peso em PUs flexíveis, a 70% em espumas flexíveis, e 30% em PUs rígidos e espumas de isolamento (SONNENSCHNEIN, 2014).

As estruturas de vários polióis comumente utilizados na obtenção de PUs são apresentadas na Figura 3, e suas principais vantagens e desvantagens estão apresentadas na Tabela 1. Os poliéteres geralmente apresentam boa performance em baixas temperaturas, processamento facilitado, baixo custo e baixa *ceiling temperature* (temperatura na qual a taxa de despolimerização é igual à taxa de polimerização). Mas sua aplicação em temperaturas acima de 220 °C é limitada devido à alta volatilidade dos monômeros (SONNENSCHNEIN, 2014).

Poliol	Estrutura
Poliéter	$\text{H} \left[\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{R} \right] \text{O}-\text{R}-\text{OH}$
Poliéster	$\text{H} \left[\text{O}-\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}-\text{C}(=\text{O}) \right] \text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{H}$
Policarbonato	$\text{HO}-\text{R}-\text{O} \left[\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O}) \right] \text{O}-\text{R}-\text{OH}$
Acrílico	$\left[\text{C}_x-\text{C}_y \right]_n$ $\begin{array}{c} \\ \text{O}=\text{C} \\ \\ \text{OR} \end{array} \quad \begin{array}{c} \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array} \text{O}-\text{R}-\text{OH}$

Figura 3: Estruturas de vários tipos de polióis empregado na síntese de PUs.

Fonte: Adaptado de (MIHAIL, 2005)

Outro polioliol amplamente empregado são os polióis poliésteres, fundamentais na obtenção de revestimentos adesivos, elastômeros e espumas rígidas. Os poliésteres aromáticos são geralmente implantados com o objetivo de melhorar a retardância à chama, aumentar a T_g e reduzir a permeabilidade a gás e, portanto, são amplamente usados em espumas de isolamento (ATIQAHA *et al.*, 2017b; ENGELS *et al.*, 2013). Já os poliésteres alifáticos são usados em formulações de PUs para melhorar a resistência à tração, à abrasão e aos raios UV, e para baixar temperatura de transição vítrea (T_g) em revestimentos e elastômeros (AKINDOYO *et al.*, 2016).

Outros polióis como: policarbonato, acrílico e polibutadieno diol também são empregados na síntese de PUs. Policarbonatos possuem um baixo volume de produção comparado a poliéteres e poliésteres, todavia estão entre os mais caros e de melhor desempenho. Estes apresentam elevada estabilidade térmica, UV e também hidrolítica, sendo empregados em revestimentos, elastômeros e adesivos (SONNENSCHNEIN, 2014). Os polióis podem ser utilizados como misturas de moléculas de natureza semelhante, mas com pesos moleculares diferentes. Nesse caso, por apresentar moléculas com diferentes números de hidroxilas, faz-se necessário declarar a funcionalidade média da mistura de polióis (PETROVIC, 2008).

Tabela 1: Vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de polióis.

Tipo de polioliol	Vantagens	Desvantagens
Poliéter à base de óxido propileno e óxido etileno	Estabilidade hidrolítica, custo, viscosidade, flexibilidade	Estabilidade oxidativa, baixa resistência à tração, instabilidade térmica, inflamabilidade
Poliéster alifático	Estabilidade oxidativa, boa resistência à tração	Viscosidade, estabilidade hidrolítica
Poliéster aromático	Retardante de chama, elevada rigidez	Viscosidade, baixa flexibilidade
Poliéter à base de tetra-hidrofurano	Estabilidade hidrolítica, boa resistência à tração	Estabilidade oxidativa, viscosidade, custo
Policarbonato	Estabilidade hidrolítica, estabilidade oxidativa, boa resistência à tração	Viscosidade, custo
Acrílicos	Estabilidade hidrolítica e oxidativa, elevada dureza	Viscosidade, custo, baixa flexibilidade
Polibutadieno	Flexibilidade em baixas temperaturas, resistência a solventes	Viscosidade, oxidação térmica (a menos que seja hidrogenada), custo

Fonte: AKINDOYO *et al.* (2016)

Polióis à base de petróleo apresentam estruturas uniformes e lineares com ramificações do grupo metila e hidroxila terminais que são três vezes mais reativas do que as secundárias (SZYCHER, 1999). Contudo, devido ao alto custo do petróleo e problemas ambientais como o aquecimento global, e nova legislação governamental focada em questões ambientais, os fabricantes têm buscado novas alternativas para polióis aplicados na síntese de poliuretanos.

Óleos vegetais tem sido apontado como promissores candidatos para substituir derivados do petróleo como monômeros empregados na síntese de polímeros, devido à fácil disponibilidade, baixo custo, baixa toxicidade e biodegradabilidade (SHEN *et al.*, 2019). Os óleos vegetais são uma fonte rica em monômeros para polímeros, sendo geralmente diácidos ou poliácidos, dióis ou polióis, diaminas ou poliaminas, hidroxiácidos, aminoácidos, polialdeídos e compostos vinílicos (PETROVIC, 2008). Óleo de soja, óleo de girassol e óleo de mamona são usados (ACIK, 2020; DA ROSA SCHIO *et al.*, 2019; OURIQUE, 2016; PETROVIC, 2008). No caso do óleo de mamona que é uma fonte de ácido ricinoléico, (Figura 4) também pode se autopolimerizar, gerando poliésteres (PETROVIC, 2008; SHEN *et al.*, 2019).

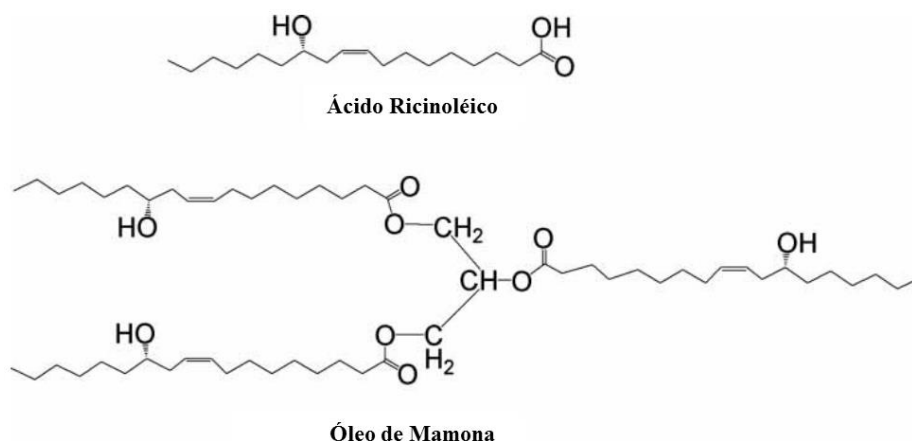


Figura 4: Estrutura do óleo de mamona e ácido ricinoléico

O ácido ricinoleico é um ácido graxo presente no óleo de mamona (em inglês castor oil – CO) com grupos hidroxila em sua cadeia de 18 carbonos, com uma dupla ligação em C₉–C₁₀, e um grupo hidroxila no C₁₂. Dessa forma, o CO é considerado um poliálcool trifuncional natural que apresenta potencial para ser empregado na síntese de PU (PETROVIC, 2008). O CO pode ser modificado aumentando o número de grupos hidroxila ou inserindo outros grupos funcionais, formação de grupos epóxi – epoxidação (CORTÉS-TRIVIÑO *et al.*, 2018; PETROVIC, 2008) ou grupos hidroxilas (OURIQUE, 2016), além de também poder ser incorporado juntamente com outros polióis visando atingir algumas características específicas,

ou apenas substituir algum precursor de origem petroquímica por precursores de origem renovável (CORTÉS-TRIVIÑO *et al.*, 2018).

Todavia, a modificação/inserção de novos grupos funcionais no CO gera um aumento da viscosidade, pelo aumento das interações intermoleculares com o aumento do teor de hidroxilas no produto por exemplo (CARDOSO; DE CARVALHO BALABAN, 2013). Este fator esse que pode ser limitante para aplicações em moldagem líquida de compósito uma vez que o CO em sua forma natural apresenta uma viscosidade relativamente alta (1040 mPas a 25°C) comparado a polióis de origem não renovável (CARDOSO; DE CARVALHO BALABAN, 2013; CORTÉS-TRIVIÑO *et al.*, 2018; SCHMIDT; SC, 2016).

O óleo de mamona natural está muito próximo da estrutura idealizada apresentada na Figura 4, que tem uma funcionalidade de $\approx 2,7$ grupos OH/mol e um número de hidroxila de ≈ 160 mg KOH/g, com índice de acidez natural de até 2 mg KOH/g (CORTÉS-TRIVIÑO *et al.*, 2018; DA ROSA SCHIO *et al.*, 2019; MIHAIL, 2005-).

Atualmente o CO é usado em muitas aplicações de PU, como revestimentos, elastômeros fundidos, elastômeros termoplásticos, espumas rígidas, espumas semirrígidas, selantes, adesivos, espumas flexíveis entre outros. Ao reagir o óleo de rícino com 0,7 mol de fenilisocianato ou outro monofuncional isocianato, o CO é transformado em diol e utilizado em elastômeros, revestimentos e selantes (CARDOSO; DE CARVALHO BALABAN, 2013; MIHAIL, 2005-; SHEN *et al.*, 2019). De modo geral, o uso do CO na síntese de PUs pode conferir hidrofobicidade ao polímero (MIHAIL, 2005-; PETROVIC, 2008).

2.3 PROCESSAMENTO DE COMPÓSITOS COM MATRIZ PU

Devido à versatilidade do PU, este passou a ser empregado também como matriz de compósitos poliméricos. Devido a rápida reação de síntese (*low gel time*), o processamento de compósitos usando o poliuretano é em geral limitado a poucas rotas, como a moldagem por injeção reativa (RIM). Nesta, a resina poliuretânica termorrígida é utilizada devido à sua baixa viscosidade e capacidade intrínseca de impregnar a fase de reforço (RUDD *et al.*, 1997; SZYCHER, 1999). O processo em si pode acomodar fibras curtas (RRIM - moldagem por injeção de reação reforçada) ou tecidos para peças e componentes de alto desempenho como no caso do SRIM - moldagem por injeção de reação estrutural (SEYDIBEYOGLU, M. OZGUR; MOHANTY; MISRA, 2017; SONNENSCHNEIN, 2014).

O SRIM consiste numa combinação de RIM e RTM, com tempos de processamento menores que o RRIM. A resina de poliuretano é amplamente utilizada nos métodos RIM/RRIM

e SRIM, especialmente para produzir peças para o setor automotivo, como para-choques e painéis da carroceria (SEYDIBEYOGLU, M. OZGUR; MOHANTY; MISRA, 2017; SONNENSCHNEIN, 2014). Além desses processos, a alta resistência, cura rápida, versatilidade tornam o PU uma resina alternativa para ser aplicado em outros processamentos de compósitos como: pultrusão, *filamento winding*, *spray-up* sendo uma alternativa ao uso das resinas poliéster e vinil éster (CHEN; MA, 1992; CHIN-HSING; CHEN-CHI, 2000; PARNAS, 2000; SHERMAN, 2006).

Contudo, tais processos utilizam PU *low gel time* que possui algumas limitações como alto custo de equipamentos e necessidade de empregar pressões elevadas (RIM/SRIM e RRIM), seção transversal de perfil constante (pultrusão), baixa versatilidade para geometrias complexas (*filament winding*), baixo teor de fibras (*spray-up*) (CHEN; MA, 1992; CHIN-HSING; CHEN-CHI, 2000; PARNAS, 2000; SEYDIBEYOGLU, M. OZGUR; MOHANTY; MISRA, 2017; SHERMAN, 2006). Tais limitações para o processamento de compósitos com matriz PU poderiam ser superadas utilizando processos de moldagem líquida. Para tal, as características do PU precisam ser alteradas de modo a obter uma resina poliuretano passível de ser empregada em LCM. Todavia a rápida reação de polimerização do PU juntamente com características de alta viscosidade de polióis de origem vegetal, são fatores ainda que precisam ser contornados (SHERMAN, 2006; SZYCHER, 1999; YOUNES, USAMA, 2018).

Nicholas e colaboradores (2016) obtiveram compósitos PU/fibra de vidro utilizando processamento VARTM e estudaram o efeito do envelhecimento acelerado nas propriedades de impacto de baixa velocidade (10, 20 e 30 J). O compósito apresentou uma melhor resistência UV comparado ao PU puro e compósitos vidro/poliéster, e a absorção de energia no impacto não foi afetada significativamente com o envelhecimento acelerado (NICHOLAS *et al.*, 2016). Bosquetti e colaboradores (2019) por outro lado obtiveram compósitos de PU de origem vegetal reforçados por fibras de sisal, utilizando o processamento de infusão a vácuo seguido de compressão a quente. Os resultados comprovaram a possibilidade da utilização desse processamento, contudo micrografias de MEV mostraram bolhas decorrentes da reação do isocianato com a umidade da fibra natural, ainda assim o compósito apresentou módulo de elasticidade de 7.5 GPa (BOSQUETTI *et al.*, 2019).

A patente US 9.580.598 B2 - *Polyurethane Composites Produced by a Vacuum Infusion Process* do inventor Usama E. Younes e adquirida pela empresa Covestro/Bayer de 2012 reporta o desenvolvimento de um PU passível de ser empregado em processamentos por infusão a vácuo. Dentre as características do PU tem-se que a viscosidade a 25 °C permanece abaixo de 300 mPa.s por até 50 min, e o teor de água é inferior a 0,06% em massa. Além disso, a

combinação de polióis empregada nessa patente possui um número de hidroxilas entre 350 e 520 mg KOH/g. Ainda, foi utilizado um agente de secagem de forma a inibir a formação de CO₂ durante o processamento. Compósitos utilizando esse PU com fibra de vidro e processados por infusão a vácuo foram comparados a compósitos vidro/epóxi – (VE) e vidro/viniléster (VV) sob as mesmas condições, obtiveram a tenacidade à fratura interlaminar (ASTM D5528) de 3798 J/m² enquanto os compósitos VE e VV obtiveram 1918 e 1377 J/m², respectivamente (YOUNES, USAMA, 2018). Cabe ressaltar que, nessa patente, o PU utiliza apenas precursores de origem não renovável.

Em outra pesquisa, Mohamed e colaboradores (2015) utilizaram a resina PU em uma formulação patenteada da BASF apresentada anteriormente (YOUNES, USAMA, 2018), em processamento VARTM para obter compósitos PU/vidro. Os PUs apresentaram resistência à tração $29,02 \pm 2,4$ MPa, módulo em tração de $3,35 \pm 0,11$ GPa, resistência à flexão de $52,05 \pm 1,43$ MPa, módulo em flexão de $0.031 \pm 0,0048$ GPa, e T_g de 127 °C. Esse sistema PU em um compósito com tecido bidirecional de fibra de vidro com 5 camadas usando o processamento de infusão a vácuo alcançou resistência à tração, módulo em tração e resistência à flexão de, respectivamente, 351 MPa, 19 GPa e 642 MPa. O sistema PU empregado em compósitos mostrou propriedades superiores aos de resinas convencionais de poliéster e éster-vinílica (MOHAMED; HAWKINS; CHANDRASHEKHARA, 2014).

2.4 CINÉTICA DE POLIMERIZAÇÃO DO POLIURETANO

O mecanismo e a cinética de polimerização/cura determinam a morfologia da rede e característica de processamento a ser empregado e influenciam as propriedades físicas e mecânicas do produto final. Dessa forma, o conhecimento dos parâmetros cinéticos de uma resina reativa é importante (LUCIO; DE LA FUENTE, 2016a). No entanto, muitas misturas disponíveis comercialmente são usadas ao invés de polióis e isocianatos puros, o que torna a cinética da reação bastante complexa. Vários métodos de caracterização podem ser usados para monitorar a cinética da reação de polimerização durante cura do PU, como por exemplo: calorimetria diferencial de carredura – DSC, análise dinâmico mecânica – DMA, análise termogravimétrica – TGA, ressonância magnética nuclear – RMN, reologia e técnicas cromatográficas (SANTHOSH; RESHMI; REGHUNADHAN NAIR, 2020).

De acordo com Macosko (1985), os dados reológicos dos sistemas de polimerização são coletados em função do tempo de reação, mas a variável que realmente controla a reologia é o grau de conversão da reação. Dessa forma, é preciso saber qual a relação entre o aumento de

viscosidade e conversão, e estudos da cinética de polimerização devem ser realizados. Medidas cinéticas durante a reação de formação dos termorrígidos são inerentemente complexas. A formação de estruturas ramificadas e de alta massa molar elimina a maioria das soluções técnicas como titulação ou cromatografia exclusão de tamanho. Em altas temperaturas de polimerização, pressões e taxas rápidas podem complicar ainda mais a tarefa (MACOSKO, 1985).

O aumento da viscosidade é o método mais comum para identificar o ponto de gel, o parâmetro reológico mais importante no processamento de um termorrígido. Estritamente, o ponto de gel é onde a viscosidade assume valor infinito (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007; HALLEY; MACKAY, 1996). Todavia, não é possível medir isso com precisão. Um método consiste em aplicação de um cisalhamento oscilatório de pequena amplitude durante a cura do polímero. Inicialmente o módulo de perda G'' (pseudo líquido viscoso) é elevado enquanto o módulo de armazenamento G' ainda é desprezível. Posteriormente, com o aumento do grau de conversão, G'' aumenta e G' aumenta acentuadamente até que cruza e exceda o G'' apresentando um comportamento pseudo sólido elástico (CHAMBON *et al.*, 1986).

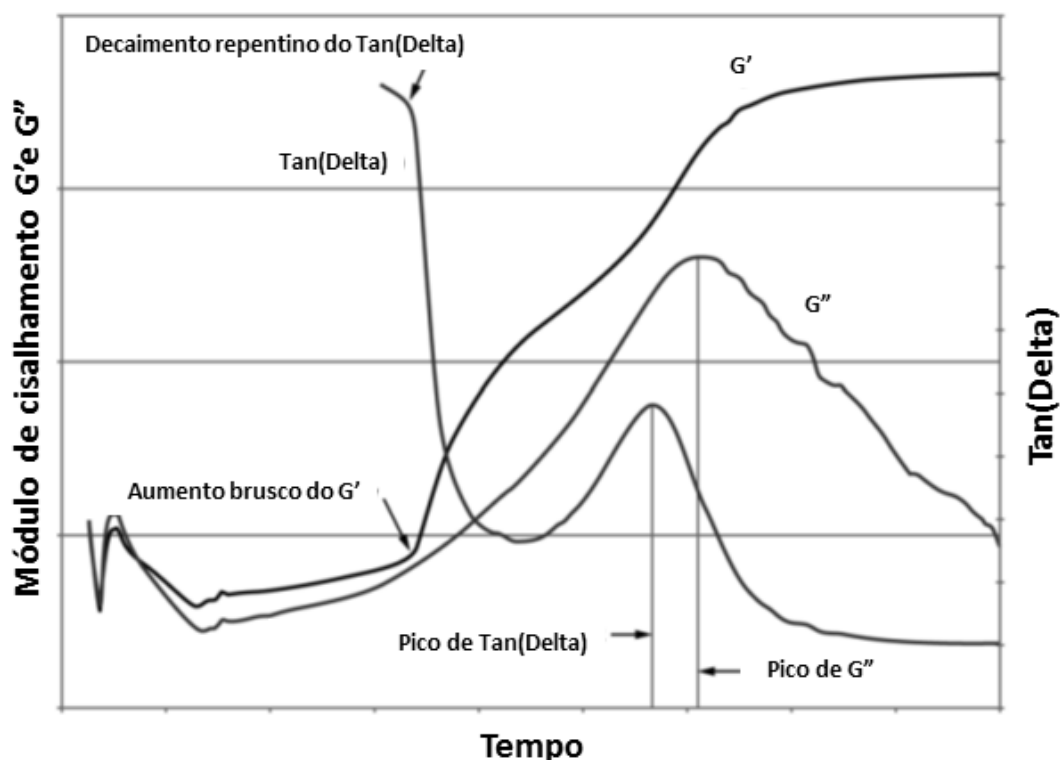


Figura 5: Determinação do tempo de gel durante a cura, quando G' nunca iguala G'' .

De acordo com a ASTM D7750, nesse tipo de teste com cisalhamento oscilatório de pequena amplitude o tempo de gel pode ser interpretado como o ponto de cruzamento entre G' e

G'' ($\tan \delta = 1,0$). No caso de compósitos, a presença de fibras pode tornar esta medição mais difícil porque o valor G'' frequentemente permanece consistentemente menor que G' . Dessa forma, essa norma propõe alguns métodos alternativos para estimar o tempo de gel conforme apresentado na Figura 5. Estes métodos consistem no tempo no qual:

- Ocorre o pico de G'' antes do final da reação de cura.
- Ocorre o pico em $\tan(\delta)$ antes de a reação de cura final.
- O valor de G' aumenta muito rapidamente.
- O valor de $\tan(\delta)$ cai rapidamente.

Como pode ser visto, a identificação do tempo de gel com essa abordagem é uma estimativa que não permite acurácia. Dessa forma, Chambon e colaboradores (1986) desenvolveram uma equação do comportamento de gelificação em condições viscoelásticas lineares como mostrado na Eq. 1. No domínio viscoelástico linear, o módulo de armazenamento (G') e o módulo de perda (G'') no ponto de gel mostra a dependência da lei de potência com um mesmo expoente na frequência de oscilação $2\pi/\omega$ e portanto, o ângulo de fase δ não depende de ω (CHAMBON *et al.*, 1986).

$$G'(\omega) \approx G''(\omega) \approx \omega^\Delta \quad (1)$$

Assim, a independência de frequência no ponto crítico de gel é expressa como:

$$\tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} = \text{constante} = \tan \frac{\Delta\pi}{2} \quad (2)$$

De acordo com a Eq. 2, os parâmetros de gelificação críticos (Temperatura (T_{gel}), tempo (t_{gel}) ou concentração (C_c)) podem ser determinados a partir de dados experimentais. Os dados empíricos para $\tan \delta$, ou seja, $G''/G' = f(T)$, $f(t)$ ou $f(C)$ são obtidos a partir de análises de cura em várias frequências, podendo ter uma interseção no ponto de gel (CHIOU; RAGHAVAN; KHAN, 2001; DÖRR; KUHN; ALTSTÄDT, 2020; WINTER; CHAMBON, 1986).

Além da dependência da taxa de deformação, a dependência da temperatura com a viscosidade é expressa como uma função separada da taxa de dependência da deformação:

$$\eta(T, \dot{\gamma}) = f(T) \cdot \eta(\dot{\gamma}) \quad (3)$$

Para pequenas variações de temperatura, frequentemente é utilizada uma função exponencial, como:

$$f(T) = e^{[-a(T-T_0)]} \quad (4)$$

Na Eq. 4, a expressa a sensibilidade à temperatura da viscosidade, T é a temperatura na qual a viscosidade é medida, e T_0 é uma temperatura de referência, na qual a viscosidade é conhecida. Uma variação de temperatura corresponde a uma mudança na escala de tempo ao determinar os tempos de relaxação característicos do material. Existem dois modelos adicionais que podem ser usados, dependendo do material específico e da faixa de temperatura desejada: a equação de Arrhenius e de Williams-Landel-Ferry (WLF).

Em relação à cinética de polimerização/cura os modelos mais simples de viscosidade ou módulo assumem uma expressão na qual a taxa de polimerização é descrita com uma expressão de primeira ordem, como comumente observado em sistemas epóxi (MACOSKO, 1985). Na Eq. 5 para uma reação de primeira ordem, a viscosidade (reações independentes da taxa de cisalhamento) é tratada como a combinação de duas expressões exponenciais, uma para a dependência da viscosidade com a temperatura e outra para o efeito da cinética da reação.

$$\eta(T, \alpha) = K e^{\frac{E_\eta}{RT}} \cdot A e^{\frac{E_\alpha}{RT}} f(\alpha) \quad (5)$$

onde, K é uma constante, E_η é a energia de ativação da reação química, R a constante universal do gases, T a temperatura absoluta, E_α a energia de ativação e $f(\alpha)$ é a função que descreve o mecanismo de reação. Em sistemas reativos, dois efeitos podem ser sobrepostos em medidas reométricas, a dependência da viscosidade com a temperatura e o aumento da viscosidade devido ao grau de conversão (OPFERMANN, 2000). A dependência da temperatura de materiais não-reativos acima da transição de vítrea T_g pode ser descrita como uma equação WLF. Para temperaturas abaixo de T_g , a abordagem de Arrhenius é aplicada. Parâmetros como E_a e $\ln A$ podem ser obtidos a partir da derivação da equação WLF (OPFERMANN, 2011).

Contudo, a literatura tem mostrado que é possível obter um grau reológico de conversão (β) que geralmente não pode ser relacionado diretamente ao grau real de conversão (α) por uma relação linear (HALLEY; MACKAY, 1996). Neste caso, medidas adicionais como por FTIR são necessárias para determinação de um valor de módulo ou viscosidade a 100% de cura (LUCIO; DE LA FUENTE, 2016a). Com intuito de evitar previsões errôneas e utilização de múltiplas técnicas de caracterização, os modelos para prever o comportamento reológico

durante a cura devem ser baseados na viscosidade (CORTÉS-TRIVIÑO *et al.*, 2018; HESEKAMP; BROECKER; PAHL, 1998; LUCIO; DE LA FUENTE, 2016a). Também, quando o módulo atinge valores próximo ao grau de cura máximo pode haver deslizamento das geometrias (placas paralelas na reometria oscilatória) e com isso prejudicar as medidas (FIORIO, 2011).

Em relação à cinética de cura do PU utilizando técnicas reológicas, esta pode ser feita utilizando medidas diretas de viscosidade deformacionais ou em fluxo oscilatório (LUCIO; DE LA FUENTE, 2016a, 2018; NAVARCHIAN; PICCHIONI; JANSSEN, 2005). Além disso, como mostrado na Eq. 6, a viscosidade depende diretamente da massa molar do sistema.

$$\eta \propto M_w^{\alpha_v} \quad (6)$$

onde α_v assume o valor de 3,4 para polímeros de elevada massa molar e 1,0 para baixa (NAVARCHIAN; PICCHIONI; JANSSEN, 2005). A variação de viscosidade na reação pode ser melhor compreendida pela teoria do volume livre conforme mostrado na Figura 6.

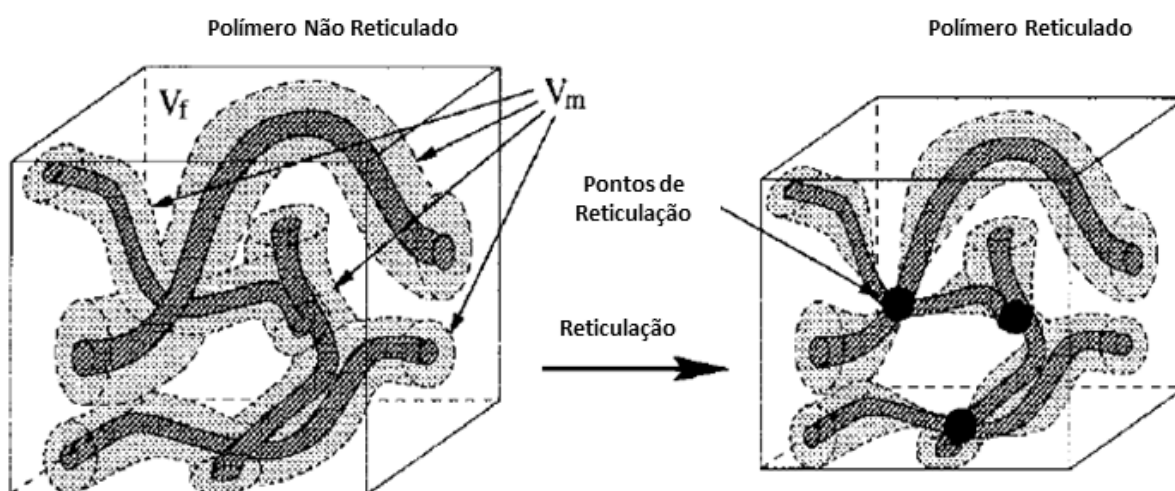


Figura 6: Efeito da reticulação no volume livre das cadeias poliméricas.
Fonte: (HESEKAMP; PAHL, 1996).

O volume total (V_t) consiste basicamente no volume intrínseco das moléculas poliméricas (V_m) juntamente com o volume de vazios (V_f). À medida que a reação ocorre, pontos de reticulação se formam entre as cadeias, levando a uma diminuição do V_m porque a mobilidade e, conseqüentemente, a capacidade de oscilação das cadeias moleculares é reduzida (HESEKAMP; BROECKER; PAHL, 1998; STANKO; STOMMEL, 2018).

A dependência da temperatura com viscosidade mostrada na Eq. 6 pode ser estimada empregando o estudo de Williams-Landel-Ferry também conhecido por equação do tipo WLF. (HESEKAMP; PAHL, 1996). A temperatura real foi originalmente reduzida pela diferença entre a temperatura de transição vítrea real $T_g(x)$ e a temperatura de transição vítrea para o grau de reação $x = 0$ conforme apresentada na Eq. 7.

$$\ln = a_T = \frac{\eta^*(T, x)}{\eta^*(T, x = 0)} = -\frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} - \frac{B_1[T - T_{g(x)}]}{B_2 + T - T_{g(x)}} + \frac{B_1[T - T_{g(x=0)}]}{B_2 + T - T_{g(x=0)}} \quad (7)$$

onde os parâmetros B_1 , B_2 , C_1 e C_2 podem ser obtidos dos dados reológicos; $T_{g(x=0)}$ é a T_g do material sem reticular e T_r a temperatura de referência.

A Eq. 7 é composta por 3 termos após a igualdade, o primeiro refere-se à dependência da temperatura, o segundo ao efeito de reticulação e o terceiro é uma normalização, portanto usado apenas para cancelar o efeito de reticulação nesta condição. Pode-se assim separar o efeito da reticulação e da temperatura sobre a viscosidade (HESEKAMP; BROECKER; PAHL, 1998; HESEKAMP; PAHL, 1996). Essa abordagem foi satisfatoriamente empregada na cura de epóxi utilizando técnicas de DSC e reometria (HESEKAMP; PAHL, 1996; MACOSKO, 1985; OPFERMANN, 2011).

Com base nos parâmetros da Eq. 7, foi proposto por Opfermann prever a dependência da temperatura (Eq. 8) por equação do tipo Arrhenius usando duas diferentes energias de ativação, E_0 e E_1 , referentes ao início e ao final da reação, ou seja, na menor e maior viscosidade, respectivamente (OPFERMANN, 2000).

$$\ln \eta(T, x) = \ln \eta(T_r, x = 0) + \frac{E_0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) * (1 - G[T(t)]) + \frac{E_1}{R} * \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) * G[T(t)] + \Delta \ln \eta * G[T(t)] \quad (8)$$

onde $G [T(t)]$ é uma função de ganho que mede a mudança de viscosidade, descrito por:

$$G[T(t)] = 1 - e^{-x(C_0 + C_1 * x + C_2 * x^2 + C_3 * x^3)} \quad (9)$$

Por meio de medidas dinâmicas e/ou isotérmicas é possível calcular os parâmetros C_1 , C_2 , B_1 e B_2 que são obtidos pelo ajuste dos dados experimentais. Assim, é possível realizar predição da viscosidade em função do tempo em diversas temperaturas baseado em uma função

de aumento de viscosidade pelo progresso da reação de polimerização. (HESEKAMP; BROECKER; PAHL, 1998; HESEKAMP; PAHL, 1996; OPFERMANN, 2000).

Embora o mecanismo de reação exato de formação de PU seja complexo, a cinética de reação do diisocianato com o composto de dihidroxila é frequentemente expressa com sucesso por uma equação de segunda ordem como apresentado na Eq. 10 (NAVARCHIAN; PICCHIONI; JANSSEN, 2005).

$$\frac{-d[NCO]}{dt} = k[NCO].[OH] \quad (10)$$

onde k é a constante cinética, e $[NCO]$ e $[OH]$ são as concentrações de grupos isocianato e hidroxila, respectivamente. Uma equação mecanística comumente aceita para descrever alguns poliuretanos não catalisados é a chamada equação de Sato apresentada na Eq. 11 (SATO, 1960).

$$\frac{-d[NCO]}{dt} = K_1[NCO][OH]^2 + K_2[RNCO][R'OH][RNHCOOR'] \quad (11)$$

onde K_1 e K_2 são constantes de taxa da reação catalisada por grupos hidroxilas bem como pelos grupos uretanos respectivamente, conforme apresentado na Eq. 11 (SATO, 1960).

Essa expressão trata da reação autocatalizada por um álcool ou uretano. Levando em consideração a definição de conversão (α), esta equação pode ser reescrita de acordo como mostrado na Eq. 12 (ECEIZA *et al.*, 1999).

$$\frac{d\alpha}{dt} = k'_1(1 - \alpha)^2 + k'_2\alpha(1 - \alpha)^2 \quad (12)$$

onde α é a taxa de conversão $k'_1 = k_1A_0^2$, $k'_2 = (k_2 - k_1)A_0^2$ são as constantes de taxa absoluta e $A_0^2 = [NCO]_0^2 = [OH]_0^2$ (ECEIZA *et al.*, 1999).

Outra expressão comumente empregada para expressar sistemas autocatalíticos é a de Prout-Tompkins (Eq. 13) (FERNANDEZ D'ARLAS *et al.*, 2007a). Essa equação descreve um processo autocatalítico com taxa de reação inicial igual a zero.

$$f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n \quad (13)$$

onde m e n referem-se à ordem da reação, que podem ser estimados empregando o software Thermokinetics e são denominados como *React.ord.* 1 e *Exponent al*, respectivamente. Outra

função amplamente empregada em sistemas autocatalíticos é a de Kamal-Sourour apresentada na Eq. 14.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2\alpha^m)(1 - \alpha)^n \quad (14)$$

onde k_1 e k_2 são constantes cinéticas que podem ser obtidas por análises de DSC em condições isotérmicas por método iterativo (FERNANDEZ D'ARLAS *et al.*, 2007a).

Diversas funções mecanísticas foram empregadas na descrição da cinética de reação de poliuretanos. Fuente e Lucio (2016) utilizaram funções autocatalíticas com a equação de Kamal-Sourour para descrever a reação entre o polibutadieno terminado em hidroxilas e o isocianato IPDI. Os autores utilizaram métodos isoconversionais na faixa de 60 a 80 °C. Os parâmetros cinéticos do modelo autocatalítico foram obtidos por medidas reológicas com o melhor ajuste ($R^2 = 0,971$) na temperatura de 70 °C, obtendo os seguintes parâmetros: $k_1 = 14,7 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$, $k_2 = 1,01 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$, $m = 0,32$ e $n = 0,79$ (LUCIO; DE LA FUENTE, 2016a).

