

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Cap VIVIANE VIVAS

**INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO AMBIENTAL NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO E BALÍSTICO DE COMPÓSITOS
PRODUZIDOS COM FIBRA DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO
PESO MOLECULAR**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Prof. João Carlos Miguez Suarez – D.C.

Prof. Ricardo Pondé Weber – D.C.

Rio de Janeiro

2013

c2013

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmar ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e dos orientadores.

620.192 V855i	Vivas, Viviane Influência da degradação ambiental no comportamento mecânico e balístico de compósitos produzidos com fibra de polietileno de ultra alto peso molecular / Viviane Vivas; orientada por João Carlos Miguez Suarez; Ricardo Weber Ponde – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2013. 216 p.: il. Dissertação (mestrado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2013 1. Ciência dos Materiais – teses, dissertações. 2. Polímeros. 3. Balística I Suarez, João Carlos Miguez. II. Weber, Ricardo Ponde. III. Título. IV. Instituto Militar de Engenharia CDD 621.48323
------------------	--

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Cap VIVIANE VIVAS

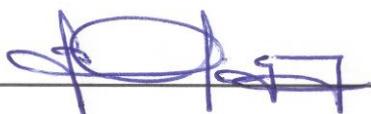
**INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO AMBIENTAL NO
COMPORTAMENTO MECÂNICO E BALÍSTICO DE COMPÓSITOS
PRODUZIDOS COM FIBRA DE POLIETILENO DE ULTRA ALTO
PESO MOLECULAR**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientadores: Prof. João Carlos Miguez Suarez – D.C.

Prof. Ricardo Pondé Weber – D.C.

Aprovada em 16 de dezembro de 2013 pela seguinte Banca Examinadora:



Prof. João Carlos Miguez Suarez – D.C. do IME – Presidente



Prof. Amal Elzubair Eltom, Ph.D., da COPPE/UFRJ



Prof. Fábio Bicalho Cano – D.C., do IME



Prof. Ricardo Pondé Weber – D.C. do IME

Rio de Janeiro

2013

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, que permitiu que eu chegasse até aqui, me guiando e dando força para superar os obstáculos desta jornada.

Ao meu esposo Marcelo, por sempre me incentivar e nunca me deixar desistir, e aos meus filhos, Maria Clara e João Pedro, por me fazerem sorrir mesmo nos momentos difíceis.

Aos meus pais, responsáveis pela minha formação moral, por todo apoio dado ao longo deste caminho.

As minhas irmãs, que mesmo distante fisicamente estão sempre presentes em minha vida.

Aos Professores João Carlos Miguez Suarez e Ricardo Pondé Weber pela dedicação em me orientar, com muita paciência e amizade.

Ao TC Cano, da DE/5, pelo auxílio nos ensaios e TGA e DSC.

Ao Cel Julio, da DE/4, pelo apoio na realização do ensaio viscosimétrico.

Ao Maj Franceschi, do CTE_x, pelo apoio no ensaio de tração.

Ao Maj Malizia, do CAEx, pelo apoio nos ensaios balísticos.

Aos Funcionários Joel, Irani, Anderson, sgt Lemos, pelo auxílio na realização dos diversos ensaios.

Aos funcionários da Secretária do DE/4, em especial às funcionárias Heloisa e Sandra, pela paciência e auxílio nos tramites burocráticos.

Agradeço a empresa BCA Têxtil Ltda, e ao CTE_x, pela doação dos materiais de blindagem utilizados nesta Dissertação.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse até aqui.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE TABELAS.....	19
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	20
LISTA DE SIGLAS	24
1 INTRODUÇÃO	27
1.1 Considerações iniciais.....	27
1.2 Objetivo	28
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
2.1 Polímeros	29
2.1.1 Considerações gerais.....	29
2.1.2 Polietilenos.....	33
2.1.3 Polietileno de ultra alto peso molecular.....	38
2.2 Degradação de Polímeros.....	42
2.2.1 Considerações gerais.....	42
2.2.2 Degradação por exposição a radiações.....	45
2.2.3 Degradação por exposição à umidade.....	47
2.2.4 Degradação do UHMWPE.....	49
2.3 Fibras e tecidos poliméricos.....	52
2.3.1 Considerações gerais.....	52
2.3.2 Fibras de alto desempenho.....	55
2.3.3 Fibra de UHMWPE.....	58
2.4 Comportamento dinâmico e balístico dos materiais.....	60

2.4.1	Considerações gerais.....	60
2.4.2	Comportamento dinâmico e balísticos de polímeros	67
3	MATERIAIS E MÉTODOS	74
3.1	Equipamentos.....	74
3.2	Materiais	75
3.3	Exposição aos agentes ambientais.....	77
3.3.1	Exposição higrotérmica em água deionizada	77
3.3.2	Exposição higrotérmica em solução salina	78
3.3.3	Irradiação ultravioleta	79
3.4	Caracterização	80
3.4.1	Grupos de avaliação.....	81
3.4.2	Exame visual	81
3.4.3	Caracterização físico-química	82
3.4.3.1	Determinação do teor de gel.....	82
3.4.3.2	Determinação da massa molecular viscosimétrica média	83
3.4.3.3	Determinação da densidade superficial	85
3.4.3.4	Determinação da absorção de água nas exposições higrotérmicas.....	86
3.4.3.5	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	87
3.4.3.6	Análise termogravimétrica (TGA).....	89
3.4.3.7	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	89
3.4.3.8	Difração de raios-X (DRX).....	90
3.4.4	Caracterização mecânica	93
3.4.4.1	Ensaio de tração	93
3.4.4.2	Exame fratográfico	95
3.4.5	Avaliação do comportamento balístico.....	96

3.4.5.1	Ensaio balístico	96
3.4.5.2	Avaliação dos danos.....	98
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
4.1	Caracterização visual	99
4.2	Caracterização físico-química	100
4.2.1	Determinação do teor de gel.....	100
4.2.2	Determinação da massa molecular viscosimétrica	103
4.2.3	Avaliação da densidade superficial	107
4.2.4	Avaliação da absorção de água.....	108
4.2.5	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	110
4.2.6	Análise termogravimétrica (TGA).....	117
4.2.7	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	121
4.2.8	Difração de raios-X (DRX).....	125
4.2.9	Análise dos resultados dos ensaios físico-químicos	129
4.3	Caracterização mecânica	132
4.3.1	Ensaio de tração	132
4.3.2	Exame fratográfico	137
4.4	Avaliação do comportamento balístico.....	140
4.4.1	Ensaio balístico	140
4.4.2	Avaliação de danos.....	142
5	CONCLUSÕES	146
6	SUGESTÕES	148
7	REFÊRENCIA BIBLIOGRAFICA	149

8	APÊNDICES	160
8.1.	APÊNDICE 1: TEOR DE GEL.....	161
8.2.	APÊNDICE 2: MASSA MOLECULAR VISCOSIMÉTRICA MÉDIA.....	163
8.3.	APÊNDICE 3: ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA NO INFRA VERMELHO (ATR).....	172
8.4.	APÊNDICE 4: TERMOGRAVIMETRIA (TGA).....	181
8.5.	APÊNDICE 5: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC) ..	190
8.6.	APÊNDICE 6: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX).....	199
8.7.	APÊNDICE 7: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DA FIBRA.....	208

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG.2.1 Curva típica de distribuição das massas moleculares de um polímero.	30
FIG.2.2 Representação dos cristalitos formando o esferulito.	33
FIG.2.3 Representação esquemática da polimerização por adição do polietileno	34
FIG.2.4 Ilustração esquemática do cristal ortorrômbico do polietileno (a) vista ortogonal; (b) vista ao longo do eixo c	35
FIG.2.5 Célula monoclinica do polietileno	35
FIG.2.6 Célula hexagonal do polietileno	36
FIG.2.7 Conformação Zig-Zag planar para uma seqüência etilênica.....	38
FIG.2.8 Esquema das características morfológicas do PE.....	39
FIG.2.9 Esquema das transformações de fase ocorridas em pós de UHMWPE: rota 1 - transformação de fase variando a pressão (de 0 a 4Kbar) à temperatura ambiente; rota 2 - transformação de fase enquanto se aquece a amostra de 25°C a 250°C, à pressão constante de 4Kbar.....	40
FIG.2.10 Representação esquemática de uma RAM extrusora.	41
FIG.2.11 Esquema simplificado das etapas envolvidas na fotodegradação do polietileno.....	50
FIG.2.12 Representação da cadeia polimérica rompida após irradiação e da combinação com oxigênio, de modo a facilitar a degradação oxidativa do UHMWPE; a) ruptura da cadeia; b) a liberação de H (radical livre); c) a formação de álcool ; d) a formação de carbonila; e) a formação de epóxi.	51
FIG.2.13 Alguns tipos de construção de tecido: a) tafetá (plana), b) sarja, c) satin, d) basket.	53
FIG.2.14 Construção básica estrutural de um tecido em tela.	54
FIG.2.15 ilustração com 4 camadas de fibras alinhadas dispostas a 0°/90°/0°/90°	54
FIG.2.16 Estrutura química do poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA).....	56
FIG.2.17 Formação das ligações de hidrogênio existentes entre as cadeias macromoleculares da para-aramida	56

FIG.2.18	Estrutura química do PBO	57
FIG.2.19	Representação esquemática do alinhamento das cadeias do polímero (a) fibra UHMWPE e (b) PE normal	58
FIG.2.20	Critérios de proteção: (a) do Exército; (b) da Marinha; (c) de Proteção ZUKAS et al., 1982	64
FIG.2.21	Mecanismo de penetração: (a) fratura devida à onda de tensão inicial; (b) fratura radial em alvo frágil; (c) estilhaçamento; (d) batoque; (e) formação das pétalas (frontal); (f) formação das pétalas (distal); (g) fragmentação; (h) alargamento dútil do furo.....	65
FIG.2.22	Curva típica da probabilidade de perfuração em função da velocidade de impacto, para uma dada combinação projétil/alvo.....	67
FIG.2.23	Tipos de entrelaçamento do tecido: (a) em tela; (b) natê	68
FIG.2.24	Propagação de ondas numa fibra submetida ao impacto do projétil	68
FIG.2.25	Configuração da fibra antes e após o impacto: (a) antes do impacto; (b)-(d) após impacto.	69
FIG.2.26	Estado de tensões gerado no impacto balístico de uma fibra	70
FIG.2.27	Onda de deformação em uma fibra de um tecido que recebeu um impacto balístico.	70
FIG.2.28	Representação da deformação global em impacto a baixa velocidade e deformação local em impacto a alta velocidade.	71
FIG.2.29	Representação do mecanismo de dano por cisalhamento ou “Shear Plug”	72
FIG.2.30	Danos em um compósito polimérico laminado no impacto balístico: (a) no momento do impacto; (b) na penetração	72
FIG.3.1	Desenho esquemático do compósito Dyneema HB2®.	75
FIG.3.2	Compósito Spectra Shield® SA-1211: (a) desenho esquemático do material; (b) fotografia do colete como fornecido pelo CTEEx; (c) indicação do compósito de UHMWPE retirado da parte interna do colete (indicado pela seta).....	77
FIG.3.3	Fotografia do. banho-maria Quimis, modelo Q334-MT8.....	78
FIG.3.4	Fotografia da câmara marca Comexim modelo C-UV	80

FIG.3.5	Fotografias da fixação das amostras na câmara Comexim C-UV: (a) amostras nos suportes; (b) alvos balísticos nos suporte, com a parte costurada destacada por círculo vermelho.	80
FIG.3.6	Fotografia do extrator tipo Soxhlet com seus componentes.	83
FIG.3.7	Fotografia do equipamento utilizado na destilação do decahidronafaleno	84
FIG.3.8	Espectro de FTIR do UHMWPE destacando as faixas de interesse a 1330-1396 cm ⁻¹ e 1650-1850 cm ⁻¹	88
FIG.3.9	Fotografias do ensaio de difração de raios X: (a) difratômetro marca Philips, com a amostra; (b) amostra fixada no porta amostra de vidro. ...	91
FIG.3.10	Representação esquemática do CP utilizado no ensaio de tração.....	94
FIG.3.11	Fotografias do ensaio de tração no DMA: (a) Corpo de prova com uma única fibra, antes do ensaio;(b) Corpo de prova com papel “sulfite” cortado; (c) Corpo de prova após o ensaio, com a fibra rompida.	95
FIG.3.12	Desenho esquemático do dispositivo utilizado no ensaio balístico.....	96
FIG.3.13	Fotografias dos dispositivos utilizados no ensaio balístico: (a) “barreira ótica” e suporte de fixação do alvo; (b) suporte de fixação com o alvo balístico apoiado na plastilina.	97
FIG.4.1	Fotografias do aspecto superficial de amostras dos compósitos de UHMWPE, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.....	99
FIG.4.2	Representação gráfica do teor de gel das fibras de UHMWPE obtidos para cada grupo de avaliação.....	101
FIG.4.3	Esquema representativo da formação e reação de radicais livres no polietileno.....	102
FIG.4.4	Curvas de regressão linear obtidas a partir da viscosidade das soluções das fibras Dyneema® em decalina, antes e após o envelhecimento artificial.....	104
FIG.4.5	Curvas de regressão linear obtidas a partir da viscosidade das soluções das fibras Spectra® em decalina, antes e após o envelhecimento artificial.....	104
FIG.4.6	Variação do teor de gel e da massa molecular viscosimétrica média, para cada grupo de avaliação.....	106

FIG.4.7	Representação gráfica da densidade superficial dos compósitos de UHMWPE obtida para cada grupo de avaliação.....	108
FIG.4.8	Fotografias dos compósitos de UHMWPE após exposição à radiação UV por 150 horas: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.	108
FIG.4.9	Representação gráfica do percentual de água absorvida pelos compósitos de UHMWPE submetidos ao condicionamento higrotérmico.....	109
FIG.4.10	Espectros FTIR típico, em transmitância, dos compósitos de UHMWPE na situação “como recebido”: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.	111
FIG.4.11	Superposição dos espectros FTIR, em transmitância, dos compósitos de UHMWPE, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.....	112
FIG.4.12	Superposição dos espectros FTIR, em absorbância, dos compósitos de UHMWPE, normalizados pelo “pico” em 1370 cm ⁻¹ , antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.	114
FIG.4.13	Ampliação da superposição dos espectros FTIR, em absorbância, dos compósitos de UHMWPE, na faixa da carbonila, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.	115
FIG.4.14	Variação do IO em função de cada grupo de avaliação para os compósitos Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®.....	116
FIG.4.15	Curvas termogravimétricas típicas dos compósitos de UHMWPE na situação “como recebido”: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.	118
FIG.4.16	Superposição das curvas termogravimétricas por TGA dos compósitos de UHMWPE, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.....	119
FIG.4.17	Curvas calorimétricas por DSC típicas dos compósitos de UHMWPE na situação “como recebido”: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.	122

FIG.4.18	Superposição das curvas calorimétricas por DSC dos compósitos de UHMWPE, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.....	123
FIG.4.19	Difratogramas de raios-X no sentido equatorial típicos das fibras de UHMWPE na situação “como recebido”: (a) Dyneema®; (b) Spectra®.	126
FIG.4.20	Superposição dos difratogramas de raios-X (DR-X) das fibras de UHMWPE, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema®; (b) Spectra®.	127
FIG.4.21	Principais características físico-químicas dos compósitos (fibras) de UHMWPE, para cada grupo de avaliação: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.....	131
FIG.4.22	Fotografias obtidas por microscopia ótica das fibras de UHMWPE, na situação “como recebido”, onde é possível verificar a existência de irregularidades superficiais nas mesmas: (a) Dyneema®; (b) Spectra®.....	133
FIG.4.23	Curvas $\sigma - \epsilon$ em tração típicas das fibras de UHMWPE na situação “como recebido”: (a) Dyneema®; (b) Spectra®.	134
FIG.4.24	Representação gráfica dos valores médios de limite de resistência, e seus respectivos desvios padrão obtidos no ensaio de tração.	136
FIG.4.25	Microfotografias típicas, por MEV, da superfície da fratura da fibra de UHMWPE, tipo Dyneema®, após o ensaio de tração, para cada grupo de avaliação: (a) CR; (b) S35; (c) A35; (d) A50; (e) U150; (f) U300.	138
FIG.4.26	Microfotografias típicas, por MEV, da superfície da fratura da fibra de UHMWPE, tipo Spectra®, após o ensaio de tração, para cada grupo de avaliação: (a) CR; (b) S35; (c) A35; (d) A50; (e) U150; (f) U300.	139
FIG.4.27	Fotografias do alvo com o compósito Dyneema HB2®, na condição “como recebido”, antes e após o ensaio balístico: (a) vista frontal antes do impacto; (b) vista frontal após o impacto; (c) vista distal após o impacto; e (d) vista lateral após o impacto.....	142
FIG.4.28	Fotografias do alvo com o compósito Spectra Shield SA1211®, na condição “como recebido”, antes e após o ensaio balístico: (a) vista	

	frontal antes do impacto; (b) vista frontal após o impacto; (c) vista distal após o impacto; e (d) vista lateral após o impacto.	142
FIG.4.29	Microfotografias típicas, por SEM, da superfície da fratura de fibras de UHMWPE, tipo Dyneema®, retiradas do compósito Dyneema HB2®, após o ensaio balístico, para cada grupo de avaliação: (a) CR; (b) S35; (c) A35; (d) A50; (e) U150; (f) U300.....	144
FIG.4.30	Microfotografias típicas, por SEM, da superfície da fratura de fibras de UHMWPE, tipo Spectra®, retiradas dos compósitos Spectra Shield SA1211®, após o ensaio balístico, para cada grupo de avaliação: (a) CR; (b) S35; (c) A35; (d) A50; (e) U150; (f) U300.....	145
FIG.8.1	Espectrograma no infravermelho do compósito Dyneema HB2® na situação “como recebido”.....	173
FIG.8.2	Espectrograma no infravermelho do compósito Dyneema HB2® envelhecido por efeito higrotérmicos à 35°C	174
FIG.8.3	Espectrograma no infravermelho do compósito Dyneema HB2® envelhecido por efeito higrotérmicos à 50°C	174
FIG.8.4	Espectrograma no infravermelho do compósito Dyneema HB2® imerso em solução salina à 35°C.	175
FIG.8.5	Espectrograma no infravermelho do compósito Dyneema HB2® irradiado com UV, pelo período de 150 horas.	176
FIG.8.6	Espectrograma no infravermelho do compósito Dyneema HB2® irradiado com UV, pelo período de 300 horas.	176
FIG.8.7	Espectrograma no infravermelho do compósito Spectra Shield SA-1211® na situação ”como recebido”.....	177
FIG.8.8	Espectrograma no infravermelho do compósito Spectra Shield SA-1211® envelhecido por efeito higrotérmicos à 35°C.....	178
FIG.8.9	Espectrograma no infravermelho do compósito Spectra Shield SA-1211® envelhecido por efeito higrotérmicos à 50°C.....	178
FIG.8.10	Espectrograma no infravermelho do compósito Spectra Shield SA-1211® imerso em solução salina à 35°C.....	179
FIG.8.11	Espectrograma no infravermelho do compósito Spectra Shield SA-1211® irradiado com UV, pelo período de 150 horas.....	180

FIG.8.12	Espectrograma no infravermelho do compósito Spectra Shield SA-1211® irradiado com UV, pelo período de 300 horas.....	180
FIG.8.13	Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Dyneema HB2® na situação “como recebido”.....	182
FIG.8.14	Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Dyneema HB2® envelhecido por efeito higrotérmicos à 35°C	183
FIG.8.15	Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Dyneema HB2® envelhecido por efeito higrotérmicos à 50°C	183
FIG.8.16	Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Dyneema HB2® imerso em solução salina à 35°C	184
FIG.8.17	Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Dyneema HB2® irradiado com UV, pelo período de 150 horas.....	185
FIG.8.18	Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Dyneema HB2® irradiado com UV, pelo período de 300 horas.....	185
FIG.8.19	Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Spectra Shield SA-1211® na situação “como recebido”.....	186
FIG.8.20	Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Spectra Shield SA-1211® envelhecido por efeito higrotérmicos à 35°C	187
FIG.8.21	Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Spectra Shield SA-1211® envelhecido por efeito higrotérmicos à 50°C	187
FIG.8.22	Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Spectra Shield SA-1211® imerso em solução salina à 35°C	188

FIG.8.23	Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Spectra Shield SA-1211® irradiado com UV, pelo período de 150 horas	189
FIG.8.24	Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Spectra Shield SA-1211® irradiado com UV, pelo período de 300 horas	189
FIG.8.25	Curva calorimétrica por DSC da amostra Dyneema HB2® na situação “como recebido”	191
FIG.8.26	Curva calorimétrica por DSC da amostra Dyneema HB2® envelhecida por efeito higrotérmicos à 35°C	192
FIG.8.27	Curva calorimétrica por DSC da amostra Dyneema HB2® envelhecida por efeito higrotérmicos à 50°C	192
FIG.8.28	Curva calorimétrica por DSC da amostra Dyneema HB2® imersa em solução salina à 35°C	193
FIG.8.29	Curva calorimétrica por DSC da amostra Dyneema HB2® irradiada com UV, pelo período de 150 horas	194
FIG.8.30	Curva calorimétrica por DSC da amostra Dyneema HB2® irradiada com UV, pelo período de 300 horas	194
FIG.8.31-	Curva calorimétrica por DSC da amostra Spectra Shield SA-1211® na situação “como recebido”	195
FIG.8.32 -	Curva calorimétrica por DSC da amostra Spectra Shield SA-1211® envelhecida por efeito higrotérmicos à 35°C	196
FIG.8.33 -	Curva calorimétrica por DSC da amostra Spectra Shield SA-1211® envelhecida por efeito higrotérmicos à 50°C	196
FIG.8.34 -	Curva calorimétrica por DSC da amostra Spectra Shield SA-1211® imersa em solução salina à 35°C	197
FIG.8.35	Curva calorimétrica por DSC da amostra Spectra Shield SA-1211® irradiada com UV, pelo período de 150 horas	198
FIG.8.36	Curva calorimétrica por DSC da amostra Spectra Shield SA-1211® irradiada com UV, pelo período de 300 horas.	198
FIG.8.37	Difratograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Dyneema® na situação “como recebido”	200

FIG.8.38	Difratograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Dyneema® envelhecida por efeito higrotérmicos à 35°C	201
FIG.8.39	Difratograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Dyneema® envelhecida por efeito higrotérmicos à 50°C	201
FIG.8.40	Difratograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Dyneema® imersa em solução salina à 35°C	202
FIG.8.41	Difratograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Dyneema® irradiada com UV, pelo período de 150 horas	203
FIG.8.42	Difratograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Dyneema® irradiada com UV, pelo período de 300 horas	203
FIG.8.43	Difratograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Spectra® na situação “como recebido”	204
FIG.8.44	Difratograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Spectra ® envelhecida por efeito higrotérmicos à 35°C	205
FIG.8.45	Difratograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Spectra® envelhecida por efeito higrotérmicos à 50°C	205
FIG.8.46	Difratograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Spectra® imersa em solução salina à 35°C	206
FIG.8.47	Difratograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Spectra ® irradiada com UV, pelo período de 150 horas	207
FIG.8.48	Difratograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Spectra ® irradiada com UV, pelo período de 300 horas	207
FIG.8.49	Curvas tensão-deformação da fibra Dyneema na situação “como recebido”	209
FIG.8.50	Curvas tensão-deformação da fibra Dyneema® envelhecida por efeito higrotérmicos à 35°C	210
FIG.8.51	Curvas tensão-deformação da fibra Dyneema® envelhecida por efeito higrotérmicos à 50°C	210
FIG.8.52	Curvas tensão-deformação da fibra Dyneema® imersa em solução salina à 35°C	211
FIG.8.53	Curvas tensão-deformação da fibra Dyneema® irradiada por 150 horas.....	212

FIG.8.54	Curvas tensão-deformação da fibra Dyneema® irradiada por 300 horas	212
FIG.8.55	Curvas tensão-deformação da fibra Spectra na situação “como recebido”	213
FIG.8.56	Curvas tensão-deformação da fibra Spectra envelhecida por efeito higrotérmicos à 35°C	214
FIG.8.57	Curvas tensão-deformação da fibra Spectra envelhecida por efeito higrotérmicos à 50°C	214
FIG.8.58	Curvas tensão-deformação da fibra Spectra imersa em solução salina à 35°C.....	215
FIG.8.59	Curvas tensão-deformação da fibra Spectra irradiada por 150 horas ..	216
FIG.8.60	Curvas tensão-deformação da fibra Spectra irradiada por 300 horas ..	216

LISTA DE TABELAS

TAB.2.1	Propriedades gerais do UHMWPE	41
TAB.2.2	Propriedades de fibras de alto desempenho comercializadas por diferentes fabricantes	55
TAB.2.3	Comparativo entre as propriedades das fibras de UHMWPE comercializadas por diferentes fabricantes.....	60
TAB.2.4	Tipos de blindagem polimérica	67
TAB.3.1	Propriedades do compósito Dyneema HB2®	76
TAB.3.2	Propriedades do compósito Spectra Shield SA-1211®	76
TAB.3.3	Composição química do suor sintético.	79
TAB.3.4	Grupos de avaliação.....	81
TAB.3.5	Relação entre as viscosidades	85
TAB.4.1	Teor de gel das fibras de UHMWPE (Dyneema® e Spectra®), antes e após exposição aos agentes ambientais.	101
TAB.4.2	Viscosidade intrínseca e massa molecular viscosimétrica média das fibras extraídas dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA1211®), antes e após a exposição aos agentes ambientais	104
TAB.4.3	Massa molecular viscosimétrica (Mv) e teor de gel (GR) das fibras extraídas dos compósitos de UHMWPE, antes e após a exposição aos agentes ambientais.....	105
TAB.4.4	Densidade superficial dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra SA-1211®, em função do grupo de avaliação.	107
TAB.4.5	Percentual de água absorvida pelos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield AS-1211® submetidas ao condicionamento higrotérmico.....	109
TAB.4.6	Número de ondas e tipos de movimentos dos grupos funcionais existentes no UHMWPE.	110
TAB.4.7	Valores do Índice de Oxidação (IO) dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, antes e após exposição aos agentes ambientais.....	116

TAB.4.8	Valores da perda de massa e das temperaturas de início de perda de massa (Tonset) e de máxima taxa de degradação (Td) dos compósitos de UHMWPE, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.....	119
TAB.4.9	Propriedades térmicas dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, antes e após exposição aos agentes ambientais.	124
TAB.4.10	Parâmetros cristalográficos e grau de cristalinidade das fibras de UHMWPE, Dyneema® e Spectra®, em função do grupo de avaliação.	128
TAB.4.11	Principais características físico-químicas (teor de gel, GR, massa molecular viscosimétrica média, Mv, temperatura de início de perda de massa, Tonset, índice de oxidação, IO e grau de cristalinidade por DSC e por DRX), dos compósitos (fibras) de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA1211®, para cada grupo de avaliação.....	130
TAB.4.12	Valores determinados na medição dos diâmetros das fibras de UHMWPE, Dyneema® e Spectra®.....	133
TAB.4.13	Valores médios das propriedades determinadas no ensaio de tração das fibras de UHMWPE (Dyneema® e Spectra®), para cada grupo de avaliação.....	135
TAB.4.14	Densidade superficial dos alvos balísticos dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, em função de cada grupo de avaliação.....	140
TAB.4.15	Resultado do ensaio balístico dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, para cada grupo de avaliação.	141
TAB.8.1	- Valores da massa inicial e final das amostras dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA1211®), utilizadas no cálculo da fração de gel, antes e após exposição aos agentes ambientais.	162

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

C_o	-	Velocidade de propagação da onda elástica
CP	-	Corpo de prova
DMA	-	Análise termodinâmica-mecânica
DRX	-	Difração de raios-X
DSC	-	Calorimetria diferencial por varredura
E_c	-	Energia cinética
FMJ	-	Full metal jacted (jaquetada)
F_T	-	Força trativa
FTIR	-	Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier
F_v	-	Força que resiste ao projétil
HDPE	-	Polietileno de alta densidade (high density polyethylene)
kGy	-	Quilogray.
LDPE	-	Polietileno de baixa densidade (low density polyethylene)
LLDPE	-	Polietileno Linear de Baixa Densidade (low linear density polyethylene)
m	-	Massa do projétil
MEV	-	Microscopia eletrônica de varredura
P	-	Pressão
PA	-	poliamida
PBO	-	polibenzobisoxazol
PC	-	Penetração completa
PE	-	Polietileno
PP	-	Penetração parcial
PPTA	-	Poli-p(fenileno tereftalamida), para-aramida
TGA	-	Análise termogravimétrica
UHMWPE	-	Polietileno de ultra alto peso molecular (ultra high molecular weight polyethylene).

ULDPE	-	Polietileno de ultra-baixa densidade (ultra low density polyethylene)
UV	-	Ultra-violeta
v	-	Velocidade da massa do projétil
V	-	Volume específico
V ₀	-	Velocidade inicial do projétil
V ₅₀	-	Velocidade em que um material tem 50% de probabilidade de resistir ao impacto de um dado projétil
V _L	-	Velocidade Limite ou Limite balístico
V _p	-	Velocidade da onda plástica
V _R	-	Velocidade Residual

SÍMBOLOS

c	-	Concentração da solução
dε	-	Derivada da curva deformação
dσ	-	Derivada da curva tensão
E	-	Módulo de elasticidade
K	-	Constante da equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakura
L	-	Comprimento da fibra
M _n	-	Massa molecular numérico
M _v	-	Massa molecular viscosimétrica
M _w	-	Massa molecular ponderal
M _z	-	Massa molecular Z
n	-	Grau de polimerização do polímero
T _d	-	Temperatura de início da degradação
W	-	Massa da fibra
γ	-	Coefficiente politrópico dos gases
ε	-	Deformação
ρ	-	Densidade
ρ _A	-	Densidade superficial
T _g	-	Temperatura de transição vítrea

T_m	-	Temperatura de fusão cristalina
T_{onset}	-	Temperatura de início de perda de massa
σ	-	Tensão
η_{sp}	-	Viscosidade específica
H	-	Viscosidade intrínseca
η_{red}	-	Viscosidade reduzida
η_r	-	Viscosidade relativa

LISTA DE SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAEx	Centro de Avaliações do Exército
CTEx	Centro Tecnológico do Exército
IME	Instituto Militar de Engenharia
MIL STD	Military Standard
NIJ	National Institute of Justice

RESUMO

Polímeros de alto desempenho apresentam excelentes propriedades e são muito utilizados em proteção balística. A exposição aos agentes ambientais pode, entretanto, causar alterações nas cadeias macromoleculares dos polímeros. Estas modificações, geralmente causadas por reações de cisão e/ou reticulação de cadeias, podem alterar as propriedades dos mesmos, degradando-os e diminuindo a sua vida útil.

Nesta dissertação foi pesquisado a influência da exposição a agentes ambientais no comportamento mecânico e balístico de compósitos produzidos com fibra de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), através da exposição do compósito aos agentes ambientais como temperatura, umidade, radiação ultravioleta (UV) e banho salino (simulando o efeito do suor).

O material foi avaliado por meio de ensaio mecânico (tração da fibra) e balístico, empregando-se munição 9mm FMJ com projétil de 8 g e velocidade de 358 ± 12 m/s. As modificações estruturais produzidas pela exposição aos agentes ambientais foram avaliadas por meio de ensaios físico-químicos (determinação da massa molecular viscosimétrica média, teor de gel, análise termogravimétrica, calorimetria diferencial de varredura, espectroscopia no infravermelho e difração de raios X) e comparadas aos valores obtidos no material na situação “como recebido”. A caracterização foi complementada por exame visual e microscópico.

Em função dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização, foi verificado que, dentre os agentes ambientais adotados neste trabalho, a radiação UV foi o agente que produziu as alterações macromoleculares mais severas nas fibras de UHMWPE, através de reações de cisão e reticulação da cadeia. Os envelhecimentos higrotérmicos produziram menores alterações macromoleculares, que não foram consideradas suficientes para alterar sensivelmente o comportamento do UHMWPE quando em uso.

As condições utilizadas na presente Dissertação tiveram pouca influência sobre o desempenho balístico dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®.

ABSTRACT

High performance polymers have excellent properties and are used in ballistic protection. Exposure to environmental agents can cause changes in the macromolecular chains of the polymers. These modifications are usually caused by reactions of scission and / or crosslinking of chains , can change the properties of them, degrading and decreasing their useful life .

This dissertation was researched the influence of exposure to environmental agents in mechanical and ballistic behavior of composites made of ultra high molecular weight polyethylene fiber (UHMWPE), by exposing the composite to environmental agents such as temperature , humidity , ultraviolet (UV) and salt bath (simulating the effect of sweat) .

The material was evaluated by mechanical testing (tensile fiber) and ballistic, using 9mm FMJ ammo with projectile of 8g and velocity of 358 ± 12 m/s. The structural changes produced by exposure to environmental agents were evaluated by physical - chemical tests (determination of viscosimetric average molecular weight, gel content, thermal analysis, infrared spectroscopy and X-ray diffraction) and compared to values obtained the material in the situation " as received ". Characterization was supplemented by visual and microscopic examination.

Depending on the results obtained in the characterization tests , it was found that among the environmental agents adopted in this work, the UV radiation was the agent that produced the most severe changes in macromolecular of UHMWPE fibers, through reactions of crosslinking and chain scission . The hygrothermal aging methods produced lower macromolecular changes, which were not considered sufficient to significantly change the behavior of UHMWPE when in use .

The conditions used in this dissertation had little influence on the ballistic performance of composite UHMWPE Dyneema HB2® and Spectra Shield SA -1211®

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

O desenvolvimento da humanidade sempre esteve relacionado a defesa do território conquistado com o objetivo de suprir suas necessidades básicas, principalmente de alimentação. Assim a fabricação de artefatos bélicos, seja para caça, autodefesa ou defesa do território conquistado se tornou prioridade. (NAVARRO, 2006).

Dentre os artefatos bélicos, os de proteção balística dependem do tipo de ameaça a qual são expostos, o que estabelece um círculo vicioso entre a ameaça e a efetividade da proteção, uma vez que o desenvolvimento de armas e de munições leva a um aumento no poder de penetração, exigindo o emprego de blindagens mais eficientes e eficazes. Assim, a evolução das ameaças tem obrigado a uma evolução das proteções e vice-versa.

Os materiais poliméricos são utilizados pelo homem desde a antiguidade, quando este fazia uso de polímeros naturais, como a borracha e o algodão. A partir da segunda metade do século XIX foi possível modificar os polímeros naturais e obter assim os polímeros artificiais. No início do século XX, conseguiu-se dominar a técnica de polimerização, produzindo assim, os polímeros sintéticos. Esta fase representou um grande avanço científico e tecnológico, obtendo polímeros cada vez mais sofisticados e baratos, que aliados a facilidade de processamento e às boas propriedades mecânicas, possuem larga aplicação em uma grande variedade de indústrias, tais como, de embalagens, têxteis, de blindagens balísticas, veicular etc. Produtos que eram produzidos com vidro, cerâmica, aço, etc. hoje são substituídos por diversos tipos de plásticos.

Alguns polímeros, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, são classificados como de alto desempenho, como o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) e a poliaramida. Estes polímeros vêm sendo empregados sob a forma de fios e tecidos, na área de blindagens balísticas e tem permitido, para certo nível de proteção balística, a fabricação de blindagens mais leves do que as

produzidas com materiais convencionais, como o aço. (SOUSA; THAUMATURGO, 2002)

Apesar das excelentes propriedades destes polímeros de alto desempenho, ao serem expostos à ação de agentes ambientais, como umidade, calor, radiações, etc., os mesmos podem degradar, alterando suas propriedades e podendo reduzir a vida útil destas blindagens.

1.2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi estudar a influência da degradação ambiental no comportamento mecânico e balístico de compósitos poliméricos produzidos com fibra de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE)

Uma vez que, durante o uso destas blindagens balísticas, os compósitos de UHMWPE ficam expostos a vários agentes ambientais, este estudo buscou simular a exposição dos compósitos comerciais de UHMWPE, produzidos por dois diferentes fabricantes à alguns destes agentes ambientais tais como radiação ultravioleta, umidade, temperatura e banho salino, caracterizando-os antes e após a sua exposição por meio de ensaios físico-químicos, mecânico, balístico e exame microscópico, procurando-se relacionar os comportamentos mecânico e balístico dos mesmos com as alterações macromoleculares induzidas pelos agentes ambientais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. POLÍMEROS

2.1.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O termo polímero tem origem grega e significa muitas (poli) partes (mero). Os polímeros são macromoléculas formadas pela ligação covalente de dezenas de milhares de unidades de repetição (os “meros”), dando origem a longas cadeias, através de um processo denominado polimerização. O monômero, que é uma molécula composta por uma (mono) unidade de repetição, é considerado a matéria prima para a sintetização de um polímero (CANEVAROLO JR, 2006).

Os polímeros podem ser classificados: quanto à origem (em naturais, artificiais ou sintéticos); quanto ao número de monômeros (em homopolímeros ou copolímeros); quanto à estrutura molecular do polímero (em lineares, ramificados, com ligações cruzadas ou em rede); quanto à natureza da cadeia (em cadeia homogênea ou heterogênea); quanto à conformação da cadeia (cabeça-cabeça ou cauda-cauda, ou misto); quanto à disposição espacial dos monômeros (estereoisômeros atáticos, sindiotáticos ou isotáticos, e isômeros geométricos cis ou trans); quanto à morfologia (em amorfo ou semicristalino); quanto ao processo de polimerização (de poliadição ou de policondensação) e quanto ao seu comportamento mecânico (plásticos termorrígidos ou termoplásticos, elastômeros, e fibras) (LUCAS et al., 2001; MANO; MENDES, 2001; CANEVAROLO JR, 2006; CALLISTER JR, 2008)

O comportamento mecânico de um material é governado por sua viscoelasticidade, que é função do tipo de ensaio e da solicitação aplicada. Este comportamento pode ser classificado em elástico ou viscoso dependendo da resposta que o mesmo apresenta quando submetido a uma solicitação, em tensão ou em deformação. Em um sólido perfeitamente elástico, que segue a lei de Hooke, a relação tensão-deformação é linear, sendo a constante de proporcionalidade representada pelo módulo de elasticidade (EQ.2.1), enquanto que em um material viscoso ideal, esta relação segue a lei de Newton, onde a relação tensão-taxa de cisalhamento

também é linear e a constante de proporcionalidade é a viscosidade. Os polímeros se caracterizam por apresentar um comportamento viscoelástico, ou seja, um comportamento intermediário entre o sólido elástico e o líquido viscoso (FELISBERTI; CASSU, 2005; CANEVAROLO JR, 2006; CALLISTER JR, 2008).

$$\sigma = \varepsilon . E \quad \text{EQ.2.1}$$

Durante o processo de polimerização, nem todas as cadeias poliméricas formadas atingem o mesmo tamanho, produzindo uma distribuição de comprimentos de cadeias ou massas moleculares, denominada de polidispersão, conforme representado na FIG.2.1.

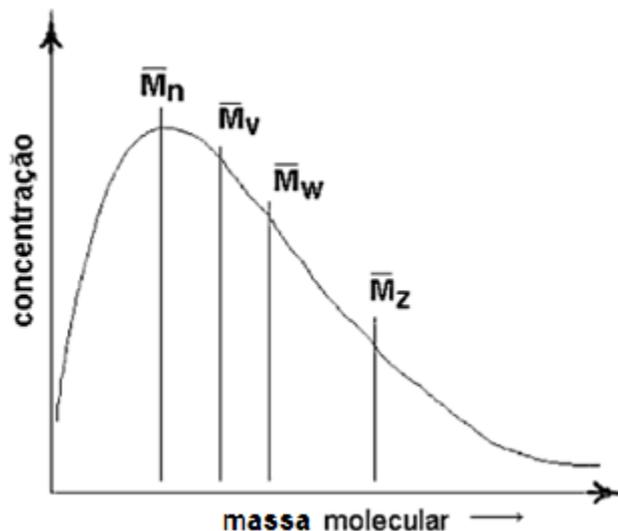


FIG.2.1 – Curva típica de distribuição das massas moleculares de um polímero.

Adaptado de LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001

A massa molecular média de um polímero pode ser determinada pela medição de propriedades físicas por vários métodos, tais como viscosidade, ebulioscopia e crioscopia, pressão osmótica, entre outros. Em um ensaio de viscosidade, temos que quanto maior a cadeia polimérica, maior será a viscosidade do polímero.

Existem outras formas de se calcular a massa molecular média, dentre elas podemos citar: massa molecular numérica média, baseada na fração numérica das cadeias dentro das várias faixas de tamanho das mesmas, ou seja, a massa molecular

de todas as cadeias dividida pelo número total de cadeias (mais influenciado pelo número de cadeias), e a massa molecular ponderal média, baseada na fração em massa das moléculas nas várias faixas de tamanho, onde cada massa molecular contribui de maneira ponderada para o cálculo da média (sendo mais influenciado pela massa das cadeias). (LUCAS et al., 2001; CALLISTER JR, 2008) .

Uma outra maneira de expressar o tamanho médio da cadeia de um polímero é através do grau de polimerização (n), que representa o número médio de meros existentes na macromolécula e expressa o tamanho médio da cadeia do mesmo. O grau de polimerização é obtido dividindo-se a massa molecular numérico média (\overline{M}_n) pela massa molecular do mero (m), conforme EQ.2.2. Assim, quanto maior o grau de polimerização, maior é a massa molecular do polímero.

$$n = \frac{\overline{M}_n}{m} \quad \text{EQ.2.2}$$

A massa molecular de um polímero tem influência direta sobre suas propriedades, pois quanto maior, maiores serão a viscosidade, a resistência à tração e a temperatura de fusão. A capacidade de processamento de um polímero é influenciada pela massa molecular, pois um aumento da mesma acarretará em um aumento da viscosidade, podendo tornar o polímero não processável (MEIJER, 2005).