Dimier e colaboradores (2004) estudaram a cinética de reticulação e o comportamento reológico de um sistema PU usando MDI polimérico com um polioli poliéster e extensor de cadeia (BDO) por meio de DSC e reometria oscilatória. Nesse estudo, métodos isoconversionais de Kissinger-Akahira-Sunose foram aplicados (DIMIER *et al.*, 2004). Os resultados obtidos relacionaram o aumento da viscosidade com a extensão da reação sendo esta independente da taxa de cisalhamento. Os resultados de energia de ativação obtidos por DSC variaram em 43–85 kJ/mol, e os parâmetros m e n na faixa de 0,8-2,9 e 0,1-2,1, respectivamente. Já a energia de ativação obtida por reometria foi de 44 kJ/mol (DIMIER *et al.*, 2004).

Uma outra pesquisa desenvolvida por Santhosh e colaboradores (2019) avaliou a cinética de cura por reometria de um sistema PU utilizando polibutadieno terminado em hidroxilas, TDI e incorporado com perclorato de amônio em condições isotérmicas 60–70 °C para aplicações como propelentes sólidos. Obteve-se uma energia de ativação de 48,3 kJ/mol, com m e n de 0,8 e 1,2, respectivamente. Os parâmetros cinéticos obtidos foram usados para gerar uma equação mestra capaz de prever o perfil da reação a uma dada temperatura com um modelo autocatalítico (SANTHOSH; RESHMI; REGHUNADHAN NAIR, 2020).

Cho e colaboradores (2019) empregaram a técnica de espectroscopia infravermelho FTIR-ATR para analisar a cinética de polimerização de poliuretano utilizando polioli de óleo de mamona e um diisocianato (MDI). Nesse estudo, o decaimento do pico de transmitância do grupo isocianato (2270 cm^{-1}) foi avaliado durante a cura e correlacionado com o grau de conversão da reação a 40, 60 e 80 °C. Obteve-se energia de ativação de ≈ 52 kJ/mol obtendo

uma conversão de no mínimo 80% até 3 min e alcançando conversões superiores a 92% após 100 min (CHO *et al.*, 2019).

Stanko e Stommel (2018), estudaram a cinética de reação de resina poliuretano utilizando uma blenda de polióis (poliéter/poliéster) juntamente com o MDI polimérico. Para essa pesquisa a cinética de cura foi avaliada utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em condições isotérmicas (de 80 a 110 °C) e não isotérmicas (3, 4, 5 e 7,5 °C/min). Os dados obtidos foram usados para modelar o processo de cura do PU utilizando métodos isoconversionais e as abordagens Flynn-Wall-Ozawa, Kissinger-Akahira-Sunose e Starink. Os resultados apresentaram entalpia de reação da ordem de 166 J/g e os modelos empregados se mostraram promissores para determinação da reticulação para sistema PU de cura rápida para temperaturas acima da T_g (STANKO; STOMMEL, 2018).

Dentre as técnicas usadas para monitorar a cinética de polimerização, o DSC é a técnica mais popular pois apresenta uma metodologia rápida, de baixo custo e bem precisa para obter diversos parâmetros da cinética de reação (AHMADI KHOSHOOEI; FAZLOLLAHI; MAHAM, 2019; OLEJNIK; GOSZ; PISZCZYK, 2020). No entanto, este método não é totalmente adequado para avaliar a cinética de cura do PU para esse estudo, pois na análise DSC a reação do PU ocorrerá de maneira estática, enquanto que a reação de polimerização durante o processamento por LCM ocorrerá num sistema dinâmico. Além disso, a pequena quantidade de amostra empregada em análises DSC (≈ 10 mg) torna a análise mais suscetível a erros sistemáticos quando empregada para materiais heterogêneos como no caso de compósitos e nanocompósitos (HARVEY *et al.*, 2018; SEYDIBEYOGLU, M. OZGUR; MOHANTY; MISRA, 2017). Outro ponto a ressaltar é que a medida direta da viscosidade permite uma correlação direta com as características que ocorrem no processamento.

2.5 FIBRAS E REFORÇOS DE ARAMIDA

A fibra de poli(*p*-fenileno-tereftalamida), conhecida como poliaramida ou aramida, é uma fibra sintética orgânica da família das poliamidas aromáticas em que pelo menos 85% das ligações amida estão ligadas diretamente a dois anéis aromáticos. Ela foi desenvolvida em 1965 pela pesquisadora inglesa Stephanie Kwolek e patenteadas pela empresa americana DuPont, que produz atualmente o poli (m-fenileno isoftalamida) e poli (p-fenileno tereftalamida) conhecidas sob a marca comercial de Nomex[®] e Kevlar[®], respectivamente. Outros dois grandes fabricantes produzem fibras de aramida a Toyobo e a Teijin (DENCHEV; DENCHEVA, 2012).

A polimerização de poliamidas aromáticas é realizada em solução usando cloretos diácidos altamente reativos, podendo utilizar de dois métodos, polimerização interfacial ou em solução (DENCHEV; DENCHEVA, 2012). Comercialmente, as aramidas podem se apresentar em diferentes formas como filamentos, filmes, fibras, polpa. As fibras são empregadas em processos têxteis para obter tecidos bidirecionais que são amplamente empregados em aplicações balísticas como blindagens automotivas e coletes de proteção (OKHAWILAI *et al.*, 2019).

A polpa de aramida consiste no fio de aramida que, após fiado, é cortado em fibras curtas, que são então suspensas na água. A suspensão passa por um processo semelhante ao usado na fabricação de papel a partir da polpa de madeira. No moinho, as fibras de aramida são cortadas ainda mais, e obtém-se uma distribuição aleatória de comprimentos. Neste processo, alguns domínios cristalinos separam-se parcialmente do corpo principal da fibra formando microfibrilas (ERTEKIN, 2017). A polpa retém a resistência, a rigidez e as propriedades térmicas da fibra precursora e alcança uma elevada área superficial, da ordem de 7–15 m²/g. Essa característica contribui para o processamento e obtenção de formulações de compósitos multicomponentes (DENCHEV; DENCHEVA, 2012; ERTEKIN, 2017).

A Figura 7 ilustra a estrutura da fibra aramida, com as cadeias poliméricas aromáticas estáveis entre os grupos amida e ligações de hidrogênio inter-cadeias (DENCHEV; DENCHEVA, 2012; ERTEKIN, 2017). A orientação desse arranjo molecular, conhecido como estrutura cristalina, proporciona às fibras suas propriedades únicas. A grande quantidade de ligações de hidrogênio possibilitam a transferência do carregamento mecânico de forma muito eficiente, tornando possível utilizar cadeias de peso molecular relativamente baixo com tenacidade e módulo de elasticidade muito elevados (VARA PRASAD; TALUPULA, 2018).

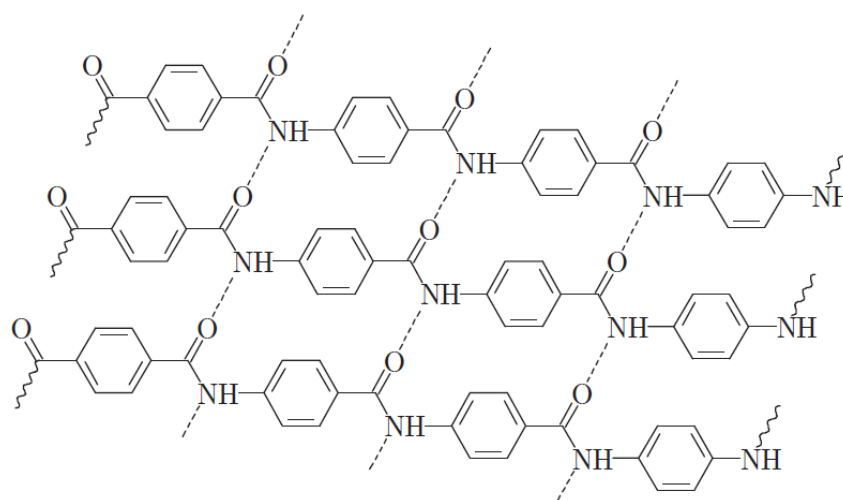


Figura 7: Representação da estrutura molecular da fibra de aramida.
Fonte: (DENCHEV; DENCHEVA, 2012).

A fibra apresenta baixa densidade $1,44 \text{ g/cm}^3$, elevada resistência à tração de 4,5 GPa e modulo Young de 120 GPa e são excelentes contra o calor e a chama. Comparativamente, as fibras de carbono possuem resistência e modulo superiores (5,7 e 280 GPa, respectivamente), mas com menor deformação máxima e maior fragilidade e custo que as aramidadas (DENCHEV; DENCHEVA, 2012; OKHAWILAI *et al.*, 2019).

Para aplicações que requerem boa resistência ao impacto, as fibras de aramida destacam-se pela combinação de características únicas como absorção de energia de impacto, elevada relação resistência/peso e módulo, boa resistência a produtos químicos e à abrasão, baixa inflamabilidade e estabilidade térmica (VARA PRASAD; TALUPULA, 2018). Tais propriedades possibilitam aplicações na indústria aeroespacial, em artigos esportivos, aplicações militares e até em próteses humanas (ELAHEH *et al.*, 2019; SEYDIBEYOGLU, M. OZGUR; MOHANTY; MISRA, 2017).

Okhawilai e colaboradores (2018), investigaram a absorção de energia em impactos balísticos de compósitos PU reforçados com 8 camadas de tecido plano de Kevlar, utilizando moldagem por compressão, obtendo um material com limite balístico de 690 m/s para projéteis 0,44 Magnum proporcionando uma blindagem de nível III-A (OKHAWILAI *et al.*, 2019).

Sunil e colaboradores (1991) avaliaram o comportamento mecânico de PU termoplásticos reforçados com fibra curta de Kevlar[®] e verificaram uma redução na resistência ao impacto à medida que aumentava a fração volumétrica de fibras. Tal redução foi atribuída a um processo de torção e quebra que a fibra sofre durante o processamento (extrusão) dos compósitos (KUTTY; NANDO, 1991).

Em outro estudo de Chin-Hsing e Ma Chen-Chi (2000), compósitos de poliuretano (TDI) com fibras de (Kevlar[®], Vidro-R e carbono) utilizando pultrusão foram comparados. Os compósitos de Kevlar/PU mostraram maior resistência ao impacto e resistência à tração específica, enquanto os compósitos de fibra de carbono/PU apresentaram maior resistência à tração, resistência à flexão, resistência à flexão específica e módulo em flexão (CHIN-HSING; CHEN-CHI, 2000).

2.6 MOLDAGEM LÍQUIDA DE COMPÓSITOS

Existem diferentes formas de combinar fibras de reforço com a matriz em um material compósito. As técnicas de processamento mais comuns são: laminação manual, moldagens líquidas, compressão, *autoclave*, enrolamento filamentar e pultrusão (RUDD *et al.*, 1997). Uma família de processos de grande interesse atualmente é a moldagem líquida de compósitos

(*Liquid Composite Molding* - LCM). Nesta família, tem-se a introdução de uma resina líquida em um molde fechado através da aplicação de uma diferença de pressão, fazendo com que a resina infiltre no molde impregnando o reforço fibroso. Posteriormente, após a resina saturar completamente o reforço, esta começa a curar, formando então a peça em compósito (MCILHAGGER; ARCHER; MCILHAGGER, 2020; RUDD *et al.*, 1997).

Durante o estágio de infiltração, é desejável que a resina mantenha uma baixa viscosidade para impregnar completamente a pré-forma antes que esta gelifique. O padrão de preenchimento do reforço pode ser modelado e controlado com base na permeabilidade e na porosidade do reforço bem como nas propriedades reológicas da resina (HSIAO *et al.*, 2006; RUDD *et al.*, 1997).

Os sistemas de resina mais comuns para aplicações em LCM incluem poliéster, epóxi e éster-vinílico ou fenólicas. Cada sistema de resina tem suas próprias características químicas e de cura, incluindo a temperatura de processamento e o tempo de reação, e seus valores típicos estão mostrados na Tabela 2 (BICKERTON; GOVIGNON; KELLY, 2013). Para sistemas de resina de dois componentes comumente usados, a quantidade de endurecedor a ser adicionada é controlada e a operação de mistura é geralmente seguida por uma etapa de desgaseificação para retirar gases aprisionados ou produtos químicos voláteis gerados (BICKERTON; GOVIGNON; KELLY, 2013).

Outro importante parâmetro usado para avaliar a adequação de um sistema de resina é o *pot-life*, definido como o tempo que um sistema reativo mantém seu estado (fluido) antes de se tornar não-processável (viscosidade muito alta) em uma temperatura fixa. O *pot-life* deve ser suficientemente longo para permitir o preenchimento completo da cavidade (BICKERTON; GOVIGNON; KELLY, 2013; PARNAS, 2000; RUDD *et al.*, 1997).

Tabela 2: Propriedades de resinas comumente empregado em LCM.

Resina	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura de processo (°C)	Pot-life (min)	Endurecedor (%)
Poliéster	100 – 300	20 - 80	4 – 20	0.5 – 2.5
Éster-vinílico	100 – 300	20 – 80	4 – 20	0.5 – 2.5
Fenólica	500 - 700	20 – 100	10-30	2.0 – 8.0
Epóxi	100 - 300	20 - 150	60 - 360	10 - 100

Fonte: (PARNAS, 2000)

Nos processos LCM o gradiente de pressão pode ser obtido com aplicação de pressão negativa (vácuo) ao molde e/ou também por uma fonte externa de pressão (pressão positiva),

sendo esta a pressão atmosférica ou obtida por um compressor de ar comprimido por exemplo. Há também a aplicação combinada de vácuo e pressão positiva ao molde (RUDD *et al.*, 1997). Estes podem ser usados como alternativa para diminuir o impacto ambiental e melhorar a qualidade das peças de compósitos feitas por processos tradicionais de molde aberto, por exemplo. Também são uma alternativa para a redução de custos de técnicas que utilizam pré-impregnados mantendo uma alta qualidade da peça (MCILHAGGER; ARCHER; MCILHAGGER, 2020; RUDD *et al.*, 1997).

Outras vantagens do LCM incluem: aplicação a uma variedade de componentes, potencial para incorporação de fibras que são pré-dispostas na orientação necessária de modo a atender as necessidades estruturais de projeto, moldes geralmente de baixo custo que resultam em um menor investimento inicial, sistemas controlados de bombeamento de resina permitindo um melhor controle da formulação, molde fechado e selado permitindo ótimo controle de dimensões e bom acabamento superficial, além do controle da emissão de voláteis, que tem importância crescente por questões ecológicas e de saúde/segurança dos envolvidos na produção (HSIAO *et al.*, 2006; SCHMIDT; SC, 2016).

Nos últimos anos, a tecnologia de processamento LCM tem tido um grande desenvolvimento por fatores como obtenção de novas formulações de resina aprimoradas com baixa viscosidade e maior tenacidade, ou pelo desenvolvimento de tecnologias têxteis que permitem obter pré-formas com geometrias complexas, e também pelo progresso na modelagem matemática e simulação da química da resina e de fenômenos térmicos, fluidos e mecânicos envolvidos no processo (RUDD *et al.*, 1997; SCHMIDT; SC, 2016). Como consequência, muitas variantes de processo têm sido propostas e utilizadas, com diferentes designações e patentes associadas (BICKERTON; GOVIGNON; KELLY, 2013). Os dois processos dessa família relacionados a esta tese serão detalhados a seguir.

2.6.1 Moldagem por transferência de Resina – RTM

O processo RTM pode ser dividido em quatro etapas (Figura 8): (a) uma pilha de reforços secos é montada em uma pré-forma, geralmente formando a forma da peça final e mantida unida a algum ligante ou costura; (b) o molde é fechado para a espessura final desejada da cavidade; (c) a resina termofixa líquida é injetada na pré-forma através de um ou mais pontos de entrada; (d) a cura da resina é iniciada por ação térmica ou aguardando o tempo desejado antes de desmoldar a peça (BICKERTON; GOVIGNON; KELLY, 2013; RUDD *et al.*, 1997).

O RTM é preferível para maior escala de fabricação de peças de pequena a média dimensão. As peças obtidas por esse processo apresentam boas tolerâncias geométricas e bom acabamento superficial em todas as superfícies externas (BICKERTON; GOVIGNON; KELLY, 2013). O RTM é caracterizado pelo uso de ferramental rígido, a cavidade do molde tem a forma exata da peça final, e o processo geralmente exige uma prensa para fechar o molde. Como o aumento do tamanho da peça, é necessário uma prensa maior e o custo de capital aumenta rapidamente. Além disso peças maiores requerem pressões mais elevadas para que a injeção da resina ocorra dentro do tempo de gel do polímero utilizado (RUDD *et al.*, 1997).

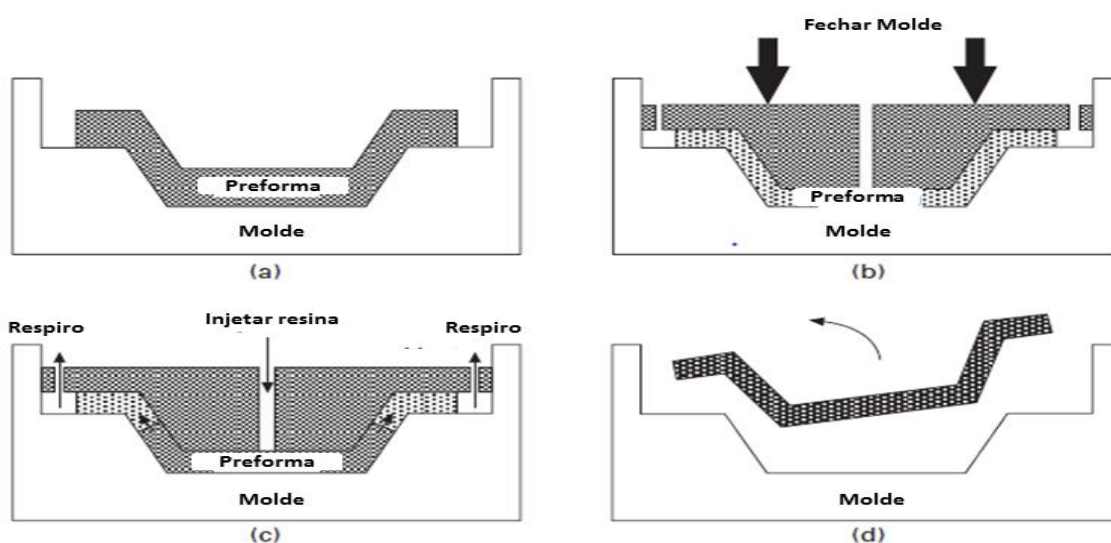


Figura 8: Etapas do processo moldagem por transferência de Resina – RTM.
Fonte: Adaptado de (BICKERTON; GOVIGNON; KELLY, 2013).

Utilizando controladores de temperatura durante a injeção, pode-se melhor controlar a viscosidade da resina e o avanço do fluxo. O controle de temperatura após injeção da resina pode também acelerar bastante a cura da resina e permitir menor tempo de ciclo. A progressão da frente do fluxo da resina é altamente dependente da geometria do molde, das propriedades de fluxo do reforço, e de portas de entrada e ventilação. Defeitos ou variação de material na pré-forma também podem afetar significativamente o fluxo de resina (BICKERTON; GOVIGNON; KELLY, 2013; RUDD *et al.*, 1997).

2.6.2 Infusão a Vácuo – IV

O processamento por infusão a vácuo (IV) é às vezes chamado de moldagem por transferência de resina assistida a vácuo (VARTM), infusão de resina assistida a vácuo (VARI) e processo de moldagem por infusão de resina de compósitos Seemann (SCRIMP), embora

esses processos não sejam o mesmo. No entanto, todos se referem a um processo de moldagem líquida no qual existe um molde rígido de apenas um lado, enquanto o lado oposto é revestido por uma membrana, utilizando vácuo para promover a diferença de pressão no sistema e assim a infiltração da resina (BICKERTON; GOVIGNON; KELLY, 2013; SCHMIDT; SC, 2016). A Figura 9 apresenta as diferentes etapas do processo IV e descreve os componentes necessários. O lado B é uma membrana flexível selada nas bordas do molde do lado A. Nesse processo, a pré-forma é compactada evacuando a cavidade e usando a pressão negativa (vácuo). Por utilizar uma membrana flexível em um dos lados, o custo com ferramental é bastante reduzido. Já que o saco de vácuo empregado durante o processo fornece uma rigidez pequena, a espessura da pré-forma varia em relação à pressão dentro da cavidade, e também a permeabilidade do reforço, que é governada pela arquitetura local do reforço.

Inicialmente, camadas de reforços são colocadas no molde para criar a pré-forma. Uma camada de *peel-ply* é geralmente colocada sobre a pré-forma para permitir uma melhor separação da peça final do *vacuum bag* além de promover uma superfície mais uniforme da peça final. O *distribution media* pode ser colocado por cima para melhorar o fluxo da resina se o reforço tiver baixa permeabilidade no plano. Uma vez que a(s) entrada(s) e a(s) porta(s) de vácuo estão montadas, o molde é fechado usando um *vacuum bag* selado com *tacky tape*. Com a cavidade selada, a entrada é fechada e o vácuo é aplicado por espirodutos. Quando o vácuo retira todo o ar do sistema, a entrada é aberta e a resina penetra na pré-forma.

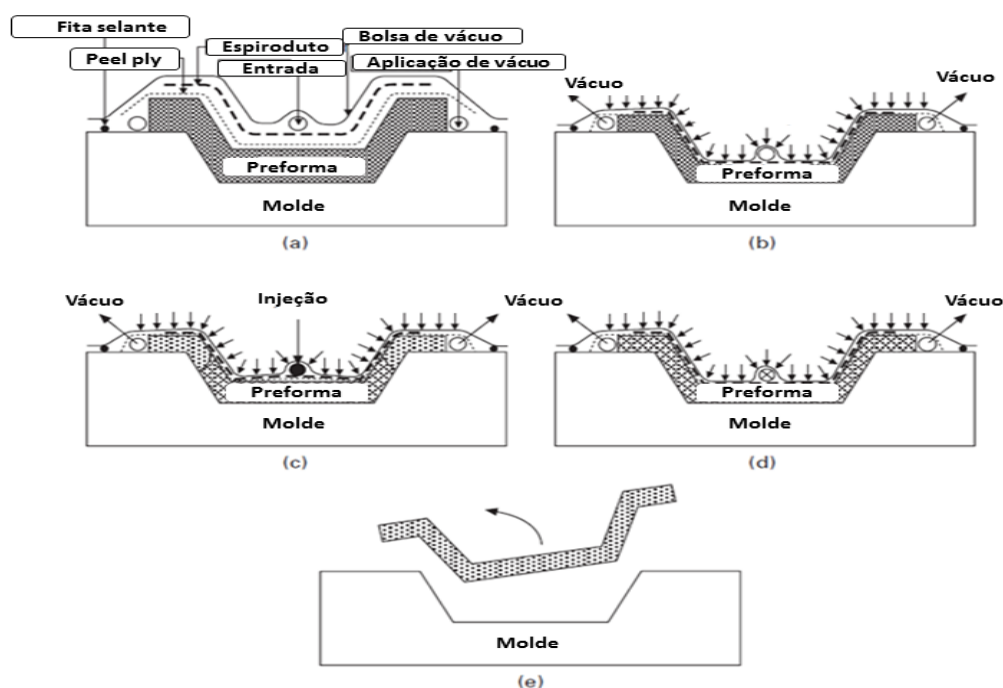


Figura 9: Etapas do processamento por Infusão a vácuo.
Fonte: Adaptado de (BICKERTON; GOVIGNON; KELLY, 2013).

Com a entrada da resina, a pressão dentro da cavidade varia em posição e tempo, criando assim a frente de fluxo (linha do avanço da resina na pré-forma em função do tempo). Quando a frente de fluxo alcança o final da pré-forma, a entrada é fechada, interrompendo o fluxo de resina na cavidade enquanto os respiradouros são mantidos no vácuo prescrito. Esse estágio de continuação da aplicação do vácuo após a frente de fluxo infiltrar a pré-forma possibilita a remoção do excesso de resina e permite equilibrar a pressão da resina e a espessura do laminado dentro da cavidade. Uma vez a resina esteja totalmente curada, o vácuo é liberado e a peça é removida do molde e separada dos consumíveis (RUDD *et al.*, 1997).

De modo geral, é possível constatar que a utilização de PU em LCM, mais precisamente a técnica de IV, embora se mostre muito promissor ainda é pouquíssimo explorado. Dessa forma, dentro dessa pesquisa de doutorado será explorado a possibilidade de empregar resina PU em IV. Como diferencial, a combinação de diferentes polióis (óleo de mamona e poli-óxido propileno) com funcionalidade e reatividade diferentes serão usados para controlar a viscosidade da reação tornando assim possível o emprego da LCM. Além disso, a versatilidade do PU será estudada em busca de obter compósitos com elevada capacidade de absorção de energia de impacto, combinando por exemplo com a fibra de poliaramida. Nesse contexto, os capítulos subsequentes apresentarão os estudos desenvolvidos visando explorar o uso do PU em IV.

CAPÍTULO III – Efeito da polpa de aramida nas propriedades físico-químicas, viscoelásticas e reocinéticas de poliuretanos

3.1 INTRODUÇÃO

Visando expandir o uso de poliuretanos para uma gama cada vez mais ampla de aplicações, a incorporação de novos enchimentos, aditivos e materiais de reforço em matrizes de poliuretano tem sido continuamente estudada (AKINDOYO *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018). No entanto, a adição de uma carga ou reforço a um PU pode afetar a sua cura; portanto, o conhecimento da cinética de reação é essencial (LIPATOV *et al.*, 2003). Por exemplo, ao processar compósitos de PU, é essencial monitorar o aumento da viscosidade durante a polimerização (MACOSKO, 1985). Esse aumento na viscosidade durante a etapa pré-gel devido ao aumento do peso molecular indica a magnitude da extensão da cadeia e ramificação, fornecendo informações sobre a taxa e o perfil de reação antes e após a gelificação (LIPSHITZ; MACOSKO, 1976).

Diferentes métodos são empregados para a cinética de polimerização de PU, amplamente classificados em dois grupos: (i) métodos indiretos, que medem uma propriedade física relacionada funcionalmente à extensão da reação, como calorimetria diferencial de varredura (DSC), reometria e viscosimetria; (ii) métodos diretos, que medem a concentração de uma espécie reagente ou produto, como espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), titulação, ressonância magnética nuclear (RMN) e cromatografia de permeação em gel (GPC) (AGNOL *et al.*, 2019; JUAN LI *et al.*, 2021; LUCIO; DE LA FUENTE, 2021; SANTHOSH; RESHMI; REGHUNADHAN NAIR, 2020). No entanto, a viscosidade muito alta e a rápida formação de gel observadas quando a conversão da uretana atinge um nível significativo trazem problemas analíticos para os métodos diretos, limitando seu uso (LUCIO; DE LA FUENTE, 2016c).

A abordagem de medidas reológicas (DALL AGNOL *et al.*, 2021a; LUCIO; DE LA FUENTE, 2016a, 2021) tem produzido resultados semelhantes aos da DSC para determinar a cinética (AGNOL *et al.*, 2019; LUCIO; DE LA FUENTE, 2018). No entanto, a primeira permite uma menor variação nas características do volume livre devido ao crescimento macromolecular (LIPSHITZ; MACOSKO, 1976). Além disso, ela pode ajudar a simular propriedades que se correlacionam melhor com as condições reais de processamento (AGNOL *et al.*, 2019).

Considerando que a viscosidade varia com o comprimento da cadeia polimérica, ela pode fornecer informações sobre sua condição (PACHECO *et al.*, 2009) A cinética de polimerização de PU tem sido realizada usando métodos isoconversionais baseados em calorimetria e reometria (LUCIO; DE LA FUENTE, 2014, 2016a, 2021). Os valores de energia de ativação para a polimerização estão na faixa de 45-55 kJ/mol (KRAUS, 1963; VALENTINI *et al.*, 2018), considerados um mecanismo de reação autocatalítica (SANTHOSH; RESHMI; REGHUNADHAN NAIR, 2020), no qual o monômero atua como um catalisador para a reação, aumentando a taxa de conversão. Os modelos autocatalíticos mais utilizados nesses estudos foram Prout-Tompkins e Kamal-Sourour (DALL AGNOL *et al.*, 2021a; LUCIO; DE LA FUENTE, 2014)..

Santhos *et al.* (SANTHOSH; RESHMI; REGHUNADHAN NAIR, 2020) avaliaram a cinética de cura de um propelente compósito baseado em perclorato de amônio, polibutadieno terminado em hidroxila (HTPB) e sistema de diisocianato de toluileno usando reometria em condições isotérmicas (60-70 °C). Eles relataram que a reação segue uma cinética de primeira ordem com um valor de energia de ativação de ~48,3 kJ/mol em uma única etapa autocatalítica (SANTHOSH; RESHMI; REGHUNADHAN NAIR, 2020) No entanto, espécies químicas com hidrogênios ativos podem alterar o mecanismo de polimerização de PU (AGNOL *et al.*, 2019).

Recentemente, Echeverria-Altuna e colaboradores usaram o modelo de Castro-Macosko nas etapas pré-gel em conjunto com dados de DSC para simular o processamento de compósitos de PU em RTM. Eles relataram que o uso de LiCl melhora o processamento de PU, pois a viscosidade aumenta em uma taxa mais lenta, o que é essencial para o processamento com resinas líquidas e impregnação de fibras (ECHEVERRIA-ALTUNA *et al.*, 2022b). Portanto, otimizar as formulações de PU se torna fundamental para melhorar suas aplicações. O uso de parâmetros fisicoquímicos e reocinéticos pode ser uma ferramenta útil para entender e aprimorar as formulações de PU.

Nesse primeiro estudo, o objetivo foi avaliar o efeito de uma polpa de aramida e o tipo de polioli (óleo de mamona ou poliéter) nas características fisicoquímicas, viscoelásticas sólidas e cinéticas da reação. Além disso, a miscibilidade e reatividade dos monômeros foram utilizadas para supor que, no sistema com as misturas de polióis (50/50), a reação de polimerização ocorre praticamente em paralelo. Dessa forma, espera-se compreender melhor o efeito de fibras e partículas durante a reação de polimerização de PUs, para prever futuras aplicações e otimizar as condições de processamento.

3.2 EXPERIMENTAL

3.2.1 Materiais

O poliálcool CO, número de hidroxila 160 mg.KOH/g, peso molecular 933 g/mol, funcionalidade 2,7 e viscosidade a 25 °C de 640 mPa.s e densidade específica 0,961 g/cm³, foi fornecido pela Alpha Química Ltda, Brasil. O poliálcool CO foi seco a 100 °C sob pressão reduzida (700 mm Hg) por 12 horas antes do uso. Um poliálcool de poliéter (PE) também foi utilizado, sendo um óxido de polipropileno (PPO) com número de hidroxila 110 mg.KOH/g, peso molecular 1000 g/mol, funcionalidade 2 e viscosidade a 25 °C 175 mPa.s e densidade específica 1,000 g/cm³, fornecido pela Mantoflex Indústria de Plásticos Ltda, Brasil.

O isocianato polimérico 4,4' - difenilmetano-isocianato (pMDI), com Mn 340 g/mol, número CAS 9016-87-9, funcionalidade 2,7 e índice de isocianato livre 31,40 ± 0,02% em peso determinado por titulação com n-dibutilamina de acordo com a norma ASTM D2572-10, foi fornecido pela BASF Brasil e utilizado conforme recebido. A polpa de aramida (AP) foi doada pela Dupont[®] e, de acordo com o fabricante, possui comprimento de fibra de 0,5 a 1 mm, densidade aparente de 48 a 160 kg/m³ e área de superfície específica de 7 a 11 m²/g.

3.2.2 Preparação de PU e compósitos

Neste trabalho, três poliálcoois foram usados nas formulações, um derivado de óleo de mamona (denominado CO), um derivado de poliéter (denominado PE) e uma mistura 50/50 em peso desses dois poliálcoois (denominada CO/PE). Além disso, algumas formulações de PU foram incorporadas com 1% em peso de polpa de aramida, conforme detalhado na Tabela 3.

Tabela 3: Formulação das amostras poliuretanos e compósitos.

Material	Amostra	(MDI / CO / PE)	Polpa de aramida	Razão NCO/OH
Polímero	PU(CO)	1,1 / 1,0 / 0,0	-	1,05/1,00
	PU(PE)	1,1 / 0,0 / 1,0		
	PU(CO/PE)	1,1 / 0,5 / 0,5		
Compósito	PU(CO)+AP	1,1 / 1,0 / 0,0	1%	1,05/1,00
	PU(PE)+AP	1,1 / 0,0 / 1,0		
	PU(CO/PE)+AP	1,1 / 0,5 / 0,5		

O teor de polpa de aramida foi definido com base em experimentos preliminares com 0,5%, 1,0% e 1,5% em peso, avaliando a dispersão por meio de microscopia óptica, de acordo

com recomendações da literatura (PEARSON; NAGUIB, 2017). O procedimento de dispersão utilizado por Pearson foi empregado, consistindo em adicionar a quantidade de AP ao polioli e agitar utilizando um dispersor de alta velocidade Dispermat N1 (PEARSON; NAGUIB, 2017) A velocidade inicial foi de 500 rpm, por 3 minutos, para quebrar os aglomerados, em seguida, foi aumentada gradualmente, 500 rpm a cada 3 minutos, até atingir 2500 rpm, onde permaneceu até a completa dispersão da polpa no polioli (PEARSON; NAGUIB, 2017). O procedimento para preparar os compósitos é ilustrado na Figura 10. O mesmo método, porém sem a adição de AP, foi utilizado para obter as amostras de PU.

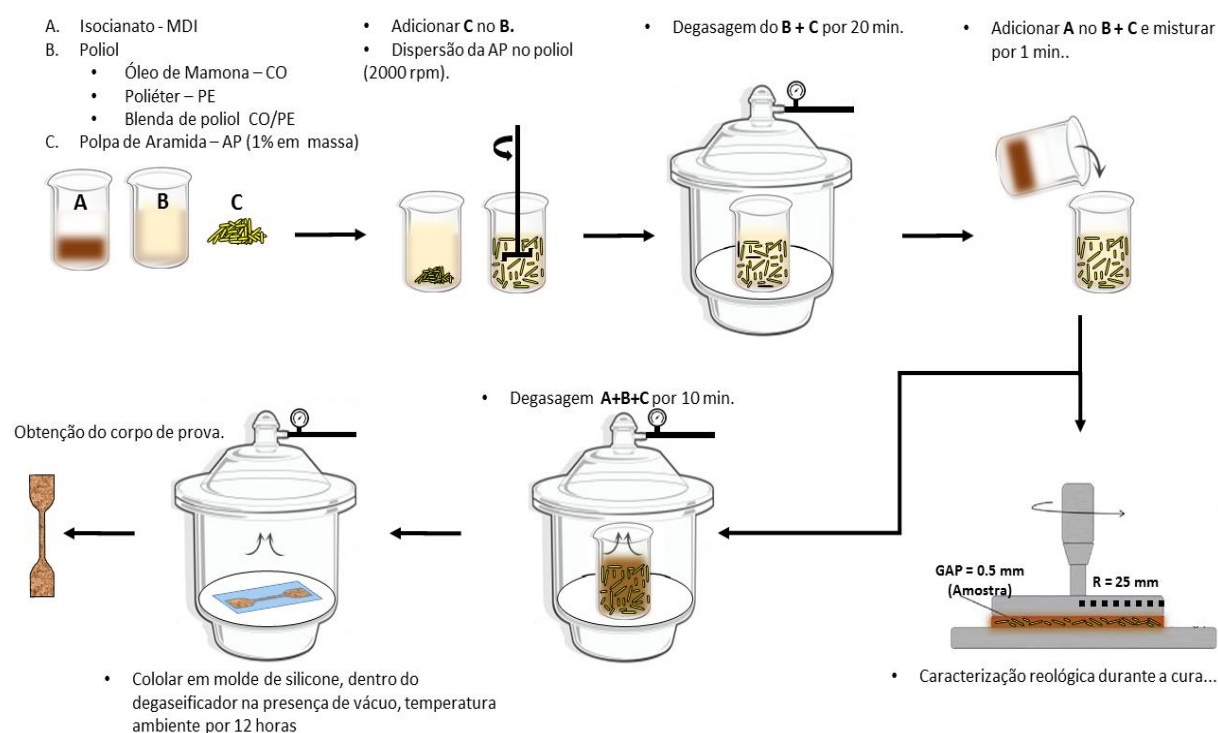


Figura 10: Procedimento de preparo das amostras de compósitos com polpa de aramida.

3.2.3 Caracterização

A entalpia da reação de PU (ΔH_p) foi monitorada por DSC (TA instruments Q20) utilizando uma amostra de aproximadamente 5 mg, atmosfera de N_2 (50 ml/min) e aquecimento de 25 a 250 °C a uma taxa de 10 °C/min para todas as amostras. O grau de intumescimento foi avaliado em função do tempo usando 5 g da amostra imersa em 200 mL de ciclo-hexano (com base no parâmetro de solubilidade) em um recipiente mantido a 25 °C. Em intervalos de tempo pré-determinados, de 1 hora até o equilíbrio (aproximadamente 480 horas), a amostra foi retirada do solvente, a massa foi medida e a amostra foi retornada ao solvente. O grau de intumescimento (Q) foi obtido de acordo com a Eq. 15 (PACHECO *et al.*, 2009).

$$Q(\text{wt. \%}) = \frac{m_t - m_o}{m_o} \cdot 100 \quad (15)$$

onde m_t é a massa do polímero intumescido em um determinado tempo; e m_o é a massa do polímero antes do intumescimento.

A densidade de reticulação v_e (mol/cm^3) foi calculada com base no grau de intumescimento no equilíbrio das amostras em ciclo-hexano, utilizando as Equações 16-17 propostas por Flory-Rehner descritas na ASTM D 6814.

$$v_e = \frac{-[\ln \ln (1 - V_r) + V_r + \chi V_r^2]}{\left[V_1 * \frac{(V_r^{\frac{1}{3}} - V_r)}{2} \right]} \quad (16)$$

$$V_r = \frac{V_{As}}{V_{As} + V_{Sae}} \quad (17)$$

onde V_r é o volume de gel na amostra intumescida; V_1 é o volume molar do solvente (ciclo-hexano - cm^3/mol); χ é o parâmetro de interação de Flory-Huggins entre o polímero e o solvente (assumido como 0,436, conforme sugerido na ASTM D6814). O V_{As} é o volume da amostra seca; e V_{Sae} é o volume de solvente absorvido no equilíbrio. A correção de Kraus foi utilizada para calcular a verdadeira densidade de reticulação considerando a presença da polpa de aramida nos compósitos (KRAUS, 1963; VALENTINI *et al.*, 2018).

A miscibilidade dos monômeros foi avaliada com base nos parâmetros teóricos de solubilidade utilizando a abordagem de Hansen e o método de contribuições de grupos (HANSEN, 2007). Além disso, foram construídos diagramas de Bagley para auxiliar na análise. Nestes diagramas, o efeito dos componentes de dispersão (δ_d) e polar (δ_p) do parâmetro de solubilidade foi assumido como sendo semelhante, sendo agrupados em δ_v , de acordo com a Eq. 4:

$$\delta_v^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 \quad (18)$$

Por outro lado, os efeitos do componente de ligação de hidrogênio (δ_h) são muito diferentes (MEAURIO *et al.*, 2017a). Portanto, na abordagem de Bagley, a região de

solubilidade pode ser expressa utilizando um gráfico de $\delta v \times \delta h$ (MEAURIO *et al.*, 2017a), onde a distância entre dois pontos é calculada usando a Eq. 5.

$$D_{12} = \sqrt{(\delta_{1,v} - \delta_{2,v})^2 + (\delta_{1,h} - \delta_{2,h})^2} \quad (19)$$

O comportamento viscoelástico linear sólido dos materiais foi investigado por DMA (TA Instruments, DMA 850), utilizando a geometria duplamente engastada (*dual cantilever*). Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de -60 °C a 100 °C, com amplitude de oscilação de 10 μm (regime viscoelástico linear), frequência de 1 Hz e taxa de aquecimento de 3 °C/min. Foram utilizadas amostras com dimensões de 60,0 mm \times 13,0 mm \times 3,0 mm.

O comportamento reocinético foi realizado por meio de oscilação dinâmica utilizando um equipamento Anton Paar MCR 101. Foi empregado geometrias de placas paralelas (o diâmetro e gap entre placas foram de 25,0 e 0,50 mm, respectivamente). As medições foram realizadas em 5 curvas isotérmicas (na faixa de 40-80 °C) com frequência de 1 Hz e tensão de cisalhamento de 2 Pa (regime viscoelástico linear). A resposta viscoelástica durante a reação, em termos de viscosidade complexa (η^*) e módulos de armazenamento e perda em cisalhamento (G' e G'' , respectivamente), foram registrados em função do tempo de reação.

Ao longo desse primeiro estudo a viscosidade das formulações PU com e sem polpa de aramida foram tratadas conforme descrito anteriormente pelas Equações de 5 a 9 ao longo da fundamentação teórica. Dessa forma, é possível prever a viscosidade como função do tempo em diversas temperaturas com base no aumento da viscosidade ao longo da reação de polimerização (FLAMMERSHEIM; OPFERMANN, 1999; OPFERMANN, 2000).

Os dados foram computados utilizando o software "*Netsch Thermokinetics*: empregando um módulo de análise cinética por meio de medidas térmicas. O termo $f(\alpha)$ foi determinado comparando os dados experimentais com modelos matemáticos teóricos baseados em dezesseis modelos cinéticos, apresentados aqui como material suplementar. Os modelos que melhor descrevem a reação foram identificados com base em testes estatísticos (teste F) (AGNOL *et al.*, 2019; OURIQUE *et al.*, 2019).

Os parâmetros cinéticos e termodinâmicos do processo de polimerização foram calculados usando a teoria de Wynne-Jones-Eyring-Evans (AVERY, 1974; EYRING, 1935), que relaciona o fator pré-exponencial dependente da temperatura com a constante cinética conforme apresentado na Eq. 20.

$$k = \frac{k_B T^n}{h} e^{\left[N + \frac{\Delta S^*}{R}\right]} e^{\left[\frac{-E_a}{RT}\right]} \quad (20)$$

onde k_B e h são as constantes de Boltzmann e Planck, N é um parâmetro relacionado à molecularity. ΔS^* é a entropia de ativação e $E_a = \Delta H^* + N \cdot R \cdot T$ é uma função da entalpia de ativação. Considerando que as constantes clássicas de Arrhenius têm $N = 0$, enquanto que quando a reação ocorre em meio líquido, N assume um valor de 1 (EYRING, 1935). Considerando que a polimerização de PU ocorre no estado líquido, $N = 1$, a Eq. 21 pode ser resolvida usando uma relação linear ao plotar $\ln(k/T)$ versus $1/T$.

$$k = A e^{\left[\frac{-E_a}{RT}\right]} \quad (21)$$

dessa forma ΔH^* e ΔS^* são obtidos a partir da inclinação e dos coeficientes lineares. Os valores de k podem ser obtidos usando a equação de Arrhenius conforme Eq. 21.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A miscibilidade das misturas de polióis foi calculada usando os parâmetros de solubilidade estimados com base em teorias de contribuição de grupos (BOUDOURIS; CONSTANTINOU; PANAYIOTOU, 1997). Tabela 4 mostra os parâmetros de solubilidade dos monômeros, ou seja, os componentes dispersivo (δ_d), polar (δ_p), de ligação de hidrogênio (δ_h), volumétrico (δ_v) e total (δ_T). Esses resultados foram relativamente próximos aos de estudos semelhantes (MEAURIO *et al.*, 2017b). Observa-se que CO apresenta uma maior similaridade com pMDI em relação aos componentes dispersivo e total do que PE; portanto, espera-se uma menor separação de fases para o primeiro.

Tabela 4: Parâmetros de solubilidade obtidos pelo método de contribuição de grupos, com as componentes: dispersiva, polar, hidrogênio, bagley e total em MPa^{1/2}.

Amostras	δ_d	δ_p	δ_h	δ_v	δ_T
CO	16,60	1,19	8,59	16,65	18,73
PE	15,01	3,45	7,20	15,39	16,99
CO/PE	15,70	2,50	7,70	15,85	17,62
MDI	18,69	8,81	7,21	20,67	21,89

Com base nos valores obtidos para os parâmetros de solubilidade (Tabela 4), foi utilizado a metodologia de Bagley para avaliar a miscibilidade dos polióis e misturas. Essa abordagem tem sido empregada com sucesso para avaliar a miscibilidade de blendas poliméricas (BIANCHI *et al.*, 2020). Nesta, supõe-se que os efeitos da dispersão (δ_d) e dos componentes polares (δ_p) do parâmetro de solubilidade mostram similaridade próxima (correspondente às interações físicas), enquanto o efeito da componente de ligação de hidrogênio (δ_h) correspondente às interações químicas. Assim, Bagley apresentou o parâmetro volumétrico (δ_v), como mostrado na Eq. 22 (VAN KREVELEN; TE NIJENHUIS, 2009).

$$\delta_v^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 \quad (22)$$

Na abordagem de Bagley, a região de solubilidade pode ser expressa por um gráfico $\delta_v \times \delta_h$. Para sistemas com forças de van der Waals a miscibilidade é delimitada pelo círculo com raio de interação $D_{12} \text{ MPa}^{1/2}$, sendo expandido para regiões 5,5 e 7,0 $\text{MPa}^{1/2}$ para sistemas com ligação de hidrogênio. A distância entre dois pontos nesse gráfico é dada pela Eq. 23.

$$D_{12} = \sqrt{(\delta_{1,v} - \delta_{2,v})^2 + (\delta_{1,h} - \delta_{2,h})^2} \quad (23)$$

O gráfico de Bagley é mostrado na Figura 11. As forças de van der Waals delimitam uma região de miscibilidade relativamente bem definida, com um "raio de interação" de cerca de 2,5 $\text{MPa}^{1/2}$, sendo expandido para as regiões de 5,5 e 7,0 $\text{MPa}^{1/2}$ para sistemas com ligações de hidrogênio.

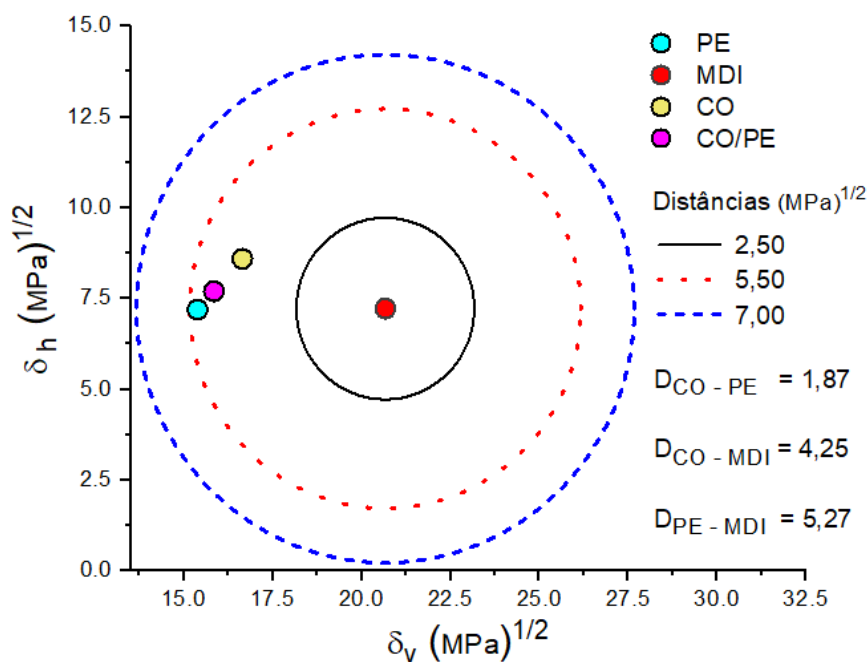


Figura 11: Gráfico de Bagley com parâmetros de solubilidade do CO, PE, blenda CO/PE e do MDI (T=25°C).

Esta figura mostra que os polióis utilizados neste estudo (CO e PE) têm uma baixa tendência de separação de fases entre eles, a uma distância de $1,87 \text{ MPa}^{1/2}$. De acordo com o gráfico de Bagley da Figura 11 é possível constatar que os polióis empregados nesse estudo apresentam baixa tendência à separação de fase entre eles (CO e PE) distanciados a $1,87 \text{ MPa}^{1/2}$. A proximidade dos pontos nesse gráfico sugere uma maior miscibilidade entre eles (MEAURIO *et al.*, 2017a).

Por outro lado, os polióis CO e PE encontram-se distantes da região de miscibilidade (onde a interação é dominado pelas forças de Van Der Waals) com o MDI ($D_{\text{CO-MDI}} = 4,25$ e $D_{\text{PE-MDI}} = 5,27$) $\text{MPa}^{1/2}$. Isso indica que as misturas CO-MDI, PE-MDI e (CO/PE)-MDI tenderão a apresentar separação de fases entre os segmentos rígidos e flexíveis. Como os PU são copolímeros em blocos, apresentam diferentes parâmetros físicos para cada bloco o que leva à separação de fases (PACHECO *et al.*, 2009).

Ainda sobre o gráfico de Bagley, é possível visualizar que à temperatura ambiente o polioliol PE tende a apresentar maior imiscibilidade do que o óleo de mamona. Isto pode ser justificado pela maior compatibilidade entre os segmentos flexíveis polares do CO (poliéster) e os segmentos rígidos, também polares, do isocianato, o que pode levar a uma separação de fase mais lenta resultando na formação de blocos rígidos cristalinos pequenos em polímeros lineares quando comparado ao polioliol poliéster (FIORIO, 2011; PACHECO *et al.*, 2009).

Os parâmetros de solubilidade calculados foram empregados para calcular a energia livre de mistura ΔG_M (por meio das Eq. 24 e 25). Sabe-se que os critérios dinâmicos de solubilidade são baseados no ΔG_M de mistura, e que duas substâncias são termodinamicamente miscíveis quando este for negativo (RUZETTE; MAYES, 2001).

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (24)$$

$$\Delta G_M = KT \left[\frac{\phi_A \tilde{\rho}_A}{N_A V_A} \ln(\phi_A) + \frac{\phi_B \tilde{\rho}_B}{N_B V_B} \ln(\phi_B) \right] + \phi_A \phi_B \tilde{\rho}_A \tilde{\rho}_B (\delta_{A,0} - \delta_{B,0})^2 + \phi_A \phi_B (\tilde{\rho}_A - \tilde{\rho}_B) (\delta_A^2 - \delta_B^2) \quad (25)$$

onde ΔH_M é a entalpia da mistura, ΔS_M é a entropia da mistura, K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura em (K), ϕ é a fração volumétrica, N é o grau de polimerização, V o volume molar do núcleo duro, $\tilde{\rho}$ é a densidade reduzida, δ e δ_0 são os parâmetros de solubilidade à temperatura ambiente e a 0 K, respectivamente. A e B são os índices de referência dos polímeros da mistura binária em estudo. As propriedades reduzidas bem como valores em zero absoluto foram estimadas conforme proposto por Ruzette e Mayes (RUZETTE; MAYES, 2001).

A Figura 12 apresenta gráficos de ΔG_M de mistura para quatro sistemas binários considerando 6 temperaturas (25, 50, 100, 150, 200 e 250 °C). Os sistemas são as misturas MDI/CO, MDI/PE, CO/PE e CO/PE, esta última foi considerado uma blenda de polioli com um único parâmetro de solubilidade obtido pelo método de contribuição de grupos resultante que posteriormente reage com o isocianato (CO/PE) / MDI. Os sistemas MDI/CO e PE/CO apresentaram baixos valores de ΔG_M ($\Delta G_M < 0,75$) sendo que o único que apresentou miscibilidade ($\Delta G_M < 0$) dentro do intervalo de temperatura estudado foi a mistura MDI/CO.

Os sistemas MDI/PE e MDI/(CO-PE) apresentaram ΔG_M na faixa de 0,5 a 4,5 J. Assim como apresentado pelo gráfico de Bagley na Figura 11, os pontos mais distantes também apresentaram uma imiscibilidade no intervalo de temperatura estudado, todavia os valores baixos indicam que essa segregação de fase será relativamente pequena.

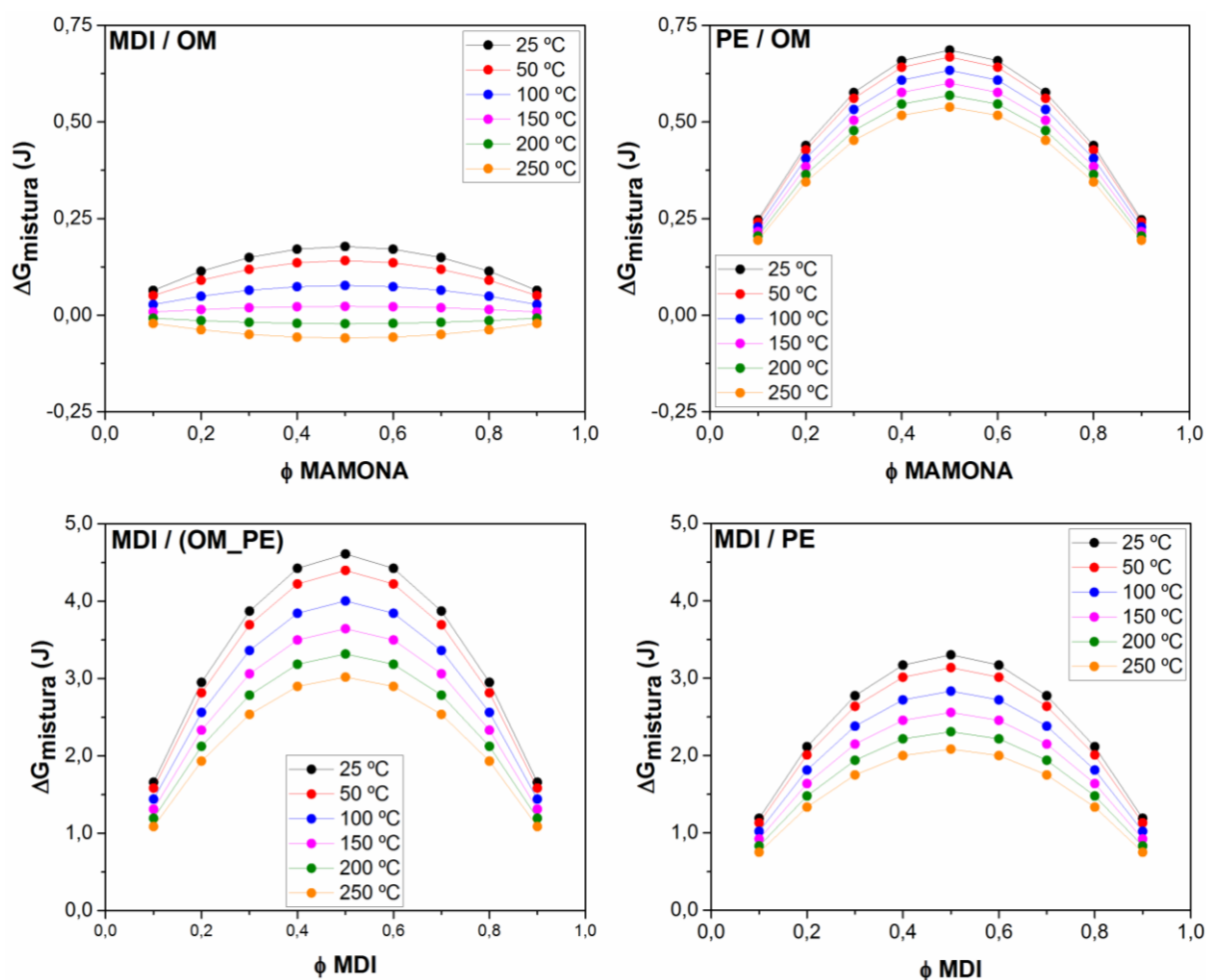


Figura 12: Curvas do ΔG_M em função da fração mássica para misturas binárias em diversas temperaturas.

A separação de fases também pode ser favorecida pela capacidade dos segmentos rígidos de se auto-organizar. De fato, quanto maior a densidade de ligações de hidrogênio,

maior ser será o grau de separação de fases. Assim, para PUs de óleo de soja essa tendência é significativa (FAVERO *et al.*, 2021). Segmentos rígidos com grupos uréia e MDI são ainda mais capazes de se auto-organizar devido às ligações de hidrogênio adicionais e exibem parâmetros de solubilidade mais elevados (BARTON, 1991). Um polímero com elevada separação de fase contendo domínios rígidos bem-organizados sugere um módulo de armazenamento mais elevado no estado borrachoso (GALLU *et al.*, 2020; YILGÖR; YILGÖR; WILKES, 2015).

Os valores de ΔG_M a 25 °C para o par CO-pMDI (0,177 J) são menores do que para PE-pMDI (0,870 J) (para misturas com fração de peso igual). Ao avaliar o efeito da temperatura, observa-se um aumento na miscibilidade para o sistema CO-pMDI com base nos valores de $\Delta G_M < 0$. Uma maior miscibilidade entre os segmentos reduz a segregação de fases entre segmentos rígidos e flexíveis, e, portanto, uma única transição vítrea é observada (MIHAIL, 2005-; VAN KREVELEN; TE NIJENHUIS, 2009).

A Figura 13 mostra as curvas de DSC das amostras de PU e PU compósito. PU(CO) tem maior reatividade do que PE, e a reação começa em temperaturas mais baixas. Conforme mostrado anteriormente na seção 3.2.1 o índice de hidroxilas (160 e 110 mg.KOH/g) para o CO e PE reespectivamente, elucida essa maior reatividade para as amostras com maior quantidade de CO em sua formulação.

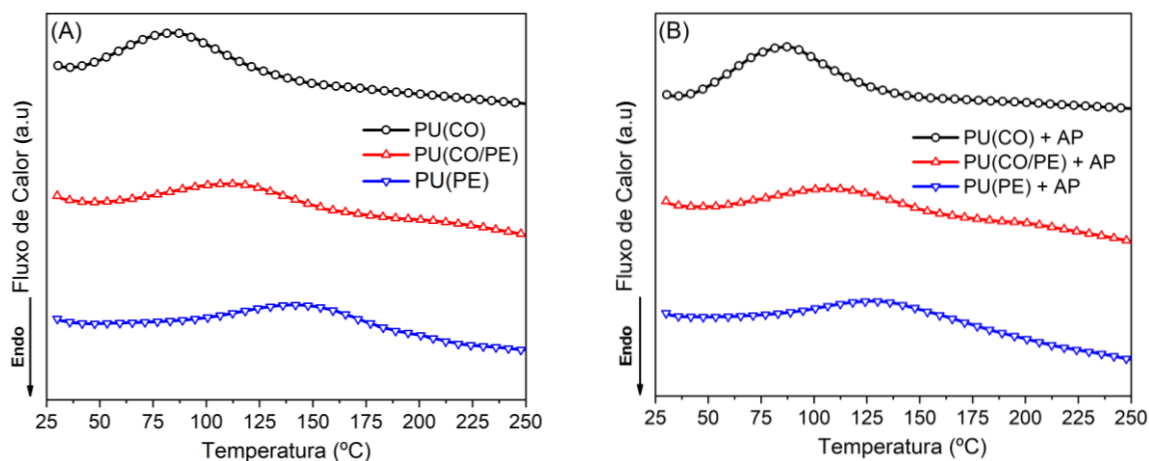


Figura 13: DSC das formulações durante a cura (A) PUs e (B) PUs incorporado com 1% de polpa de aramida.

Além disso, à medida que o poliol de poliéter é adicionado às formulações, o pico de cura desloca-se para temperaturas mais altas, e a reação leva mais tempo para ser concluída. A temperatura de início, término, pico e entalpia de reação para PU e compósitos de PU foram obtidas a partir das curvas de DSC e compiladas na Tabela 5. A incorporação de 1% em peso de polpa de aramida apresenta pouco efeito na entalpia de reação ΔH_p de todas as amostras,

com pequenas diferenças atribuídas a desvios experimentais. É importante lembrar que a polpa de aramida possui grupos terminais (-NH₂ e -COOH) que poderiam reagir com -NCO, no entanto, essas reações secundárias (aloafanatos, ureia biureto, etc.) são menos favoráveis do que as reações com os grupos hidroxila dos polióis, o que faz com que não promovam mudanças significativas em ΔH_p quando comparados com o poliuretano puro (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007; DENCHEV; DENCHEVA, 2012).

Tabela 5: Temperatura de início, fim, pico de temperatura e entalpia de cura para os poliuretanos e compósitos.

Amostra	T _{on set} (°C)	T _{end set} (°C)	T _{max} (°C)	ΔH_{curat} (J/g)
PU(CO)	45,2	198,5	87,1	92,9
PU(CO/PE)	58,2	248,5	115,4	96,5
PU(PE)	77,1	248,3	145,8	94,8
PU(CO) + AP	44,2	198,5	87,5	94,2
PU(CO/PE) + AP	56,3	248,7	113,1	99,7
PU(PE)+ AP	79,1	248,4	140,4	96,5

No que diz respeito à reatividade, os grupos hidroxila primários são muito mais reativos do que os secundários (ISMAIL *et al.*, 2016). Ismail et al. estudaram a cinética de reação de polióis de óleo de palma e mostraram que a reação é reduzida em cerca de três vezes ao comparar as reações de MDI com grupos hidroxila secundários e primários. Os polióis do tipo poliéster reagem muito mais rapidamente do que os poliéteres devido à diferença observada na reatividade. Além disso, poliésteres como o óleo de mamona podem estabilizar as ligações de hidrogênio dos intermediários produzidos e, portanto, reagem mais rapidamente (CARACULACU; COSERI, 2001).

A Figura 14 mostra as curvas de intumescimento das amostras em ciclo-hexano até o equilíbrio, após aproximadamente 20 dias. Após esse período, as amostras de PU(CO), PU(CO/PE) e PU(PE) apresentaram intumescimentos de 18,1%, 20,4% e 27,9% em peso, respectivamente. As amostras com PE apresentaram um intumescimento mais significativo do que aquelas com CO, o que é atribuído ao maior peso molecular entre os pontos de reticulação do PE ($f=2$) em comparação com o CO ($f=2,7$), afetando o volume reticular de intumescimento e a interação polímero-solvente (MIHAIL, 2005). É sabido que um maior número de pontos de reticulação, ou seja, uma maior densidade de reticulação, reduz a mobilidade da rede polimérica (FORMELA *et al.*, 2016; OLEJNIK; GOSZ; PISZCZYK, 2020).

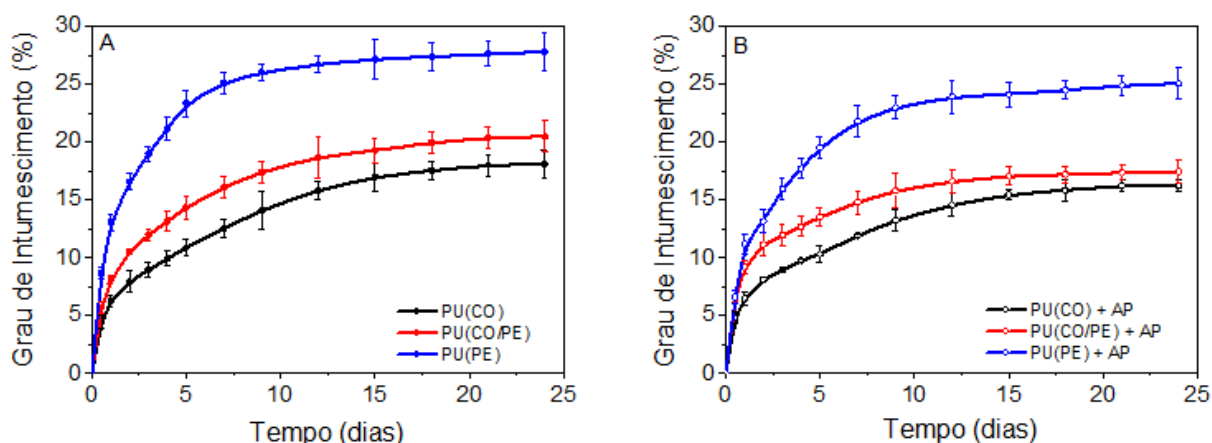


Figura 14: Intumescimento versus tempo para as formulações PU (A) e compósitos (B).

As curvas de intumescimento dos PUs e dos compósitos de PU têm uma forma similar, mas estes últimos atingiram valores de intumescimento mais baixos do que os polímeros respectivos, sendo de 16,1%, 17,5% e 25,0% em peso para as amostras PU(CO)+AP, PU(CO/PE)+AP e PU(PE)+AP, respectivamente. O menor intumescimento pode estar relacionado à redução do volume inchado após a adição de AP. De fato, o AP incha muito pouco em comparação com a matriz de PU e pode reduzir o intumescimento geral. Além disso, o grupo -NCO pode reagir com grupos contendo hidrogênio reativo, produzindo diferentes produtos (OURIQUE *et al.*, 2019).

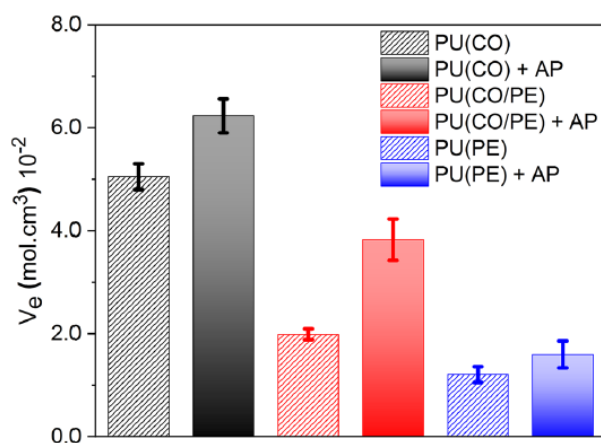


Figura 15: Densidade de reticulação das amostras poliuretano e compósitos

Na Figura 15, a densidade de reticulação v_e calculada está de acordo com os resultados de intumescimento anteriores. Além disso, o PE tende a produzir uma estrutura de maior peso molecular entre os pontos de reticulação do que o CO. Para os compósitos, a correção de Kraus foi realizada para levar em conta a incorporação das fibras na densidade de reticulação. Observa-se um leve aumento nos valores de v_e em comparação com as respectivas amostras de

PU, o que se relaciona com a restrição de intumescimento que a polpa exerce sobre o PU (KRAUS, 1963).

A Figura 16 mostra o módulo de armazenamento (E') e o tan delta em função da temperatura (-50 a 100°C) para as amostras de PU e compósitos com AP. Os valores de módulo em -50°C e 100°C, T_g a partir do pico do Tan delta, largura completa pela metade (FWHM) na região da T_g e pico de E'' estão resumidos na Tabela 6. Todas as amostras apresentaram comportamento elástico pseudossólido na faixa de temperatura investigada. O AP aumentou a rigidez de todas as amostras, principalmente acima da T_g . O deslocamento dos valores de módulo na região de transição vítrea está relacionado à restrição ao movimento resultante da incorporação da polpa de aramida (CRUZ, J. A.; AMICO; BIANCHI, 2022).

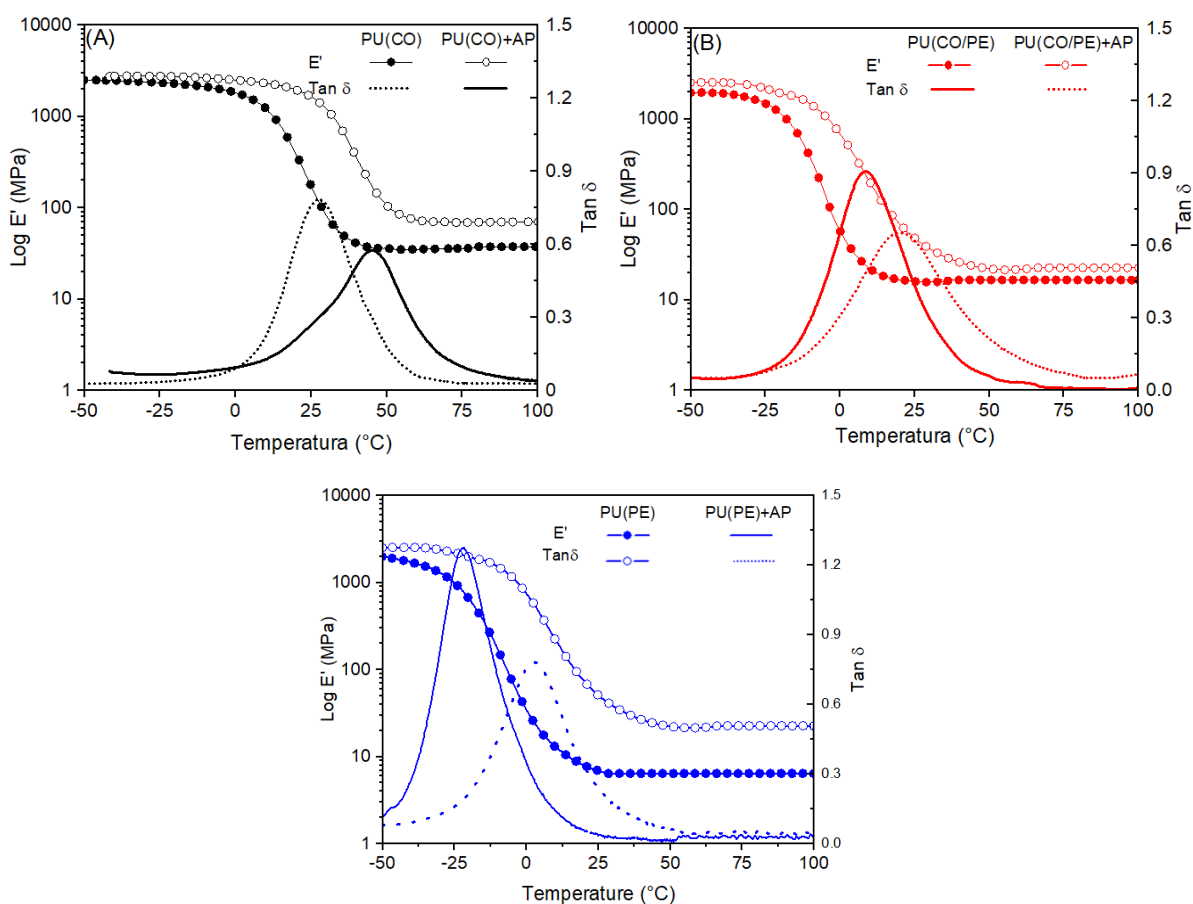


Figura 16: Curvas DMA (E' e Tan delta) para PU e PU+AP. (A) PU(CO), (B) PU(CO/PE) e (C) PU(PE). fibras

Para todas as amostras, foi observada apenas uma temperatura de transição vítrea. Para o PU(CO), foi observada uma T_g de aproximadamente 28°C semelhante a outros resultados encontrado na literatura (IONESCU *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2018), enquanto para o compósito com AP, foi observada uma mudança para 45,9°C. No entanto, foi observado um

alargamento no pico de transição (FWHM), que pode ser atribuído a heterogeneidade dos compósitos decorrente da presença da AP.