As propriedades mecânicas de um polímero sólido dependem da flexibilidade de suas cadeias e da maneira como elas estão arranjadas na estrutura geral. Fatores estruturais tais como estrutura química, cristalinidade e mobilidade molecular, bem como a presença de variáveis externas como temperatura, velocidade de carregamento, agentes ambientais e processamento, irão influenciar a resposta dos polímeros quando solicitados mecanicamente (RUDIN, 1999).

As estruturas das cadeias poliméricas são um dos principais fatores que influenciam na probabilidade do polímero formar um arranjo atômico ordenado, denominado de cristalinidade. Este arranjo ocorre quando as cadeias moleculares do polímero interagem entre si, empacotando-se. A cristalização é favorecida pela existência de grupos que promovam fortes interações intermoleculares, tais como grupos polares, ou que permitam a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas. As Cadeias lineares tendem a apresentar maior empacotamento, enquanto que a presença de grupos laterais volumosos ou ramificações inibem o

empacotamento das cadeias. Polímeros com menores massas moleculares apresentam maior mobilidade, permitindo uma maior cristalização do que aqueles com maior massa molecular. Os homopolímeros possuem melhores condições de formar uma estrutura mais cristalina do que os copolímeros. A presença de uma segunda fase ou de impurezas dificulta esta organização cristalina. (CANEVAROLO JR, 2006; CALLISTER JR, 2008).

O grau de cristalinidade de um polímero pode variar de amorfo a quase totalmente cristalino, e pode ser determinado através da relação entre as densidades da fase 100% cristalina e da fase completamente amorfa, conforme mostrado na EQ.2.3.

$$\%X_c = \left(\frac{d - d_a}{d_c - d_a} \right) \cdot 100 \quad \text{EQ.2.3}$$

onde d é a densidade do polímero de cristalinidade X_c , d_a é a densidade do polímero completamente amorfo e d_c a densidade do polímero 100% cristalino.

Um polímero semicristalino apresenta áreas cristalinas e amorfas, onde as lamelas cristalinas são formadas entre as regiões amorfas, devido à tendência das cadeias girarem em torno das ligações entre átomos de carbono e adquirirem um ordenamento em relação aos outros segmentos de cadeia. O agrupamento destas lamelas cristalinas, também denominado de cristalito, produzido pelo dobramento da cadeia polimérica, dá origem ao esferulito, conforme representado na FIG.2.2. (LIN; ARGON, 1994; CANEVAROLO JR, 2006; CALLISTER JR, 2008)

Os esferulitos são caracterizados por ter uma estrutura fina a qual é composta por lamelas na forma de feixes que crescem radialmente a partir de um núcleo central. Inicialmente as lamelas são paralelas umas a outras, mas ao crescer divergem, torcem-se e ramificam-se, chegando a formar estruturas esferulíticas radialmente simétricas. (LIN; ARGON, 1994; CANEVAROLO JR, 2006; CALLISTER JR, 2008)

As conexões, entre regiões cristalinas e amorfas, ocorrem através de ligações moleculares (“tie-molecules”), não existindo uma conformação regular da cadeia molecular. O volume de cristalinidade do material é dado pela porcentagem volumétrica de cristalitos (WANG et al., 1998).

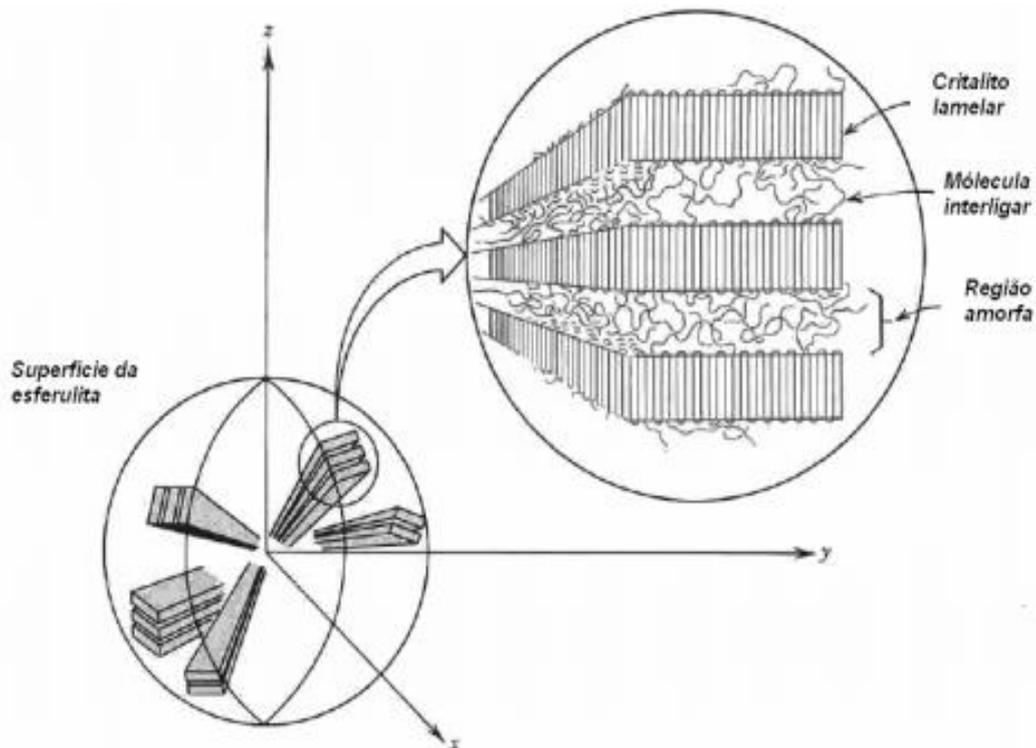


FIG.2.2 - Representação dos cristalitos formando o esferulito.

FRIED, 1982

No polímero semicristalino, a maioria das propriedades físicas, mecânicas e termodinâmicas depende do grau de cristalinidade e da morfologia das regiões cristalinas. Quanto mais cristalino, maiores são as propriedades de densidade, rigidez, estabilidade dimensional, resistência química, resistência à abrasão, temperatura de fusão cristalina (T_m), temperatura de transição vítrea (T_g), etc. Em contrapartida, tem-se reduzidas às propriedades de resistência ao impacto, alongamento na ruptura, claridade óptica, etc. (CANEVAROLO JR, 2006)

2.1.2. POLIETILENOS

O polietileno é um polímero pertencente à família das poliolefinas. A origem do termo olefinas provém do latim *oleum* (óleo) *affinis* (afinidade), significando que reagem com substâncias oleosas. A composição química mais simples das poliolefinas é o polietileno (FIG.2.3).

As poliolefinas possuem uma boa estabilidade química. São praticamente insolúveis a temperaturas inferiores a 60°C, sendo insolúveis em água, e também hidrofóbicas. Não são atacadas por ácidos (sais oxidantes), por bases e nem por soluções de sais.

O polietileno (PE) é um polímero termoplástico, sintético, semicristalino, com excelentes resistências química e elétrica, baixo coeficiente de fricção, alta resistência à umidade, de fácil processamento, geralmente branco e opaco, e produzido por polimerização em cadeia (ou poliadição) do monômero etileno como apresentado na FIG.2.3. Suas propriedades são acentuadamente influenciadas pelo grau de cristalinidade neste material. No entanto, o seu uso é restrito devido a sua baixa resistência ao calor.

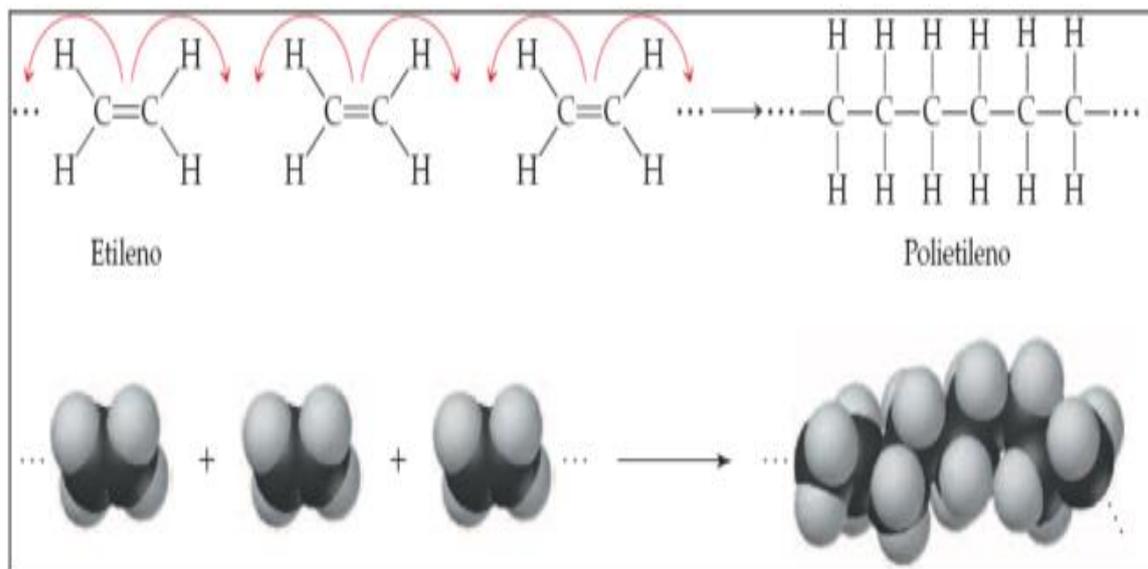


FIG.2.3 - Representação esquemática da polimerização por adição do polietileno
FELDMAN; BARBALATA, 1996

Nas reações de adição, os reagentes se somam e não há perda de matéria, ou seja, todos os átomos das moléculas do monômero estão na molécula do polímero (CANEVAROLO JR, 2006; CALLISTER JR, 2008).

A cristalização do polietileno produz uma célula unitária ortorrômbica cujos parâmetros de rede da célula unitária são $a=7,41\text{Å}$, $b=4,94\text{Å}$ e $c=2,55\text{Å}$ (ZHAO et al., 1993). A FIG.2.4 apresenta a célula ortorrômbica do polietileno.

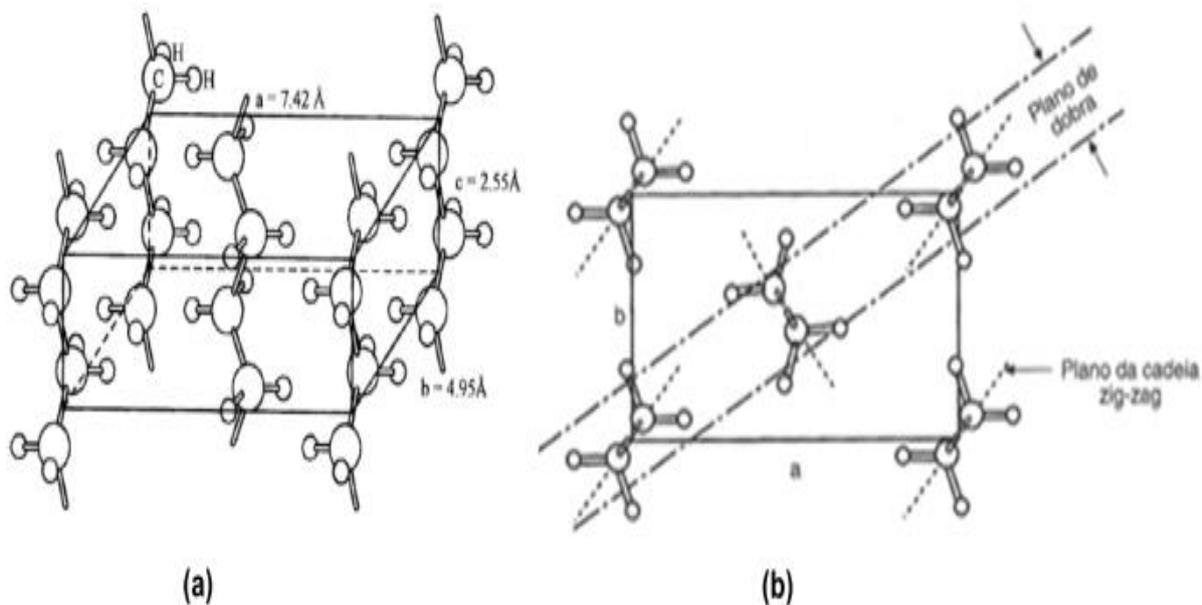


FIG.2.4 – Ilustração esquemática do cristal ortorrômbico do polietileno (a) vista ortogonal; (b) vista ao longo do eixo c .

PEACOCK, 2000

Mudanças nas condições do meio reacional podem produzir células unitárias monoclínica (FIG.2.5) ou hexagonal (FIG.2.6) em vez de ortorrômbicas. As dimensões da célula unitária da estrutura metaestável monoclínica são $a=8,09 \text{ \AA}$; $b=4,79 \text{ \AA}$; $c=2,55 \text{ \AA}$ e $\beta=107,9^\circ$, e da célula unitária da estrutura metaestável hexagonal são $a=8,42 \text{ \AA}$; $b=4,56 \text{ \AA}$; $c < 2,55 \text{ \AA}$ (LIN; ARGON, 1994; PEACOCK, 2000).

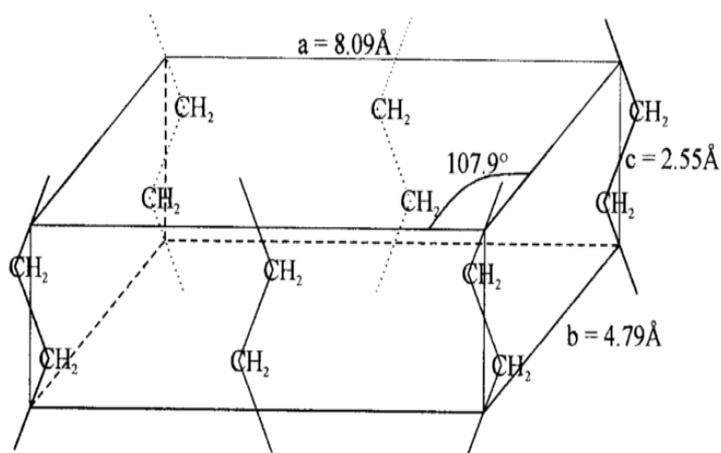


FIG.2.5 – Célula monoclínica do polietileno

PEACOCK, 2000

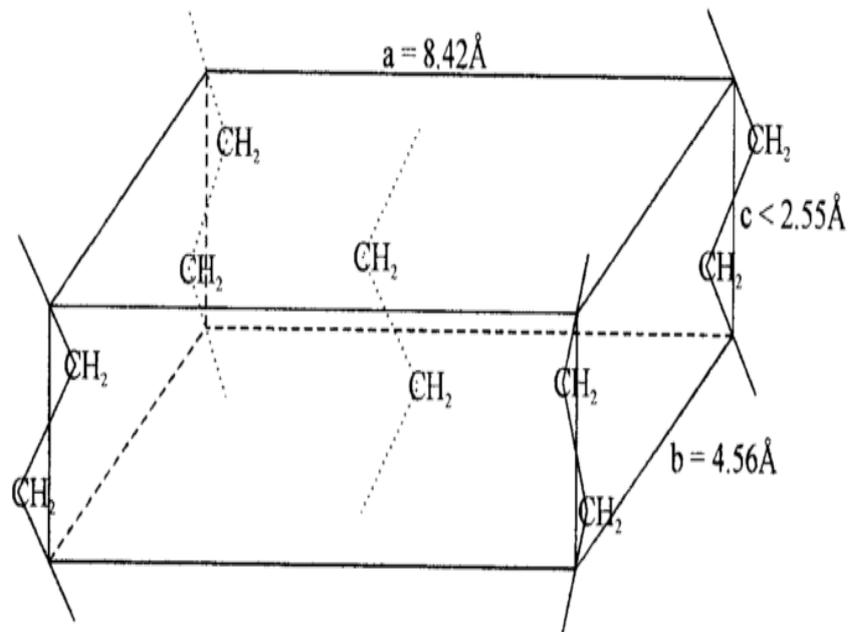


FIG.2.6 – Célula hexagonal do polietileno
(PEACOCK, 2000)

A densidade do polietileno aumentará com um incremento da cristalinidade, e este aumento na cristalinidade do polietileno acarretará em um aumento da rigidez mecânica, tensão de ruptura e temperatura de fusão, e também na diminuição do alongamento à ruptura e da solubilidade (MANO; MENDES, 2001; CANEVAROLO JR, 2006).

O PE está disponível em uma grande variedade de tipos com diferentes propriedades, tais como densidade, massa molar, entre outras. Dependendo do sistema catalítico e das condições reacionais empregadas na polimerização, podem ser produzidos cinco diferentes tipos de PE, que são:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE) – um polímero parcialmente cristalino (50 – 60%), cuja temperatura de fusão cristalina (T_m) é aproximadamente 110°C, e densidade variando de 0,915 g/cm³ a 0,935 g/cm³. O LDPE apresenta alta flexibilidade, boa processabilidade, boa tenacidade, alta resistência ao impacto, estabilidade e propriedades elétricas notáveis. O LDPE possui cadeias ramificadas que na maioria das vezes são tão longas quanto à cadeia principal. Essas ramificações afetam o grau de cristalização, a viscosidade, e as temperaturas de transição do polímero. (BILLMEYER, 1984; FELDMAN; BARBALATA, 1996).

- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE) – possui densidade alta, entre 0,941 g/cm³ e 0,967 g/cm³, pois a linearidade das cadeias faz com que a orientação, o alinhamento e o empacotamento das cadeias sejam mais eficientes e, como consequência, a cristalinidade seja maior que no caso do LDPE. Devido ao aumento de cristalinidade (que é acima de 90%), este polímero possui uma maior temperatura de fusão cristalina (T_m), cerca de 130°C. Em geral, o PEAD, exibe baixa reatividade química (FELDMAN; BARBALATA, 1996; COUTINHO et al., 2003).

- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE) – um copolímero de etileno com uma α -olefina (como o propeno, por exemplo), que possui densidade variando entre 0,910 g/cm³ e 0,925g/cm³. O PELBD apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com ramificações curtas, possuindo ainda, uma estreita distribuição de massa molecular quando comparada com a do PEBD. As propriedades físicas do produto final dependem de fatores como teor de ramificações, a massa molecular, o tipo e distribuição dos comonômeros utilizados, uma vez que os mesmos atuam diretamente na cristalinidade e na morfologia do polímero formado (SCHOUTERDEN et al., 1987; FELDMAN; BARBALATA, 1996)

- Polietileno de ultra-alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE) – um polímero linear, com densidade em torno de 0,94 g/cm³, e temperatura de fusão cristalina (T_m) de cerca de 135°C, com cristalinidade em torno de 45%. Este polímero será abordado em um tópico específico mais adiante. (COUGHLAN; HUG, 1986)

- Polietileno de ultra-baixa densidade (PEUBD ou ULDPE) – é um copolímero de eteno e 1-octeno, com teores acima de 20% em massa de comonômero. Possui maior resistência, flexibilidade e melhores propriedades ópticas do que o PELBD. Sua densidade varia entre 0,86g/cm³ e 0,90g/cm³. Apresenta estrutura molecular de cadeias lineares com muitas ramificações curtas. Assim como no PELBD, o comprimento das ramificações e o teor de comonômero determinam as propriedades do produto (PEACOCK, 2000; COUTINHO et al., 2003).

Cada um desses tipos de polietileno apresenta suas características específicas como morfologia, flexibilidade, transparência, resistência ao impacto entre outras. (RUBIN, 1990)

2.1.3. POLIETILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR

A norma ASTM D4020 (American Society for Testing and Materials, 2011) define o polietileno como sendo de ultra alto peso molecular quando suas propriedades atenderem aos valores estabelecidos na mesma, como por exemplo, ter uma viscosidade relativa no mínimo igual a 1,44, quando solubilizado em uma solução de decahidronaftaleno de concentração igual a 0,02% a 135°C.

Este polímero é um homopolímero de cadeia essencialmente linear, com conformação zigzague planar, conforme representado na FIG.2.7, apresentando cadeias longas e sem ramificações. Possui uma massa molecular extremamente alto, cerca de 3×10^6 g/mol, com densidade variando entre 0,93 g/cm³ e 0,94 g/cm³. Apresenta-se na coloração branca, é opaco, e possui temperatura de transição vítrea (T_g) variando entre -100°C e -125°C e temperatura de fusão cristalina (T_m) em torno de 135°C. (COUGHLAN; HUG, 1986; COUTINHO et al., 2003)

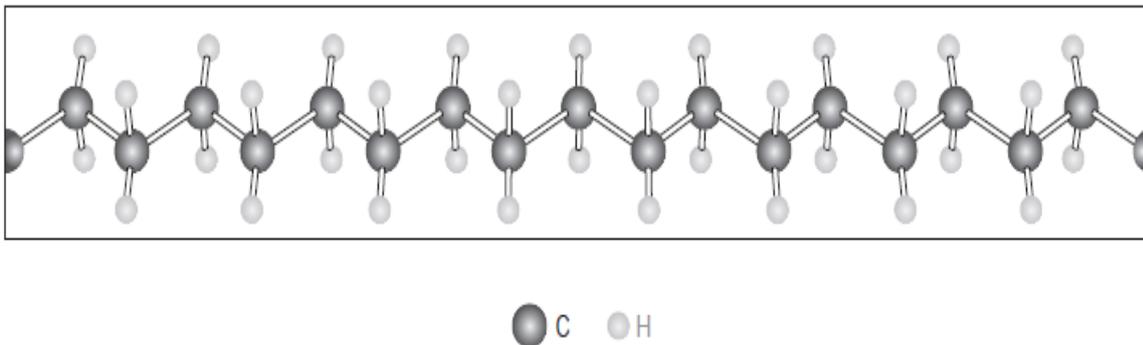


FIG.2.7- Conformação Zig-Zag planar para uma seqüência etilênica.

(CALLISTER JR, 2008)

O UHMWPE é produzido, principalmente, pelo processo em lama, porém a polimerização em massa também é aplicável. O processo de polimerização pode ser em batelada ou contínuo e a polimerização pode ser realizada em uma ou mais etapas, utilizando-se um solvente inerte tipo hidrocarboneto (como isobutano, pentano ou hexano). O sistema catalítico é formado por catalizadores sólidos do tipo Ziegler-Natta (COUTINHO et al., 2003).

Esse sistema catalítico é um catalisador heterogêneo, constituído por um composto de magnésio e um composto de titânio e utiliza como co-catalisador o cloreto de dietilalumínio ou trietilalumínio. A temperatura de polimerização é inferior a

200°C e a pressão varia entre a atmosférica (0,1MPa) e 30 kgf/cm² (2,94MPa). O polímero é obtido na forma de um pó fino e pode ser extrusado ou moldado por compressão (COUTINHO et al., 2003).

As cadeias macromoleculares, em altas temperaturas, adquirem mobilidade devido à energia térmica interna, e ao serem resfriadas abaixo da temperatura de fusão, têm a tendência de girar em torno das ligações entre átomos de carbono e adquirir um ordenamento em relação a outros segmentos de cadeia, formando lamelas cristalinas entre regiões amorfas, conforme representado FIG.2.8.

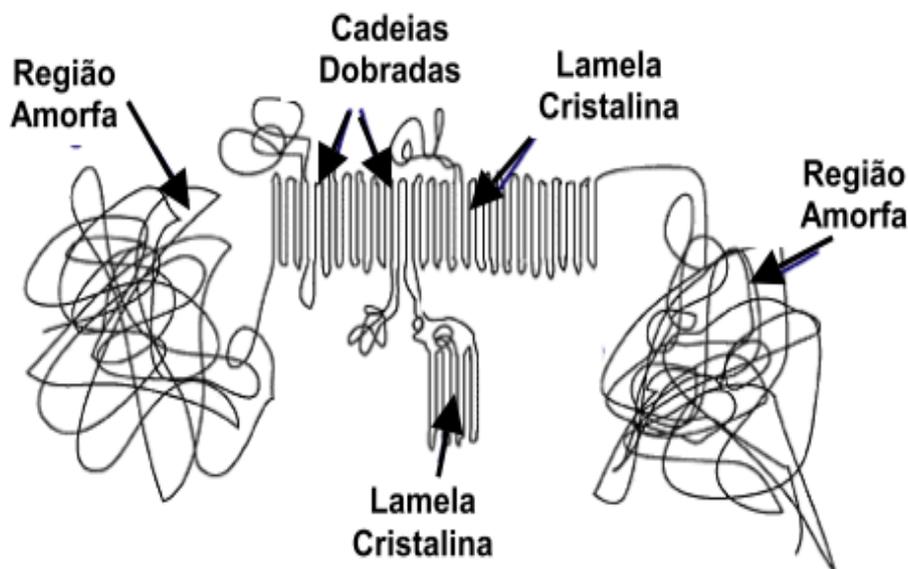


FIG.2.8 - Esquema das características morfológicas do PE.

ISLABÃO, 2005

O UHMWPE comumente se cristaliza formando a célula ortorrômbica do polietileno, por ser a mais estável, contudo, dois outros tipos de células unitárias podem ser encontrados, a monoclinica e a hexagonal (FIG.2.9). O cristal hexagonal é obtido a partir da célula ortorrômbica quando o polietileno é cristalizado sob condições extremas, sendo termodinamicamente estável acima de 3,6 kbar (360Mpa) e 210°C. A estrutura ortorrômbica se transforma em monoclinica com o aumento da pressão acima de 3,6 kbar, à temperatura ambiente. (KURELEC et al., 2000)

O UHMWPE apresenta cristalinidade, tipicamente, em torno de 45-50%. As lamelas têm espessura da ordem de 10nm a 50nm, comprimento de 10µm a 50µm e o espaço médio entre as lamelas varia de 40nm a 50nm. Na temperatura ambiente,

as lamelas cristalinas difratam a luz visível, conferindo ao polímero coloração branca e opaca. Em temperaturas acima de aproximadamente 137°C, os cristalitos fundem e o polímero se torna amorfo e transparente. (BELLARE et al., 1995; KURTZ et al., 1999; SCHMITT, 2000; KURTZ, 2004; COLLINS et al., 2012)

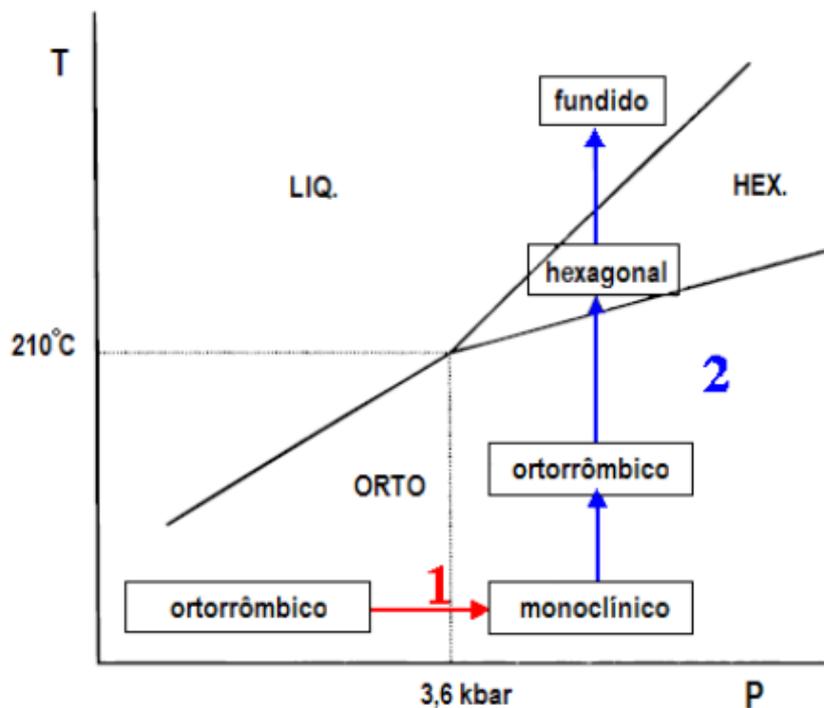


FIG.2.9 - Esquema das transformações de fase ocorridas em pós de UHMWPE: rota 1 - transformação de fase variando a pressão (de 0 a 4Kbar) à temperatura ambiente; rota 2 - transformação de fase enquanto se aquece a amostra de 25°C a 250°C, à pressão constante de 4Kbar.

Adaptado de KURELEC et al., 2000

A longa cadeia molecular, a alta densidade e a ausência de ramificações em sua estrutura conferem ao UHMWPE propriedades, tais como: resistência à abrasão maior que a dos outros termoplásticos, boa resistência à corrosão, alta resistência à fadiga cíclica, alta resistência à fratura por impacto, alta resistência ao tenso-fissuramento, alta resistência química (mesmo em temperaturas elevadas, só é atacado por solventes aromáticos ou halogenados e por oxidantes fortes, como ácido nítrico), alta dureza, e baixo coeficiente de atrito (BRASKEM, 2003; COUTINHO et al., 2003; JIAN et al., 2004; MICHLER et al., 2010). Algumas propriedades genéricas relacionadas a esse tipo de polietileno são apresentadas na TAB.2.1.

TAB.2.1- Propriedades gerais do UHMWPE

Propriedades	Norma ASTM	UHMWPE
Resistência à tração (psi)	D638	2500,3500
Alongamento (%)	D638	300-500
Resistência à compressão (psi)	D695	2400
Resistência a flexão (psi)	D790	1000
Dureza	D785	D60-70 (shore)
Densidade (g/cm ³)	D638	0,94
Resistência ao calor contínuo (°C)	-	119
Absorção de água (24h 1/8" esp)	D570	<0,01
Efeito de raios solares	-	Não é recomendado

Adaptado de WIEBECK; HARADA, 2005

O UHMWPE é processado e comercializado na forma de pó, e apresenta um processamento bastante difícil. No estado fundido, o UHMWPE apresenta uma viscosidade muito alta, fazendo com que o seu índice de fluidez, medido a 190°C com uma carga de 21,6kg, se aproxime de zero. Assim, não é possível processá-lo por métodos convencionais (como injeção, sopro ou extrusão) e sim através do processo de moldagem por compressão ou por variações do mesmo, como prensagem e extrusão por pistão (RAM extrusora, representada na FIG.2.10). Através destas técnicas são fabricadas peças semi-acabadas como chapas e tarugos, que podem ser usinadas ou fresadas posteriormente, por meio das técnicas convencionais. (BRASKEM, 2002; COUTINHO et al., 2003; WIEBECK; HARADA, 2005)

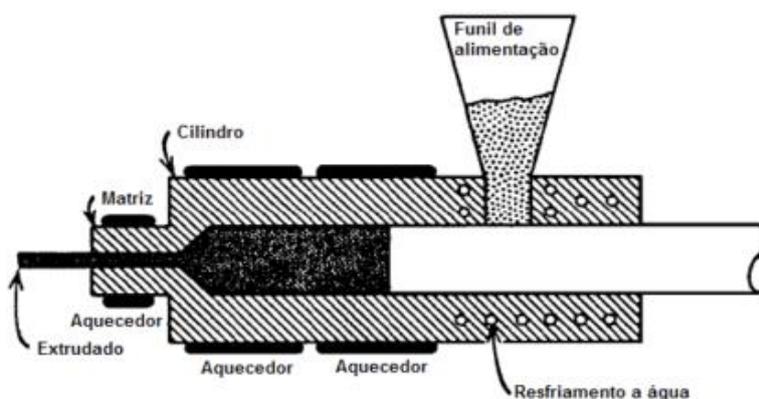


FIG.2.10 - Representação esquemática de uma RAM extrusora.

adaptado de BARRY; ORROTH, 2000

O UHMWPE pode ser empregado em várias aplicações industriais desde que a temperatura de trabalho não seja inferior à -120°C (T_g) e nem superior a 80°C. Este

polímero é utilizado na indústria de mineração, bem como nas indústrias química, têxtil e alimentícia (por ser atóxico). Por se tratar de um material muito resistente, inerte quimicamente e biocompatível, é também utilizado em implantes ortopédicos. (KURTZ et al., 1999)

O UHMWPE também pode ser produzido e comercializado sob a forma de fibras de altíssima resistência, sendo o seu processamento realizado pelo método de fiação a gel (*gel spinning*). As características da fibra de UHMWPE serão abordadas em um tópico específico.

2.2. DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

2.2.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os polímeros podem ser degradados quando expostos a agentes ambientais e, dependendo da agressividade do meio, podem ter sua vida útil diminuída. O termo degradação é utilizado para indicar a ocorrência de alterações de natureza físico-química nas propriedades do polímero, podendo implicar em redução da massa molar e conseqüentemente variação nas propriedades físico-mecânicas, ocasionando descoloração, fissuramento, perda de brilho, queda de resistência mecânica, entre outros. (CANEVAROLO JR, 2006; FECHINE et al., 2006)

Estas alterações, sejam permanentes ou temporárias, ocorrem devido a reações químicas, iniciadas por diversos agentes, que podem levar ao rompimento da ligação covalente da cadeia principal ou lateral da macromolécula, ou seja, podem gerar alterações intra ou intermoleculares. Este rompimento gera espécies reativas, geralmente radicais livres, que serão responsáveis pela propagação do processo, podendo resultar em cisão, reticulação, substituição ou eliminação dos grupos laterais, oxidação, ou despolimerização. (CLOUGH, 1988; PAOLI, 2008)

A degradação polimérica pode ocorrer durante o processamento, estocagem ou uso do material, e podem ser classificadas de diversas formas, dentre elas, as

baseadas no tipo de reação química que ocorre durante o processo de degradação , e as baseadas no processo de iniciação destas reações . (KELEN, 1983; PAOLI, 2008)

Dentre as degradações classificadas como sendo baseadas no tipo de reação química, podemos citar:

- Cisão: ocorre quando a energia localizada em uma determinada ligação química é superior à energia da ligação, gerando um rompimento aleatório (randômico) das ligações da cadeia principal ou lateral, resultando em uma diminuição da massa molar do polímero, e gerando uma variação nas propriedades mecânicas. Este rompimento da ligação permite a formação de radicais livres e de diferentes grupos funcionais (carbonila, ésteres, aldeídos, etc.). O processo de cisão de cadeias resulta em sólidos mais dúcteis e em líquidos menos viscosos. (MELO, 2004; PAOLI, 2008)

- Reticulação: formação de ligações cruzadas, ou seja, processo no qual duas cadeias poliméricas se unem por meio de uma ligação covalente, devido às reações dos radicais livres na matriz polimérica, resultando também em uma variação nas propriedades, como o aumento da massa molecular do polímero, da temperatura de fusão e da resistência à tração, bem como a diminuição da solubilidade e do alongamento do polímero. (FERREIRA, 2007)

- Despolimerização: ocorre em polímeros com substituintes em um dos carbonos das unidades monoméricas repetitivas. Este processo de degradação pode ser classificado como o reverso do processo de polimerização, e gera como produto principal o monômero que deu origem ao polímero específico que está se degradando. Poucos são os polímeros que permitem a regeneração do monômero desta forma. (KELEN, 1983; CANEVAROLO JR, 2006)

- Oxidação: reação do polímero com o oxigênio. Esta ocorre preferencialmente na superfície do polímero e em menor escala em seu interior. Esta reação é lenta na temperatura ambiente, mas se acelera em altas temperaturas, devido a maior difusão do oxigênio nestas temperaturas. Esta reação gera produtos carbonilados, que têm coloração amarelada, e são os responsáveis pela alteração da cor do produto. (CANEVAROLO JR, 2006; PAOLI, 2008)

As degradações originadas pelo processo de iniciação das reações podem ser classificadas como:

- Térmica: Denominada termodegradação depende unicamente da ação do calor, ou seja, sem a influência de qualquer outro agente. A temperatura de degradação térmica dependerá da magnitude da energia das ligações químicas que constituem o polímero, energia esta que dependerá, por exemplo, do número de ramificações do polímero, do tipo de substituintes ao longo da cadeia polimérica, da estereoregularidade, etc. A degradação térmica, de um modo geral, pode acarretar em reações de despolimerização e cisão aleatória das cadeias. (CANEVAROLO JR, 2006; PAOLI, 2008)

- Mecânica: ocorre quando, por esforço mecânico ou pela aplicação de uma tensão mecânica durante a fabricação ou processamento, acontece o rompimento da ligação da cadeia principal do polímero ou o aumento na distância interatômica. A degradação mecânica envolve os fenômenos de ruptura física e mudanças químicas induzidas pelas tensões mecânicas. (VASILE; SEYMOUR, 1993)

- Termomecânica: quando ocorre conjuntamente a degradação térmica e a mecânica. Como na degradação térmica, ocorrerá a cisão de cadeia, porém de forma muito mais intensa, devido ao esforço cisalhante nas cadeias poliméricas. Por estarem enroscadas durante o fluxo cisalhante, as longas cadeias poliméricas serão muito tensionadas, favorecendo sua quebra. (CANEVAROLO JR, 2006)

- Química: ocorre quando o polímero é exposto a um agente químico agressivo específico, como por exemplo, exposição à bases, ácidos, gases, ao ar, entre outros.(SCHNABEL, 1982)

- Fotodegradação: causada pela exposição do polímero a radiações de baixa energia (como por exemplo, radiação ultravioleta, microondas, etc) e é dependente da existência de um grupo cromóforo no polímero (ou em seus aditivos). A fotodegradação é determinada pela propriedade de absorção de luz do polímero (fração da luz incidente que o polímero é capaz de absorver) e pela interação da luz absorvida com a cadeia polimérica quanto à energia de suas ligações químicas. (GONZÁLEZ; VELEVA, 2004)

- Degradação por exposição às radiações de alta energia: acontece quando átomos da matéria são excitados e ionizados devido à exposição do polímero a uma radiação que possui um nível de energia quântica ou cinética, muito maior que a energia de ligação atômica. De um modo geral, as modificações químicas mais evidentes que

ocorrem em polímeros pela ação da radiação de alta energia são a formação de produtos voláteis de baixa massa molar, formação de ligações duplas C=C conjugadas ou não, quebra da cadeia principal ou reticulação. (ATTIX, 2008; PAOLI, 2008)

- *Biológica*: também denominada de biodegradação, que é resultado do ataque enzimático ao polímero realizado por microorganismos, como bactérias e fungos. A biodegradação ocorre preferencialmente na superfície. A existência de água acelera o processo de biodegradação, visto que os microorganismos dependem da água para sua sobrevivência.(VASILE; SEYMOUR, 1993)

Em geral, a degradação pode ocorrer como resultado da agressão de agentes físicos, químicos ou biológicos do meio, ou ainda pode ser causada pela combinação destes agentes degradantes envolvendo diversos mecanismos químicos, biológicos e/ou mecânicos.

Muitos polímeros são susceptíveis à degradação ambiental (ou envelhecimento ambiental) proveniente da ação das intempéries, onde reações fotoquímicas envolvendo a radiação solar, temperatura e o oxigênio atmosférico resultam em quebra das cadeias moleculares do material polimérico. Neste caso, as condições de degradação são influenciadas por fatores ambientais (como por exemplo, temperatura, local, e tempo de exposição) e agentes ambientais (como por exemplo, radiações, umidade, oxigênio, e poluentes). A presença de elevadas temperaturas, proveniente do efeito do calor do sol e de tensões aplicadas ao material podem acelerar o processo de degradação.(HSUAN et al., 1991; WHITE; TURNBULL, 1994; SAMPERS, 2002; ROY et al., 2005)

As reações de degradação acontecem quase exclusivamente na fase amorfa do polímero pois esta absorve o oxigênio muito mais rapidamente que a fase cristalina. Além disto, a oxidação pode ocorrer preferencialmente na fronteira entre as fases amorfa e cristalina onde o dano será maior. (KOMITOV et al., 1989; SCHEIRS et al., 1991; WHITE; TURNBULL, 1994)

2.2.2. DEGRADAÇÃO POR EXPOSIÇÃO A RADIAÇÕES

Os polímeros ao serem expostos às radiações podem apresentar degradação, devido a interação destas com os átomos constituintes ou os elétrons do material.

Quando os polímeros são expostos às radiações não ionizantes, como a luz visível, infravermelho, microondas, frequência de rádio, radiação ultravioleta etc, pode ocorrer fotodegradação, limitada às camadas mais superficiais, pois esta depende da difusão do oxigênio bem como do poder de penetração da radiação.

Os polímeros respondem diferentemente quando expostos a diferentes regiões do espectro de luz (UVA, UVB, visível, infravermelho, etc.), ou seja, apresentam diferentes sensibilidades fotodegradativas, que resultam das diferenças nas suas estruturas moleculares e composições químicas. (KELEN, 1983; SUITS; HSUAN, 2003)

A radiação UV possui níveis de energia que podem causar ruptura de ligações primárias das cadeias poliméricas, e como consequência, pode ocasionar a “dissociação” do polímero, microfibrilamento, perda de transparência, surgimento de trincas superficiais, etc.

Sob ação da radiação ultravioleta e na presença de oxigênio, os materiais poliméricos sofrem uma série de reações químicas oxidativas (através dos radicais livres), em processos autocatalíticos, que podem propiciar falhas prematuras do material, pois causam alteração na estrutura química do polímero e na massa molecular, através da cisão e ou reticulação das cadeias poliméricas.

A taxa de degradação depende do ambiente (principalmente intensidade da luz solar, a temperatura e humidade) e do tipo de polímero. Assim, a fotodegradação é devida a efeitos combinados das reações oxidativa e de fotólise. Em um ambiente inerte, apenas o processo de fotólise ocorre, mas na presença de ar, a foto-oxidação é considerada o processo de degradação mais importante. A razão entre estes dois mecanismos depende do ambiente e da natureza química do polímero. (RABELLO; WHITE, 1997; ANDRADY et al., 1998; GIJSMAN et al., 1999)

Quando presentes nos polímeros os grupos químicos como carbonilas (C=O) e hidroperóxidos (RO-OH) funcionam como sensibilizadores fotoquímicos e absorvem fortemente a radiação solar na região do UV, comprometendo significativamente a

estabilidade destes polímeros e causando sua fotodegradação. (KELEN, 1983; GIJSMAN et al., 1999)

Nas radiações de alta energia, como por exemplo raio-x, raio- γ e feixe de elétrons, ocorre a transferência de energia da radiação ionizante para o polímero.