Por outro lado, o PU (PE) apresentou uma T_g de $-22,2^\circ\text{C}$, enquanto o PU(PE)+AP aumentou para $3,5^\circ\text{C}$. Não foram observadas duas transições vítreas no caso do PU(CO/PE). De acordo com os parâmetros de solubilidade e termodinâmica, pode haver imiscibilidade entre os polióis. No entanto, a escala de investigação do DMA não foi evidenciada. Isso mostra que a separação de fases entre as fases flexíveis pode ocorrer em uma escala muito menor. Assim como no caso do PU(CO), PU(PE) e PU(CO/PE), há um aumento nos valores de FWHM com a adição de AP, o que reflete a heterogeneidade do sistema.

Além disso, observa-se que os valores de tan delta aumentam em magnitude nas amostras com AP, o que reflete um componente elástico (E') mais alto em comparação com o componente viscoso (E''), indicando uma capacidade de dissipação de energia menor por ciclo de deformação sinusoidal. Por outro lado, os valores mais baixos de T_g observados para o PU(PE) refletem um maior peso molecular entre os pontos de reticulação e a presença de oxigênio na cadeia principal do polioliol, resultando em maior mobilidade (MIHAIL, 2005-).

Tabela 6: Dados obtidos por DMA para PUs e compósitos reforçados com polpa de aramida.

Amostra	$E'g -50^\circ\text{C}$	$E'r 100^\circ\text{C}$	T_g	FWHM	PH	Pico de E''
	MPa	MPa	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	u.a	$^\circ\text{C}$
PU(CO)	2612	38,5	27,9	26,6	0,78	14,6
PU(CO)+AP	2922	71,6	45,9	32,5	0,56	27,3
PU(CO/PE)	1861	16,9	8,8	29,8	0,91	1,5
PU(CO/PE)+AP	2441	22,6	21,9	39,4	0,66	9,2
PU(PE)	1434	4,7	-22,2	24,1	1,28	-12,7
PU(PE)+AP	1790	8,5	3,5	33,8	0,76	4,9

Observa-se que os valores de módulo na região do patamar elástico ($E'r$ a 100°C) são mais altos para todos os sistemas de compósitos com AP. Também se observa que $E'r$ a 100°C apresenta um comportamento praticamente linear em relação aos polióis puros e à mistura 50/50. Com base na teoria da elasticidade da borracha, ($E' = 3\nu_e \cdot R \cdot T$) nota-se uma tendência semelhante aos resultados de intumescimento, ou seja, à medida que o PE é utilizado, há uma maior distância entre os pontos de reticulação. A restrição de movimento causada pelo AP aumenta os valores de módulo, bem como a densidade de reticulação, conforme visto nos dados de intumescimento (WANG *et al.*, 2018).

De acordo com Flory (1953) qualquer sistema polimérico reticulável possui um ponto de gel claramente definido em uma conversão crítica (extensão) específica da reação p_c , que deve ser independente da temperatura, tipo e quantidade de catalisador, entre outros fatores (FLORY, 1953-; FLORY; REHNER, 2004). Quando os polímeros gelificam, observa-se um aumento repentino e dramático na viscosidade até que o peso molecular se torne infinito (grau de polimerização, $DP \rightarrow \infty$). Dessa forma, acaba por desaparecer o segundo termo da equação de Carother ($DP = 2/(2 - p \cdot f_m)$), e a extensão crítica da reação torna-se ($p_c = 2/f_m$). Isso ocorre em um grau de reação menor (0,75) para o sistema de óleo de mamona do que para o poliéster (0,85). O tempo de gel em cada temperatura foi estimado de acordo com a ASTM D7750 como o ponto em que o módulo de armazenamento aumenta abruptamente, conforme mostrado na Tabela 7.

Tabela 7: Tempo de gel (s) das amostras PU e compósitos em 40/50/60/70 e 80°C.

Temperatura (°C)	PU(CO)	PU(CO)+AP	PU(CO/PE)*	PU(CO/PE)+AP*	PU(PE)	PU(PE)+AP
40	2341	5583	2608 (13380)	3383 (12048)	14760	17280
50	1020	2160	1963 (10447)	2685 (9012)	11160	13069
60	480	1854	1087 (8160)	1535 (9311)	7399	10632
70	186	1080	782 (5822)	1097 (5941)	3786	5460
80	129	780	412 (5701)	397 (4887)	2820	5220

*Reação em duas etapas (os valores entre parênteses referem-se à segunda etapa da reação).

Como esperado, à medida que a temperatura aumenta, o tempo para ocorrer o cruzamento ($G' = G''$) diminui, sugerindo que a mobilidade molecular aumenta nas primeiras etapas em temperaturas mais altas, permitindo que a reação prossiga em uma taxa mais rápida. Essa relação tempo/temperatura pode ser descrita por uma relação de Arrhenius conforme mostrado na Figura 17, dos quais todos ajustes lineares apresentaram coeficiente de correlação superior a 0,979, demonstrando um bom ajuste aos dados experimentais. Observa-se que há um aumento no tempo de gel a medida que a AP foi incorporado, que pode ser atribuído a maior viscosidade (AP altamente fibrilada). Os valores obtidos de energia de ativação ficaram na faixa de (E_{gel} : 30-52 kJ.mol⁻¹) para os PUs com polpa. Como a polpa é altamente fibrilada,

mesmo com um baixo grau de reação nos sistemas de polpa, o material formado atinge um estado pseudo-sólido muito antes do PU puro. Os valores encontrados estão em acordo com a literatura (SANTHOSH; RESHMI; REGHUNADHAN NAIR, 2020).

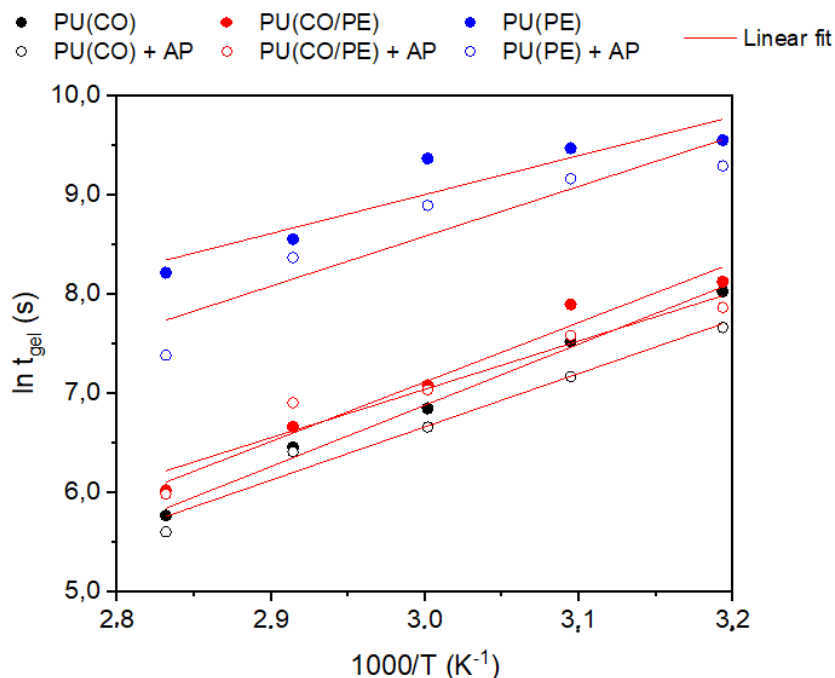


Figura 17: Gráfico de $\ln(T_{gel})$ versus o inverso da temperatura em (K) para determinação dos parâmetros de ativação da reação durante a polimerização.

As curvas de viscosidade em função do tempo para o PU e compósitos nas isotermas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C são mostradas na Figura 18(A-F). Os dados de viscosidade fornecidos são necessários até o tempo de gel para cada temperatura. As linhas vermelhas sólidas mostram o melhor modelo dentre os estudados. O modelo de Prout-Tompkins, $(f(\alpha) = \alpha^m(1 - \alpha)^n)$ foi considerado o mais adequado para descrever o mecanismo de polimerização, com todos os coeficientes de determinação superiores a 0,970. Inicialmente, foram testados 16 mecanismos (ANEXO I). No entanto, nesta reação, o modelo que se ajustou melhor foi o modelo B_{na} . Esse modelo é uma expressão derivada do modelo de Šesták-Berggren (ŠESTÁK, 2017).

O aumento da temperatura Figura. 19 (A-F) contribui para o aumento da taxa de reação, diminuindo o tempo necessário para atingir o mesmo valor de viscosidade. Além disso, de acordo com vários estudos (ELAHEH *et al.*, 2019; OKHAWILAI *et al.*, 2019), a polpa de aramida é altamente fibrilada, com uma grande área de superfície e grupos amina livres, aumentando a viscosidade da reação. A viscosidade no início e no final da reação é menor para o sistema PU a base de polioli poliéter do que para o PU de óleo de mamona. Além disso, o aumento na taxa de viscosidade é menos pronunciado devido à menor reatividade do polioli de

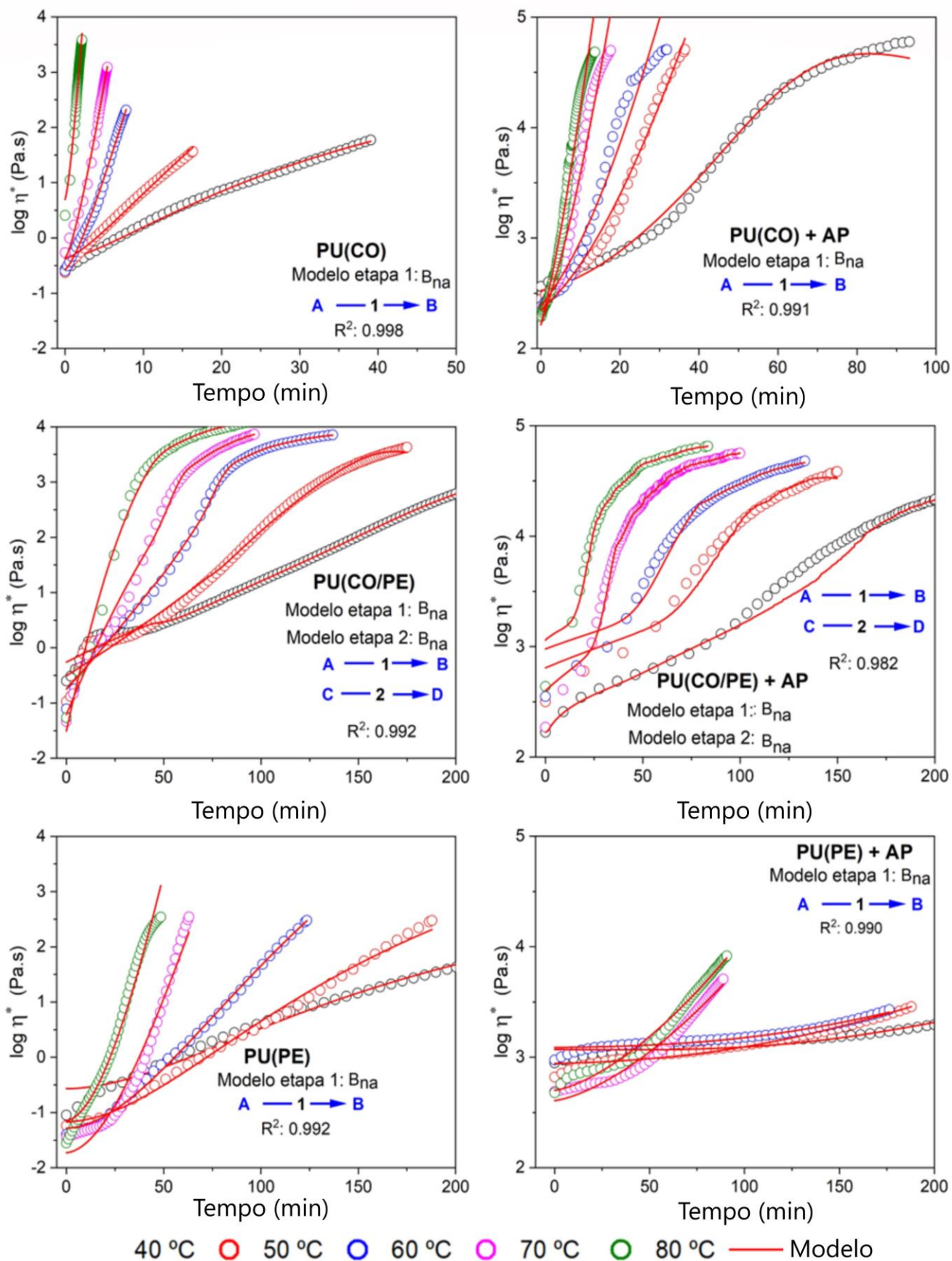


Figura 18: Curvas de viscosidade experimental (pontos) das amostras PUs e PUs+AP em diferentes isotermas e o respectivo modelo ajustado (linha contínua).

PE (SZYCHER, 1999). Em relação à mistura de polióis, observa-se um comportamento intermediário, com duas regiões de aumento de viscosidade relacionadas à taxa de reação de cada poliol. Uma vez que ambos os polióis têm parâmetros de solubilidade próximos, há uma fraca separação de fases e homogeneidade aparente. A diferença na cinética de reação pode induzir a separação de fases, o que resultaria nas duas etapas de reação observadas na Figura 18(C-D) (HANSEN, 2007; MIHAIL, 2005). Portanto, essas observações consideraram uma abordagem de reação paralela para a mistura de CO/PE.

Os valores dos parâmetros cinéticos das seis amostras do melhor modelo (mecanismo B_{na}) são apresentados na Tabela 8. O mecanismo de etapa única, (quando apenas um poliol é usado) é o autocatalítico e têm sido utilizados em vários estudos de cinética de cura de sistemas de PU, com ou sem reforço/carga (LUCIO; DE LA FUENTE, 2016b; SHEN; SPRINGER, 1976). Em relação ao fator pré-exponencial ($\log A_1$), pode-se observar uma diminuição com a incorporação da polpa de aramida. Esse parâmetro reflete a frequência de colisões entre grupos, promovendo uma redução na reatividade do sistema após a adição da AP.

Esse termo também contém informações sobre a redução da mobilidade devido ao aumento da viscosidade do sistema a partir da adição da polpa (QUINTANILHA *et al.*, 2014). Embora as fibras tenham grupos terminais reativos $-NH_2$ e $-COOH$, sua importância é reduzida, uma vez que a fibra possui mobilidade limitada. Também pode ser observado que os valores do fator pré-exponencial são menores para PU(PE) e PU(PE)+AP, justificados pela menor reatividade do PE, atribuído a diferença no índice de hidroxila (maior para o CO) conforme discutido anteriormente (MIYAJIMA *et al.*, 2015).

Tabela 8: Parâmetros cinéticos das 06 amostras ajustadas com modelo autocatalítico – B_{na} .

Parametros cinéticos	PU(CO)	PU(CO)+AP	PU(CO/PE)	PU(CO/PE)+AP	PU(PE)	PU(PE)+AP
$\log A_1$	6,23	3,54	5,95	4,75	7,39	5,76
E_{a1} (kJ/mol)	50,00	40,02	45,15	41,64	58,14	51,86
n_1	1,85	1,99	1,98	1,12	1,75	1,76
m_1	0,26	0,34	0,42	0,10	0,47	0,29
$\log A_2$	-	-	1,25	6,31	-	-
E_2 (kJ/mol)	-	-	42,69	57,86	-	-
n_2	-	-	1,54	1,35	-	-
m_2	-	-	0,28	0,25	-	-
E_{visc0} (kJ/mol)	6,91	9,24	1,85	5,89	9,81	19,64
E_{visc1} (kJ/mol)	44,93	41,29	47,96	40,55	51,86	53,21
R^2	0,998	0,991	0,992	0,982	0,992	0,990

Os valores de E_a diminuem nos sistemas com AP, o que resulta na diminuição da barreira de energia para a formação de espécies ativadas. Esse decaimento do E_a está relacionado ao aumento da viscosidade do sistema no período pré-gel. A maior viscosidade inicial dos sistemas incorporados com AP faz com que o sistema passe de um estado pseudo-líquido para um estado pseudo-sólido em tempos de reação mais elevados, como observado nos valores de tempo de gel. Embora seja evidente que a polpa praticamente não participe da reação de polimerização, o efeito do aumento da viscosidade altera significativamente a resposta viscosa do sistema. Em relação à mistura de polióis, observa-se que os dois valores de energia de ativação encontrados têm a mesma ordem de grandeza em ambas as etapas. No entanto, em PE, a reação ocorre mais lentamente devido à sua característica estrutural. Os valores de E_a são consistentes com os relatados na literatura para sistemas de PU (45-60 kJ/mol) (FERNANDEZ D'ARLAS *et al.*, 2007b; LUCIO; DE LA FUENTE, 2016b, 2018).

Em geral, os parâmetros da ordem de reação " m " e " n " são apenas ligeiramente diferentes, indicando que os mesmos mecanismos de reação prevalecem. Em geral, valores de m inferiores a 1 indicam que uma reação autocatalítica contribui muito para a taxa geral de reação. Esses valores também estão de acordo com estudos semelhantes retratados na literatura (ECHEVERRIA-ALTUNA *et al.*, 2022b; LUCIO; DE LA FUENTE, 2016b; OLEJNIK; GOSZ; PISZCZYK, 2020)NTE, 2016b; OLEJNIK; GOSZ; PISZCZYK, 2020). Os valores de n encontrados variam de 1.8-1.98 e m de 0.10-0.46.

A partir do modelo cinético reológico, é possível prever o comportamento da viscosidade em função do tempo ou da temperatura. A Figura 19 mostram as curvas do diagrama tempo-temperatura-transformação dos sistemas estudados. Esses diagramas são fundamentais porque podem ser usados diretamente para prever o comportamento da reação de polimerização. Esses podem colaborar para prever o comportamento da viscosidade em uma dada temperatura, conforme mostrado na Figura 20. Nessas curvas, a viscosidade a 25°C e a curva de conversão são estimadas em função do que foi obtido nos diagramas TTT gerados pelo modelo reocinético. Como pode ser observado, nos sistemas com AP, a viscosidade começa com valores mais altos, mas apresenta uma variação leve em relação à conversão da reação, como também mostrado nas medições de calorimetria diferencial de varredura (DSC). No entanto, o aumento da viscosidade causado pelo AP pode muitas vezes dificultar processos que exigem um fluxo rápido de resina dentro de um molde ou cavidade.

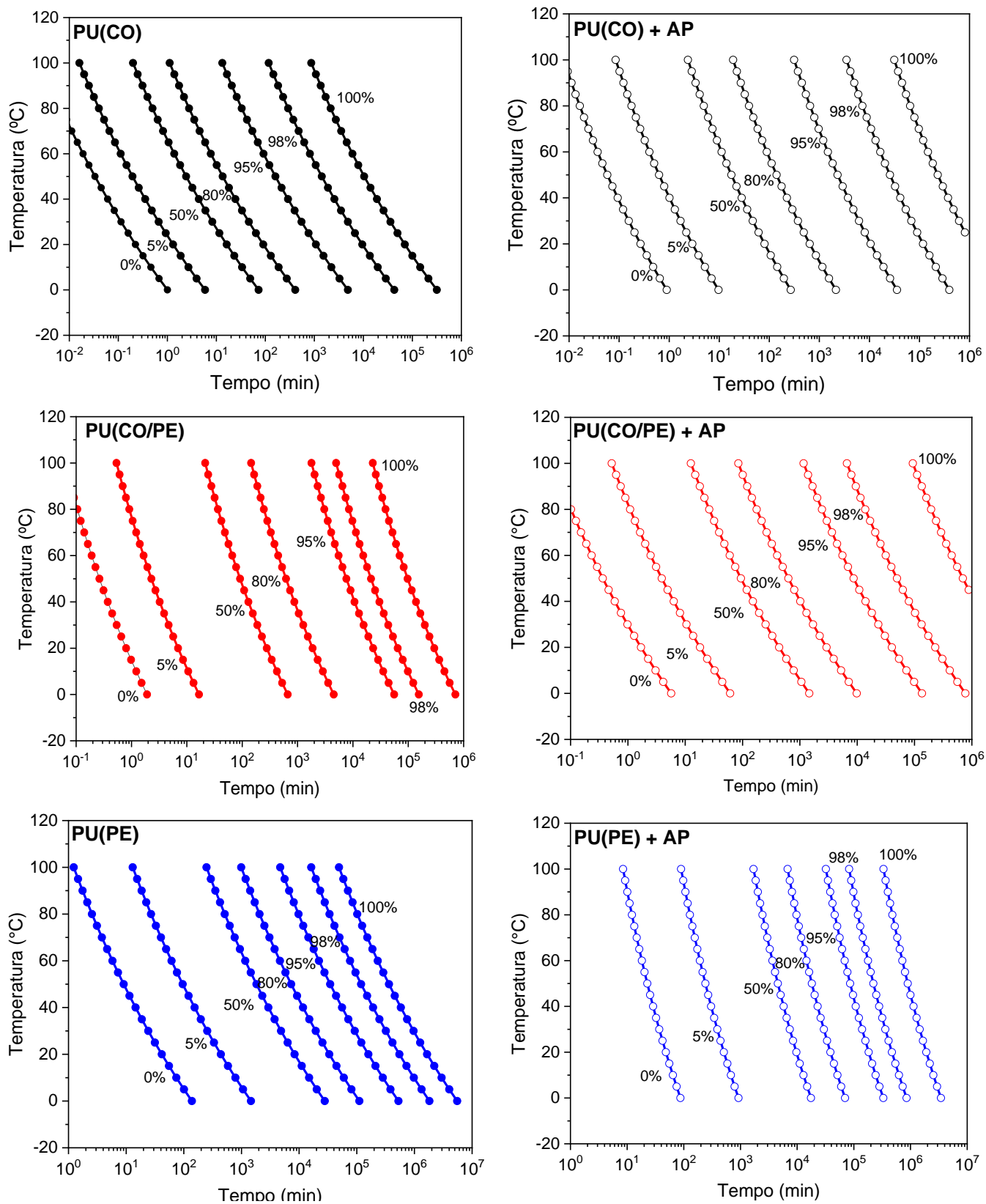


Figura 19: Diagrama tempo e temperatura para as amostras PUs e PUs+AP nas curvas de taxa de conversão de (0, 5, 50, 80, 95, 98 and 100) %.

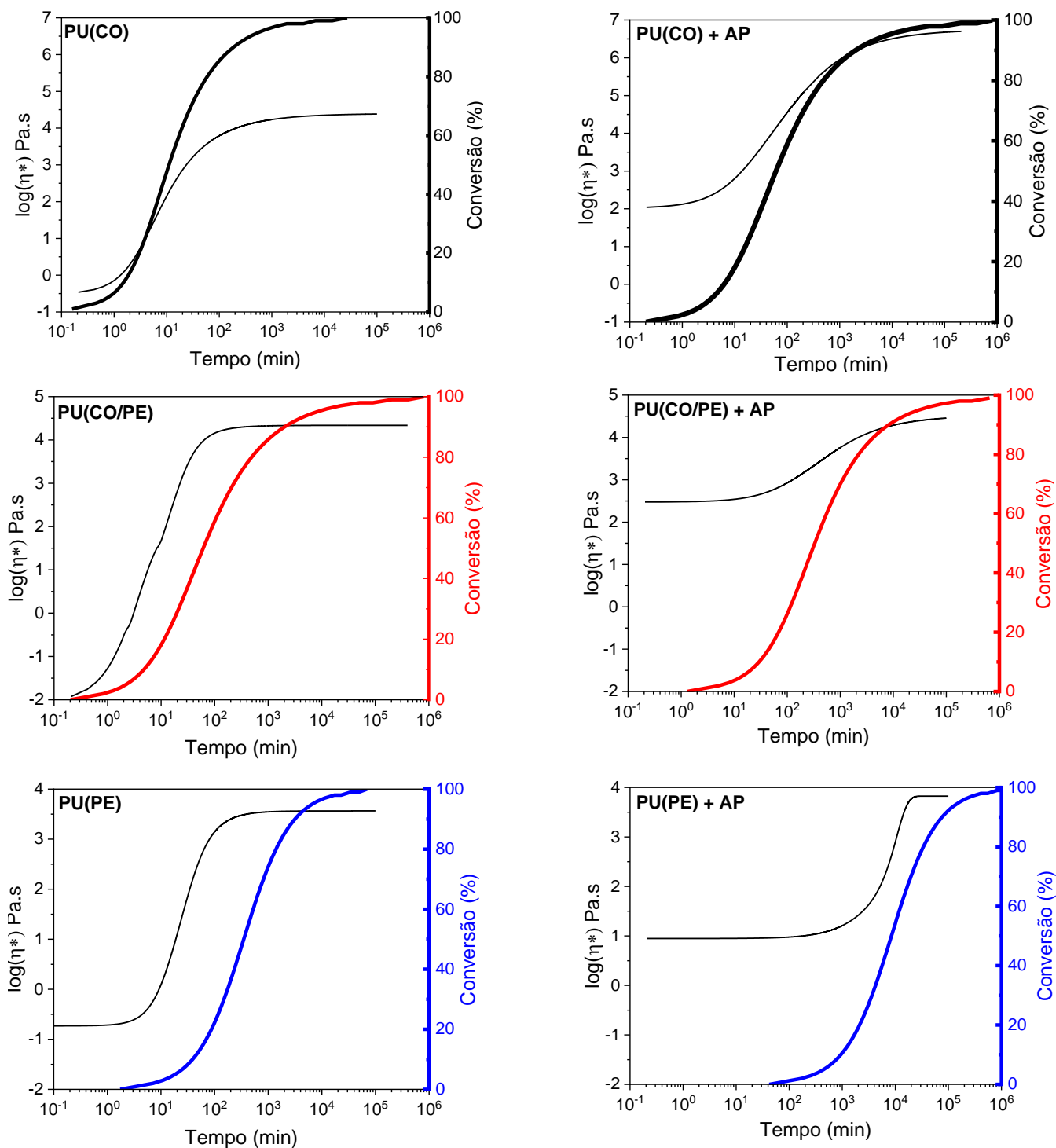


Figura 20: Previsão da viscosidade (Pa.s) e conversão (%) ambas a 25°C para amostras de PUs e PUs + AP.

Os parâmetros termodinâmicos da reação, como variação de entalpia e entropia, foram calculados usando a teoria de Wynne-Jones-Eyring-Evans e resumidos na Tabela 9. Esses parâmetros ajudam a entender o mecanismo da reação com base no modelo de reação de uretano de Prout-Tompkins. A variação da entropia de ativação ΔS^* indica o grau de aleatoriedade dos

constituintes ao longo da reação, enquanto ΔH^* indica a natureza do calor da reação no complexo ativado (BAZZO *et al.*, 2021; DALL AGNOL *et al.*, 2021a).

Os valores negativos para entropias de ativação ΔS^* ratificam a importância da associação dos reagentes antes da polimerização, confirmando assim que o modelo assumido mostra coerência para os sistemas de poliuretano PU. Além disso, o processo de reação resultou em valores negativos de ΔH^* independentemente da temperatura, sugerindo um processo endotérmico para a formação de um complexo. Fernandez d'Arlas *et al.* (2007). determinaram os parâmetros termodinâmicos para as reações de polimerização de PU (1,6-diisocianato de hexametileno/polímero de diol de carbonato-co-éster) catalisadas e não catalisadas a partir de análises de DSC. Eles utilizaram a equação de abordagem de Wynne-Jones-Eyring-Evans e relataram um ΔS^* de -173,5 J/K.mol e um ΔH^* de 40,2 kJ/mol para reações não catalisadas (FERNANDEZ D'ARLAS *et al.*, 2007b).

Tabela 9: Parâmetros termodinâmicos da reação.

Parâmetros termodinâmicos	PU(CO)	PU(CO)+AP	PU(CO/PE)	PU(CO/PE)+AP	PU(PE)	PU(PE)+AP
ΔS^* [J/K.mol]	-134,8	-186,3	-140,2 -230,2	-163,2 -133,3	-112,6	-143,8
ΔH^* [J/K.mol]	-47,2	-37,4	-42,3 -39,9	-38,8 -55,1	-55,3	-49,1

Levando em consideração que ΔS^* reflete a variação entre um estado final e um estado inicial, e que PU(CO), PU(CO/PE) e PU(PE) estão em estados iniciais semelhantes (ou seja, quando as moléculas estão muito separadas umas das outras), um valor menor para a entropia do estado de ativação sugeriria que o estado final da reação de formação de PU(CO/PE) é mais ordenado e termodinamicamente desfavorável. A adição de AP aumentou os valores de ΔS^* em todas as composições, enquanto foi observada uma redução em ΔH^* ao comparar os sistemas com AP com óleo de mamona e polioli poliéter. A maior heterogeneidade do meio reacional causada pela presença da fibra é responsável pelo incremento nos valores de ΔS^* em relação às respectivas poliuretanos puros.

Devido à natureza dos complexos formados, a reação de polimerização de PUs com AP torna-se mais complexa e tende a ser menos favorável em termos termodinâmicos. Portanto, um equilíbrio ótimo entre aumento de viscosidade e reatividade deve ser estabelecido quando as resinas de PU são utilizadas em diferentes processos, como moldagem líquida de compósitos, onde a viscosidade e o tempo de gel são parâmetros cruciais.

3.4 CONCLUSÃO ESTUDO 1

O efeito da adição de polpa de aramida nas propriedades físico-químicas e reocinéticas de poliuretanos baseados em CO, PE e uma mistura CO/PE como poliol e isocianato (pMDI) foi investigado. Utilizando parâmetros de solubilidade (δ) juntamente com ΔG_M contribuiu para elucidar o comportamento de miscibilidade dos polióis. Além disso, o número de etapas na reação de polimerização de PU pode ser determinado com a ajuda de parâmetros físico-químicos e a reatividade dos polióis. A AP restringe o movimento macromolecular do material sólido e atua como reforço nos sistemas de PU. O modelo autocatalítico de Prout-Tompkins, com uma etapa de reação para PU(CO) ou PU(PE) e duas etapas para a mistura de polióis, descreveu melhor a reação de polimerização. A polpa de aramida não afetou significativamente a entalpia da reação, mas o aumento consequente da viscosidade reduziu a taxa de reação e reduziu a energia de ativação. Além disso, os complexos de reação formados na mistura CO/PE tendem a ser mais ordenados do que aqueles em PU(CO) e PU(PE). Por fim, a abordagem descrita neste trabalho permite parâmetros diretos para a moldagem líquida de compósitos em geral, uma vez que a viscosidade e o tempo de gel são parâmetros de processamento cruciais.

CAPÍTULO IV – Predição do comportamento da viscosidade durante a polimerização de poliuretanos para moldagem líquida de compósitos.

4.1 INTRODUÇÃO

Poliuretanos podem ser obtidos por diferentes abordagens, como reações em massa ou em solução. Durante a reação de polimerização, a variação da viscosidade no meio fornece informações sobre o aumento da massa molecular. Quando o PU é obtido por extrusão reativa, por exemplo, os parâmetros reológicos desempenham um papel crucial no controle fino das propriedades (DALL AGNOL *et al.*, 2021b; FU *et al.*, 2021). Uma alta viscosidade reduz a difusão e pode impedir a obtenção de uma alta conversão (>99%), o que pode ser superado pela combinação de catalisadores específicos e monômeros com boa reatividade para permitir tempos de residência adequados. Características semelhantes também são importantes para a moldagem líquida de compósitos, para técnicas como moldagem por injeção reativa (RIM) ou infusão a vácuo, nas quais a resina passa por um período inicial de crescimento macromolecular com aumento contínuo da viscosidade e massa molecular (ECHEVERRIA-ALTUNA *et al.*, 2022b; PARNAS, 2000; TRINDADE *et al.*, 2019). ECHEVERRIA-ALTUNA *et al.*, 2022b; PARNAS, 2000; TRINDADE *et al.*, 2019).

Durante a polimerização a viscosidade e a massa molecular aumentam em função da temperatura, das condições de processamento e da funcionalidade e tipo dos monômeros. Assim, o monitoramento do comportamento reológico pode auxiliar na identificação dos parâmetros a serem usados no processo, o que ajuda a minimizar o custo, esforço e tempo experimental. A reação de polimerização do PU pode ser descrita seguindo uma abordagem cinética autocatalítica, com valores de energia de ativação entre 45-55 kJ/mol, conforme apresentado anteriormente na fundamentação teórica, utilizando os modelos de Prout-Tompkins e Kamal-Sourour (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022; LUCIO; DE LA FUENTE, 2016a).

Para a moldagem líquida de compósitos, em particular, a viscosidade do PU deve ter as seguintes características: i) deve permitir uma boa molhabilidade das fibras de reforço, seguida por ii) uma reação rápida e controlável para o crescimento da cadeia polimérica, e iii) as propriedades mecânicas desejáveis devem ser alcançadas no final do processo. Se a reatividade do monômero for muito alta, a reação de polimerização ocorre em um curto período de tempo (polimerização de alta conversão), ocorre um aumento abrupto na viscosidade e o processo de

moldagem se torna inadequado devido ao fluxo não uniforme observado (BICKERTON; GOVIGNON; KELLY, 2013; RUDD *et al.*, 1997).

Outra alternativa é usar uma mistura de polióis para obter as características desejáveis de viscosidade para moldagem líquida (ECHEVERRIA-ALTUNA *et al.*, 2022c) De fato, é desejável ter uma viscosidade abaixo de 500 mPa.s por pelo menos 600 s para moldagem a 25-30 °C (PARNAS, 2000). No entanto, apenas alguns estudos na literatura avaliam o efeito de misturas de polióis no processamento, e a maioria deles se concentra em misturas para formular espumas de PU. Misturas de PPO com polióis de fontes renováveis também podem ser usadas para obter uma formulação de resina com reatividade adequada (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022)). Um polioliol de baixo custo e atraente de fonte renovável é o óleo de mamona (CO), que possui cerca de 2,7 grupos hidroxila por molécula de triacilglicerol, sendo fácil de obter e usar diretamente na produção de PU sem modificação adicional (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022).