A radiação de alta energia interage indistintamente com as moléculas dos polímeros, mesmo na ausência de grupos cromóforos. Neste tipo de degradação, a energia da radiação, que é superior a energia de ligação dos átomos, é transferida ao material, causando a excitação e ionização das moléculas, que se comportam como reagentes químicos, predominando a formação de radicais livres, podendo produzir modificações permanentes na estrutura físico-química do polímero. (PAOLI, 2008)

Os dois principais efeitos que podem ocorrer em um polímero submetido à radiações são a cisão e a reticulação da cadeia polimérica. A predominância da cisão, reticulação ou de ambas, está relacionada com a estrutura química do polímero, grau de cristalinidade, morfologia, estado em que se encontra o polímero durante a irradiação, atmosfera da irradiação, entre outros.

As modificações resultantes no polímero podem ser permanentes ou temporárias e ocorrem nas propriedades físicas, químicas ou mecânicas. As alterações na estrutura e na massa molecular podem provocar modificações nas propriedades mecânicas, como o aumento ou redução das mesmas, perda de transparência, microfissuras, amarelamento, etc. Outra consequência da irradiação é a geração de gases. (ARTEL, 2000; CANEVAROLO JR, 2006; CALLISTER JR, 2008)

2.2.3. DEGRADAÇÃO POR EXPOSIÇÃO À UMIDADE

A exposição dos polímeros à umidade dá origem a alterações moleculares que se manifestam nas propriedades reológicas do material. Estas alterações podem ser de natureza química ou física, dependendo da forma como afetam ou não a identidade das macromoléculas.

De um modo geral, os polímeros absorvem pouca umidade, cerca de 2% (em massa), mas mesmo este pequeno valor é suficiente para alterar as propriedades de

um polímero. Quando o material é colocado em ambiente higrotérmico a T_g pode sofrer mudança e, portanto, a temperatura adequada de serviço do material muda. O polímero ao ser exposto a um ambiente úmido pode apresentar inchamento ou hidrólise; o inchamento é uma alteração física da rede molecular do polímero, enquanto que a hidrólise é uma alteração irreversível de caráter químico. Ambas as alterações podem produzir modificações no polímero levando à degradação do mesmo. (DE'NÈVE; SHANAHAN, 1993; ZHOU; LUCAS, 1995, 1999)

O inchamento, que ocorre devido à absorção de umidade pelo polímero, produz uma dilatação no material, pois o líquido, ao se difundir entre as cadeias poliméricas, ocasiona um enfraquecimento das ligações secundárias, diminuindo a intensidade das mesmas, e aumentando o afastamento entre as moléculas. O material, com o inchamento, torna-se menos resistente e mais dúctil. O inchamento contribui para o aumento da mobilidade dos segmentos das cadeias macromoleculares. (WOLFF, 1993; CALLISTER JR, 2008)

A hidrólise é um processo de degradação que provoca a cisão das cadeias levando a uma queda da massa molecular e, por conseguinte, da viscosidade intrínseca. A hidrólise consiste na quebra da ligação química da cadeia polimérica pela ação das moléculas de água, e ocorre mais frequentemente nas ligações C-O-C, do grupamento éster $-(CO-O-C)-$, ou C-N-C, do grupamento amida $-(CO-NH)-$. (WIEBECK; HARADA, 2005; PAOLI, 2008)

Após a cisão da cadeia polimérica, ocorre a adição de hidrogênio e de hidroxila aos grupos remanescentes, formando dois grupos com terminações de ácido carboxílico e hidroxila ou amina (no caso de ligações C-N). Polímeros com moléculas polares são mais suscetíveis a sofrer hidrólise, porém polímeros apolares também podem sofrer hidrólise, uma vez que durante o processo de fabricação do polímero, provavelmente haverá a contaminação do material com impurezas que, sozinhas ou combinadas com oxigênio, podem formar grupos funcionais suscetíveis à hidrólise. (KOCKOTT, 1989; WIEBECK; HARADA, 2005; PAOLI, 2008)

O transporte de água no interior dos polímeros ocorre essencialmente por difusão. Sendo assim, o aumento de temperatura catalisa o processo de degradação, pois aumenta a penetração das moléculas de água (por difusão). No envelhecimento por umidade, duas características apresentam um papel significativo, que são a afinidade

do material por água (hidrofilia) e a razão de penetração de água no material (difusão). A estrutura do polímero também influencia no processo, de modo que, quanto menor a cristalinidade, maior a absorção de água. (MERDAS et al., 2002)

2.2.4. DEGRADAÇÃO DO UHMWPE

O UHMWPE é quase totalmente inerte, podendo ser empregado praticamente, em todos os tipos de ambientes agressivos, porém mesmo assim, pode sofrer degradação, diminuindo sua vida útil. Como observado para a maioria dos polímeros, o UHMWPE pode apresentar degradação por exposição a radiações e ao oxigênio, mostrando alterações no aspecto visual, na densidade e nas propriedades mecânicas.

O UHMWPE não deveria sofrer degradação por radiação UV, pois em sua estrutura química não existe nenhum grupo químico cromóforo, sendo portanto necessário radiações com comprimentos de ondas menores que 190nm para degradar o mesmo, porém a luz solar possui comprimento mínimo de onda de 290nm.

No entanto, impurezas internas ou externas, contendo grupos cromóforos de absorção de luz UV como hidroperóxidos, carbonilas e peróxidos podem ser incluídas durante os processos de polimerização, processamento e armazenamento possibilitando a degradação deste material. A absorção da radiação UV por esses grupos inicia uma série de reações químicas foto-oxidativas, que geram outros grupos químicos como carbonila e hidroperóxidos, aumentando assim, a absorção de UV e ocasionando uma maior degradação através das reações de cisão e reticulação das cadeias do polímero (RABEK, 1995; ANDRADY et al., 1998; ZHANG et al., 2003; FECHINE et al., 2006).

A degradação do polietileno na presença da luz solar ou UV é controlada pela foto-oxidação através de uma série de radicais livres, conforme representado na FIG.2.11, que representa as etapas envolvidas na fotodegradação do polietileno.

A reação de oxidação leva à cisão da cadeia principal do polímero e a formação do grupo químico carbonila. A energia necessária para gerar radicais livres em poliolefinas é menor do que a necessária para romper as ligações C-H, por isso, as

mesmas são mais suscetíveis à degradação UV do que outros tipos de polímeros, sendo necessária a adição de um estabilizante de UV. (SUITS; HSUAN, 2003)

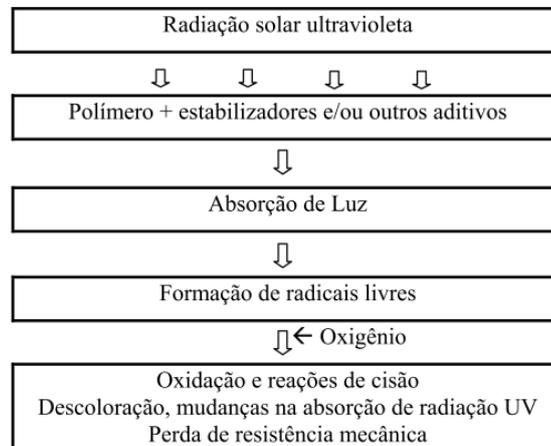


FIG.2.11 - Esquema simplificado das etapas envolvidas na fotodegradação do polietileno.

adaptado de ANDRADY et al., 1998

Com relação à degradação por exposição à radiação ionizante, pode-se observar que estas irradiações introduzem alterações estruturais que podem ser prejudiciais para a integridade e o desempenho do UHMWPE, limitando a sua vida útil. O polietileno tem uma estrutura molecular muito simples que contém dois tipos diferentes de ligações: H-C e C-C, e quando o mesmo é irradiado, alguns dos efeitos produzidos são a formação de radicais livres e a cisão da cadeia. (CHAPPA et al., 2006)

Observa-se no UHMWPE que para baixas doses de radiação (aproximadamente 40kGy) tem-se uma predominância do processo de reticulação, resultante da recombinação dos radicais livres. Com o aumento da dose de radiação gama (acima de 100Kgy) ocorre a predominância do processo de degradação oxidativa, que resulta da reação do radical livre com oxigênio. Esta degradação oxidativa é controlada pelo processo de difusão, onde a profundidade de penetração aumenta com a dose de radiação, e produz mudanças nas propriedades físicas e mecânicas do polímero, em especial, na resistência ao desgaste. (LI, 2001; SUAREZ; BIASI, 2003; ALVES et al.,

2004; SUAREZ et al., 2005; AL-MA'ADEED et al., 2006). A FIG.2.12 representa esquematicamente este processo de oxidação.

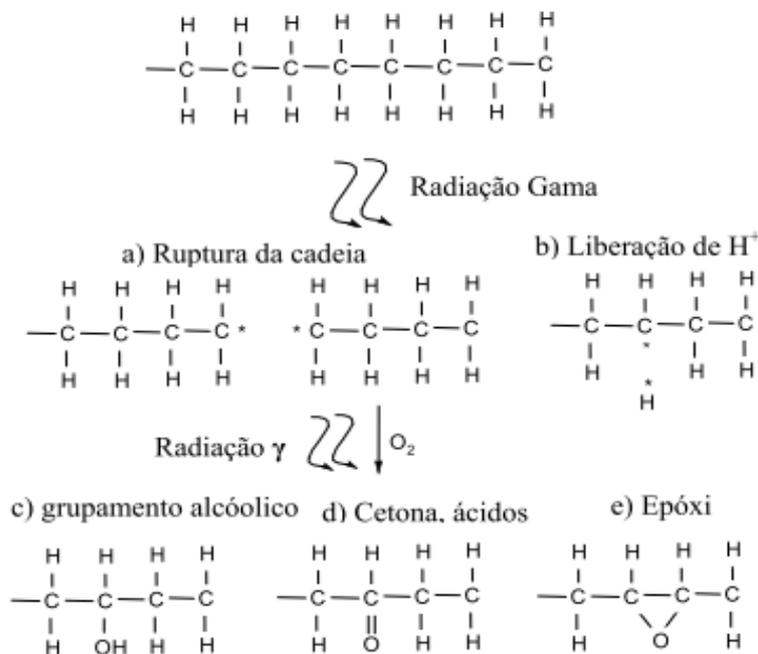


FIG.2.12 - Representação da cadeia polimérica rompida após irradiação e da combinação com oxigênio, de modo a facilitar a degradação oxidativa do UHMWPE; a) ruptura da cadeia; b) a liberação de H (radical livre); c) a formação de álcool ; d) a formação de carbonila; e) a formação de epóxi.

ROCHA, 2009

A irradiação em atmosfera inerte provoca desidrogenação do UHMWPE devido à quebra da ligação C-H, à difusão do H e à formação de ligações químicas C=C, produzindo reticulação da cadeia polimérica.

O envelhecimento do UHMWPE pode ocorrer mesmo quando irradiado em atmosfera inerte. Isto ocorre porque os radicais livres formados tem longa duração, ou seja, permanecem ativos por longo período após cessar a irradiação. Estes radicais produzidos são aprisionados dentro das regiões cristalinas e semi-cristalinas do polímero, o que permite que interajam com o oxigênio após a irradiação, quando por exemplo o produto é estocado ao ar. Assim, quanto maior o grau de cristalinidade do UHMWPE maior a susceptibilidade à oxidação a longo prazo. (THOMAS et al., 1996; AL-MA'ADEED et al., 2006)

O comportamento mecânico do UHMWPE é influenciado pelas alterações moleculares induzidas no polímero devido às radiações, observando um aumento na cristalinidade do material com o aumento na dose de radiação, pois a cisão das cadeias macromoleculares produz cadeias mais curtas e de menor massa molecular, permitindo um maior empacotamento, ou seja maior cristalinidade, resultando em maior dureza, o que ocorre em detrimento de sua tenacidade (SUAREZ; BIASI, 2003; AL-MA'ADEED et al., 2006).

2.3. FIBRAS E TECIDOS POLIMÉRICOS

2.3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

No fim do século XIX, as fibras naturais (algodão, lã e seda) já eram utilizadas pelo homem, porém estas possuíam resistência à tração e módulo de elasticidade inferiores a 0,5GPa e 10GPa. Em 1939 a empresa DuPont desenvolveu uma fibra têxtil, o nylon 66, feita a partir do petróleo, que revolucionou a indústria de fibras, pois possuíam resistência à tração e módulo de elasticidade muito superiores, da ordem de 5,8GPa e 280GPa (CHAE; KUMAR, 2006).

A fibra é definida como um conjunto de filamentos poliméricos que possui suas cadeias macromoleculares orientadas, principalmente, na direção paralela ao sentido longitudinal (comprimento). As fibras são caracterizadas como um material de corpo cilíndrico, de pequena seção transversal, flexível, e com a razão entre comprimento e diâmetro superior a 100. (CANEVAROLO JR, 2006; CALLISTER JR, 2008)

No caso das fibras sintéticas, o alinhamento das moléculas é função do processo de fabricação, como por exemplo, fiação, extrusão e estiramento. O grau de alinhamento das moléculas tem influência direta nas propriedades da fibra, quanto maior o alinhamento maior o módulo de elasticidade e a resistência mecânica máxima. (JUSTO, 2005)

As fibras podem ser divididas em duas classes: (CARDOSO, 2009)

- Naturais: As Fibras naturais podem ser obtidas de fontes vegetais (como o linho, o sisal, etc), animais (como a lã, a seda, etc) e minerais (como a fibra de basalto);

- Químicas: As Fibras químicas podem ser subdivididas em três subclasses: Fibras artificiais, produzidas a partir da matéria-prima natural, como a celulose, viscose, etc; Fibras sintéticas, originadas do carvão ou do petróleo, como a poliamida, poliolefinas, borrachas sintéticas, etc; e Fibras inorgânicas, que são as refratárias (cerâmicas) e industriais, como fibra de carbono, vidro, metal, etc.

O conjunto de filamentos que forma a fibra produz um cilindro de diâmetro irregular ao longo do seu comprimento. Assim sendo, o diâmetro da fibra, por ser irregular e de difícil medição, é determinado por uma unidade padronizada, denominado titulação ou título. Existem duas unidades de medida do título: o tex, recomendado pelo Sistema Internacional de Unidades (SI), que equivale a massa em gramas de 1000 metros de fibra; e o denier, que equivale a massa em gramas de 9000 metros de fibra.

Tecidos são produzidos por fibras cujas propriedades dependem do diâmetro e tipo de fibra, bem como, da textura do tecido, ou seja, da geometria estrutural, pois a arquitetura do tecido influencia a transferência de energia entre as fibras.

Os tecidos podem ser produzidos com diferentes construções ou estruturas (plana, triaxial, trançada, etc.), cada uma apresentando propriedades específicas. As construções básicas mais conhecidas são as planas (plain weave), sarja (twill weave) e satim (satin weave), representadas na FIG.2.13.

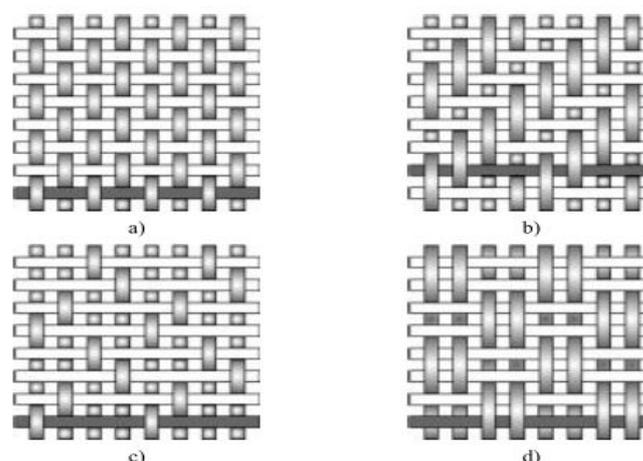


FIG.2.13 - Alguns tipos de construção de tecido: a) tafetá (plana), b) sarja, c) satim, d) basket.

JUSTO, 2005

A construção mais utilizada é a plana, sendo a tafetá (ou em tela) a mais simples, conforme representado na FIG.2.14, onde os conjuntos de fios, no sentido longitudinal (no sentido do comprimento), denominados de Urdume, e no sentido transversal (na direção da largura), denominados de Trama, estão entrelaçados, um a um, formando um ângulo reto.

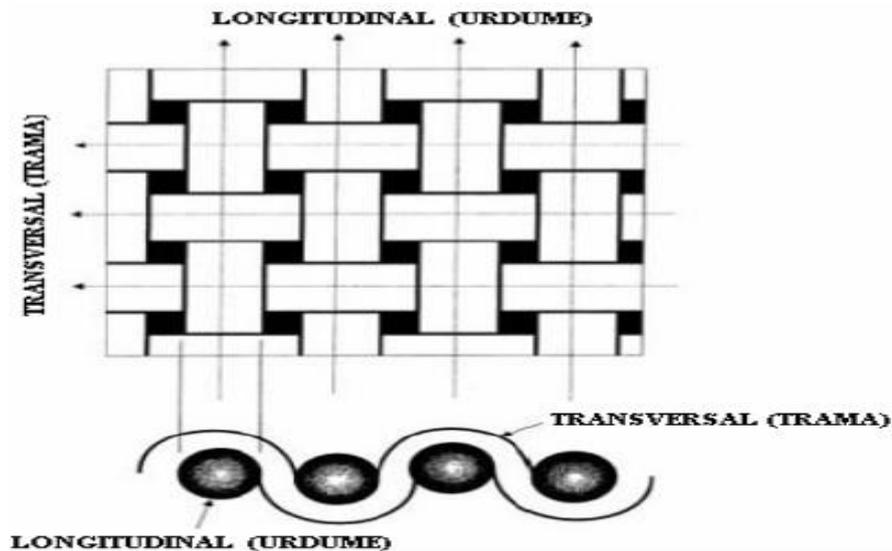


FIG.2.14 - Construção básica estrutural de um tecido em tela.

GOSWAMI, ANANDJIWALA e HALL, 2004

Existe também a configuração denominada de não-tecido (non-woven fabric), que consiste em camadas unidirecionais de fibras dispostas cruzadas umas em relação às outras, na orientação $0^\circ/90^\circ$, mas sem tecelagem, conforme mostrado na FIG.2.15.



FIG.2.15 - ilustração com 4 camadas de fibras alinhadas dispostas a $0^\circ/90^\circ/0^\circ/90^\circ$

HONEYWELL INTERNATIONAL INC, 2011

2.3.2. FIBRAS DE ALTO DESEMPENHO

As fibras de alto desempenho são caracterizadas por terem alta resistência mecânica, alto módulo de elasticidade e baixa densidade. São produzidas, normalmente, pelo processo de fiação, onde inicialmente o material polimérico é aquecido até formar um líquido viscoso ou solubilizado em um solvente específico, sendo em seguida bombeado através de uma fieira (placa que contém diversos orifícios pequenos e redondos). Cada filamento da fibra é produzido pela passagem do líquido viscoso através dos orifícios da fieira seguida de uma solidificação rápida por resfriamento ao ar ou em banho. (CALLISTER JR, 2008)

Existem 3 (três) tipos principais de fibras poliméricas de alto desempenho aplicadas na área das blindagens balísticas: a poliamida aromática, poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA), conhecida como para-aramida, poliaramida ou simplesmente aramida; o polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE); e o polibenzobisoxazol (PBO). As propriedades gerais destas fibras de alto desempenho estão mostradas na TAB.2.2.

TAB.2.2 - Propriedades de fibras de alto desempenho comercializadas por diferentes fabricantes

Tipos de fibras	Densidade	Resistência à tração	Módulo de elasticidade	Deformação	Retenção de umidade	Resistência ao calor ¹
	(g/cm ³)	(GPa)	(GPa)	(%)	(%)	(°C)
ARAMIDA ²	1,44	3,6 - 4,1	130	2,8	4,5	550
UHMWPE ³	0,97	3,1	105	2,50	-	150
PBO ⁴	1,56	5,8	270	2,50	0,6	650

¹ temperatura de fusão ou decomposição; ² Kevlar 49 (produzido pela DuPont); ³ Spectra 1000® (produzido pela Honeywell); ⁴ Zylon (HM) (produzido pela Toyobo).

CHAE e KUMAR, 2006

A poliamida aromática (aramida) é um polímero orgânico sintético derivado da poliamida (PA), com cadeia longa, apresentando moléculas naturalmente estendidas e rígidas que tomam a forma de um bastão. São parcialmente alcalinas (grupo amida) e parcialmente ácidas (grupo carboxila) e suas propriedades vão depender, principalmente, dos grupos amidas. O termo genérico aramida é utilizado para a poliamida sintética cuja cadeia principal possui pelo menos 85% dos grupamentos

amida $-(CO-NH)-$ ligados diretamente a dois anéis aromáticos. A estrutura química repetitiva da aramida, o mero, está mostrada na FIG.2.16. (WIEBECK; HARADA, 2005; HOLMES et al., 2006)

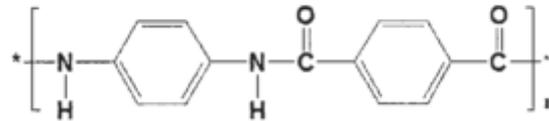


FIG.2.16 - Estrutura química do poly(p-phenylene terephthalamide) (PPTA)
CHAE; KUMAR, 2006

Apesar das poliamidas aromáticas não apresentarem a maior resistência a tração nem o maior módulo de elasticidade entre as fibras de alto desempenho, estas se caracterizam por apresentar uma favorável relação entre suas propriedades, tais como, baixa densidade, elevadas propriedades em tração, alta resistência química, alta temperatura de decomposição (acima de 500°C), baixa flamabilidade e boas estabilidades térmica e dimensional.

As aramidas, em geral, não fundem, pois a decomposição ocorre na mesma temperatura de fusão cristalina (T_m). A resistência da aramida resulta, principalmente, da sua estrutura altamente cristalina e das ligações de hidrogênio existentes entre as cadeias macromoleculares, conforme FIG.2.17. (WIEBECK; HARADA, 2005; HOLMES et al., 2006; DUPONT, 2011).

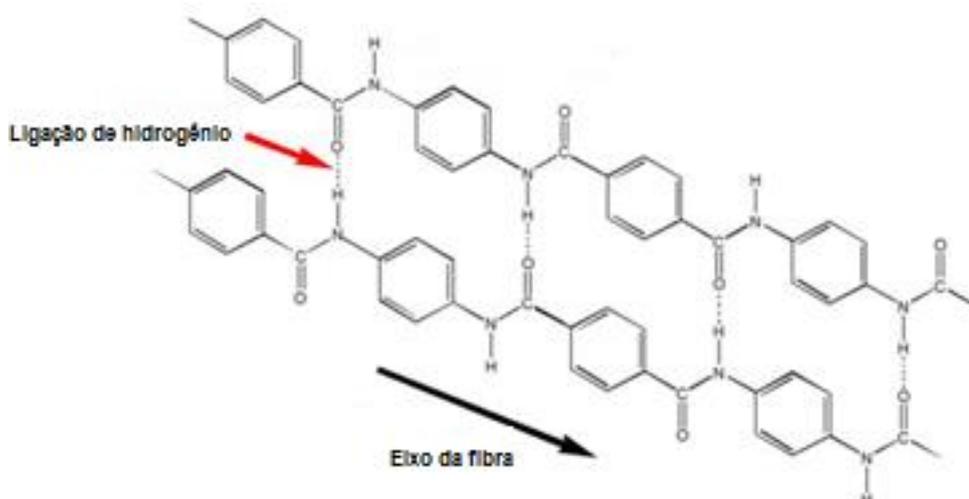


FIG.2.17 - Formação das ligações de hidrogênio existentes entre as cadeias macromoleculares da para-aramida
Adaptado de HOLMES; RICE; SNYDER, 2006

As poliaramidas, PPTA, têm cor amarela, mas escurecem gradualmente quando expostas a radiação ultravioleta, devido a presença do grupo cromóforo (carboxila) em sua cadeia. Apresentam boa resistência a maioria dos solventes orgânicos, mas são degradadas por bases fortes ou ácidos, em temperaturas elevadas, ou quando exposta a radiações UV. (YANG, 1993; CHAE; KUMAR, 2006)

As características das fibras de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE) serão apresentadas detalhadamente no Item 2.3.3.

O PBO, que é caracterizado pelo grupo benzobisoxazole na estrutura de sua cadeia principal, pertence à família de polímeros conhecida como polibenzazoles (PBX), cuja estrutura é formada por meros que tem um ou mais anéis aromáticos e heterocíclicos. A estrutura do PBO está mostrada na FIG.2.18.

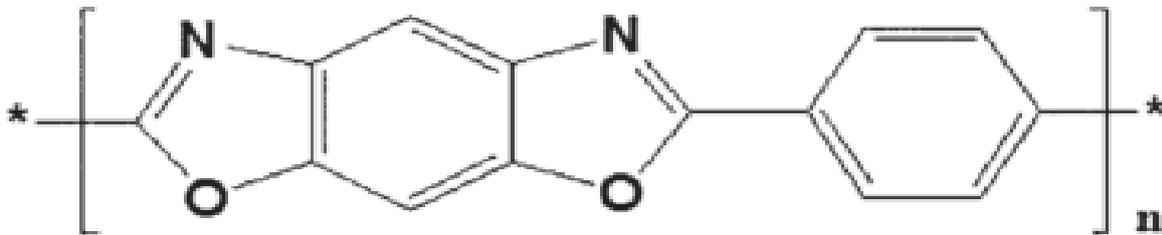


FIG.2.18 - Estrutura química do PBO

CHAE e KUMAR, 2006

É uma fibra sintética de alto desempenho que consiste numa cadeia de moléculas rígidas de poli(p-fenileno-2,6-benzobisoxazol). Os anéis aromáticos do PBO contribuem para a rigidez molecular, proporcionando excelentes propriedades mecânicas e alta estabilidade térmica (com temperatura de decomposição de 650°C). Por isso, as fibras de PBO, assim como a maioria das fibras à base de polibenzazois, são extremamente fortes, duras e rígidas, e com resistência à tração e módulo maior do que as fibras de poliaramidas ou de polietilenos de ultra alto peso molecular. (HSIAO; HUANG, 2004; CHAE; KUMAR, 2006)

As fibras de PBO também apresentam excelente resistência química a vários solventes orgânicos, ácidos e bases, porém são facilmente degradadas quando expostas à radiação UV e à combinação de alta temperatura com umidade. (HSIAO; HUANG, 2004; CHAE; KUMAR, 2006)

2.3.3. FIBRA DE UHMWPE

As fibras de UHMWPE podem ser produzidas pelo processo denominado fiação a gel (*spinning gel*), que é utilizado desde 1980. Neste método, o polímero em pó é aquecido até o estado parcialmente líquido, formando um gel, e em seguida é processado por uma extrusora, através de uma fiação. O fio extrudado é resfriado ao ar em seguida em um banho líquido. O resultado final é uma fibra de UHMWPE, com alto grau de orientação. Este processo de obtenção da fibra de alta resistência é realizado sob tração, de forma que as partes cristalinas da fibra ficam alinhadas. As cadeias poliméricas podem atingir uma orientação paralela ao eixo longitudinal da fibra superior a 95% e um nível de cristalinidade acima de 85%. A FIG.2.19 representa esquematicamente este alinhamento das cadeias. (DINGENEN, VAN, 1989; CARR, 1999; TAYLOR; CARR, 1999; CORDEBELLO, 2002; LIU; YU, 2005; XIAO et al., 2011; ZHANG et al., 2011; LITVINOV et al., 2011)

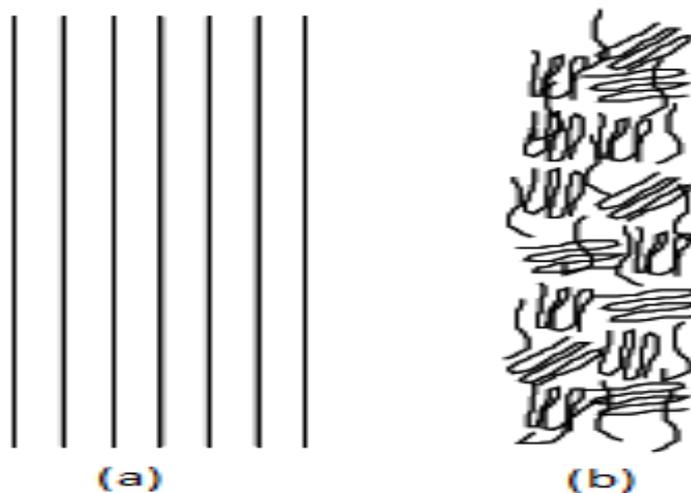


FIG.2.19 – Representação esquemática do alinhamento das cadeias do polímero (a) fibra UHMWPE e (b) PE normal
CORDEBELLO, 2002

Este alto grau de orientação e cristalinidade permite que as fibras possuam uma altíssima tenacidade, baixa densidade, alta resistência ao impacto, boa resistência química, resistência à abrasão, flexibilidade, e baixa absorção de umidade. Uma das desvantagens da fibra de UHMWPE, quando comparado com as outras fibras de alto desempenho, é seu baixo ponto de fusão (próximo de 150°C).

A falta de polaridade e a não existência de um grupo funcional reativo na superfície da fibra de UHMWPE faz com que a mesma seja quimicamente inerte, apresentando uma baixa energia de superfície, acarretando em uma baixa molhabilidade e baixa adesão interfacial fibra-matriz, quando utilizada em um compósito de alta performance, sendo necessária a realização de tratamentos na superfície da fibra para melhorar esta adesão. (DINGENEN, VAN, 1989; COHEN et al., 1997; CHIU; WANG, 1998; ZHENG et al., 2004; ZHU et al., 2010)

A célula cristalina predominante na fibra de UHMWPE é a ortorrômbica, porém dependendo das condições de temperatura e pressão, células monoclinicas ou hexagonais podem ser formadas. (HSIEH; HU, 1997; SHAVIT-HADAR et al., 2005)

O UHMWPE é a menos densa de todas as fibras de alto desempenho e a mais resistente à abrasão. É também mais resistente à radiação ultravioleta e a produtos químicos do que as fibras de aramida. Estudos indicam que a fibra de UHMWPE, após uma prolongada exposição à radiação UV, apresenta uma perda de tenacidade e diminuição do alongamento (devido a cisão das cadeias poliméricas), e paralelamente ocorre um aumento do módulo de elasticidade (devido a reticulação das cadeias) (ZHANG et al., 2003).

Por causa da diferença de solubilidade e difusão do oxigênio entre os domínios amorfos e cristalinos, a oxidação é iniciada nos domínios amorfos, que conduz à cisão da molécula e/ou reticulação destas zonas com modificações adicionais das propriedades, estrutura e morfologia do material irradiado. (LEWIS, 2001; GULMINE et al., 2003; FECHINE et al., 2006)

Uma investigação morfológica da fibra, após uma exposição de 300 horas, revelou que a cristalinidade foi ligeiramente aumentada, ao passo que a massa molecular da fibra e a orientação global diminuíram. Pode-se observar neste tipo de degradação, que é controlada por difusão, uma mudança no mecanismo de fratura do UHMWPE de dúctil para frágil. (ZHANG et al., 2003)

Com relação à degradação por umidade e temperatura, compósitos feitos com fibra de UHMWPE apresentam baixa absorção de umidade, principalmente se comparada aos produzidos com outras fibras de alto desempenho, como a aramida por exemplo. Estudos mostram que a absorção máxima de umidade do UHMWPE é

de aproximadamente 0,37%, após 8 dias acondicionados à 80°C e a 90% de umidade relativa (MOTA, MELO, e LOPES, 2011).

A fibra de UHMWPE é muito utilizada em produtos de proteção balística pessoal como coletes e capacetes, artigos desportivos, cordas, redes etc. Esta fibra de alto desempenho é utilizada em proteção balística sob as formas de tecido e de não-tecido (non-woven).

Existem, atualmente, 3 fabricantes de fibras de UHMWPE: DSM (Dyneema®), Honeywell (Spectra®) e Braskem (UTEC®), que é o único fabricante nacional. A TAB.2.3 mostra uma comparação entre as propriedades das fibras comerciais Dyneema® e Spectra®, e os valores das propriedades de cada fibra constantes desta tabela variam dentro de uma faixa específica, devido às diferentes titulações nas quais a mesma pode ser comercializada.

TAB.2.3 – Comparativo entre as propriedades das fibras de UHMWPE comercializadas por diferentes fabricantes

Fibras	Densidade	Resistência à tração	Módulo de elasticidade	Deformação
	(g/cm ³)	(GPa)	(GPa)	(%)
Dyneema SK60 ¹	0,97	2,4-3,3	65-100	3-4
Dyneema SK75 ¹	0,97	3,3-3,9	109-132	3-4
Spectra 900 ²	0,97	2,34-2,6	75-79	3,6-3,9
Spectra 1000 ²	0,97	2,91- 3,25	97-113	2,9-3,5
Spectra 2000 ²	0,97	3,25-3,34	113-124	2,8-3,0

¹ DSM; ² Honeywell.

DSM, 2008; HONEYWELL, 2008, 2010a, 2010b

2.4. COMPORTAMENTO DINÂMICO E BALÍSTICO DOS MATERIAIS

2.4.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O comportamento dinâmico dos materiais depende de mecanismos que envolvam processos com alta taxa de deformação, e também da resposta dinâmica dos materiais a estes mecanismos. Esta resposta é função de vários fatores como, por

exemplo, a velocidade e a trajetória do projétil, as propriedades mecânicas do alvo e do projétil, a espessura do alvo, a forma da ponta do projétil, a relação de massa entre o alvo e o projétil, entre outros. (ZUKAS et al., 1982)

Um dado material (metálico, cerâmico, compósito ou polímero) será resistente ou não ao impacto, conforme sua capacidade de absorção de energia, ou seja, de acordo com sua tenacidade. As resposta dinâmica pode ser modificada pelas condições do impacto, tais como, velocidade de aplicação da carga, nível do carregamento e temperatura. Os materiais apresentam, de uma maneira geral, um comportamento mais dúctil em menores taxas de deformação e em temperaturas mais altas.

O comportamento dinâmico de um material pode diferir significativamente do comportamento sob situações estáticas ou quasi-estáticas, não havendo uma relação direta entre as propriedades estáticas e dinâmicas. Os eventos dinâmicos necessitam de um estudo especial, onde cinética e a inércia do material são fatores importantes. (SOUSA; THAUMATURGO, 2002)

A EQ.2.4, que relaciona a energia cinética (E_c) com a velocidade (v) da massa (m) do projétil, é de extrema importância, pois esta energia é transformada em danos no projétil (massa arremessada para produzir danos em um alvo) e no alvo (objeto móvel ou estacionário que sofre deformação proveniente do impacto de um projétil).

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 \quad \text{EQ.2.4}$$

Um processo é considerado dinâmico quando a taxa de deformação imposta ao material é suficientemente alta de tal forma que o corpo como um todo não tenha tempo suficiente de reagir a esta solicitação. As tensões são transferidas de átomo a átomo, deslocando-se através do corpo em velocidades específicas, formando-se uma frente de onda, denominada de onda de tensão, que delimita a região deformada da região não deformada do material. Podem ser gerados, dependendo da resposta do material à solicitação externa, três tipos de ondas, a elástica, a plástica e a de choque. (MEYERS, 1994)

Em um meio contínuo, a velocidade da onda elástica (C_o) depende do seu módulo de elasticidade (E) e da densidade do material (ρ), conforme mostrado na EQ.2.5:

$$C_0 = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad \text{EQ.2.5}$$

A deformação plástica ocorre quando a tensão de solicitação excede o limite elástico de um material dúctil e o pulso de tensão que se desloca pelo material será decomposto em duas partes, uma elástica (onda elástica) e uma plástica (onda plástica). A equação da velocidade de uma onda plástica está mostrada na EQ.2.6.

$$V_p = \sqrt{\frac{d\sigma/d\varepsilon}{\rho}} \quad \text{EQ.2.6}$$

onde $d\sigma/d\varepsilon$ é a inclinação da curva tensão (σ) versus deformação (ε) na região plástica e ρ é a densidade.

As ondas de choque são ondas geradas por taxas de deformação acima de 10^4s^{-1} , e são caracterizadas por exigirem localmente um estado de deformações uniaxiais, ou seja, não se considera o fluxo lateral de material. Como requisito para existência de uma onda de choque tem-se que as regiões com maior amplitude de onda deslocam-se mais rápido do que as regiões de menor amplitude, gerando discontinuidades de pressão, de temperatura (ou energia interna) e de densidade. (MEYERS, 1994)

Quando as ondas de tensão excedem o limite dinâmico do material, o mesmo se comporta como um fluido e pode ser considerado como um gás perfeito, conforme apresentado na EQ.2.7.

$$\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V} \quad \text{EQ.2.7}$$

onde P é a pressão, V o volume específico e γ o coeficiente politrópico dos gases.

O fenômeno de propagação de ondas de choque é preponderante nos impactos em altas velocidades, como por exemplo, no ensaio balístico. O desempenho balístico

de um material depende, dentre outros fatores, do relacionamento entre as propriedades balísticas e tecnológicas do material que o constitui.

As principais propriedades balísticas são as seguintes:

- resistência ao choque: que é a propriedade que permite que o material absorva, sem fraturar, em um tempo muito curto, a energia de impacto do projétil. Pode ocorrer a formação de trincas;
- resistência ao estilhaçamento: que é a propriedade pela qual o alvo resiste ao aparecimento de trincas e fissuras, em especial na face distal;
- resistência à penetração: que é a propriedade que mede o quanto o alvo impede a penetração, parcial ou total do projétil.

Fatores como o formato da ponta do projétil, o ângulo e velocidade de impacto, a relação comprimento e diâmetro do projétil, a relação de dureza dos materiais do alvo e do projétil, são alguns dos fatores que influenciam o desempenho balístico de um alvo.

A entrada de um projétil em qualquer região de um alvo é definida como penetração do projétil. A penetração também é denominada de perfuração parcial, ou seja, quando o projétil entra no alvo sem atravessá-lo completamente. A penetração envolve processos como perfuração, incrustação e ricochete. (BACKMAN; GOLDSMITH, 1978)

A perfuração ocorre quando há uma penetração completa, ou seja, o projétil atravessa completamente o alvo, com uma velocidade residual final (V_R). A incrustação é quando o projétil é parado pelo alvo e permanece dentro do mesmo. O ricochete denota o desvio do projétil, sem que ocorra perfuração ou incrustação. (BACKMAN; GOLDSMITH, 1978)

Para definir a perfuração, pode-se utilizar um dos seguintes critérios, Exército, Marinha ou de proteção, que estão representados na FIG.2.20.

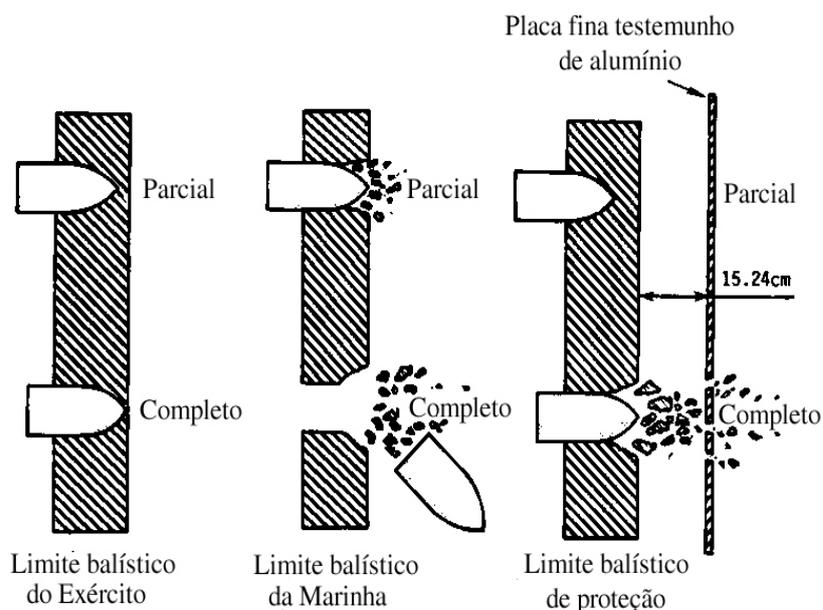


FIG.2.20 - Critérios de proteção: (a) do Exército; (b) da Marinha; (c) de Proteção
ZUKAS et al., 1982

No critério do Exército, uma penetração completa ocorre quando uma luz visível de 60W atravessa o furo produzido na blindagem no ensaio balístico ou quando a ponta do projétil pode ser vista, a olho nú, na face posterior da blindagem. No critério da Marinha, uma penetração completa requer que o projétil ou uma maior porção deste possa ser visto, a olho nú, na face oposta do impacto. No critério de Proteção, uma penetração completa ocorre quando uma placa testemunho, colocada a uma distância de 6" (15,24 cm) da parte posterior do alvo, é perfurada por um ou mais fragmentos do alvo ou do projétil, ou pelo próprio projétil. O critério de proteção é utilizado, atualmente, para avaliar blindagens opacas e transparentes para veículos de passeio.

Algumas normas, tal como a NIJ 0108.01, National Institute of Justice, Departamento de Justiça, USA, especificam uma placa de alumínio 2024 T3 ou T4 como placa testemunho.