A cinética de reação do PU pode ser estudada usando modelos baseados em dados de viscosidade, conforme apresentado no estudo 1 e reportado na literatura (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022; DROZIN *et al.*, 2020). No entanto, esses modelos não podem prever a cinética de reação de formulações desconhecidas, pois são baseados em uma abordagem de ajuste de modelo (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022). Dessa forma, essas abordagens somente conseguem prever formulações testadas experimentalmente anteriormente o que se mostra como uma grande limitação.

Uma abordagem alternativa para modelar ou prever o comportamento de viscosidade durante a polimerização é por meio de redes neurais artificiais (ANN), que permitem a descrição de dados experimentais e a previsão de condições de reação desconhecidas usando modelos não lineares (MURAVYEV *et al.*, 2021). ANN pode ser usada para prever o comportamento mecânico (ORNAGHI *et al.*, 2022), degradação térmica (MURAVYEV *et al.*, 2021) e reologia (HUI *et al.*, 2022) Além disso, as ferramentas de ANN e a metodologia de superfície de resposta (RSM) podem complementar-se e ajudar a entender e prever o avanço da viscosidade em função do tempo/temperatura, o que é útil para o desenvolvimento de novas resinas para moldagem de compósitos.

Neste trabalho, redes neurais artificiais (ANN) e a metodologia de superfície de resposta (RSM) foram utilizadas para descrever o comportamento reológico durante a polimerização de uma mistura de polioliol poliéter (óxido de polipropileno) e óleo de mamona. A ANN foi utilizada para obter previsões de viscosidade durante a reação de composições experimentalmente desconhecidas, úteis para a moldagem líquida de compósitos de PU.

4.2 EXPERIMENTAL

4.2.1 Materiais

Como poli-ol-poli-éter, foi utilizado óxido de polipropileno com número de hidroxila de 110 mg de KOH/g, peso molecular de 1000 g/mol, funcionalidade de 2, viscosidade a 25 °C de 175 mPa.s e densidade de 1,000 g/cm³, (fornecido pela Mantova indústria de plásticos Ltda, Brasil). Como poli-ol, foi utilizado óleo de mamona (fornecido pela Alpha Química Ltda, Brasil) com número de hidroxila de 160 mg de KOH/g, peso molecular de 933 g/mol, funcionalidade de 2,7, viscosidade a 25 °C de 640 mPa.s e densidade de 0,961 g/cm³. O poli-ol foi seco a 100 °C sob pressão reduzida (700 mm Hg) por 12 horas antes do uso. O isocianato polimérico 4,4'-difenilmetano-isocianato (PMDI, número CAS 101-68-8), Mn=340 g/mol, funcionalidade de 2,7 e índice de isocianato livre de 31,40 ± 0,02% em peso (determinado por titulação com n-dibutilamina de acordo com a ASTM D2572-19), foi fornecido pela BASF Brasil e utilizado como recebido.

4.2.2 Polimerização

Os poli-óis, a mistura de poli-óis (COPE, 50/50% em peso) e o isocianato foram pesados separadamente, misturados previamente por 30 segundos e colocados no reômetro e DSC para monitorar a reação de polimerização. A relação entre os grupos funcionais NCO/OH=1,05 foi mantida constante em todas as reações. A entalpia da reação foi medida utilizando DSC (TA instruments Q20) com aproximadamente 10 mg de amostra, sob atmosfera de N₂ (50 mL/min), e aquecimento de 25 a 250 °C a uma taxa de 10 °C/min.

A análise reológica foi realizada em um reômetro (Anton Paar MCR 101) utilizando uma geometria de placa paralela (diâmetro de 25 mm, intervalo de 0,50 mm). As medidas foram realizadas em 5 diferentes temperaturas isotermais (40, 50, 60, 70, 80 °C) com uma frequência de 1 Hz e varredura de amplitude de 2 Pa na região LVE (região viscoelástica linear). A resposta viscoelástica durante a polimerização, em termos de viscosidade complexa (η^*), módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), foi registrada como função do tempo de reação.

4.2.3 Análise por redes neurais artificiais ANN

A abordagem da rede neural artificial foi aplicada para fornecer uma descrição adequada e obter parâmetros do comportamento da viscosidade durante a polimerização do PU em

condições não descritas experimentalmente. A ANN foi construída convencionalmente com quatro camadas: entrada, saída e duas camadas ocultas. Cada camada contém dez elementos neurais (neurônios) trabalhando em paralelo, que estão conectados, conforme representado na Figura 21. Para a ANN foi empregado o software Origin® empregando o plugin *neural networks*, empregando um nível de significância de 95%.

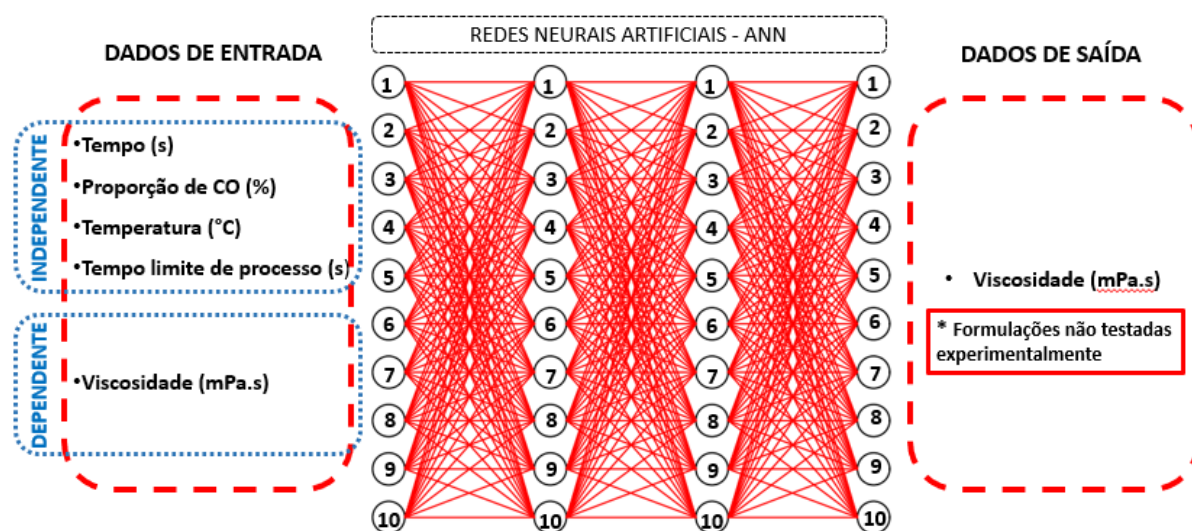


Figura 21: Ilustração de uma rede neural artificial contendo as camadas de entrada, quatro camadas ocultas e a camada de saída.

Variações também podem ocorrer na conexão entre as camadas. A estrutura topológica das ANNs é baseada em uma operação não-linear (neurônios ocultos) que processa as informações de entrada e produz uma saída (ORNAGHI *et al.*, 2021). A literatura descreve que ANN é usada para prever o design de processamento de compósitos poliméricos, economizando tempo, esforço e custo de projetos (MONTICELI *et al.*, 2022; ORNAGHI *et al.*, 2021)). Modelos de ANN são amplamente utilizados em ciências médicas/biológicas e em sistemas de dados, apresentando a oportunidade de modelar o processo-estrutura-comportamento para aplicações de engenharia (JIANG; LUO, 2022; MINTZ; BRODIE, 2019). O método proposto pode prever o comportamento da viscosidade durante a polimerização de diferentes formulações não testadas experimentalmente, reduzindo o consumo de recursos e possibilitando uma melhor compreensão de diferentes formulações de PU.

A aprendizagem dos dados de entrada foi baseada em dados experimentais de curvas de viscosidade obtidas durante a polimerização dos três tipos de PU previamente descritos. Quanto mais dados de entrada, mais robusta é a saída. As curvas da ANN foram ajustadas utilizando os dados experimentais do reômetro oscilatório anteriormente relatados pelo grupo (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022). As variáveis independentes dos dados de entrada foram: tempo (s),

fração de óleo de mamona (%), cinco isotermas (40, 50, 60, 70, 80 °C) e o limite de tempo de processamento para atingir viscosidade de 300, 500 e 1000 mPa.s.

Na moldagem líquida de compósitos, a viscosidade da resina deve permanecer baixa até que a fase fibrosa esteja totalmente impregnada (de 100 mPa.s a 1000 mPa.s (HSIAO *et al.*, 2006; PARNAS, 2000; TRINDADE *et al.*, 2019). Portanto, o tempo necessário para que a viscosidade atinja 300, 500, 1000 mPa.s foi considerado a variável independente para os dados de entrada. A viscosidade mínima considerada foi de 300 mPa.s (em 40°C), pois a viscosidade do óleo de mamona se inicia nesse valor dentro do intervalo de temperatura estudado.

Considerando que a ANN tem limitações na extrapolação fora da faixa de resultados experimentais, os dados de viscosidade em temperaturas mais baixas foram obtidos utilizando o modelo reocinético baseado na diferença de volume livre, conforme apresentado por Cruz et al. (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022) que mostraram que o modelo reológico poderia ser usado para prever sistemas de blendas de PU de polioli de poliéter (óxido de polipropileno) e óleo de mamona (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022).

4.2.4 Metodologia de superfície de resposta - RSM

A abordagem da RSM também foi utilizada para prever o comportamento da viscosidade usando diferentes níveis para cada parâmetro não disponível experimentalmente. A Eq. 26 descreve a interação entre os níveis dos parâmetros de processamento (tempo limite de processamento, limite de viscosidade, fração de óleo de mamona) para diferentes temperaturas (25 °C, 35 °C e 45 °C), previstas para a temperatura de processamento simulada real. Os dados previstos pela ANN e os resultados experimentais foram utilizados na Eq. 26 para refinar a regressão estatística, proporcionando assim uma abordagem de previsão tridimensional. A Equação utilizada para essa proposta é baseada em um polinômio quadrático 2D usando a regressão de distância ortogonal como algoritmo de interação.

$$Z = Z_0 + ax + by + cx^2 + dy^2 + fxy \quad (26)$$

onde Z representa a resposta prevista, ou seja, o tempo limite de processamento (s), e x e y são os níveis dos parâmetros associados ao limite de viscosidade (Pa.s) e à fração de óleo de mamona (%).

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Calorimetria diferencial de varredura - DSC

A composição química do óleo influencia suas propriedades térmicas, como temperatura de transição vítrea, temperatura de cristalização, entre outras (MIHAIL, 2005-). A Figura 22 mostra as curvas de DSC dos polióis (A) e das três formulações de PU (B) estudadas. O óleo de mamona é um óleo vegetal único, com boa fluidez em baixas temperaturas e sem temperatura de cristalização (como observado na curva de DSC), diferente de outros óleos naturais como o óleo de girassol (WEN et al., 2022). A temperatura de transição vítrea (T_g) dos polióis de CO (linha vermelha) e PE (linha preta) é observada a -67°C e -55°C , respectivamente (Figura 23 A). E, após a reação com isocianato (para formar o PU), as T_g observadas foram -30°C , 15°C e -13°C para as formulações, conforme mostrado na Figura 23B. Além disso, apenas uma transição vítrea é observada em todos os PU.

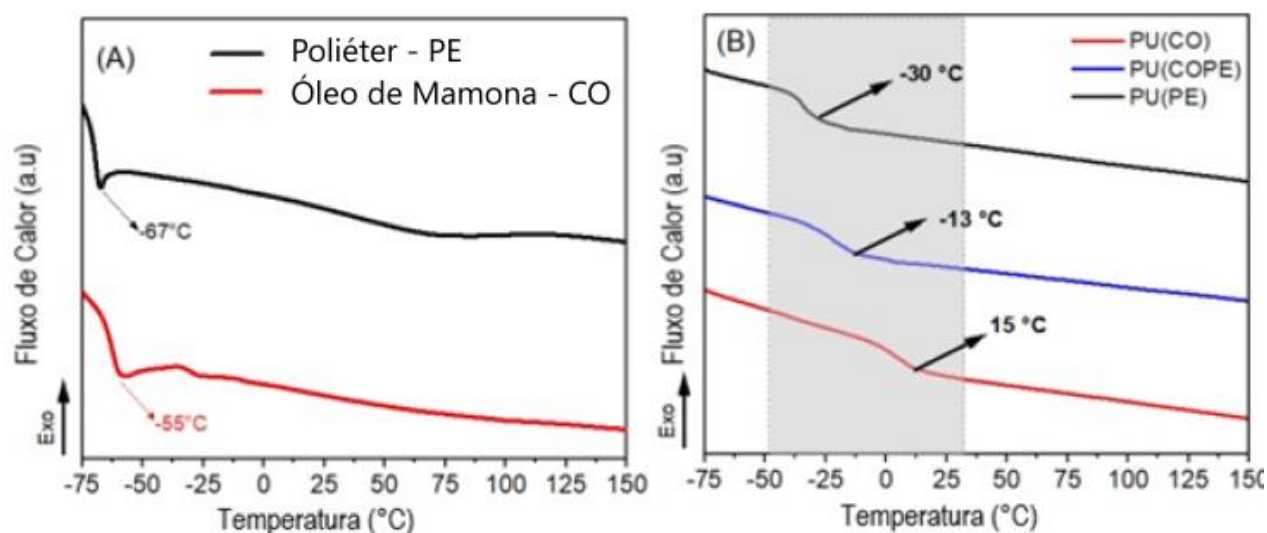


Figura 22: Curvas de DSC para: (A) Polióis PE e CO e (B) poliuretanos obtidos após a polimerização.

Uma vez que os polióis possuem massa molar similar (933 e 1000 g/mol, respectivamente), a diferença na T_g dos poliuretanos pode ser atribuída principalmente à sua estrutura intrínseca. Por exemplo, o poliól PE possui uma funcionalidade menor ($f = 2.0$) do que o CO ($f = 2.7$), e um maior peso molecular entre os pontos de reticulação promove mobilidade molecular, como observado por Da Cruz et al. (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022). Além disso, a estrutura do poliól-poliéter (R-O-R) promove maior mobilidade da cadeia polimérica em comparação com o poliól de poliéster (R-COOH-R). Este último possui mais ligações de hidrogênio, o que restringe a mobilidade das cadeias poliméricas e diminui a T_g

(IONESCU *et al.*, 2016; MIHAIL, 2005-). Após a reação e formação da ligação uretano, o comportamento térmico é mantido, mas a reação ocorre em temperaturas mais altas, como mostrado na Figura 22B.

4.3.2 Comportamento reológico

As curvas de viscosidade em função do tempo para os poliuretanos estudados nas temperaturas isotérmicas de 40, 50, 60, 70 e 80 °C são mostradas nas Figuras 23 A-C. Em geral, todos os PUs apresentam o mesmo comportamento, ou seja, um aumento constante na viscosidade com a temperatura, seguido por uma mudança na inclinação após algum tempo. E a inclinação é maior em temperaturas mais elevadas.

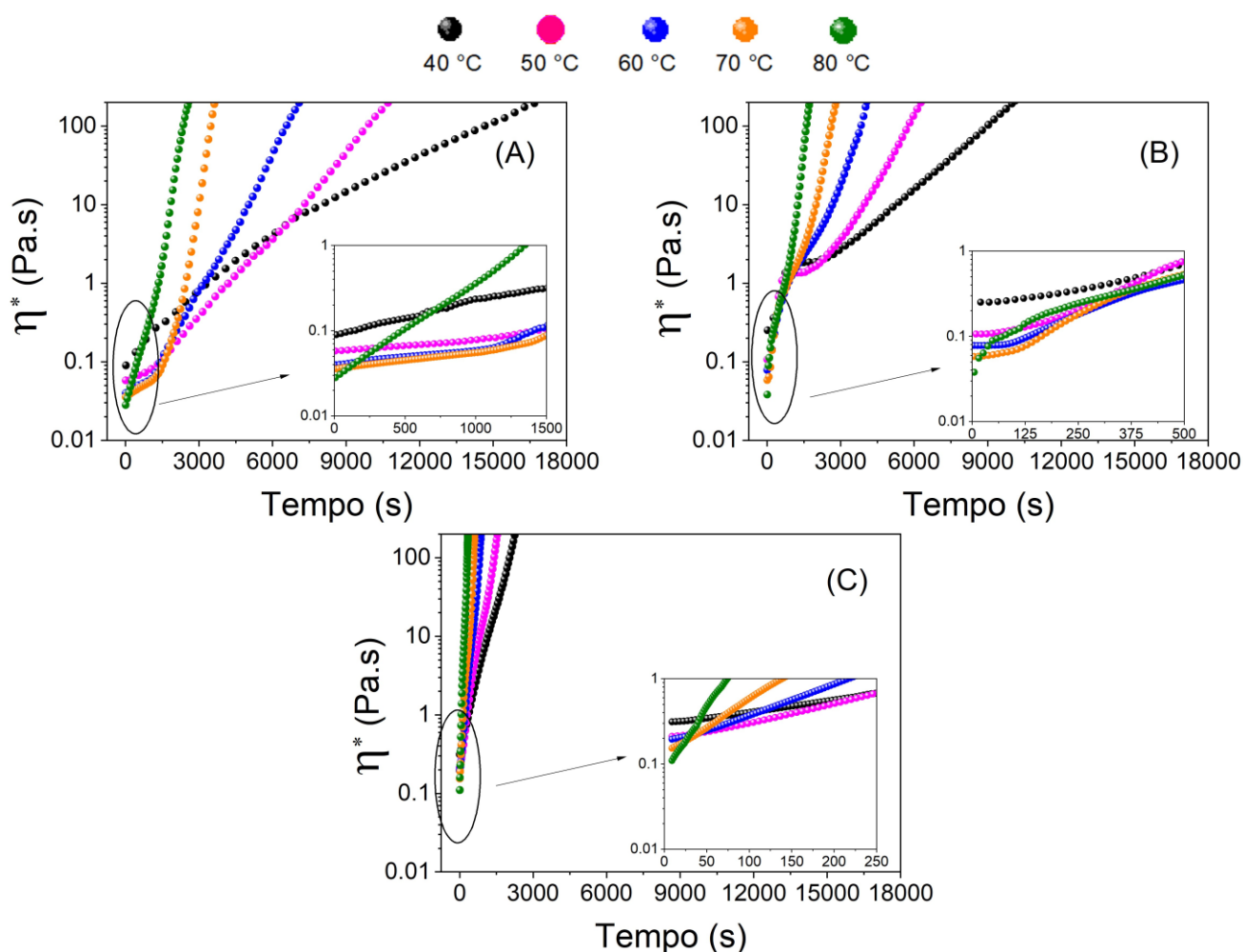


Figura 23: Curvas de viscosidade durante a polimerização para: (A) PU(PE), (B) PU(CO/PE) e (C) PU(CO).

A viscosidade no início e no final da reação é menor para o PE do que para o CO. Além disso, comparando a Figura 23A e 23C, o aumento na viscosidade é menos pronunciado para o poliól PE devido à sua menor reatividade (menor teor de hidroxilas do PE conforme mostrado

na seção 3.2.1 do estudo 1). De fato, o aumento na viscosidade no início da reação do PU(CO) é quase exponencial devido à maior reatividade do poliól de óleo de mamona em comparação com o poliól PE. Outro ponto importante é que o CO possui maior funcionalidade que o PE (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022; ECHEVERRIA-ALTUNA et al., 2022a).

Além disso, a viscosidade da mistura de polióis apresentou um comportamento intermediário, com duas regiões de aumento de viscosidade, atribuídas à taxa de reação de cada poliól (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022). Além disso, uma vez que os polióis têm parâmetros de solubilidade semelhantes, há pouca separação de fases e aparente homogeneidade (CRUZ; (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022).

4.3.3 Abordagem da rede neural artificial (ANN)

Para a abordagem da ANN, o tempo necessário para atingir a viscosidade de 300, 500 e 1000 mPa.s (denominado aqui como tempo limite de processamento) foi considerado como dados de entrada. Os valores foram definidos com base na viscosidade mínima (300 mPa.s) observada nas curvas reológicas do óleo de mamona (o precursor mais viscoso). Inicialmente, foram empregadas duas redes neurais. A primeira para determinar o tempo limite de processamento. Nesse caso, os dados de entrada das variáveis independentes foram definidos como tempo (s), fração de óleo de mamona (%), e temperatura (°C). As variáveis dependentes foram o tempo necessário para atingir as viscosidades de 300, 500 e 1000 mPa.s.

A Figura 24 A-F representa a previsão do tempo de processamento para diferentes frações de óleo de mamona. As formulações PU(PE), PU(CO/PE) e PU(CO) correspondem a 0%, 50% e 100% da fração referente aos segmentos flexíveis (poliol) do óleo de mamona. A linha vermelha sólida na Figura 24A, C, E representa o ajuste usando a abordagem da Rede Neural Artificial (ANN). Como pode ser observado, a ANN pode prever o tempo de processamento em função da fração de óleo de mamona em diferentes temperaturas. Isso é evidente ao comparar os resultados experimentais e teóricos mostrados na Figura 24 B, D, F. Além disso, uma correlação robusta entre os dados experimentais e teóricos ($R^2 > 0,998$) foi obtida, demonstrando o potencial da ANN em prever o tempo de reação. Nas Figuras 25 A, C, E, o aumento da temperatura promove uma diminuição no tempo necessário para atingir os valores de viscosidade previamente definidos.

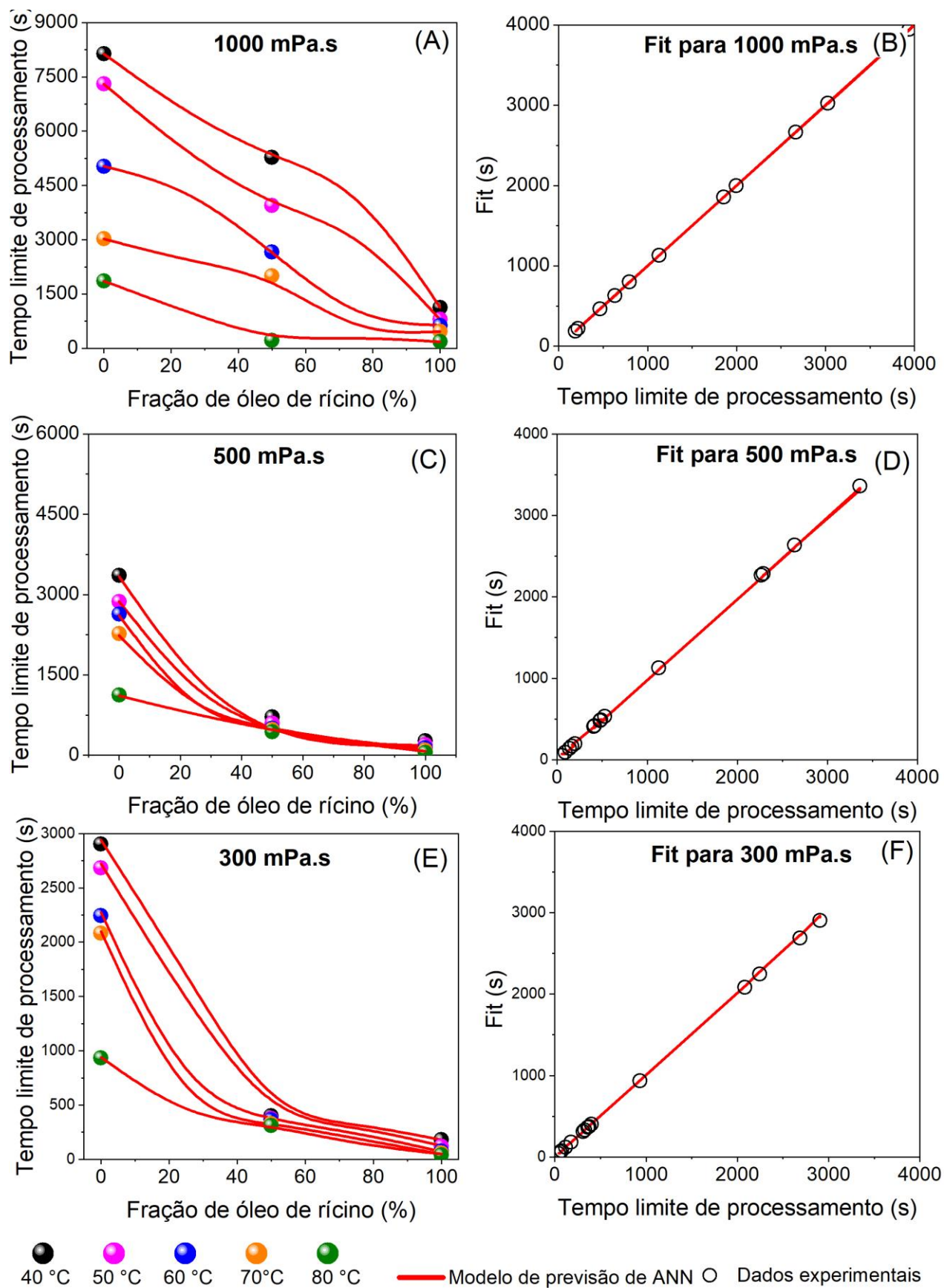


Figura 24: Tempo limite de processamento para atingir 1000, 500 e 300 mPa.s (A, C, E), e os respectivos ajustes do tempo limite de processamento (B, D, F).

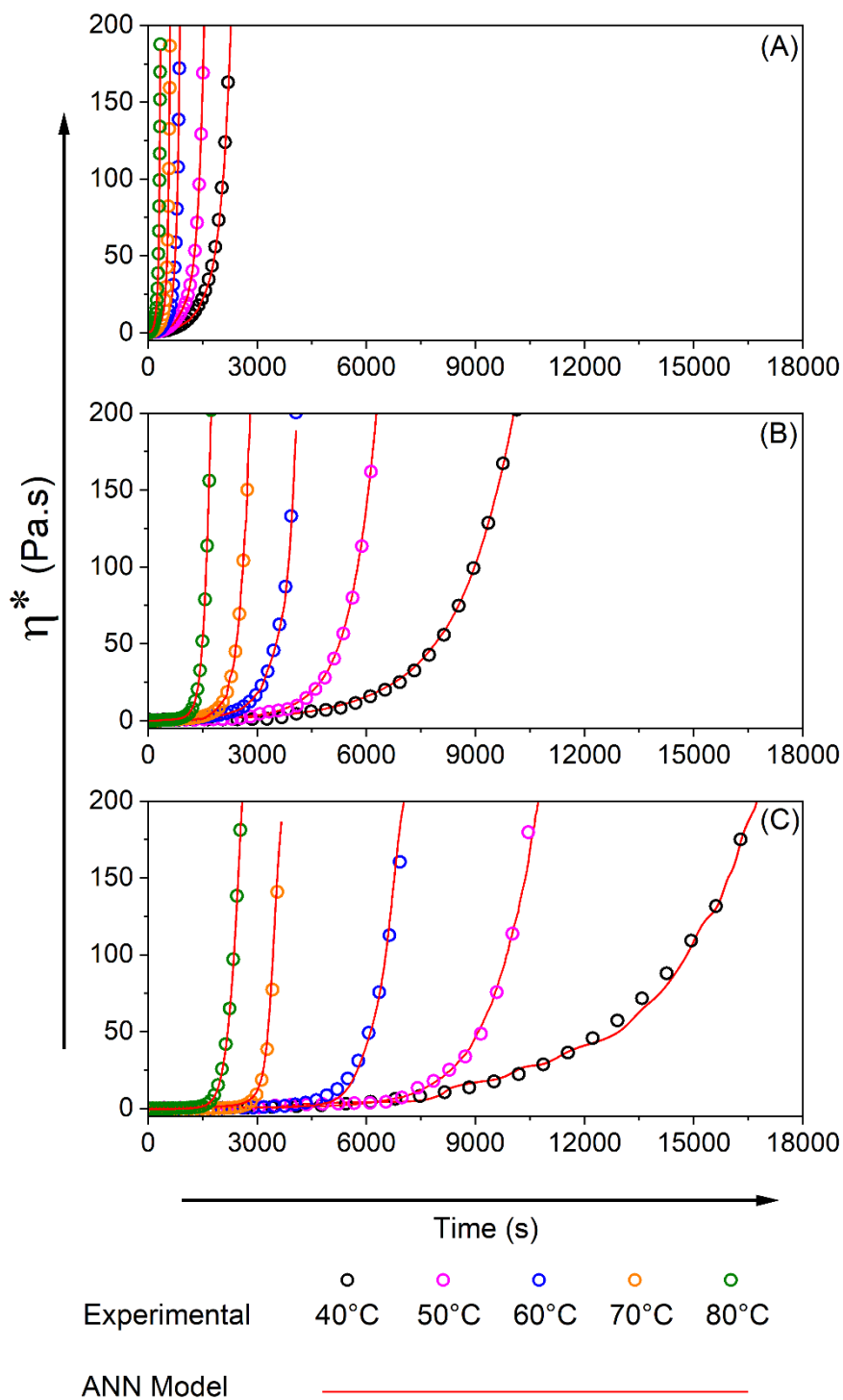


Figura 25: Dados experimentais e curvas ajustadas pela ANN, onde (A), (B) e (C) mostram o poliuretano utilizando polióis baseados em 100%, 50% e 0% de óleo de mamona.

Isso já foi relatado anteriormente no estudo 01 e é atribuído ao aumento na taxa de reação, o que diminui o tempo necessário para atingir um determinado valor de viscosidade ou taxa de reação (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022; ECHEVERRIA-ALTUNA et al., 2022b).

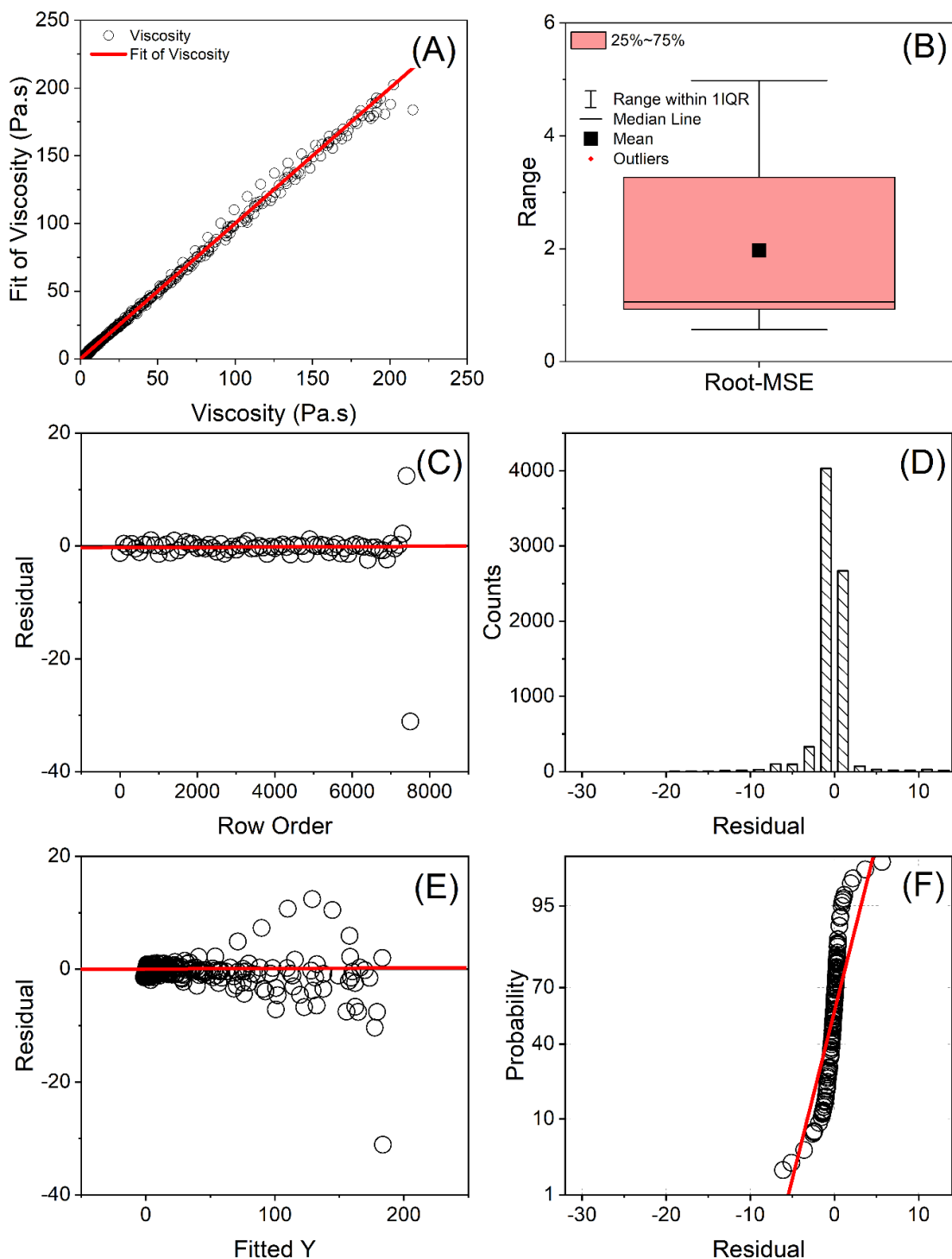


Figura 26: Análise estatística e resultados de validação cruzada dos dados obtidos pela ANN.

Também é perceptível que o tempo necessário para atingir o valor de viscosidade de 1000 mPa.s diminui com a temperatura, conforme observado nas curvas experimentais de viscosidade. No entanto, essa tendência não foi observada nos dados relacionados a 500 e 300 mPa.s, justificado por desvios no início da análise experimental (ver as visualizações ampliadas na Figura 23), onde as curvas em temperaturas mais altas começam com viscosidades mais baixas (MIHAIL, 2005-). Em seguida observa-se um aumento na viscosidade devido à reação

de cura mais rápida e, conseqüentemente, os dados obtidos pela abordagem reproduzem estritamente os dados experimentais. Notavelmente, para os limites de tempo de 300 e 500 mPa.s, as diferenças não foram significativas para uma fração de óleo de mamona de 50%, indicando que a temperatura influencia apenas ligeiramente essa propriedade.

Uma vez que a abordagem da ANN é não linear e não está restrita a um modelo cinético, ela pode prever respostas não abrangidas pelos dados experimentais, auxiliando na exploração de novas condições de processamento. Além disso, nessa abordagem para ajustar dados experimentais usando modelos cinéticos, a variação na viscosidade responde satisfatoriamente à mudança no volume livre, e curvas de conversão podem ser obtidas, como $\alpha-T/\alpha-t$ ou viscosidade η^*-t em diferentes temperaturas.

Os modelos cinéticos são derivados de nucleação e crescimento, ordem de reação, difusão, contração de volume, ou até mesmo fenômenos autocatalíticos. Nessa abordagem, as taxas são tipicamente ajustadas usando funções apropriadas, como a Equação de primeira ordem $f(\alpha) = (1-\alpha)$, onde α representa a conversão da reação. No entanto, nesse tipo de abordagem, informações cinéticas sobre a previsão do comportamento de diferentes composições não podem ser obtidas (DROZIN *et al.*, 2020; FLAMMERSHEIM; OPFERMANN, 1999).

Conforme abordado no estudo 1, um modelo cinético baseado na variação do volume livre (viscosidade) descreveu satisfatoriamente a polimerização de PU, PE e sua mistura. Além disso, ele forneceu informações úteis para prever a conversão e a viscosidade em função da temperatura. No entanto, embora práticas, abordagens complementares, como o uso de ANN para novas formulações, podem ser úteis não apenas do ponto de vista acadêmico, mas também científico e industrial.

As curvas previstas pela ANN mostram um excelente ajuste aos dados experimentais, conforme mostrado na Figura 25, e corroborado pela análise estatística apresentada na Figura 26 A-F. O gráfico de regressão na Figura 26 confirma um excelente ajuste. Em outras palavras, o modelo obtido pela ANN adicionou com sucesso uma variável a um modelo com uma ou mais variáveis independentes. Além disso, o gráfico na Figura 26 D mostrou resultados residuais dispersos aleatoriamente ao longo do eixo horizontal, indicando que um modelo de regressão linear é adequado para tratar os dados. Por fim, a validação cruzada demonstrou que os resultados da análise estatística podem ser generalizados para um conjunto de dados independente. Isso indica quão precisa é um modelo preditivo na prática.

A Figura 27 mostra curvas experimentais de viscosidade a 60 °C para a mistura de PU com 50% de CO, juntamente com o ajuste realizado pela ANN (curvas vermelhas). Essa figura

também apresenta dados previstos para formulações que não foram experimentalmente estudadas, com 25% e 75% de CO (curvas azuis).

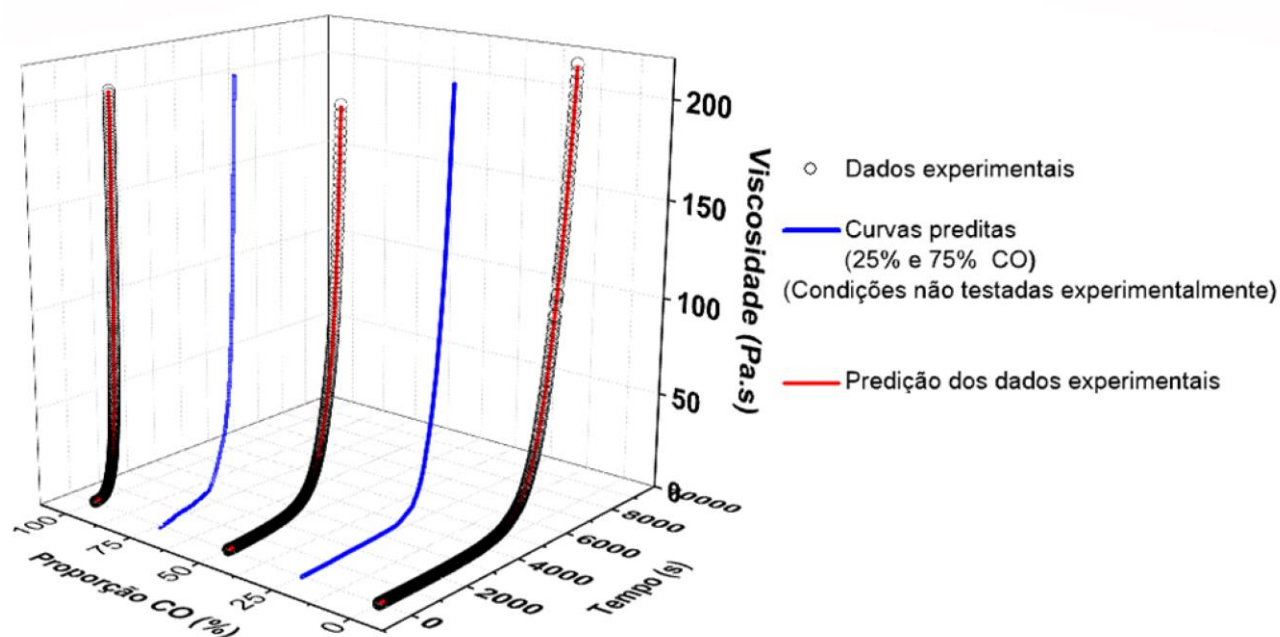


Figura 27: Dados de viscosidade para poliuretanos (a 25 °C). Os pontos em preto são dados experimentais para 50% de CO e a linha vermelha representa o ajuste do modelo de ANN. As linhas azuis representam as previsões da ANN para outras composições.

Dessa forma, a ANN e os modelos cinéticos são utilizados de forma complementar para uma análise mais abrangente, que pode fornecer informações mais profundas e precisas para o processamento de compósitos de PU. As curvas previstas seguem um comportamento intermediário em relação às experimentais, e o aumento na viscosidade varia proporcionalmente em relação à composição.

4.3.4 Metodologia por superfície de resposta - RSM

O uso de uma única abordagem, como modelo cinético ou ANN, apresenta limitações quando é necessária a extrapolação de dados, resultando no acúmulo de erros. No caso deste estudo, as previsões na faixa experimental de 25/35 e 45 °C pareceram satisfatórias. No entanto, combinar a abordagem cinética (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022) e prever a viscosidade em diferentes temperaturas para posterior alimentação da ANN se mostra uma abordagem mais promissora. As condições de processamento das resinas de PU na moldagem líquida são sensíveis ao limite de viscosidade e ao tempo em que esse limite é atingido. A partir dos dados gerados pela ANN, é possível combinar os resultados das condições de processamento mostrados nas Figuras 24 (A, B e C) e construir uma superfície de resposta 3D

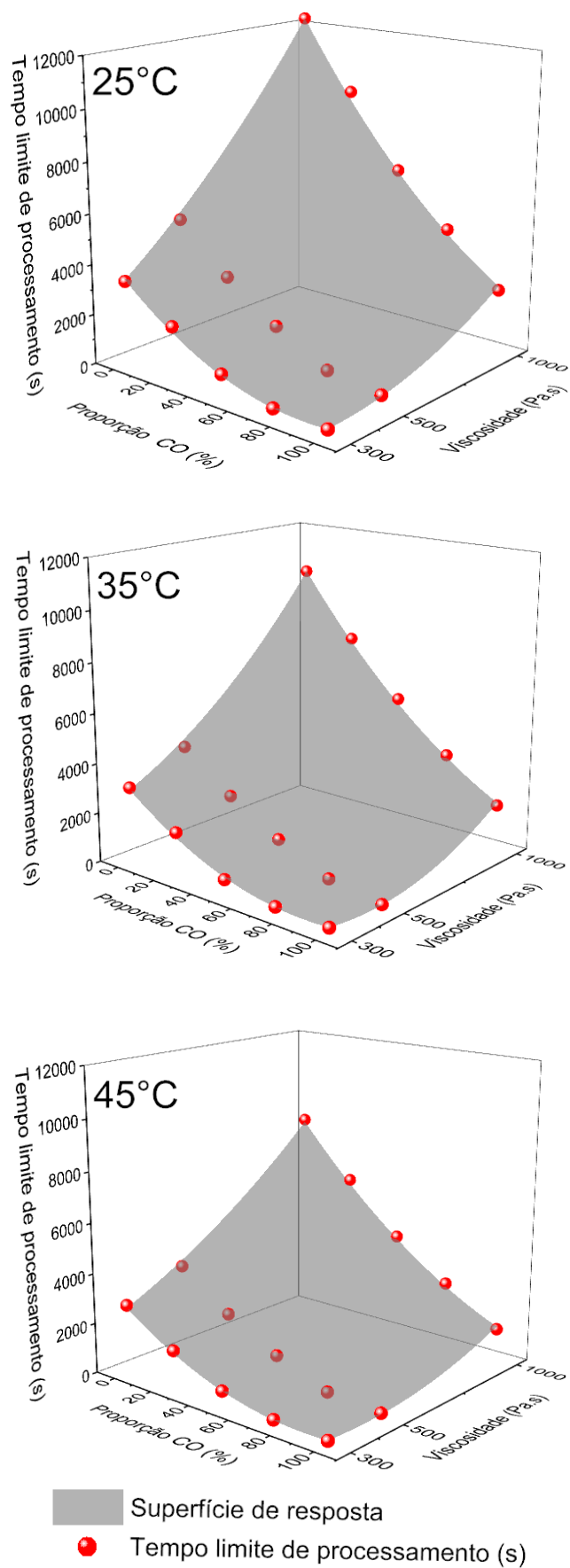


Figura 28: RSM para tempo limite de processamento em 25 °C, 35 °C e 45 °C.

para cada temperatura conforme apresentado na Figura 28. A equação de ajuste pode fornecer uma relação composição-viscosidade-tempo e obter equações paramétricas úteis para o processamento deste PU. Dessa forma, as superfícies da Figura 28 foram ajustadas usando um modelo de regressão polinomial quadrático 2D com um algoritmo de interação baseado em distância ortogonal (software OriginLab 2021[®]) e seis parâmetros (Z0, a, b, c, d e f) capazes de descrever a superfície de resposta com melhor ajuste ($R^2 > 0,99$). Os valores para os parâmetros RSM otimizados mostrados na Figura 28A-C são apresentados na Tabela 10.

Essas ferramentas complementares podem ajudar a entender e, principalmente, prever o comportamento da viscosidade durante a polimerização de formulações não testadas experimentalmente. Por exemplo, usar dados cinéticos para prever temperaturas não testadas anteriormente e, assim, alimentar a ANN para gerar o RSM e seus respectivos parâmetros, conforme mostrado na Tabela 10.

O modelo cinético relatado por da Cruz et al. (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022) foi utilizado para prever o comportamento de três formulações (0, 50 e 100% de CO) a 25, 35 e 45 °C. Com base nesses dados, alimentados na ANN previamente utilizada, foi possível gerar os dados apresentados nas Figuras 28A-C. O ajuste da superfície foi então utilizado para criar os parâmetros e fornecer uma equação que descreve a abordagem final apresentada neste trabalho. A mesma abordagem foi empregada por Ornaghi et al. 2, que utilizaram uma combinação de ANN e RSM para prever os parâmetros cinéticos relacionados à degradação térmica a partir de análise termogravimétrica. Os autores obtiveram valores de parâmetros cinéticos codizantes aos experimentais.

Assim, a combinação de ANN e RSM se mostra como uma excelente alternativa para prever curvas em condições que não foram testadas experimentalmente, permitindo explorar diferentes composições e condições de processamento. Em relação às superfícies de mostradas nas Figuras 28, o limite de viscosidade é maior em temperaturas mais baixas, como esperado, uma vez que o PU precisa de mais tempo para atingir a viscosidade limite. Isso tem um impacto direto no processo de moldagem líquida, pois os tempos curtos, como os da amostra de CO puro, podem ser ajustados adicionando PE, obtendo formulações de resina adequadas para a moldagem líquida. Tal estudo se mostra bem promissor, haja visto que nesse primeiro momento foi visado apenas adequação do poliuretano para o processamento por LCM, todavia as mesmas abordagens podem ser complementadas com dados referente as propriedades do polímero final, otimizando assim, de forma concomitante tanto as condições de processamento bem como as propriedades do produto final visando uma aplicação específica.

Tabela 10: Valores dos parâmetros otimizados pela RSM em diferentes temperaturas.

Parametro	25 °C	35 °C	45 °C
Z_0	$1,10 \times 10^3$	$1,92 \times 10^3$	$1,43 \times 10^3$
a	$-4,36 \times 10^1$	$-4,01 \times 10^1$	$-3,79 \times 10^1$
b	$6,28 \times 10^0$	$1,54 \times 10^0$	$2,89 \times 10^0$
c	$3,93 \times 10^{-1}$	$3,54 \times 10^{-1}$	$3,17 \times 10^{-1}$
d	$4,87 \times 10^3$	$6,63 \times 10^3$	$3,95 \times 10^3$
f	$-9,16 \times 10^{-2}$	$-7,69 \times 10^{-2}$	$-6,29 \times 10^{-2}$
Graus de liberdade	9	9	9
Soma dos quadrados residual	$1,29 \times 10^2$	$9,30 \times 10^1$	$1,79 \times 10^2$
Reduzido chi-quadrado	$1,44 \times 10^1$	$1,03 \times 10^1$	$1,99 \times 10^1$
R² (COD)	0,998	0,999	0,997

Finalmente, as Equações 27, 28 e 29 são as RSM geradas para prever o tempo limite para as formulações de PU. Portanto, para um determinado valor da fração de óleo de mamona e viscosidade limite, é possível obter o tempo disponível para processar a formulação de PU nas temperaturas estudadas (25, 35 e 45 °C).

$$Z_{25^{\circ}C} = 1,10 \times 10^3 - 4,36 \times 10^1 * (CO_{proporção}) + 6,28 * (\eta^*_{limite}) + 3,93 \times 10^{-1} * (CO_{proporção})^2 + 4,87 \times 10^{-3} * (\eta^*_{limite})^2 - 9,16 \times 10^{-2} * (CO_{proporção}) * (\eta^*_{limite}) \quad (27)$$

$$Z_{35^{\circ}C} = 1,92 \times 10^3 - 4,01 \times 10^1 * (CO_{proporção}) + 1,54 * (\eta^*_{limite}) + 3,54 \times 10^{-1} * (CO_{proporção})^2 + 6,63 \times 10^{-3} * (\eta^*_{limite})^2 - 7,69 \times 10^{-2} * (CO_{proporção}) * (\eta^*_{limite}) \quad (28)$$

$$Z_{45^{\circ}C} = 1,43 \times 10^3 - 3,79 \times 10^1 * (CO_{proporção}) + 2,89 * (\eta^*_{limite}) + 3,17 \times 10^{-1} * (CO_{proporção})^2 + 3,95 \times 10^{-3} * (\eta^*_{limite})^2 - 6,29 \times 10^{-2} * (CO_{proporção}) * (\eta^*_{limite}) \quad (29)$$

onde Z representa a resposta prevista, nesse caso o tempo limite de processamento em (s), $CO_{proporção}$ é a proporção de óleo de mamona em (%) e η^*_{limite} é a viscosidade limite de processamento em (Pa.s).

4.4 CONCLUSÃO ESTUDO 2

O presente estudo propôs uma abordagem combinada para prever a reocinética da polimerização de poliuretanos à base de óleo de mamona e poliéter, utilizando redes neurais artificiais e metodologia de superfície de resposta. Os resultados experimentais foram utilizados para alimentar uma rede neural a fim de estimar o tempo necessário para atingir os parâmetros de processamento limite para a moldagem líquida de compósitos, e obteve-se um excelente ajuste. A metodologia de superfície de resposta foi então utilizada com base nos dados previstos pela ANN. Um ajuste a partir de um modelo matemático (polinômio quadrático 2D) foi utilizado para descrever a superfície dos dados gerados. Em seguida, os dados experimentais gerados pela ANN e RSM foram combinados para prever condições não testadas experimentalmente, abordando assim uma limitação dos modelos cinéticos.

Foi demonstrada a capacidade da abordagem de prever o comportamento da viscosidade de formulações alternativas não testadas experimentalmente. Assim, pode-se concluir que a combinação de ferramentas como ANN e RSM é promissora e se complementam para uma melhor compreensão da reocinética de sistemas de polimerização, especialmente projetados para prever condições não avaliadas experimentalmente. De fato, essa abordagem pode ser estendida a outros sistemas de polimerização e usada para obter propriedades e parâmetros ou otimizar processos.

CAPÍTULO V – COMPÓSITOS HÍBRIDOS DE POLIURETANO À BASE DE ÓLEO DE MAMONA/VIDRO S2/ARAMIDA FABRICADOS POR INFUSÃO A VÁCUO.

5.1 INTRODUÇÃO

Os compósitos poliméricos de fibras contínuas de alto desempenho tem sido utilizados em diversos campos, como aeronáutica, naval, civil e, mais recentemente, militar (DA SILVA *et al.*, 2021; SAYLLK; TEMIZ, 2022). Todavia, resinas termorrígidas convencionais são geralmente rígidas e frágeis, e podem ser um problema quando o compósito é destinado a aplicações de impacto (ALMEIDA *et al.*, 2016; GONC, 2019). Matrizes poliméricas elastoméricas têm sido empregadas em materiais compósitos, em diversas aplicações impactos: amortecedores de impacto, painéis de resistência ao impacto e outras aplicações de engenharia devido à sua alta flexibilidade e propriedades de amortecimento (KHODADADI *et al.*, 2019, 2021).

O uso de matrizes elastoméricas pode melhorar a absorção de energia no impacto, pois quando um projétil impacta um tecido, os fios primários engajam o projétil e absorvem a maior parte da energia cinética durante o impacto. Além disso, a deflexão transversal dos fios principais puxa fios secundários que não estão em contato direto com o projétil. Então, esses fios auxiliam na dissipação da carga e aumentam a absorção geral de energia do componente (KHODADADI *et al.*, 2021). Nesse sentido, os PUs são a única classe de polímeros que exibem comportamento termoplástico, elastomérico ou termofixo, dependendo da "arquitetura" química de seus monômeros (ENGELS *et al.*, 2013).

Diversas técnicas podem ser usadas na fabricação de compósitos, RTM, pultrusão e autoclave (MOHAMED; HAWKINS; CHANDRASHEKHARA, 2014). A infusão a vácuo (VI) permite a fabricação de compósitos com alto teor de fibras, baixo conteúdo de vazios e alta qualidade de superfície (MCILHAGGER; ARCHER; MCILHAGGER, 2020). Além disso, a VI é uma técnica de baixo custo e amplamente disponível, que não exige equipamentos e moldes robustos. No entanto, o uso de resina de PU no processo de VI apresenta desafios relacionados à manutenção de uma viscosidade relativamente constante e baixa durante um longo tempo de processamento.

Em um estudo anterior do grupo (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022), foi desenvolvida uma formulação de resina de PU elastomérica adequada para o processamento por infusão a vácuo (VI), utilizando uma mistura de polióis (óleo vegetal à base de poliéster e óleo à base de poliéter de origem petroquímica). O PU combinou a baixa viscosidade, tempo

de reatividade e resistência hidrolítica do poliálcool de poliéster com o caráter hidrofóbico e o aspecto sustentável do poliálcool de poliéster obtido a partir do óleo de mamona. O uso da mistura de poliálcoois superou algumas limitações para o uso de uma resina de poliuretano no processo de VI

Mohamed et al. (2016) relataram sobre a fabricação e resposta mecânica de compósitos laminados produzidos por Infusão a Vácuo (VI). Dois tipos de poliuretano rígido comercial foram utilizados como matriz, juntamente com tecidos de vidro E de trama simples como reforços. A absorção de energia de impacto dos componentes foi alta em comparação com compósitos estruturais produzidos por VI na literatura com polímeros termorrígidos convencionais, como resinas de poliéster e vinil éster. Além disso, nenhum componente orgânico volátil é liberado quando a matriz de poliuretano é usada, diferentemente de resinas termorrígidas mais comuns, representando outra vantagem ambiental (Caracterização de compósitos de poliuretano fabricados usando o processo de moldagem por transferência de resina assistida por vácuo MOHAMED et al., 2015; MOHAMED; HAWKINS; CHANDRASHEKHARA, 2014).

Em termos de reforços, as fibras de aramida (AF) são amplamente utilizadas em compósitos para absorção de energia de alto impacto, apresentando alta proteção contra fragmentação e ameaças balísticas com peso e espessura reduzidos (DA SILVA *et al.*, 2022; DENCHEV; DENCHEVA, 2012; NUNES *et al.*, 2019b). No entanto, a infiltração de AF usando técnicas de moldagem líquida é difícil devido à sua baixa molhabilidade em comparação com fibras de vidro (DA SILVA *et al.*, 2020). Nesse contexto, a hibridização dessas fibras pode facilitar o processamento, uma vez que a infiltração é melhorada e a distribuição da resina se torna mais uniforme. A sequência de empilhamento e a orientação do tecido também afetam diretamente a resposta mecânica (KERCHE *et al.*, 2019; TRINDADE *et al.*, 2019)

Existem apenas poucos artigos sobre o uso de PU para a fabricação de compósitos por VI e nenhum sobre o uso de resina de poliuretano para a produção de compósitos híbridos por VI. Portanto, nesse estudo o objetivo foi obter, por meio do processo de VI, laminados de compósitos híbridos intercadas com S2 glass e aramida, utilizando uma resina de PU sintetizada nos estudos anteriores. Os compósitos foram caracterizados para correlacionar sua resposta mecânica e capacidade de dissipação de energia com suas características morfológicas e viscoelásticas.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Materiais

Foram utilizados tecidos de Kevlar 29[®] (440 g/m², 0,62 mm, 7 fios por cm, $\rho = 1,45$ g/cm³) de trama simples da Dupont e tecidos de S2-glass em cetim de 8 lâminas (302 g/m², 0,24 mm, 22 fios por cm, $\rho = 2,49$ g/cm³) da Hexcel, conforme mostrado na Figura 29(A), como reforços. A matriz compósita utilizada neste estudo foi um poliuretano elastomérico - PU ($\rho = 1,05$ g/cm³) composto por uma mistura de polioli (óleo vegetal e polióxido de propileno), definida no estudo 2 denominada PU(CO/PE) (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022). A Figura 29(B) ilustra os quatro tipos de laminados produzidos. Dois deles com uma única fibra, Kevlar 29[®] (e S2-glass (G₈), e dois híbridos simétricos, denominados (KG₂)_s e (G₂K)_s. As sequências de empilhamento e o número de camadas foram escolhidos de forma a obter uma espessura final semelhante de aproximadamente 2,5 mm para todas as configurações.

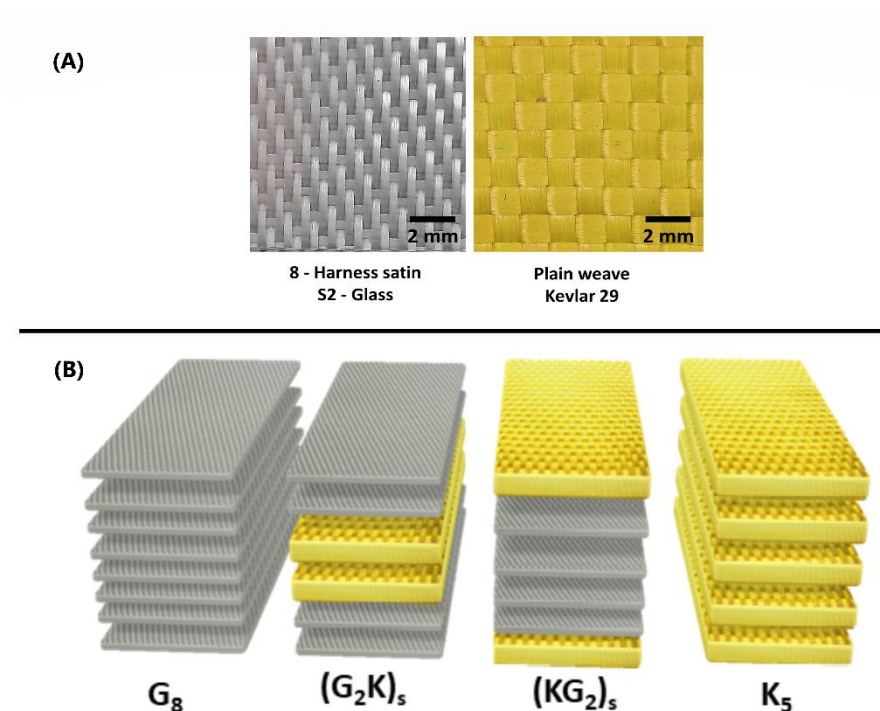


Figura 29: Tecidos de S2-glass e aramida (Kevlar 29[®]) (A), sequência de empilhamento e nomenclatura dos laminados (amarelo para Kevlar 29[®], cinza para S2-glass) (B).

Para avaliar a compactação do tecido, os empilhamentos de tecidos foram testados sob compressão em uma máquina de ensaio universal (Instron[®] 3382), com placas circulares (KERCHE *et al.*, 2019; TRINDADE *et al.*, 2019). A carga de compressão (ou pressão), a distância entre as placas, a altura da cavidade de VI e a fração volumétrica esperada de fibra (V_f) foram correlacionadas. Os empilhamentos de tecidos foram colocados nas placas

posicionadas a 5 mm de distância, e a carga necessária para reduzir a espessura do reforço foi registrada.

5.2.2 Fabricação dos laminados

Antes da fabricação do compósito, as camadas de tecido foram secas em um forno por 12 horas a 120 °C. Como a resina utilizada é um poliuretano sensível à umidade (ou seja, hidrofílico), a secagem é crítica, pois qualquer hidrogênio ativo, como a água, pode reagir com o grupo isocianato, produzindo gás CO₂, que se expande e gera bolhas de ar (aumentando o teor de vazios), diminuindo a qualidade do material compósito (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022).

Os laminados foram fabricados por VI, e a Figura 30 apresenta as etapas do processo. As entradas e saídas de resina (tubos espirais) foram posicionadas no molde, que foi selado usando fita adesiva em sua periferia e no saco de vácuo. Em seguida, cera foi aplicada na superfície da placa como agente de desmoldante, os reforços foram empilhados no molde de um lado, e uma camada de tecido de desmoldagem foi adicionada. Por fim, uma malha de fluxo foi colocada cobrindo completamente a montagem para auxiliar na distribuição da resina, como mostrado na Figura 30(B).

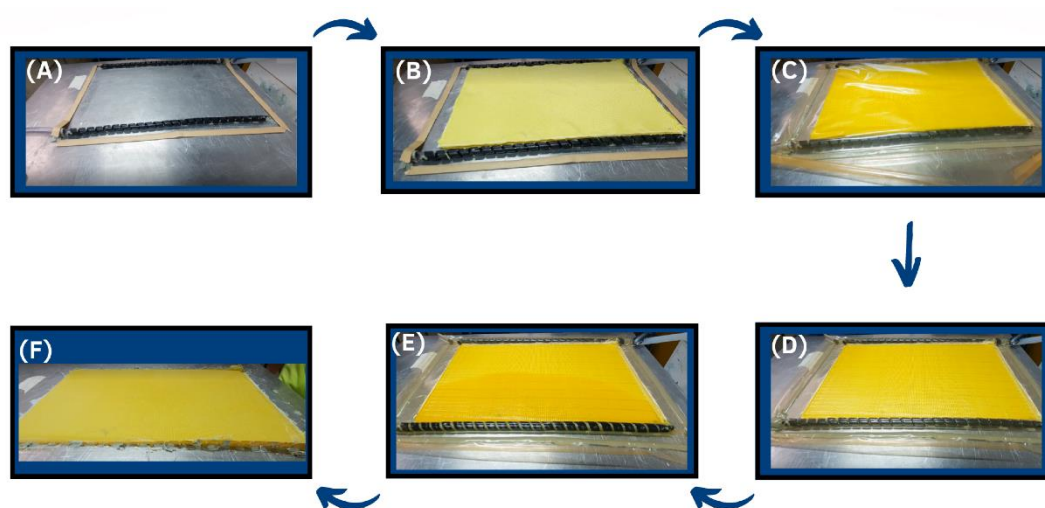


Figura 30: Etapas de fabricação para o processamento por VI: (A) preparação da superfície, (B) empilhamento dos tecidos, (C) fechamento do saco de vácuo, (D) sistema fechado, (E) permeação da resina e (F) laminado final.

O sistema foi selado usando fita adesiva (Figura 30(C)) e a cavidade foi evacuada, removendo o ar e compactando o reforço (Figura 30(D)). Em seguida, a resina de PU entrou na cavidade através de uma entrada devido ao vácuo aplicado (100 kPa = 1 bar), molhando as camadas conforme mostrado na Figura 01(E). As placas foram deixadas para curar por 24 horas

sob vácuo, e o laminado foi removido, obtendo-se a placa final (Figura 30(F)). Em seguida, o compósito foi submetido a uma pós-cura (8 horas a 70 °C) até a completa polimerização do PU. Os corpos de prova para os testes foram posteriormente obtidos por corte com jato de água.

5.2.3 Caracterização do laminado

Um microscópio óptico de luz polarizada acoplado ao analisador de imagem Carl Zeiss Axio Lab. A1 foi utilizado para obter micrografias da seção transversal longitudinal dos laminados, que foram cortados e embutidos em epóxi antes do polimento das amostras. A densidade dos laminados foi avaliada seguindo a norma ASTM D792. O teor volumétrico de seus constituintes, ou seja, o teor volumétrico total de fibras (V_f) bem como o teor volumétrico de aramida (V_K) e vidro (V_G) foram obtidos com base na norma ASTM D3171.

Testes de tração foram realizados de acordo com a norma ASTM D3039, com dimensões das amostras (seis amostras para cada configuração) de 250 mm x 25 mm, que foram testadas até a ruptura a uma velocidade de deslocamento da travessa de 2 mm/min. As deformações longitudinais e transversais foram obtidas com um extensômetro de vídeo. Testes de flexão em viga curta foram realizados de acordo com a norma ASTM D2344 a 1 mm/min, utilizando uma relação de vão para espessura de 4:1 e 10 amostras (24 mm x 8 mm) para cada laminado. Todos os testes mecânicos quase-estáticos foram realizados na mesma máquina universal de ensaios equipada com uma célula de carga de 5 kN.

Análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada no PU curado (moldado por fundição aberta sob vácuo de -1 bar) e nos laminados pós-curados de acordo com a norma ASTM D7028, utilizando corpos de prova de 60 mm x 12 mm x ≈3 mm. O DMA foi realizado utilizando um equipamento da TA Instruments, modelo Q850, utilizando uma braçadeira de dupla cantilever com amplitude de deformação de 0,1%, frequência de 10 Hz e taxa de aquecimento de 3 °C/min de -60 °C a 120 °C. O módulo de armazenamento (E'), módulo de perda (E''), fator de amortecimento ($\tan \delta$), e temperatura de transição vítrea foram determinados para a resina de PU e todos os laminados. Além disso, a efetividade do reforço, representada pelo coeficiente C , foi calculada a partir da Eq. 30 (DA SILVA et al., 2022; ORNAGHI et al., 2022).

$$C = \frac{\left(\frac{E'_g}{E'_r}\right)_{\text{Compósito}}}{\left(\frac{E'_g}{E'_r}\right)_{\text{Poliuretano}}} \quad (30)$$

onde E'_g e E'_r são os valores do módulo de armazenamento nos estados vítreo ($-40\text{ }^\circ\text{C}$) e borrachoso ($+40\text{ }^\circ\text{C}$) reespectivamente. A eficiência do reforço também foi avaliada em termos do chamado fator de adesão (A), calculado usando a Eq. 31 (CORREA; RAZZINO; HAGE, 2007).

$$A = \frac{1}{1-V_f} * \frac{\text{Tan } \delta_{\text{compósito}}}{\text{Tan } \delta_{\text{Poliuretano}}} \quad (31)$$

onde V_f é a fração volumétrica de fibras (no caso dos compósitos) (Tabela 11), e $\text{Tan } \delta_{\text{compósito}}$ e $\text{Tan } \delta_{\text{Poliuretano}}$ são os valores relativos do tan delta para o compósito e a matriz polimérica (PU), respectivamente. Quanto maior o fator A, menor é a adesão entre as fibras e a matriz (ACHA; REBOREDO; MARCOVICH, 2007).

Testes de indentação quasi-estáticos (QSI) foram realizados de acordo com a norma ASTM D6264, na mesma máquina de teste, mas com uma célula de carga de 100 kN. Três amostras (150 mm x 150 mm) foram testadas para cada configuração. As amostras foram colocadas entre placas de aço com um recorte circular ($\phi = 125\text{ mm}$) e, em seguida, submetidas a uma carga concentrada na direção fora do plano usando um indentador hemisférico ($\phi = 12,7\text{ mm}$) no centro da amostra. A carga foi aplicada até 18 mm de deslocamento, seguida de descarregamento completo, ambas com velocidade de 1,25 mm/min.

Os resultados obtidos nos testes de QSI, tração e *short beam* foram submetidos a testes de normalidade e homogeneidade de variâncias antes de aplicar análises de variância (ANOVA) de um único fator. Quando a hipótese nula foi rejeitada, foram utilizados testes médios seguindo o método de LSD de Fisher com significância de 5%. Letras maiúsculas (A, B, C...) próximas a um valor de propriedade representam diferenças significativas entre os grupos.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Caracterização morfológica geral

A Tabela 11 mostra o conteúdo dos constituintes dos laminados produzidos, onde, V_v , V_k e V_g são o conteúdo de vazios, fibras de aramida e fibras de S2-Glass, respectivamente, e V_f é a fração de volume total de fibras no laminado. Como pode ser visto na Tabela 11 o laminado K_5 apresentou o maior V_f geral ($59,42 \pm 0,45\%$), que diminui quando mais camadas de S2-glass são utilizadas, atingindo um mínimo para o laminado G_8 ($52,71 \pm 1,01\%$). DA SILVA e colaboradores relataram a mesma tendência de diminuição quando tecidos de vidro foram

adicionados ao laminado VI (DA SILVA *et al.*, 2020). Esses resultados estão relacionados à arquitetura diferente do tecido, que permite uma maior compactação da aramida para a pressão máxima de VI (-1 bar) disponível durante a moldagem. À medida que o número de camadas de vidro aumenta, o teor de vazios (V_v) diminui, provavelmente devido à maior permeabilidade do tecido de S2-glass e melhor molhabilidade, facilitando o fluxo da resina dentro do pré-formado (DA SILVA *et al.*, 2020, 2022).

Poucos estudos na literatura têm se concentrado em resina de poliuretano para o processo de VI. Mohamed e seus colaboradores (MOHAMED *et al.*, 2015; MOHAMED; HAWKINS; CHANDRASHEKHARA, 2014) obtiveram compósitos de PU reforçados com vidro por VI e encontraram uma fração volumétrica de fibras em torno de 53% e uma fração de vazios em torno de 1%.

Tabela 11: Características gerais dos laminados.

Laminado	V_v	V_K	V_G	V_f	Densidade	Espessura
	[%]	[%]	[%]	[%]	[g/cm ³]	[mm]
K ₅	11,1 ± 0,2	59,4 ± 1,0	--	59,4 ± 0,4	1,05 ± 0,03	3,01 ± 0,03
(KG ₂) _S	8,1 ± 0,1	32,0 ± 0,3	25,4 ± 0,2	57,4 ± 0,6	1,13 ± 0,02	2,28 ± 0,18
(G ₂ K) _S	7,3 ± 0,1	33,5 ± 0,1	24,6 ± 0,2	58,1 ± 1,5	1,21 ± 0,04	2,39 ± 0,03
G ₈	5,9 ± 0,1	--	52,7 ± 0,6	52,7 ± 1,0	1,57 ± 0,09	2,41 ± 0,11

O conteúdo de fibras foi semelhante ao deste trabalho atual, no entanto, há uma grande diferença na fração de vazios (cerca de 5,9% na Tabela 11), possivelmente relacionada ao fato de que um óleo vegetal (poliol de poliéster) foi utilizado aqui em comparação com sua formulação comercial à base de petróleo. Da mesma forma, o uso de resina de PU (mais sensível à umidade ambiente) pode afetar a reação e promover mais vazios na superfície dos compósitos (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007). Além disso, como a fibra de S2-glass tem uma densidade maior do que a aramida, há um aumento na densidade do laminado quando mais camadas de vidro são utilizadas, como pode ser visto na Tabela 11.