O alvo ao ser atingido pode apresentar diversos modos de perfuração, dependendo de variáveis como as propriedades dos materiais envolvidos, a velocidade de impacto, a geometria do projétil, a geometria do alvo, as condições de apoio, entre outros. Apesar de existir sempre um modo de perfuração dominante, o alvo pode romper devido a uma combinação de diversos mecanismos. (ZUKAS et al., 1982)

Os mecanismos de penetração mais frequentes são: a fratura devido a onda de tensão inicial, fratura radial, estilhaçamento, batoque, pétalas frontal, pétalas dorsal, fragmentação e alargamento dúctil de furo, conforme representado na FIG.2.21. (BACKMAN et al, 1978)

A fratura devido a uma onda de tensão inicial pode ocorrer quando a amplitude da onda for superior ao limite de resistência à compressão do material do alvo e, geralmente, ocorre em alvos de baixa densidade. Já a fratura radial acontece em alvos compostos por materiais frágeis, tais como os cerâmicos. A reflexão da onda compressiva inicial na superfície livre do alvo pode gerar o estilhaçamento. Este mecanismo de falha é caracterizado pela ejeção de fragmentos e, normalmente, ocorre sob ação de uma carga explosiva. (BACKMAN; GOLDSMITH, 1978; MOSS et al., 1995).

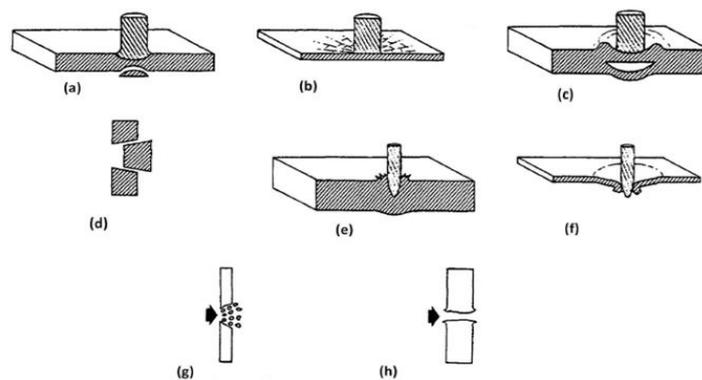


FIG.2.21 - Mecanismo de penetração: (a) fratura devido à onda de tensão inicial; (b) fratura radial em alvo frágil; (c) estilhaçamento; (d) batoque; (e) formação das pétalas (frontal); (f) formação das pétalas (distal); (g) fragmentação; (h) alargamento dúctil do furo.

BACKMAN e GOLDSMITH, 1978.

A fratura é dita em batoque quando o projétil arranca uma porção de material do alvo. A porção do material que é arrancada possui diâmetro aproximadamente igual ao do projétil. As pétalas são formadas pelas altas tensões trativas radial e circunferencial após a passagem da onda de tensão inicial. Quando placas finas são impactadas por projéteis de pontas ogivais ou cônicas em baixa velocidade, pode-se observar a formação da pétala dorsal. A fragmentação ocorre em materiais frágeis,

devido à interferência da onda compressiva incidente e a sua reflexão, que produz um estado de tensões trativo. O alargamento dúctil do furo acontece quando bandas de deslizamento na região adjacente ao impacto facilitam a deformação plástica do material até a ruptura. (BACKMAN; GOLDSMITH, 1978; MOSS et al., 1995)

O estudo do comportamento de materiais a serem empregados em blindagens balísticas pode ser realizado utilizando métodos determinísticos ou probabilísticos.

Os métodos determinísticos são utilizados para a determinação da velocidade crítica de impacto, ou seja, a que não ocorre perfuração de acordo com certo critério que define o dano permitido no impacto. É um método baseado nas leis de conservação de energia, de massa e da quantidade do movimento, e nas equações de estado dos materiais. É o método mais adequado para a determinação da Velocidade Limite (V_L), e é utilizado no estabelecimento de equações empíricas e/ou no controle de dados teóricos, pois avaliam o comportamento de materiais sob altas taxas de deformação fornecendo dados para a predição do comportamento dinâmico dos materiais.

Os métodos probabilísticos são baseados em modelos estatísticos que analisam a ocorrência ou não de perfuração, onde o critério adotado é a velocidade onde a perfuração ocorre com certa probabilidade pré-fixada. Para execução deste método, faz-se necessário uma grande série de impactos. (ZUKAS et al., 1982)

Uma medida adotada para medir a resistência de um alvo é o limite balístico (V_L). De um modo geral, o limite balístico de um material é caracterizado pela maior velocidade a que o mesmo pode resistir sem a ocorrência de perfuração. Uma média feita entre a maior velocidade de impacto que gerou penetração parcial e a menor velocidade de impacto que gerou perfuração total também pode ser utilizada como limite balístico do material.

A norma americana MIL-STD-662F (U. S. Department of Defense, 1997) define como Limite Balístico, V_{50} , a velocidade em que um material tem 50% de probabilidade de resistir ao impacto de um dado projétil, isto é, a velocidade para a qual 50% dos impactos resultam em penetração completa e 50% em penetração parcial. A FIG.2.22 mostra, para uma dada combinação alvo/projétil, uma curva típica de probabilidade de perfuração em função da velocidade de impacto.

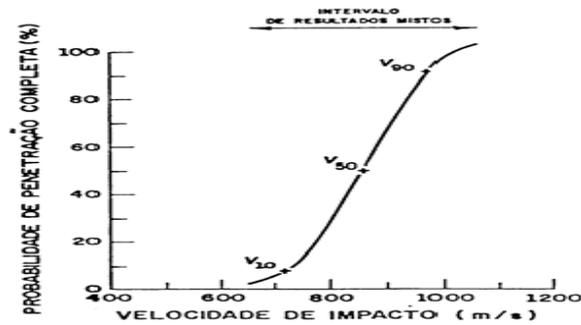


FIG.2.22 - curva típica da probabilidade de perfuração em função da velocidade de impacto, para uma dada combinação projétil/alvo.

ZUKAS et al., 1982

2.4.2. COMPORTAMENTO DINÂMICO E BALÍSTICOS DE POLÍMEROS

Os polímeros utilizados em blindagens balísticas podem ser classificados em rígidos (como por exemplo, os compósitos laminados) ou flexíveis (na forma de tecidos poliméricos), transparentes (como por exemplo, o policarbonato) ou opacos (como por exemplo, o UHMWPE), e homogêneos ou heterogêneos. A TAB.2.4 mostra algumas variações e seus constituintes.

TAB.2.4 - Tipos de blindagem polimérica

	Tipo		Constituintes
	Blindagem polimérica	Opaca	Flexível
Rígida			matriz polimérica, plástica ou elastomérica, reforçada por fios ou tecidos de alto desempenho.
Transparente		Rígida	Placas homogêneas ou camadas de plástico unidas por adesivos.

Para serem utilizados como material para blindagens balísticas, os polímeros devem, durante o impacto, absorver a energia de impacto do projétil e resistir à sua penetração.

As blindagens poliméricas mais empregadas na área balística são produzidas a partir de fibras de alto desempenho na forma de tecidos (woven) ou de não-tecidos (non-woven) (PRAT et al., 2012). Os entrelaçamentos mais comuns dos tecidos balísticos são o tipo em tela (plain weave) e o natê (basket weave). A FIG.2.23 mostra a construção dos dois tipos de tecidos. (CHEESEMAN; BOGETTI, 2003; LANE, 2005)

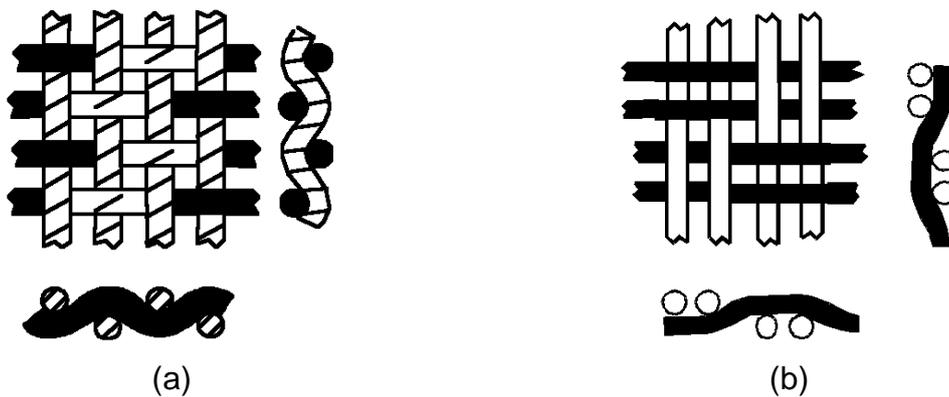


FIG.2.23 - Tipos de entrelaçamento do tecido: (a) em tela; (b) natê
LANE, 2005

Para entendermos a resposta de um tecido ao impacto de um projétil, primeiramente abordaremos o mecanismo de impacto em uma única fibra. Uma fibra ao ser atingida por um projétil produz duas ondas, longitudinal e transversal, que se propagam a partir do ponto de impacto conforme mostrado na FIG.2.24.

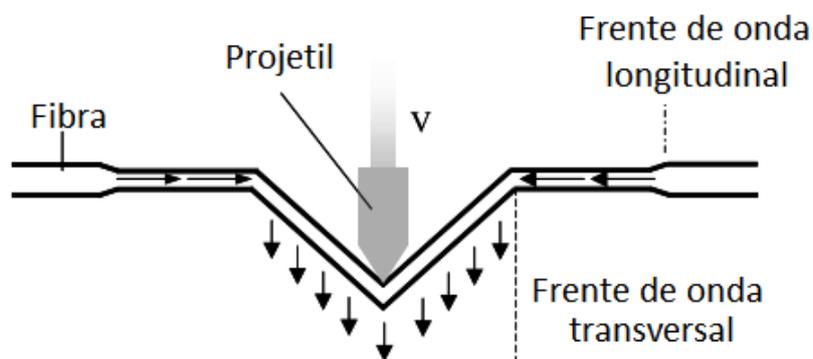


FIG.2.24 - Propagação de ondas numa fibra submetida ao impacto do projétil
adaptado de CHEESEMAN; BOGETTI, 2003

A onda de tensão longitudinal percorre o eixo das fibras na velocidade do som do material. À medida que a onda de tensão longitudinal se propaga na fibra para longe do ponto de impacto, o material, atrás desta frente de onda, flui na direção do ponto de impacto, o qual é defletido na direção do movimento de impacto do projétil, conforme representado na FIG.2.25. (CHEESEMAN; BOGETTI, 2003; NAIK et al., 2006)

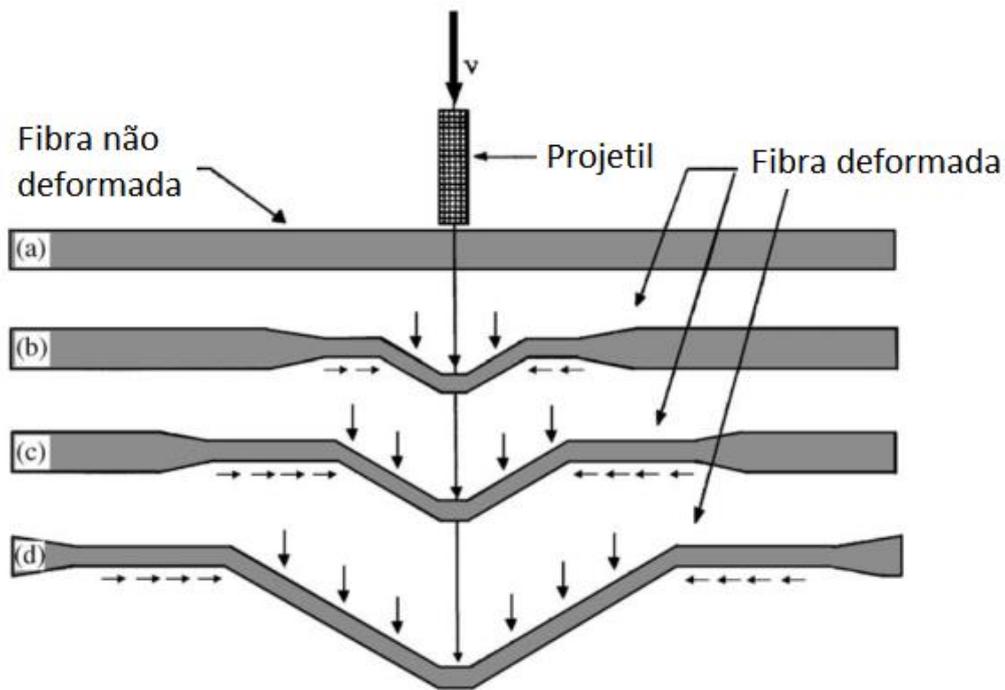


FIG.2.25- Configuração da fibra antes e após o impacto: (a) antes do impacto; (b)-(d) após impacto.

adaptado de NAIK; SHRIRAO; REDDY, 2006

Após a passagem da onda longitudinal surge a onda transversal, que é o movimento transversal da fibra, fazendo com que o material deixe de se deslocar em direção ao ponto de impacto e passe a deslocar-se com uma velocidade transversal igual em amplitude e direção à velocidade do projétil. Atrás da frente de onda transversal, a configuração da fibra é uma linha reta com inclinação constante relativa à direção longitudinal. (CHEESEMAN; BOGETTI, 2003; JUSTO, 2005)

No entanto, a interação das ondas de tensão longitudinal e transversal resulta no aumento da taxa de deformação local. A falha do material somente ocorrerá quando a tensão máxima da fibra tiver sido excedida. (TAYLOR; CARR, 1999)

Na FIG.2.26 está apresentado o estado de tensões gerado no impacto balístico de uma fibra, observando-se a força trativa (F_T) que ocorre na fibra e que é resultante da absorção do impacto e a força (F_V) resistiva oferecida pelo material à penetração do projétil. (SAVAGE, 1989)

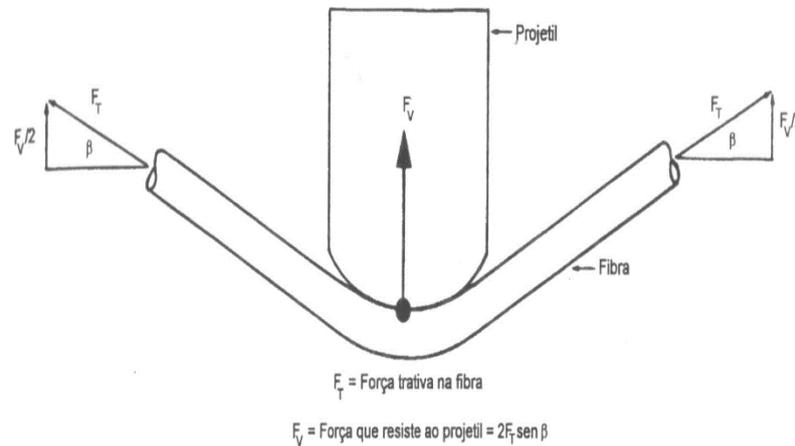


FIG.2.26 - Estado de tensões gerado no impacto balístico de uma fibra
SAVAGE, 1989

O entrelaçamento das fibras no tecido tem grande influência na absorção da energia do impacto, pois os nós, regiões de encontro das fibras, agem como pontos de reflexão e de divergência das ondas de deformação, dividindo a energia de impacto entre as fibras da trama e do urdume, conforme ilustrado na FIG.2.27. Pode-se afirmar, em consequência, que a distribuição das ondas de choque no impacto é diretamente influenciada pela construção do tecido.

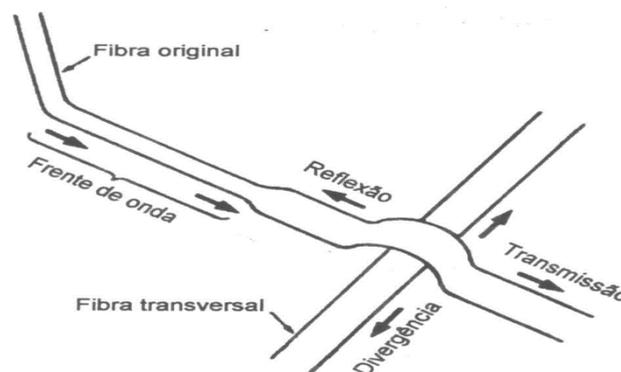


FIG.2.27 - Onda de deformação em uma fibra de um tecido que recebeu um impacto balístico.

SAVAGE, 1989

Assim sendo, os tecidos balísticos têm elevada capacidade de absorção de energia, pois as fibras, durante o impacto, são capazes de se deformar ou fraturar absorvendo a energia do impacto. Esta absorção de energia pode ser maior ou menor dependendo das características da fibra (título, diâmetro do filamento, resistência, módulo, alongamento etc.), do tecido (tipo de construção e gramatura); da matriz (tipo, propriedades do material, impregnação etc.) e do laminado (adesão entre a fibra e a matriz, número de camadas do laminado etc.).

No impacto balístico, os compósitos poliméricos retardam o projétil reduzindo a energia cinética do mesmo. Diferentes mecanismos como a tensão de falha das fibras, a deformação elástica do compósito, a delaminação entre as camadas, a deformação da face distal do compósito, o cisalhamento das camadas, e a inércia do compósito são responsáveis pela absorção da energia do impacto. (MORYE et al., 2000)

Os alvos podem ser atingidos por impactos a baixa ou alta velocidade, ou seja, com baixa ou alta taxa de deformação. Verifica-se que, quando o alvo fabricado com tecido é atingido por um projétil em baixa velocidade, parte da energia do impacto pode ser absorvida pela flexão global do material. Em impactos à alta velocidade, ocorre uma deformação localizada na região do impacto que produz um estiramento na fibra do tecido e, conseqüentemente, são geradas tensões trativas no material. A FIG.2.28 apresenta uma representação esquemática da deformação global que ocorre no impacto a baixa velocidade e a deformação localizada em impacto a alta velocidade.

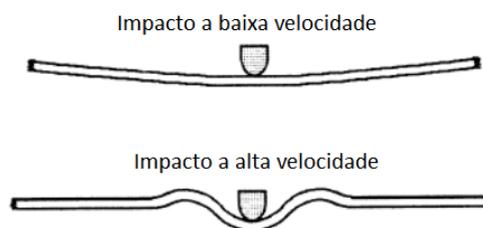


FIG.2.28 – Representação da deformação global em impacto a baixa velocidade e deformação local em impacto a alta velocidade.

ELLIS et al., 1998

As tensões trativas se propagam radialmente na forma de uma frente de onda de tal maneira que o material atrás da onda será, também, tensionado e absorverá a

energia do impacto, enquanto que o restante do material permanecerá em repouso, não contribuindo na absorção da energia do impacto.

Verifica-se, para o caso de um compósito laminado formado por camadas de tecido unidas por uma resina polimérica, que a energia do impacto a alta velocidade é dissipada sobre uma pequena região com o formato do projétil. Na região de impacto ocorre um esforço de cisalhamento (“*shear plug*”) que corta a superfície do material. O projétil, durante a sua penetração, cria um orifício pelo deslocamento do material cisalhado (“*plug*”) com diâmetro maior que o do projétil, que aumenta conforme a penetração no compósito. Este processo continua nas camadas subsequentes do compósito à medida que o projétil se deforma e perde velocidade. O mecanismo de dano por cisalhamento ou “*shear plug*” está representado na FIG.2.29. (ELLIS et al., 1998; PRAT et al., 2012)



FIG.2.29- Representação do mecanismo de dano por cisalhamento ou “Shear Plug”
ELLIS et al., 1998

A resistência ao cisalhamento das fibras aumenta com a redução da velocidade do projétil, produzindo deformação por compressão do compósito e tração nas fibras até a sua fratura. A FIG.2.30 apresenta, de uma maneira esquemática, os danos produzidos no compósito, no momento do impacto e após a penetração do projétil (BHATNAGAR, 2006).

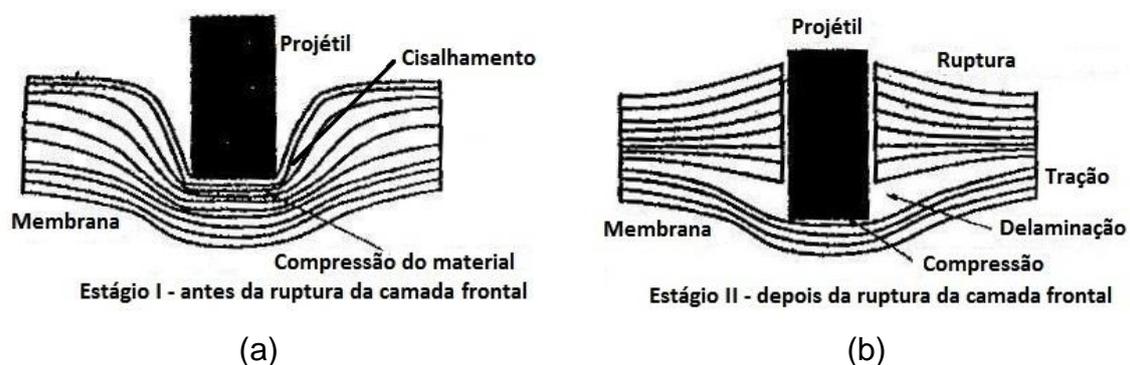


FIG.2.30 - Danos em um compósito polimérico laminado no impacto balístico: (a) no momento do impacto; (b) na penetração
BHATNAGAR, 2006

A energia de impacto pode, também, ser absorvida por um mecanismo de delaminação das camadas do compósito, ou seja, pela separação das mesmas. A delaminação ocorre quando a resistência interfacial (adesão) entre as camadas é menor que os esforços resultantes do impacto; as camadas podem descolar e ao produzir novas superfícies, absorver a energia de impacto. A delaminação é um dos mecanismos mais importante no desempenho do compósito, pois é o que absorve a maior quantidade de energia no impacto.