Finalmente, a espessura total e as densidades também são mostradas na Tabela 11, onde constata-se um aumento decorrente da presença de S2-glass, que apresenta maior densidade em comparação com PU e aramida. Em estudos realizados por Silva e colaboradores (DA SILVA *et al.*, 2021, 2022), com os mesmos tipos de reforços, porém empregando resina epóxi (amplamente utilizada no processo de VI), nota-se que, para laminados semelhantes, a densidade final dos laminados desenvolvidos neste estudo foi cerca de 10 a 20% menor em

relação à menor densidade da resina de poliuretano utilizada neste estudo (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022).

Os resultados na Tabela 11 (conteúdo dos constituintes, densidade e espessura) mostraram valores intermediários para laminados híbridos, conforme esperado e relatado na literatura (DA SILVA *et al.*, 2021, 2022). Correlacionando com o conteúdo dos constituintes mostrado na Tabela 11, os resultados do teste de compressão do tecido são apresentados na Figura 31. É possível observar que, para uma pressão de 100 kPa ($\approx 1,0$ bar, condição semelhante à utilizada no processo de VI), o teor de fibras esperado é de $\cong 60\%$ para o tecido de aramida e 50% para o tecido de S2-glass. Os pontos destacados na Figura 32, ou seja, o $\%V_f$ esperado para cada sequência de empilhamento a 100 kPa, concordam bem com os valores obtidos a partir do V_f experimental (ver Tabela 11), incluindo os resultados intermediários para os laminados híbridos. De fato, quando apenas tecidos de fibra de vidro S2-glass foram utilizados, obteve-se uma menor compactação (ver Figura 31), em comparação com os outros sistemas, alcançando um V_f mais baixo. Além disso, a resina de PU (mais sensível à umidade) pode afetar a reação e produzir mais vazios nos compósitos (CHATTOPADHYAY; RAJU, 2007).

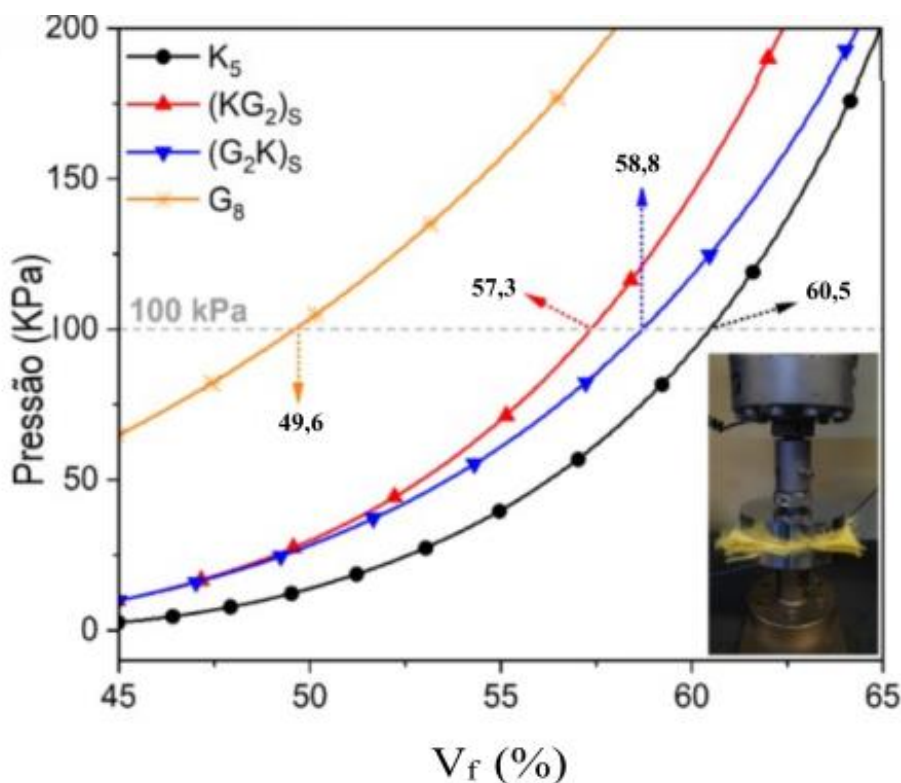


Figura 31: Resultados dos testes de compressão do tecido para as sequências de empilhamento de tecido K_5 , $(KG_2)_s$, $(G_2K)_s$ e G_8 .

A espessura e densidade do laminado também estão mostradas na Tabela 11. Como a fibra de vidro S2 possui uma densidade maior em comparação com a aramida (e também com o PU), há um aumento na densidade do laminado quando mais camadas de vidro são utilizadas. Silva e colaboradores (DA SILVA *et al.*, 2021, 2022) utilizaram as mesmas fibras, mas com resina epóxi (amplamente utilizada no processo de VI), e relataram para laminados similares uma densidade mais alta em comparação com o presente estudo (aproximadamente 10-20%), justificada pela menor densidade da resina de poliuretano (CRUZ *et al.*, 2022). No geral, os resultados na Tabela 11 (conteúdo dos constituintes, densidade e espessura) mostraram valores intermediários para os laminados híbridos, como relatado na literatura (DA SILVA *et al.*, 2021, 2022).

A Figura 32 apresenta micrografias da seção transversal longitudinal dos compósitos. Algumas áreas de *inter-bundle* (entre feixes) e ricas em resina estão presentes nos laminados híbridos, destacadas com círculos nas Figuras 32(B-C). A baixa compatibilidade das fibras, devido à sua arquitetura e emaranhamento diferentes, afeta a impregnação da resina, resultando em uma distribuição mais difícil da resina nos laminados híbridos, em comparação com os compósitos puros (Figuras 32 (B-C)).

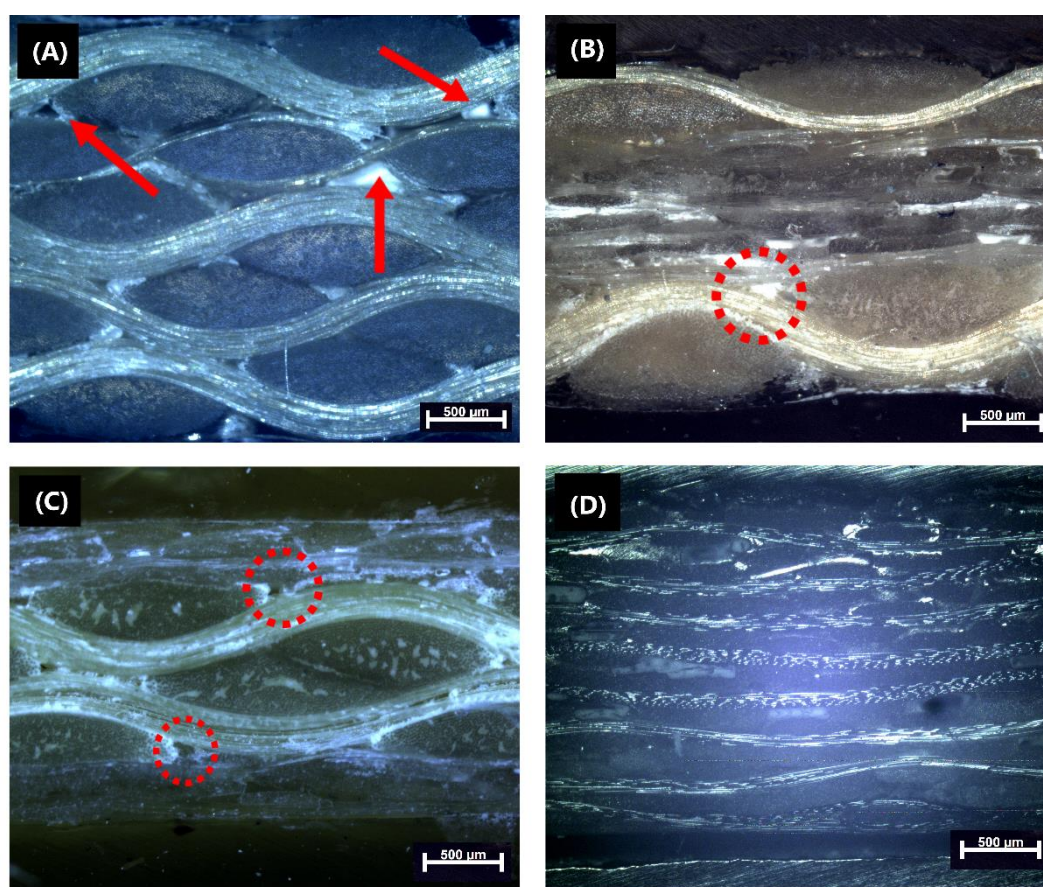


Figura 32: Micrografias das amostras: (A) K_5 ; (B) $(KG_2)_S$; (C) $(G_2K)_S$. and (D) G_8 ; (50 x).

De fato, quando foram utilizados apenas tecidos de fibra de vidro S2, foi obtida uma menor compactação (ver Figura 31), em comparação com os outros sistemas, resultando também em um menor V_f . Por outro lado, é possível observar regiões de vazios, principalmente no laminado K_5 , como esperado devido ao alto teor de vazios (ver Tabela 11), destacados por setas vermelhas na Figura 32 (A). Além disso, as regiões ricas em resina são menos evidentes devido à maior capacidade de compactação da aramida sob a pressão máxima (-1 bar, ver Figura 31) disponível durante o processo de infusão a vácuo (DA SILVA *et al.*, 2021, 2022).

Além disso, é possível observar um maior conteúdo de vazios, especialmente próximos aos feixes de aramida na Figura 32 (A) (indicados pelas setas), que foi reduzido pelo uso de mais camadas de vidro (Tabela 11). Os feixes de fibra de aramida são mais finos e possuem mais *crimp* em comparação com a fibra de vidro S2, esta última com mais fios longitudinais. Tecidos com ângulos de *crimp* elevados dificultam o fluxo da resina, diminuindo a permeabilidade no plano e resultando em uma distribuição menos homogênea da matriz no compósito (XIAO; LONG; ZENG, 2014).

5.3.2 Propriedades mecânicas dos laminados

A Figura 33 apresenta as curvas dos ensaios de tração e os valores para resistência SBS (*short beam stress*), as propriedades mecânicas dos laminados são apresentados na Tabela 12. A Figura 33 (A) mostra uma queda abrupta de carga quando os laminados de vidro puro e aramida pura atingem a carga máxima de tração. Por outro lado, a falha dos laminados $(G_2K)_S$ e $(KG_2)_S$ mostrou primeiramente a ruptura das camadas de vidro intermediárias (devido à sua menor deformação máxima) em 203 e 276 MPa, respectivamente.

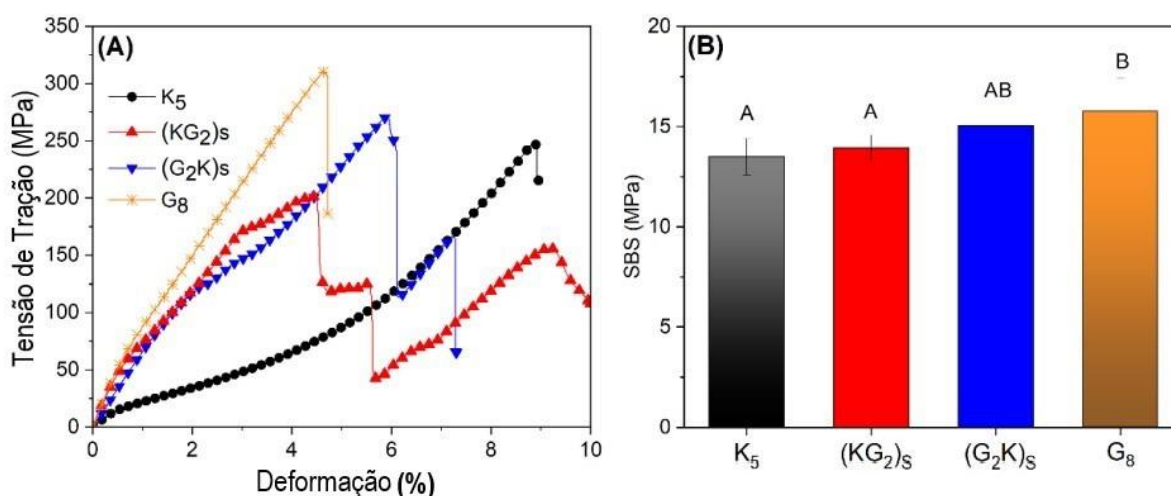


Figura 33: Curvas típicas de tensão-deformação para todas as amostras e compilação dos resultados de tração e flexão em viga curta para os laminados.

Após isso, a tensão aumentou novamente até que as camadas de aramida falhassem em 123 e 169 MPa, respectivamente. Além disso, o comportamento do laminado (G₂K)_s foi mais próximo ao do G₈, em comparação ao (KG₂)_s, mesmo que a única diferença seja a disposição das camadas, ou seja, no último, a aramida está nas camadas externas.

Tabela 12: Propriedades mecânicas dos laminados.

Amostras	E_t [GPa]	TS [MPa]	ε₁^{Falha} [%]	Short Beam [MPa]
K₅	9,56 ± 0,81 (A)	251,97 ± 8,96 (A)	8,89 ± 0,71 (A)	13,53 ± 0,95 (A)
(KG₂)_s	11,98 ± 0,95 (B)	208,52 ± 12,55 (B)	4,47 ± 0,21 (B)	13,95 ± 0,65 (A)
(G₂K)_s	14,98 ± 1,62 (C)	275,71 ± 14,03 (C)	5,88 ± 0,37 (C)	15,07 ± 0,96 (AB)
G₈	19,79 ± 0,06 (D)	315,81 ± 28,55 (CD)	4,11 ± 0,97 (B)	15,67 ± 1,60 (B)

As letras A, B, C e D entre parênteses representam diferentes grupos (para cada coluna) de acordo com a ANOVA ($p < 0,05$).

Em relação à resistência short beam, os valores mais altos são observados para G₈, os mais baixos para K₅ e os híbridos apresentam valores intermediários. Houve diferenças significativas entre K₅ e G₈. A maior rigidez das fibras de vidro pode justificar o valor mais alto para a resistência à flexão curta de G₈ em comparação com as de aramida, bem como o menor teor de vazios desta amostra em relação às outras (ver Tabela 12). Resultados semelhantes abordando laminados de aramida, vidro e híbridos podem ser encontrados na literatura (PETRUCCI *et al.*, 2013).

5.3.3 Resposta viscoelástica dos laminados

A Figura 34 mostra os gráficos da análise mecânica dinâmica dos laminados e da resina de PU pura. O módulo de armazenamento, módulo de perda e tan δ em função da temperatura são apresentados nas Figuras 34(A-C).

Os principais resultados também estão compilados na Tabela 13. Para todas as amostras, E' diminui com a temperatura. Na região vítrea (-60 — -30°C), os valores do módulo de armazenamento diminuem gradualmente, enquanto no patamar elástico (30 — 100 °C), não há mudanças significativas no polímero (30 — 100 °C), nos laminados em comparação com o PU puro devido ao efeito de reforço das fibras. O laminado G₈ apresenta maior módulo de armazenamento, que diminui quando as fibras de aramida são incorporadas, como observado

no módulo de tração. Além disso, há um aumento considerável no módulo de armazenamento, especialmente na região elástica em relação ao polímero puro PU(CO/PE).

Na região vítrea, o polímero apresenta baixa mobilidade (estágio vítreo), característica de um material pseudo-sólido, ou seja, o módulo de armazenamento é maior que o módulo de perda (CRUZ, J. ; AMICO; BIANCHI, 2022; MENARD, 2008). Nesse estágio, as macromoléculas do polímero e o reforço estão próximos e densamente empacotados, resultando em um alto módulo de armazenamento. Conforme a temperatura aumenta, a mobilidade dos componentes aumenta, perdendo sua configuração empacotada e adquirindo um comportamento pseudo-líquido, ou seja, o módulo de perda é maior que o módulo de armazenamento.

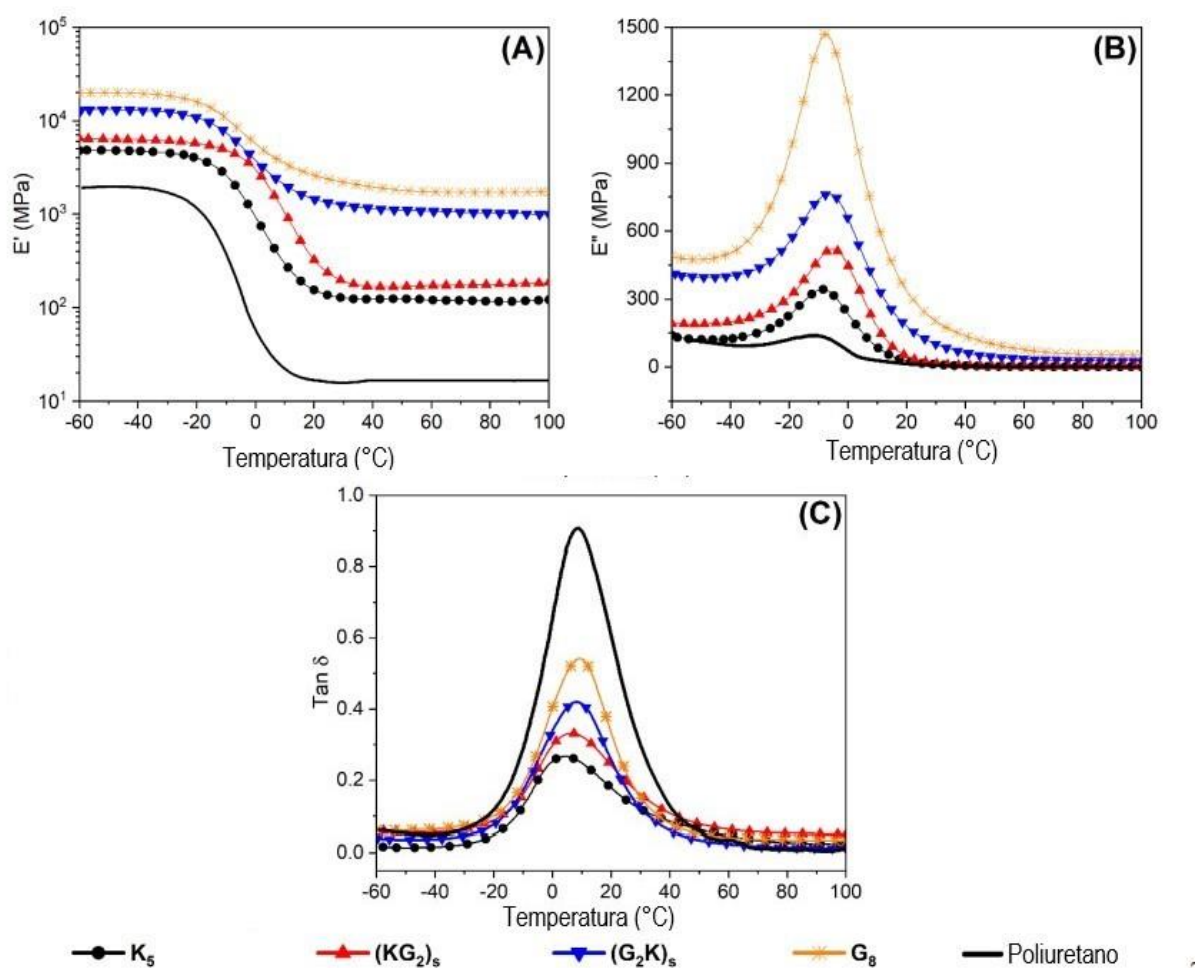


Figura 34: Resultados DMA para PU e laminados: (A) Módulo de armazenamento; (B) Módulo de perda e (C) $\tan \delta$.

Não foi observada diferença significativa em T_g entre os compósitos e a poliuretano. Além disso, um aumento considerável no módulo de armazenamento, especialmente na região

de borracha do polímero (30 — 100 °C), é observado nos laminados em comparação com a PU pura elastomérica. Isso pode estar relacionado ao efeito de reforço promovido pelas fibras longas, com uma diferença mais significativa acima de T_g . Embora a matriz de PU utilizada consista em uma mistura de polióis, o pico de $\tan \delta$ para o polímero puro é único, provavelmente devido à escala da análise de DMA, conforme discutido por Cruz e colaboradores (CRUZ; AMICO; BIANCHI, 2022).

Tabela 13: Compilação dos resultados das curvas de DMA mostradas na Figura 35.

Amostras	$E'_g(-40^\circ\text{C})$ [GPa]	$E'_r(+40^\circ\text{C})$ [GPa]	Parâmetro C u.a	T_g °C	$\tan \delta$ u.a	Parâmetro A u.a
PU puro	1,96	0,02	--	8,6	0,90	--
K ₅	4,99	0,13	0,35	7,0	0,27	0,74
(K ₂ K) _S	6,50	0,18	0,31	7,7	0,33	0,54
(G ₂ K) _S	12,79	1,14	0,10	8,3	0,41	0,69
G ₈	20,50	2,13	0,08	8,6	0,53	0,59

Assim, as fibras aumentam a capacidade da matriz de PU de resistir à deformação, como esperado, com uma resposta recuperável. O laminado com maior E' , foi o G₈, contendo apenas fibras de vidro S2, provavelmente devido à maior rigidez da fibra de vidro (ATIQAHA *et al.*, 2017b, 2017a).

O módulo de armazenamento para os laminados híbridos seguiu a mesma tendência do módulo de tração, mesmo que as amostras tenham sido submetidas a carregamento por flexão (*dual cantilever*) no DMA (DENG; HOU; YE, 2007; MENARD, 2008), e os híbridos com fibras de vidro S2 nas superfícies (G₂K)_S apresentaram os maiores valores. Ou seja, a rigidez do laminado de aramida aumenta com a hibridização com fibras de vidro S2.

No caso do parâmetro C, o laminado de vidro puro apresentou o maior valor, ou seja, 0,08, indicando uma menor efetividade do reforço, talvez devido ao menor V_f desse compósito e à menor área interfacial. Nos laminados com mais camadas de aramida, o V_f é maior e o parâmetro C diminui, indicando uma maior efetividade do reforço. Em outras palavras, à medida que a temperatura aumenta, os laminados com menor teor de fibras, mesmo para a fibra mais rígida (ou seja, vidro), apresentam uma queda mais significativa em E' na transição vítrea, indicando uma mudança mais pronunciada na mobilidade das cadeias de PU para esse menor teor de fibras.

O módulo de perda (E'') seguiu a mesma tendência que E' , e o menor V_f dos compósitos de vidro S2 puro deslocou o pico de E'' para temperaturas mais baixas. Além disso, a maior

ligação entre vidro S2 e PU promoveu uma maior perda de energia por meio da interface, aumentando os valores de E'' (ORNAGHI *et al.*, 2022; ORNAGHI; NEVES; MONTICELI, 2021; ROMANZINI *et al.*, 2013).

A sequência de empilhamento mostrou um efeito significativo nessas propriedades. O laminado com fibras de aramida nas camadas externas, $(KG_2)_S$, apresentou menor E' e E'' em comparação com o outro híbrido $(G_2K)_S$. A menor transferência de stress na superfície do $(KG_2)_S$ pode representar um valor menor para o módulo e valores mais baixos tanto para E' quanto para E'' . Por fim, o maior valor de A foi obtido para o laminado $(G_2K)_S$, indicando uma adesão interfacial geralmente pior, portanto, espera-se uma maior dissipação de energia. Por outro lado, o menor valor de A foi encontrado para o $(KG_2)_S$, relacionado ao posicionamento da aramida na superfície do laminado, compactando mais os tecidos de vidro no interior do compósito, melhorando a adesão entre a matriz e os tecidos, conforme apresentado nas imagens MO (consulte a Figura 32).

5.3.4 Resultados do ensaio de Impacto de Baixa Velocidade (QSI)

A Figura 35 apresenta as curvas QSI dos laminados estudados. A força máxima obtida durante o teste é mostrada próxima ao pico de cada curva, e a absorção de energia foi estimada a partir da área da curva quando os laminados foram submetidos a um deslocamento de 18,0 mm e em seguida totalmente descarregados. Já a Figura 36 compila os resultados de energia máxima e absorção para cada laminado.

As curvas apresentadas neste estudo diferem daquelas que utilizam polímeros termofixos convencionais, como epóxi em (BULUT; ERKLIČ, 2018; NUNES *et al.*, 2019b). Os ensaios de QSI em compósitos com matriz rígida mostram três estágios distintos, relacionados a: i) ruptura da matriz, ii) início da ruptura das fibras e iii) fricção entre as fibras que pode levar à perfuração completa (CASTELLANO; FRADDOSIO; PICCIONI, 2018; DA SILVA *et al.*, 2022). No entanto, compósitos mais dúcteis devido ao polímero elastomérico podem suportar maior deformação até que a falha da matriz se inicie (PACH; KUTEREK, 2021). Além disso, nos testes QSI, Silva e seus colegas (DA SILVA *et al.*, 2022), mostraram que as primeiras camadas do laminado são comprimidas durante a penetração. Portanto, a resistência compressiva e a rigidez das camadas externas são importantes. As fibras de vidro S2 apresentam módulo de tração mais alto do que a aramida (como mostrado anteriormente nos testes de tração) e sua presença nas primeiras camadas parece ser benéfica. Na segunda etapa, as fibras são cortadas e esticadas.

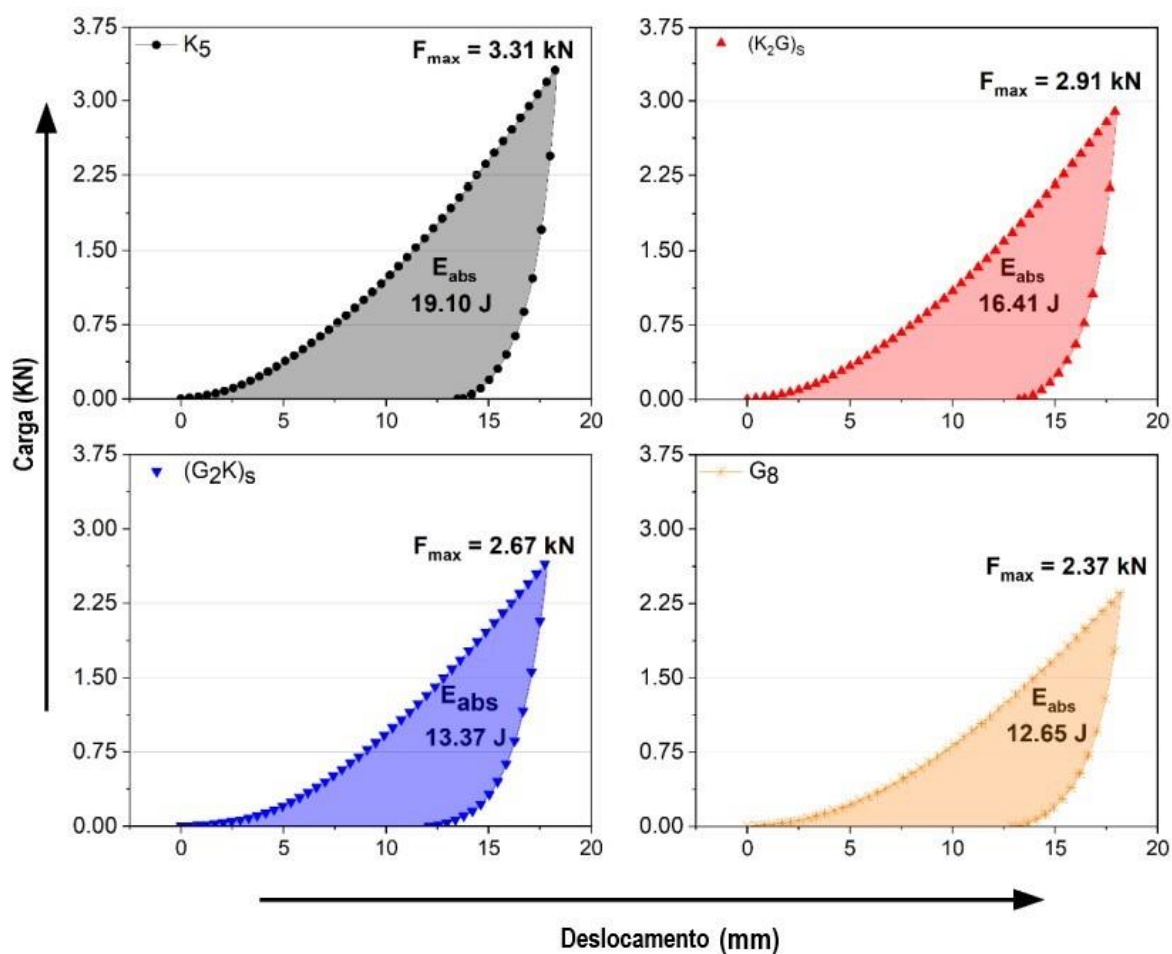


Figura 35: Resultados do ensaio QSI de carga/descarga para os laminados.

Por fim, na última etapa, uma vez que as camadas intermediárias são penetradas, as fibras são esticadas, justificando o uso de fibras com maior capacidade de deformação na ruptura e resistência. A capacidade de deformação pode permitir mecanismos adicionais de danos, como delaminação, justificando o uso de fibras com maior capacidade de deformação na ruptura e resistência, ou seja, fibras de aramida (DA SILVA *et al.*, 2021, 2022). Esse comportamento também está relacionado à alta ductilidade e capacidade de absorção de energia do próprio PU, o que dificulta o início da ruptura das fibras (relacionado à segunda etapa do teste QSI), causando atrito e perfuração.

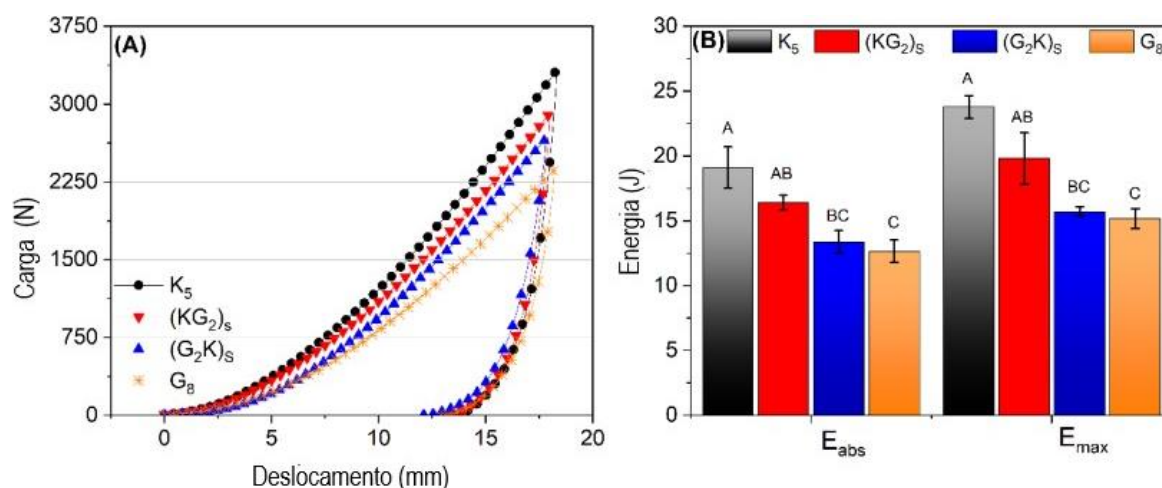


Figura 36: Principais propriedades dos testes QSI onde: (A) Curvas típicas de carga-deslocamento para cada laminado; (B) Absorção e energia máxima obtidas no teste QSI.

Após a carga máxima, é observada uma queda linear inicial quando a carga se aproxima de zero em todas as amostras, conforme mostrado na Figura 36. Em relação a E_{abs} (absorção de energia) e E_{max} (energia máxima), uma maior absorção de energia é observada nos compósitos com aramida pura devido à maior ductilidade das fibras. Por fim, nos compósitos híbridos, a presença de aramida na superfície de indentação é responsável por uma maior absorção de energia. Para esses compósitos, como o $(KG_2)_S$, a ductilidade da aramida e a rigidez do vidro S2 tornam-nos alternativas atraentes quando um equilíbrio entre propriedades é necessário.

Além disso, é interessante observar que a hibridização com aramida pode melhorar a absorção de energia. Esse comportamento é inversamente relacionado aos resultados de tração e SBS, uma vez que, à medida que as fibras de vidro são removidas das faces, ocorre uma diminuição dessas propriedades devido ao aumento da presença de fibras de aramida, que, por sua natureza mais ductil, tendem a absorver mais energia durante o teste de deslocamento, como identificado por Joana e colaboradores (PACH; FRĄCZEK; KACZMAR, 2020), que estudaram laminados híbridos de carbono, aramida e linho utilizando uma matriz termoplástica de TPU por meio de compressão a quente e obtiveram comportamento semelhante ao deste trabalho. Como a matriz apresenta comportamento elastomérico, geralmente não ocorre a quebra da matriz (característica de matrizes rígidas), o que explora a maior capacidade de deformação das fibras, como pode ser observado nos resultados de QSI.

5.4 CONCLUSÃO ESTUDO 3

Neste estudo, a infusão a vácuo foi utilizada com sucesso como técnica de fabricação para a produção de laminados híbridos de aramida e S2-glass com matriz de PU. Os laminados

puros de S2-glass, mais rígidos, apresentaram menor capacidade de absorção de energia entre todas as amostras. Os laminados híbridos com diferentes sequências de empilhamento foram produzidos com uma resposta mecânica intermediária entre a aramida pura e o vidro puro. Um dos laminados híbridos, (KG₂)_s, apresentou um bom equilíbrio entre alta resistência/rigidez e alta capacidade de absorção de energia, não muito diferente dos valores mais altos para cada propriedade.

As propriedades mencionadas estão relacionadas à resposta viscoelástica dos compósitos estudados. Novamente, a hibridização produziu um efeito benéfico, combinando alta eficiência de reforço com alta adesão entre as fibras e a matriz de PU. Por fim, diferentemente de relatos anteriores, a matriz de PU utilizada evitou a falha prematura da matriz e aumentou a capacidade de absorção de energia em comparação com outros compósitos poliméricos termofixos, também proporcionando benefícios ambientais devido ao uso de um polioliol de origem biológica na síntese do PU.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES DA TESE

De modo geral essa pesquisa de doutorado (dividida em 3 etapas), buscou o desenvolvimento, caracterização e aplicação de uma nova resina poliureânica para ser empregada no processamento via infusão a vácuo de compósitos reforçados com fibras de aramida visando aplicações de impacto. As conclusões foram as seguintes:

Na primeira etapa, o objetivo principal foi avaliar o efeito da aramida e do tipo de polioli (óleo de mamona e poli óxido propileno) nas propriedades físico-químicas, viscoelásticas e cinética de cura de poliuretanos baseada na viscosidade. Nesse estudo 03 formulações de poliuretanos foram empregadas, alterando o tipo de polioli (usando somente óleo de mamona – PU(CO), usando somente o polioli poliéter poli(óxido de propileno) - PU(PE), e usando uma blenda dos dois poliois – PU(CO/PE)). Além disso 1% (massa) de aramida foi adicionado nessas formulações gerando as amostras PU(CO)+AP, PU(PE)+AP e PU(CO/PE)+AP

Com base nesse estudo, foi comprovado que embora a polpa de aramida restrinja a mobilidade macromolecular (aumento da viscosidade) ela confere características de reforços aos sistemas PU. Além disso, foi mostrado que a polpa de aramida praticamente não afeta a entalpia de reação dos poliuretanos. Por outro lado, o estudo da reocinética de polimerização das formulações de poliuretano, mostraram que o modelo autocatalítico de Prout-Tompkins, com uma etapa de reação para PU(CO) ou PU(PE) e duas etapas para a mistura de poliois, descreveu melhor a reação de polimerização. Dessa forma, a abordagem empregada nesse estudo permite com base nos dados experimentais da formulação testada, obter os parâmetros cinéticos da reação para prever o comportamento da viscosidade em diferentes temperaturas por exemplo que sejam adequados para a moldagem líquida de compósitos.

Na segunda etapa, o comportamento da viscosidade durante a polimerização de 3 poliuretanos– PU(CO), PU(PE) e PU(CO/PE) das três formulações estudadas anteriormente, foi investigado usando reometria oscilatória em diferentes isoterms (40, 50, 60, 70 e 80 °C). Os dados experimentais foram analisados por redes neurais artificiais (ANN) e metodologias de superfície de respostas (RSM) para predizerem a viscosidade de diferentes formulações relacionadas a polimerização do PU.

Nesse estudo foi possível contornar uma limitação do estudo anterior, haja visto que no artigo publicado sobre essa etapa, a predição baseada no modelo cinético somente era capaz prever comportamentos em diferentes temperaturas para as formulações testadas experimentalmente. Dessa forma, a abordagem empregada tornou-se efetiva não apenas por prever o comportamento da viscosidade das formulações testadas, mas também de

formulações não medidas fisicamente, por exemplo experimentalmente foi analisado as formulações PU com 0%, 50% e 100% usando polioli a base de óleo de mamona, e com esses valores foi possível obter o comportamento da viscosidade para 25% e 75%. Além disso, essa abordagem de redes neurais artificiais (ANN) foi empregada em conjunto com a metodologia de superfície de resposta (RSM), tornando possível obter uma função e todos seus coeficientes para prever outros parâmetros críticos de processo para o processamento por moldagem líquida LCM. Dessa forma, variáveis como tempo limite de processamento, viscosidade limite desejada no processo, temperatura e tempo podem ser alimentadas e saber com precisão como se dará o avanço da viscosidade ao longo da polimerização para qualquer formulação desejada.

Levando em consideração os estudos anteriores, uma formulação foi empregada na moldagem líquida de compósitos por infusão a vácuo. Compósitos híbridos (Aramida e vidro S2) foram produzidos utilizando a formulação de PU. A influência da hibridização das fibras foi investigada através da produção de laminados com diferentes configurações $K_5 G_8 (KG_2)_S$ e $(G_2K)_S$ (com espessuras equivalentes aproximadamente 2,5mm). Esses compósitos tiveram a resposta mecânica avaliada por resistência a tração, cisalhamento interlaminar, análise dinâmico mecânica, indentação quase estática correlacionado por meio da morfologia dos compósitos obtidos.

Assim foi possível constatar que os compósitos de vidro puro apresentaram menor presença de vazios, maior densidade, rigidez e resistência à tração. Os laminados de aramida mostraram alta capacidade de absorção de energia de impacto, enquanto os laminados híbridos alcançaram propriedades intermediárias. Além disso, foi demonstrado que a matriz de poliuretano é eficaz no processamento por infusão a vácuo, mesmo para compósitos híbridos de aramida/vidro com resina de poliuretano. Esses resultados são promissores para aplicações que exigem absorção de impacto, como armaduras de proteção.

Por fim, esse estudo se mostra de grande caráter inovador, visto que poucos trabalhos na literatura reportam o uso de resina poliuretânica adequada para LCM (principalmente infusão a vácuo e moldagem por transferência de resina). Dos estudos existentes reportados, todos retratam poliuretanos rígidos (comparáveis a resinas tradicionais poliéster e epoxi por exemplo). No caso desse estudo um diferencial é que por meio da abordagem empregada pode-se obter PUs rígidos até mais flexíveis que são capazes de uma maior capacidade de absorção de energia de impacto.

CAPÍTULO VII – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Otimização do processo de moldagem por transferência de resina: Realizar estudos adicionais para otimizar o processo de moldagem por transferência de resina (RTM) para a fabricação de compósitos PU/aramida.
- Empregar novos monômeros (diferentes poliois) visando avaliar resistência a hidrólise e ao intemperismo acelerado com condições ambientais adversas, como radiação UV, umidade e temperatura.
- Avaliar outras propriedades dos compósitos PU/aramida, como condutividade térmica, resistência ao fogo e propriedades de barreira. Isso abrirá oportunidades para aplicações em setores como aeroespacial, automotivo e construção civil, que requerem desempenho em múltiplos aspectos.

REFERÊNCIAS

ACHA, B. A.; REBOREDO, M. M.; MARCOVICH, N. E. Creep and dynamic mechanical behavior of PP-jute composites: Effect of the interfacial adhesion. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 38, n. 6, p. 1507–1516, 2007.

ACIK, G. Bio-based Poly(ϵ -caprolactone) from Soybean-Oil Derived Polyol via Ring-Opening Polymerization. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, n. 2, p. 668–675, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01597-7>.

AGNOL, L. D. *et al.* Polyurethane tissue adhesives for annulus fibrosus repair: Mechanical restoration and cytotoxicity. **Journal of Biomaterials Applications**, v. 34, n. 5, p. 673–686, 2019.

AHMADI KHOSHOOEI, M.; FAZLOLLAHI, F.; MAHAM, Y. A review on the application of differential scanning calorimetry (DSC) to petroleum products: Characterization and kinetic study. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 138, n. 5, p. 3455–3484, 2019.

AKINDOYO, J. O. *et al.* Polyurethane types, synthesis and applications-a review. **RSC Advances**, v. 6, n. 115, p. 114453–114482, 2016.

ALMACO. **Setor de compósitos registra segundo ano consecutivo de crescimento**. 2019. Disponível em: <http://almaco.org.br/2018/12/03/setor-de-compositos-registra-segundo-ano-consecutivo-de-crescimento/>. Acesso em: 20 maio 2020.

ALMEIDA, J. H. S. *et al.* Carbon fiber-reinforced epoxy filament-wound composite laminates exposed to hygrothermal conditioning. **Journal of Materials Science**, v. 51, n. 9, p. 4697–4708, 2016.

ATIQAHA, A. *et al.* A Review on Polyurethane and its Polymer Composites. p. 233–248, 2017a.

ATIQAHA, A. *et al.* Current Organic Synthesis Current Organic Synthesis SCIENCE BENTHAM. p. 233–248, 2017b.

AVERY, Harold. Eric. **Basic reaction kinetics and mechanisms**. London: Macmillan Education, 1974.

BARTON, A. F. M. **Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters**. Boca Raton, Florida: CRC Press, 1991.

BAZZO, A. *et al.* Caesalpinia ferrea: a potential feedstock for biochar production. **Biomass Conversion and Biorefinery**, 2021.

BIANCHI, O. *et al.* A survey of the rheological properties, phase morphology, and crystallization behavior of PP-POSS materials with weak phase separation. **Polymer Engineering and Science**, v. 60, n. 9, p. 2272–2284, 2020.

BICKERTON, S.; GOVIGNON, Q.; KELLY, P. **Advanced Fibre-Reinforced Polymer (FRP) Composites for Structural Applications**. : Woodhead Publishing, 2013.

- BOSQUETTI, M. *et al.* Analysis of the Mechanical Strength of Polymeric Composites Reinforced with Sisal Fibers. **Journal of Natural Fibers**, v. 0, n. 0, p. 1–6, 2019.
- BOUDOURIS, D.; CONSTANTINOU, L.; PANAYIOTOU, C. A Group Contribution Estimation of the Thermodynamic Properties of Polymers †. 1997.
- BULUT, M.; ERKLIĞ, A. The investigation of quasi-static indentation effect on laminated hybrid composite plates. **Mechanics of Materials**, v. 117, n. February 2017, p. 225–234, 2018.
- CARACULACU, A. A.; COSERI, S. Isocyanates in polyaddition processes. Structure and reaction mechanisms. **Progress In Polymer Science**, v. 26, p. 799–851, 2001.
- CARDOSO, O. R.; DE CARVALHO BALABAN, R. Preparação de Resinas de Poliuretana à Base de Óleo de Mamona e Dietanolamina e sua Aplicação em Circuitos Eletroeletrônicos. **Polimeros**, v. 23, n. 4, p. 552–558, 2013.
- CASTELLANO, A.; FRADDOSIO, A.; PICCIONI, M. D. Quantitative analysis of QSI and LVI damage in GFRP unidirectional composite laminates by a new ultrasonic approach. **Composites Part B: Engineering**, v. 151, n. March, p. 106–117, 2018.
- CHAMBON, F. *et al.* Rheology of Model Polyurethanes at the Gel Point. **Macromolecules**, v. 19, n. 8, p. 2146–2149, 1986.
- CHATTOPADHYAY, D. K.; RAJU, K. V. S. N. Structural engineering of polyurethane coatings for high performance applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 32, n. 3, p. 352–418, 2007.
- CHEN, C.; MA, C. M. Pultruded fibre reinforced polyurethane composites II . Effect of processing parameters on mechanical and thermal properties. v. 45, p. 345–352, 1992.
- CHIN-HSING, C.; CHEN-CHI, M. M. Pultruded Fiber Reinforced Blocked Polyurethane (PU) Composites. I. Processability and Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 46, p. 937–947, 2000.
- CHIOU, B. Sen; RAGHAVAN, S. R.; KHAN, S. A. Effect of colloidal fillers on the cross-linking of a UV-curable polymer: Gel point rheology and the Winter-Chambon criterion. **Macromolecules**, v. 34, n. 13, p. 4526–4533, 2001.
- CHO, S. T. *et al.* Polymerization Kinetics and Physical Properties of Polyurethanes Synthesized by Bio-Based Monomers. **Macromolecular Research**, v. 27, n. 2, p. 153–163, 2019.
- CORREA, C. A.; RAZZINO, C. A.; HAGE, E. Role of maleated coupling agents on the interface adhesion of polypropylene-wood composites. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 20, n. 3, p. 323–339, 2007.
- CORTÉS-TRIVIÑO, E. *et al.* Rheology of epoxidized cellulose pulp gel-like dispersions in castor oil: Influence of epoxidation degree and the epoxide chemical structure. **Carbohydrate Polymers**, v. 199, n. June, p. 563–571, 2018.
- CRUZ, J. A. da *et al.* Castor Oil-Based Polyurethane/S2 Glass/Aramid Hybrid Composites Manufactured by Vacuum Infusion. **Polymers**, v. 14, n. 23, p. 1–17, 2022.

CRUZ, Joziel. Aparecido.; AMICO, S. C.; BIANCHI, Otávio. Effect of the Aramid Pulp on the Physicochemical , Viscoelastic Properties and Rheokinetics of Polyurethanes. **Journal of Polymer Research**, v. 30, n. 12, p. 1–19, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10965-022-03393-9>.

D. BAREIS, D. H.; M. CONNOLLY. Advances in Urethane Composites Resins with Tunable Reaction Times. **merican Composites Manufacturers Association Ft. Lauderdale**, v. Polyuretha, n. Huntsman, p. pp 1-7, 2011.

DA ROSA SCHIO, R. *et al.* Synthesis of a bio-based polyurethane/chitosan composite foam using ricinoleic acid for the adsorption of Food Red 17 dye. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 373–380, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.09.186>.

DA SILVA, A. A. X. *et al.* High-Velocity Impact Behavior of Aramid/S2-Glass Interply Hybrid Laminates. **Applied Composite Materials**, v. 28, n. 6, p. 1899–1917, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10443-021-09946-3>.

DA SILVA, A. A. X. *et al.* Influence of Hybridization on the Mechanical and Dynamic Mechanical Properties of Aramid/S2-Glass Hybrid Laminates. **Materials Today Communications**, v. 32, n. January, p. 104021, 2022.

DA SILVA, A. A. X. *et al.* In-plane Permeability and Mechanical Properties of R-Glass/Aramid Hybrid Composites. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 29, n. 7, p. 4484–4492, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11665-020-04944-1>.

DALL AGNOL, L. *et al.* Polyurethanes synthesized with polyols of distinct molar masses: Use of the artificial neural network for prediction of degree of polymerization. **Polymer Engineering & Science**, v. 61, n. 6, p. 1810–1818, 2021a.

DALL AGNOL, L. *et al.* UV-curable waterborne polyurethane coatings: A state-of-the-art and recent advances review. **Progress in Organic Coatings**, v. 154, n. January, 2021b.

DENCHEV, Z.; DENCHEVA, N. **Manufacturing and Properties of Aramid Reinforced Composites**. First Edited. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2012. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.3139/9781569905258.008>.

DENG, S.; HOU, M.; YE, L. Temperature-dependent elastic moduli of epoxies measured by DMA and their correlations to mechanical testing data. **Polymer Testing**, v. 26, n. 6, p. 803–813, 2007.

DIMIER, F. *et al.* Curing kinetics and chemorheological analysis of Polyurethane formation. **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n. 3, p. 518–527, 2004.

DÖRR, D.; KUHN, U.; ALTSTÄDT, V. Rheological study of gelation and crosslinking in chemical modified polyamide 12 using a multiwave technique. **Polymers**, v. 12, n. 4, p. 7–9, 2020.

DROZIN, D. *et al.* Kinetic calculation: Software tool for determining the kinetic parameters of the thermal decomposition process using the Vyazovkin Method. **SoftwareX**, v. 11, p. 100359, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.softx.2019.100359>.

ECEIZA, A. *et al.* Reaction kinetics of tolyl isocyanate with polyhexamethylene-pentamethylene carbonate diol. **European Polymer Journal**, v. 35, n. 11, p. 1949–1958, 1999.

ECHEVERRIA-ALTUNA, O. *et al.* Development of a Novel Biobased Polyurethane Resin System for Structural Composites. **Polymers**, v. 14, n. 21, 2022a.

ECHEVERRIA-ALTUNA, O. *et al.* Effect of the catalyst system on the reactivity of a polyurethane resin system for RTM manufacturing of structural composites. **Express Polymer Letters**, v. 16, n. 3, p. 234–247, 2022b.

ECHEVERRIA-ALTUNA, O. *et al.* Effect of the catalyst system on the reactivity of a polyurethane resin system for RTM manufacturing of structural composites. **Express Polymer Letters**, v. 16, n. 3, p. 234–247, 2022c.

ELAHEH, K. *et al.* Aramid fibers composites to innovative sustainable materials for biomedical applications. *Em: MATERIALS FOR BIOMEDICAL ENGINEERING*. Tehran - Iran: , 2019. p. 173–204.

ENGELS, H. W. *et al.* Polyurethanes: Versatile materials and sustainable problem solvers for today's challenges. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 52, n. 36, p. 9422–9441, 2013.

ERTEKIN, M. **Aramid fibers**. Elsevier Ltd., 2017.

ETIENNE, D. *et al.* On the Versatility of Urethane / Urea Bonds : Reversibility , Blocked Isocyanate, and Non-isocyanate Polyurethane. **Chemical Reviewa**, 2013.

EYRING, H. The activated complex in chemical reactions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 2, p. 63–71, 1935.

FAVERO, D. *et al.* Effect of chain extender on the morphology, thermal, viscoelastic, and dielectric behavior of soybean polyurethane. **Journal of Applied Polymer Science**, n. February, p. 1–16, 2021.

FERNANDEZ D'ARLAS, B. *et al.* Kinetic and thermodynamic studies of the formation of a polyurethane based on 1,6-hexamethylene diisocyanate and poly(carbonate-co-ester)diol. **Thermochimica Acta**, v. 459, n. 1–2, p. 94–103, 2007a.

FERNANDEZ D'ARLAS, B. *et al.* Kinetic and thermodynamic studies of the formation of a polyurethane based on 1,6-hexamethylene diisocyanate and poly(carbonate-co-ester)diol. **Thermochimica Acta**, v. 459, n. 1–2, p. 94–103, 2007b.

FIORIO, R. ; Síntese e Caracterização de Poliuretano Termoplástico contendo POSS via extrusão reativa. p. 115, 2011.

FLAMMERSHEIM, H. J.; OPFERMANN, J. Formal kinetic evaluation of reactions with partial diffusion control. **Thermochimica Acta**, v. 337, n. 1–2, p. 141–148, 1999.

FLORY, P. J. **Principles of Polymer Chemistry**. 1^oed. New York: Fisher, 1953-. ISSN 0004-5756.v. 49

FLORY, P. J.; REHNER, J. Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I . Rubberlike Elasticity. **The Journal of Chemical Physics**, v. 11, n. December, p. 512–520, 2004.

FORMELA, K. *et al.* Processing and structure–property relationships of natural rubber/wheat bran biocomposites. **Cellulose**, v. 23, n. 5, p. 3157–3175, 2016.

FU, J. *et al.* Preparation and properties of UV-curable polyurethane acrylate / SiO₂ composite hard coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 153, n. February, p. 106121, 2021.

GALLU, R. *et al.* On the use of solubility parameters to investigate phase separation-morphology-mechanical behavior relationships of TPU. **Polymer**, v. 207, n. April, 2020.

GONC, S. The effect of thickness on vacuum infusion processing of aramid / epoxy composites for ballistic application. 2019.

HALLEY, P. J.; MACKAY, M. E. Chemorheology of thermosets - An overview. **Polymer Engineering and Science**, v. 36, n. 5, p. 593–609, 1996.

HANSEN, C. M. **Hansen solubility parameters: A user's handbook: Second edition**. Second Edied. London: CRC, 2007.

HARVEY, J. P. *et al.* Experimental methods in chemical engineering: Differential scanning calorimetry—DSC. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 12, p. 2518–2525, 2018.

HESEKAMP, D.; BROECKER, H. C.; PAHL, M. H. Chemo-Rheology of Cross-Linking Polymers. **Chemical Engineering and Technology**, v. 21, n. 2, p. 149–153, 1998.

HESEKAMP, D.; PAHL, M. H. Curing effects on viscosity of reactive epoxy resin adhesives. **Rheologica Acta**, v. 35, n. 4, p. 321–328, 1996.

HSIAO, K. *et al.* A study of direct cure kinetics characterization during liquid composite molding. v. 37, p. 925–933, 2006.

HUI, X. *et al.* Cure process evaluation of CFRP composites via neural network: From cure kinetics to thermochemical coupling. **Composite Structures**, v. 288, n. February, p. 115341, 2022.

IONESCU, M. *et al.* Highly functional polyols from castor oil for rigid polyurethanes. **European Polymer Journal**, v. 84, p. 736–749, 2016.

ISMAIL, T. N. M. T. *et al.* Urethane-forming reaction kinetics and catalysis of model palm olein polyols: Quantified impact of primary and secondary hydroxyls. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 5, 2016.

JIANG, W.; LUO, J. Graph neural network for traffic forecasting: A survey. **Expert Systems with Applications**, v. 207, n. June, 2022.

JUAN LI *et al.* Reaction kinetics and properties of MDI base poly (urethane-isocyanurate) network polymers. **DESIGNED MONOMERS AND POLYMERS**, v. 24, n. 10.1080/15685551.2021.1971858, p. 265–273, 2021.

KERCHE, E. *et al.* Experimental evaluation of temperature effect on the transverse permeability of a fibrous preform. **Materials Today: Proceedings**, v. 8, p. 731–737, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.014>.

KHODADADI, A. *et al.* High velocity impact behavior of Kevlar/rubber and Kevlar/epoxy composites: A comparative study. **Composite Structures**, v. 216, n. January, p. 159–167, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2019.02.080>.

KHODADADI, A. *et al.* Impact characteristics of soft composites using shear thickening fluid and natural rubber—A review of current status. **Composite Structures**, v. 271, n. January, p. 114092, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2021.114092>.

KRAUS, G. Swelling of Filler-Reinforced. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 7, p. 861–871, 1963.

KUTTY, S. K. N.; NANDO, G. B. Short kevlar fiber—thermoplastic polyurethane composite. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 43, n. 10, p. 1913–1923, 1991.

LIPATOV, Y. S. *et al.* Filler effect on polymerization kinetics and phase separation in polymer blends formed in situ. **Polymer International**, v. 52, n. 5, p. 664–669, 2003.

LIPSHITZ, S. D.; MACOSKO, C. W. Rheological Changes During a Urethane Network Polymerization. **Polymer Engineering and Science**, v. 16, 1976.

LUCIO, B.; DE LA FUENTE, J. L. Chemorheology and Kinetics of High-Performance Polyurethane Binders Based on HMDI. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 306, n. 3, 2021.

LUCIO, B.; DE LA FUENTE, J. L. Kinetic and chemorheological modelling of the polymerization of 2,4-Toluenediisocyanate and ferrocene-functionalized hydroxyl-terminated polybutadiene. **Polymer**, v. 140, p. 290–303, 2018.

LUCIO, B.; DE LA FUENTE, J. L. Kinetic and thermodynamic analysis of the polymerization of polyurethanes by a rheological method. **Thermochimica Acta**, v. 625, p. 28–35, 2016.

LUCIO, B.; DE LA FUENTE, J. L. Non-isothermal DSC and rheological curing of ferrocene-functionalized, hydroxyl-terminated polybutadiene polyurethane. **Reactive and Functional Polymers**, v. 107, p. 60–68, 2016c.

LUCIO, B.; DE LA FUENTE, J. L. Rheological cure characterization of an advanced functional polyurethane. **Thermochimica Acta**, v. 596, p. 6–13, 2014.

MACOSKO, C. W. Rheological Changes During Crosslinking. **British Polymer Journal**, v. 17, n. 2, p. 239–245, 1985.

MCILHAGGER, A.; ARCHER, E.; MCILHAGGER, R. Manufacturing processes for composite materials and components for aerospace applications. *Em: POLYMER*

COMPOSITES IN THE AEROSPACE INDUSTRY. Elsevier Ltd, 2020. p. 59–81. *E-book*. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102679-3.00003-4>.

MEAURIO, E. *et al.* Predicting miscibility in polymer blends using the Bagley plot: Blends with poly(ethylene oxide). **Polymer**, v. 113, p. 295–309, 2017.

ENARD, K. P. **Dynamic Mechanical Analysis A practical Introduction**. seconded. : CRC Press, 2008.

MIHAIL, L. **Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes**. 1. ed. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: British Library., 2005-. ISSN 1091-9856.v. 14

MINTZ, Y.; BRODIE, R. Introduction to artificial intelligence in medicine. **Minimally Invasive Therapy and Allied Technologies**, v. 28, n. 2, p. 73–81, 2019.

MIYAJIMA, T. *et al.* Synthesis and process development of polyether polyol with high primary hydroxyl content using a new propoxylation catalyst. **Polymer Journal**, v. 47, n. 12, p. 771–778, 2015.

MOHAMED, M. *et al.* Characterization of polyurethane composites manufactured using vacuum assisted resin transfer molding. **Advanced Composite Materials**, v. 24, n. December 2014, p. 13–31, 2015.

MOHAMED, M. M. Performance evaluation of polyurethane composites using vacuum infusion process. 2014.

MOHAMED, M.; HAWKINS, S.; CHANDRASHEKHARA, K. Manufacturing and performance evaluation of polyurethane composite using one part and two part resin systems. **Polymer & Polymer composites**, v. 23, n. 5, p. 12, 2014.

MONTICELI, F. M. *et al.* Prediction of Bending Properties for 3D-Printed Carbon Fibre/Epoxy Composites with Several Processing Parameters Using ANN and Statistical Methods. **Polymers**, v. 14, n. 17, 2022.

MURAVYEV, N. V. *et al.* Artificial neural networks for pyrolysis, thermal analysis, and thermokinetic studies: The status quo. **Molecules**, v. 26, n. 12, p. 1–25, 2021.

NARAYAN, R. *et al.* Synthesis and characterization of crosslinked polyurethane dispersions based on hydroxylated polyesters. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 99, n. 1, p. 368–380, 2006.

NAVARCHIAN, A. H.; PICCHIONI, F.; JANSSEN, L. P. B. M. Rheokinetics and effect of shear rate on the kinetics of linear polyurethane formation. **Polymer Engineering and Science**, v. 45, n. 3, p. 279–287, 2005.

NICHOLAS, J. *et al.* Effects of accelerated environmental aging on glass fiber reinforced thermoset polyurethane composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 94, p. 370–378, 2016.

NUNES, S. G. *et al.* Influence of projectile and thickness on the ballistic behavior of aramid composites: Experimental and numerical study. **International Journal of Impact**

Engineering, v. 132, n. April, p. 103307, 2019a. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijmpeng.2019.05.021>.

NUNES, S. G. *et al.* The effect of thickness on vacuum infusion processing of aramid/epoxy composites for ballistic application. **Journal of Composite Materials**, v. 53, n. 3, p. 383–391, 2019b.

OKHAWILAI, M. *et al.* The energy absorption enhancement in aramid fiber-reinforced poly(benzoxazine-co-urethane) composite armors under ballistic impacts. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 38, n. 3, p. 133–146, 2019.

OLEJNIK, A.; GOSZ, K.; PISZCZYK, Ł. Kinetics of cross-linking processes of fast-curing polyurethane system. **Thermochimica Acta**, v. 683, n. October 2019, p. 178435, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tca.2019.178435>.

OPFERMANN, J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression. I. Basic concepts. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 60, n. 2, p. 641–658, 2000.

OPFERMANN, J. **Temperature dependence of viscosity of a material without cross-linking**. Netzsch, 2011.

ORNAGHI, H. L. *et al.* Dynamic mechanical and thermogravimetric properties of synthesized polyurethanes. **Polymer Bulletin**, n. 0123456789, p. 14, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00289-022-04257-4>.

ORNAGHI, H. L. *et al.* Experimental and artificial neural network approach for prediction of dynamic mechanical behavior of sisal/glass hybrid composites. **Polymers and Polymer Composites**, v. 29, n. 9_suppl, p. S1033–S1043, 2021.

ORNAGHI, H. L.; NEVES, R. M.; MONTICELI, F. M. Application of the Artificial Neural Network (ANN) Approach for Prediction of the Kinetic Parameters of Lignocellulosic Fibers. **Textiles**, v. 1, n. 2, p. 258–267, 2021.

OURIQUE, P. A. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS HÍBRIDOS DE POLIURETANO-UREIA A PARTIR DE FONTES RENOVÁVEIS**. 2016. 116 f. - Universidade Caxias do Sul, 2016.

OURIQUE, P. A. *et al.* Thermo-oxidative degradation kinetics of renewable hybrid polyurethane–urea obtained from air-oxidized soybean oil. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 137, n. 6, p. 1969–1979, 2019.

PACH, J.; FRĄCZEK, N.; KACZMAR, J. The effects of hybridisation of composites consisting of aramid, carbon, and hemp fibres in a quasi-static penetration test. **Materials**, v. 13, n. 20, p. 1–21, 2020.

PACHECO, M. F. M. *et al.* Thermal, chemical, and morphological characterization of microcellular polyurethane elastomers. **Journal of Elastomers and Plastics**, v. 41, n. 4, p. 323–338, 2009.

PAPADOPOULOS, E. A Thermal and Rheological Investigation During the Complex Cure of a Two-Component Thermoset Polyurethane. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 116, n. 5, p. 2658–2667, 2010.

PARNAS, R. S. **Liquid Composite Molding**. Hanser, 2000. *E-book*. Disponível em: <https://www.hanser-elibrary.com/doi/book/10.3139/9783446443020>.

PEARSON, A.; NAGUIB, H. E. Novel polyurethane elastomeric composites reinforced with alumina, aramid, and poly(p-phenylene-2,6-benzobisoxazole) short fibers, development and characterization of the thermal and dynamic mechanical properties. **Composites Part B: Engineering**, v. 122, p. 192–201, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.04.017>.

PETROVIC, Z. S. Polyurethanes from vegetable oils. **Polymer Reviews**, v. 48, n. 1, p. 109–155, 2008.

PETRUCCI, R. *et al.* Mechanical characterisation of hybrid composite laminates based on basalt fibres in combination with flax, hemp and glass fibres manufactured by vacuum infusion. **Materials and Design**, v. 49, p. 728–735, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.02.014>.

PRAKASH, T. **PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF NATURAL FIBER REINFORCED POLYMER COMPOSITES A**. 2019. Thesis - NATIONAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY, 2019.

QUINTANILHA, R. C. *et al.* The use of gum Arabic as “Green” stabilizer of poly(aniline) nanocomposites: A comprehensive study of spectroscopic, morphological and electrochemical properties. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 434, p. 18–27, 2014.

ROMANZINI, D. *et al.* Influence of fiber content on the mechanical and dynamic mechanical properties of glass/ramie polymer composites. **Materials and Design**, v. 47, p. 9–15, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.12.029>.

RUDD, C. D. *et al.* **Liquid Moulding Technologies**. Cambridge England: Woodhead Publishing Limited, 1997. *E-book*. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/book/9781855732421/liquid-moulding-technologies#book-description>.

RUZETTE, A.-V. G.; MAYES, A. M. A Simple Free Energy Model for Weakly Interacting Polymer Blends. 2001.

SANJAY, M. R.; ARPITHA, G. R.; YOGESHA, B. Study on Mechanical Properties of Natural - Glass Fibre Reinforced Polymer Hybrid Composites: A Review. **Materials Today: Proceedings**, v. 2, n. 4–5, p. 2959–2967, 2015.

SANTHOSH, G.; RESHMI, S.; REGHUNADHAN NAIR, C. P. Rheokinetic characterization of polyurethane formation in a highly filled composite solid propellant. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 140, n. 1, p. 213–223, 2020.

SATO, M. The Rates of Reaction of 1-Alkenyl Isocyanates with Methanol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 82, n. 15, p. 3893–3897, 1960.

SAYLLK, A.; TEMIZ, S. Low-speed impact behavior of fiber-reinforced polymer-based glass, carbon, and glass/carbon hybrid composites. **Materialpruefung/Materials Testing**, v. 64, n. 6, p. 820–831, 2022.

SCHMIDT, T. D. M.; SC, M. FLUXO NA MOLDAGEM POR TRANSFERÊNCIA DE RESINA Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia FLUXO NA MOLDAGEM POR TRANSFERÊNCIA DE RESINA. 2016.

ŠESTÁK, J. Šesták–Berggren equation: now questioned but formerly celebrated—what is right: Commentary on the Burnham paper on logistic equations in kinetics. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 127, n. 1, p. 1117–1123, 2017.

SEYDIBEYOGLU, M. OZGUR; MOHANTY, A. K. ; MISRA, M. **Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites**. 1. ed. : Woodhead Publishing, 2017.

SHEN, Y. *et al.* Synthesis and characterization of vegetable oil based polyurethanes with tunable thermomechanical performance. **Industrial Crops and Products**, v. 140, n. February, p. 111711, 2019.

SHEN, C. H.; SPRINGER, G. S. Moisture Absorption and Desorption of Composite Materials. **Journal of Composite Materials**, v. 10, n. 1, p. 2–20, 1976.

SHERMAN, L. M. **Polyurethane Composites: New Alternative to Polyester and Vinyl Ester**. 2006.

SONNENSCHN, M. F. **Polyurethanes: science, technology, markets, and trends**. Vol. 11ed. John Wiley & Sons, 2014.

STANKO, M.; STOMMEL, M. Kinetic prediction of fast curing polyurethane resins by model-free isoconversional methods. **Polymers**, v. 10, n. 7, 2018.

SUN, Y. *et al.* Crosslink density and mechanical property evolution during the curing of polyurethane-urea/sodium silicate hybrid composites. **High Performance Polymers**, v. 34, n. 1, p. 66–76, 2022.

SWOLFS, Y.; VERPOEST, I.; GORBATIKH, L. Recent advances in fibre-hybrid composites: materials selection, opportunities and applications. **International Materials Reviews**, v. 64, n. 4, p. 181–215, 2019.

SZYCHER, M. **Handbook of Polyurethane**. 1 editioned. New York: CRC press, 1999.

TRINDADE, R. S. *et al.* Experimental investigation of transverse permeability applied to liquid molding. **Polymer Composites**, v. 40, n. 10, p. 3938–3946, 2019.

VALENTINI, L. *et al.* Nitrile butadiene rubber composites reinforced with reduced graphene oxide and carbon nanotubes show superior mechanical, electrical and icephobic properties. **Composites Science and Technology**, v. 166, p. 109–114, 2018.

VAN KREVELEN, D. W.; TE NIJENHUIS, K. **Properties of Polymers - Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions**. 4 editioned. New York: , 2009.

VARA PRASAD, V.; TALUPULA, S. A Review on Reinforcement of Basalt and Aramid (Kevlar 129) fibers. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 2, p. 5993–5998, 2018.

WANG, C. *et al.* Reinforcement of castor oil-based polyurethane with surface modification of attapulgite. **Polymers**, v. 10, n. 11, p. 1–11, 2018.

WINTER, H. H.; CHAMBON, F. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. **Journal of Rheology**, v. 30, n. 2, p. 367–382, 1986.

XIAO, X.; LONG, A.; ZENG, X. Through-thickness permeability modelling of woven fabric under out-of-plane deformation. **Journal of Materials Science**, v. 49, n. 21, p. 7563–7574, 2014.

XIE, F. *et al.* Degradation and stabilization of polyurethane elastomers. **Progress in Polymer Science**, v. 90, p. 211–268, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.12.003>.

YILGÖR, I.; YILGÖR, E.; WILKES, G. L. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review. **Polymer**, v. 58, p. A1–A36, 2015.

YIN, L. *et al.* Reinforcing effect of aramid fibers on fatigue behavior of SBR / aramid fiber composites. v. 80, n. August, p. 1–8, 2019.

YOUNES, USAMA, E. **POLYURETHANE COMPOSITES PRODUCED BY A VACUUM INFUSION PROCESS**. Concessão: 2018.

ZHANG, P.; LI, G. Advances in healing-on-demand polymers and polymer composites. **Progress in Polymer Science**, v. 57, p. 32–63, 2016.