O compósito pode, também, falhar devido a uma separação (descolamento) fibra-matriz, devido a uma falta de adesão interfacial. Este mecanismo é conhecido como “pull out”.

Estes mecanismos de falha de um compósito submetido a impacto balístico podem ocorrer separadamente ou combinados, havendo, normalmente, uma interação entre os mesmos.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados nesta Dissertação estão abordados mais detalhadamente nos itens subsequentes.

3.1. EQUIPAMENTOS

Além da aparelhagem e vidraria comuns aos laboratórios de pesquisa, os seguintes equipamentos foram utilizados na realização deste estudo:

- Agitador magnético com aquecimento Quimis, modelo Q261 ⁽¹⁾.
- Analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo TGA-50 ⁽¹⁾.
- Analisador termodinâmico – mecânico TA instruments, modelo DMA Q-800 ⁽²⁾.
- Balança analítica Bel, modelo M 214A ⁽¹⁾.
- Balança analítica Chyo, modelo MJ-300 ⁽¹⁾.
- Balança analítica Gehaka, modelo AG200 ⁽¹⁾.
- Banho-maria Quimis, modelo Q334-MT8 ⁽¹⁾.
- Calorímetro diferencial de varredura Shimadzu, modelo DSC-50 ⁽¹⁾.
- Câmara de envelhecimento acelerado para não metálicos Comexim, modelo C-UV, com controle automático da temperatura e possibilidade de simulação, por condensação, de chuva e neblina ⁽¹⁾.
- Difratômetro de raios X Philips, modelo X'Pert MPD ⁽¹⁾.
- Equipamento para a medição da velocidade de projéteis (“barreira ótica”) marca HPI (High Pressure Instrumentation), modelo B471 HPI, com processador B214 ⁽³⁾.
- Espectrômetro no infravermelho Perkin Elmer, modelo Spectrum 100 com acessório ATR Universal (UATR)⁽¹⁾.
- Estativa com provete (cano para ensaio balístico) HPI com calibre de 9 mm ⁽³⁾.
- Extrator tipo Soxhlet, com 45mm de diâmetro e 130mm de altura ⁽¹⁾.

- Manta aquecedora Fisatom, classe 300, modelo 52E ⁽¹⁾.
- Microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta™ 250 FEG.
- Microscópio óptico Leica, modelo DMI 5000 ⁽²⁾.
- Viscosímetro Ubbelohde n°1 ⁽¹⁾.

(1) Instituto Militar de Engenharia – IME, Rio de Janeiro, RJ.

(2) Centro Tecnológico do Exército - CTEEx, Rio de Janeiro, RJ.

(3) Centro de Avaliações do Exército – CAEx, Rio de Janeiro, RJ.

3.2. MATERIAIS

Foram estudados, nesta dissertação, 2 (dois) diferentes tipos de materiais utilizados na confecção de coletes de proteção balística, ambos produzidos com fibra de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMWPE), de acordo com o seguinte:

- **Material 1:** compósito tipo Dyneema HB2® (DSM High Performance Fibers BV, The Netherlands) constituído de 4 (quatro) camadas de tecido não tecido (non-woven fabric) com disposição cruzada, uma em relação à outra, na orientação 0°/90°/0°/90°, conforme mostrado esquematicamente na
- FIG.3.1. Cada camada é formada por fibras de UHMWPE, do tipo Dyneema®, unidas unidirecionalmente por meio de um elastômero termoplástico (poliuretano).



FIG.3.1 – Desenho esquemático do compósito Dyneema HB2®.

Na TAB.3.1 estão apresentadas algumas propriedades comerciais do produto (DSM 2011a; DSM, 2011b).

TAB.3.1 – Propriedades do compósito Dyneema HB2®

Propriedade	Valor
Coloração	Branca translúcida
Temperatura de fusão (°C)	150 a 200
Temperatura de degradação (°C)	> 300
Densidade (g/cm³)	0,95 a 0,98
Densidade superficial (g/m²)	254 a 268

DSM 2011a; DSM, 2011b

Este material foi recebido na forma de um rolo por doação da empresa BCA Têxtil Ltda (São José dos Campos, SP).

- **Material 2:** compósito Spectra Shield SA-1211® (Honeywell Advanced Fibers and Composites, Colonial Heights, VA, USA) formado pela união de 2 (duas) camadas de tecido não tecido (non-woven fabric) dispostas cruzadas, uma em relação à outra, na orientação 0°/90°. Cada camada é formada por fibras de UHMWPE, do tipo Spectra®, unidas unidirecionalmente por meio de uma resina, sendo o compósito recoberto, em ambas as faces, por uma película termoplástica, conforme mostrado esquematicamente na FIG.3.2a.

A TAB.3.2 mostra algumas propriedades do produto.

TAB.3.2 – Propriedades do compósito Spectra Shield SA-1211®

Propriedade	Valor
Coloração	Branca
Temperatura de fusão (°C)	147
Densidade superficial (g/m²)	95±10

(HONEYWELL, 2007, 2012)

O material estudado foi extraído de um colete de proteção balística produzido pela empresa Glágio do Brasil (Belo Horizonte, MG), adquirido pelo Exército Brasileiro (FIG.3.2 b) e fornecido pelo Centro Tecnológico do Exército (CTEx) na condição “como recebido”, isto é, sem ter sido utilizado. Na FIG.3.2 b está mostrado o colete de proteção de onde foi extraído o material estudado e na FIG.3.2 c está indicado, por

uma seta vermelha, o compósito de UHMWPE após sua retirada da parte interna do colete.



(a)

(b)

(c)

FIG.3.2 – Compósito Spectra Shield® SA-1211: (a) desenho esquemático do material; (b) fotografia do colete como fornecido pelo CTEEx; (c) indicação do compósito de UHMWPE retirado da parte interna do colete (indicado pela seta).

3.3. EXPOSIÇÃO AOS AGENTES AMBIENTAIS

Os compósitos de UHMWPE foram expostos às condições artificiais de degradação (umidade, calor, suor e luz solar), que foram aplicados isoladamente em cada processo, conforme descrito a seguir.

- a) Exposição higrotérmica em água deionizada; e
- b) Exposição higrotérmica em solução salina; e
- c) Exposição à radiação ultravioleta (UV) com condensação de umidade.

O efeito da exposição aos agentes ambientais sobre o desempenho e a vida útil dos compósitos de UHMWPE foi avaliado comparando-se, antes e após exposição, as propriedades dos materiais.

3.3.1. EXPOSIÇÃO HIGROTÉRMICA EM ÁGUA DEIONIZADA

A exposição higrotérmica foi realizada em um banho-maria Quimis, modelo Q334-MT8 (FIG.3.3), segundo a norma ASTM D570 (American Society for Testing and Materials, 1998). Amostras dos compósitos Dyneema HB2® e Spectra SA-1211® com seção quadrada de 32cm x 32cm e corpos de prova (CP's) medindo 2,5cm x 7,5cm (utilizados no ensaio de absorção de água) foram imersos em água deionizada nas temperaturas de 35°C e de 50°C, por um período de 60 dias.



FIG.3.3 – Fotografia do. banho-maria Quimis, modelo Q334-MT8

3.3.2 EXPOSIÇÃO HIGROTÉRMICA EM SOLUÇÃO SALINA

A exposição higrotérmica em solução salina foi realizada em um banho-maria Quimis, modelo Q334-MT8, na temperatura constante de 35°C, adaptando-se a norma ASTM D570 (American Society for Testing and Materials, 1998). Amostras dos compósitos Dyneema HB2® e Spectra SA-1211® com seção quadrada de 32cm x 32cm e CP's medindo 2,5cm x 7,5cm (utilizados no ensaio de absorção de água) foram imersos em uma solução salina, suor sintético, na temperatura de 35°C, por um período de 60 dias.

A solução salina foi preparada de acordo com o prescrito na norma ABNT NBR 12848 (Associação Brasileira de Normas Técnicas, 1998). A TAB.3.3 apresenta a composição do suor sintético.

TAB.3.3- Composição química do suor sintético.

Composição	Nomenclatura	Quantidade por litro de solução
Cloreto de sódio p.a.	NaCl	10,0 g
Carbonato de Amônio p.a.	(NH ₄) ₂ CO ₃	6,0 g
Hidrogenofosfato dissodico p.a.	Na ₂ HPO ₄ .12H ₂ O	2,0 g
Hidroxido de sódio (0,1N)	Na(OH)	Até obter pH 9,0
Água deionizada	H ₂ O	Até completar 1000mL

3.3.3 IRRADIAÇÃO ULTRAVIOLETA

A exposição à radiação ultravioleta foi realizada de acordo com a norma ASTM G154 (American Society for Testing and Materials, 2006) em uma câmara marca Comexim modelo C-UV – Sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos – Ultravioleta “B” (FIG.3.4), com controle automático da temperatura e possibilidade de simulação, por condensação, de chuva e neblina. Amostras foram expostas à radiação UV, em ciclos de condicionamento de 8 horas na temperatura de 50°C, por períodos totais de 150 horas e 300 horas. Cada ciclo de 8 horas foi formado por exposição contínua à radiação UV por 4 horas, seguida da exposição por 4 horas de condensação de umidade a 100% (sem radiação UV).

Lâmpadas fluorescentes marca Phillips FS-40 com intensidade de 12,4 W/m², foram usadas como fonte de radiação UV, na faixa de 300nm~320nm.

As amostras dos compósitos, com seção quadrada de 32cm x 32cm, e os alvos balísticos de seção retangular com 10cm x 15cm, foram expostos a radiação em uma única face. Foram confeccionados, para permitir a exposição das amostras à radiação UV, suportes de alumínio destinados à fixação das amostras e dos alvos balísticos, nas dimensões de, respectivamente, 30cm x 33cm e 15cm x 33cm.



FIG.3.4 - Fotografia da câmara marca Comexim modelo C-UV

As amostras foram costuradas nos suportes por meio de fibras de UHMWPE retiradas dos compósitos. A FIG.3.5 mostra o modo da colocação das amostras no equipamento de irradiação UV.



FIG.3.5 - Fotografias da fixação das amostras na câmara Comexim C-UV: (a) amostras nos suportes; (b) alvos balísticos nos suporte, com a parte costurada destacada por círculo vermelho.

3.4. CARACTERIZAÇÃO

Os materiais de blindagem (Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®]), compósitos de UHMWPE, foram caracterizados, antes e após exposição aos agentes

ambientais, por meio de exame visual, ensaios físico-químicos, ensaio de tração e ensaio balístico, visando a avaliação das transformações estruturais produzidas nos mesmos pelos processos de exposição.

3.4.1. GRUPOS DE AVALIAÇÃO

Os compósitos, para a caracterização, foram separados pelo tipo (Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®]) e pela condição (“como recebido” ou “exposto ao agente ambiental”), em grupos de avaliação designados por letras, conforme mostrado na TAB.3.4.

TAB.3.4 - Grupos de avaliação

Grupo de avaliação	Condição	Dyneema HB2[®]	Spectra Shield SA-1211[®]
CR	“como recebido”	DCR	SCR
A35	higrotérmica em água a 35°C	DA35	SA35
A50	higrotérmica em água a 50°C	DA50	SA50
S35	higrotérmica em solução salina a 35°C	DS35	SS35
U150	Ultravioleta por 150h	DU150	SU150
U300	Ultravioleta por 300h	DU300	SU300

3.4.2. EXAME VISUAL

O exame visual foi realizado a olho nu comparando-se as amostras, antes e após a exposição aos agentes ambientais, com o objetivo de observar a ocorrência de alterações no aspecto superficial das amostras, como coloração, brilho etc.

Os resultados do exame foram registrados fotograficamente.

3.4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A caracterização físico-química dos compósitos de UHMWPE teve como objetivo verificar a ocorrência de alterações estruturais ocorridas no material “como recebido” em face da sua exposição aos agentes ambientais. As modificações induzidas na estrutura dos materiais foram analisadas procurando-se determinar como a exposição aos agentes ambientais influenciou o desempenho balístico das blindagens de UHMWPE.

Os compósitos de UHMWPE foram caracterizados, antes e após exposição aos agentes ambientais, por meio dos seguintes ensaios físico-químicos: determinação do teor de gel, da massa molecular viscosimétrica média, da densidade superficial e da umidade absorvida (nas amostras expostas ao tratamento higrotérmico), espectroscopia no infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios-X (DRX).

As amostras do material exposto a radiação UV foram retiradas da face que recebeu a radiação.

3.4.3.1. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GEL

Foi determinada a fração percentual de gel das fibras de UHMWPE, considerada como uma medida do grau de reticulação de cada material, após extração da fase solúvel (componentes não reticulados) do material.

A extração foi realizada segundo a norma ASTM D2765 (American Society for Testing and Materials, 2011), em um extrator tipo Soxhlet de 45mm de diâmetro e 130mm de altura, empregando-se, como solvente, o decahidronaftaleno (decalina).

Fibras extraídas da camada mais externa de cada compósito foram utilizadas como amostras, para cada grupo de avaliação.

A FIG.3.6 mostra a fotografia do dispositivo utilizado na extração da fase solúvel.



FIG.3.6 - Fotografia do extrator tipo Soxhlet com seus componentes.

A fração de gel foi determinada de acordo com o seguinte procedimento:

- 1) pesagem da amostra (aproximadamente 0,3g) e da gaiola de malha metálica de 120 mesh, separadamente e em conjunto, empregando-se uma balança analítica marca Bel, modelo M214A, com precisão de 0,1mg;
- 2) inserção do conjunto (amostra e gaiola) no corpo do extrator Soxhlet;
- 3) realização da extração com a decalina, em refluxo, na vazão de 40 gotas por minuto, e aquecida por uma manta aquecedora Fisatom, classe 300, modelo 52E, com potência de 200 w, na temperatura de 190°C, por um período de 6 horas;
- 4) remoção da amostra do extrator;
- 5) secagem da amostra extraída (gaiola e parte insolúvel da amostra) em estufa sem circulação de ar, na temperatura de 150°C por um tempo de 24 horas.
- 6) pesagem do conjunto seco (gaiola e material insolúvel), na balança analítica de marca Bel, modelo M214A, com precisão de 0,1mg; e
- 7) calculo da fração de gel, fração insolúvel do material, pela EQ.3.1 (ELZUBAIR et al., 2003) abaixo:

$$Gel (\%) = \left(\frac{W}{W_0} \right) \cdot 100 \quad \text{EQ.3.1}$$

onde,

W = massa da parte insolúvel da amostra, após secagem, em gramas;

W₀ = massa inicial da amostra (antes da extração), em gramas.

3.4.3.2. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR VISCOSIMÉTRICA MÉDIA

A massa molecular viscosimétrica média, antes e após exposição aos agentes ambientais foi determinado segundo as normas ASTM D1601 (American Society for Testing and Materials, 1999) e ASTM D4020 (American Society for Testing and Materials, 2011), empregando-se um viscosímetro Ubbelohde n°1, mantido a temperatura de 135°C por um banho de óleo de silicone, aquecido por um agitador magnético com aquecimento Quimis, modelo Q261. Utilizou-se, na preparação das soluções, o decahidronaftaleno destilado como solvente (FIG.3.7). Para todos os grupo de avaliação, fibras foram utilizadas como amostra, sendo as mesmas extraídas da camada externa (face exposta) dos compósitos de UHMWPE.



FIG.3.7 – Fotografia do equipamento utilizado na destilação do decahidronaftaleno.

A massa molecular viscosimétrica média das amostras de UHMWPE pode ser obtida através da relação da viscosidade intrínseca do material, $[\eta]$, com a massa molecular do polímero monodisperso, $[M_v]$, de acordo com a equação de Mark-Houwink-Sakurada, mostrada na EQ.3.2 abaixo.

$$[\eta] = K \cdot M_v^a \quad \text{EQ.3.2}$$

onde,

M_v = massa molecular viscosimétrica do polímero;

K , a = constantes que dependem do viscosímetro, do solvente e da temperatura de ensaio.

Para as condições de ensaio utilizadas no presente trabalho, viscosímetro Ubbelohde n°1, decahidronaftaleno e temperatura de 135°C, utilizou-se EQ.3.3, que

foi desenvolvida especificamente para este ensaio, conforme ASTM D4020 (American Society for Testing and Materials, 2011):

$$M_v = 5,37 \cdot 10^4 \cdot [\eta]^{1,37} \quad \text{EQ.3.3}$$

A viscosidade intrínseca $[\eta]$ de cada material foi obtida por extrapolação gráfica da viscosidade reduzida em função da concentração, sendo a concentração “zero” considerada o valor da viscosidade intrínseca. Para esta determinação, 4 (quatro) soluções, nas concentrações de 0,1g/100mL, 0,2g/100mL, 0,3g/100mL e 0,4g/100mL, para cada grupo de avaliação, foram preparadas sob agitação e a 150°C, em um tempo variando entre 1 e 2 horas.

As relações entre as viscosidades estão apresentadas na TAB.3.5.

TAB.3.5 – Relação entre as viscosidades

Nome	Equação	Unidade
Viscosidade relativa	$\eta_r = t / t_0$	Adimensional
Viscosidade inerente	$\eta_{in} = (\ln \eta_r) / c$	dl/g
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	Adimensional
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = \eta_{sp} / c$	dl/g
Viscosidade intrínseca	$[\eta] = [\eta_{sp}/c]_{c=0} = [\ln \eta_r / c]_{c=0}$	dl/g

adaptado de CANEVAROLO JR, 2006

onde,

t = tempo de escoamento da solução no viscosímetro;

t₀ = tempos de escoamento do solvente puro no viscosímetro da solução; e

c = concentração da solução (em gramas de polímero por 100 ml de solução).

3.4.3.3. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL

A densidade superficial dos compósitos de UHMWPE foi calculada, para cada grupo de avaliação, segundo o método C da norma ASTM D3776 (American Society for Testing and Materials, 2009), de acordo com o seguinte procedimento:

- 1) Preparação, para cada tipo de compósito, de 3 (três) corpos de prova (CP's) de seção retangular de 10cmx15cm;
- 2) Pesagem de cada CP em uma balança analítica marca Bel, modelo M214A, com precisão de 0,1mg;
- 3) Determinação de uma massa média dos CP's;
- 4) Determinação da densidade superficial, dividindo-se a massa média dos CP's pela área da seção superficial do mesmo, conforme a EQ.3.4 abaixo:

$$\rho_A = 10^3 \frac{M}{WL} \quad \text{EQ.3.4}$$

onde,

ρ_A = densidade superficial em g/m².

M = massa média dos CP's, em kg.

W = largura do CP, em m.

L = comprimento do CP, em m.

3.4.3.4. DETERMINAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA NAS EXPOSIÇÕES HIGROTÉRMICAS

A absorção de água durante as exposições higrotérmicas dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®]) foi determinada de acordo com a norma ASTM D570 (American Society for Testing and Materials, 2010) com adaptações, de acordo com o seguinte procedimento:

- 1) Corte dos corpos de prova, na seção retangular de 75mmx25mm;
- 2) Pesagem do CP, antes do acondicionamento, em uma balança de precisão (0,0001g), AG200 marca Gehaka;
- 3) Imersão do CP no seu respectivo banho;
- 4) Retirada do banho e secagem da superfície do CP para pesagem, em balança de precisão (0,0001g), AG200 marca Gehaka, 24 (vinte e quatro) horas e, depois, semanalmente, até atingir massa constante.
- 5) Recolocação imediata do CP, após pesagem, no respectivo banho.

6) Cálculo da umidade absorvida, correspondente ao aumento de massa do CP, conforme a EQ.3.5:

$$\text{Aumento de peso, \%} = \left(\frac{(\text{peso umido} - \text{peso inicial})}{\text{peso inicial}} \right) \cdot 100 \quad \text{EQ.3.5}$$

onde,

Aumento de peso = considerado como o percentual de umidade absorvida;

peso umido = massa do CP após o período de imersão no banho; e

peso inicial = massa do CP antes da imersão no banho.

3.4.3.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi executada em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo Spectrum 100, na região entre 4000 cm^{-1} e 650 cm^{-1} , empregando-se a técnica de refletância total atenuada (ATR). Os espectros em transmissão foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e 40 varreduras em cada ensaio e processados em um programa gerenciador de dados Perkin-Elmer modelo Spectrum Express.

O ensaio foi realizado diretamente sob os compósitos de UHWPE, na face exposta aos agentes ambientais.

Os espectros de FTIR das fibras de UHMWPE foram analisados considerando as variações (transformações) que ocorreram no aspecto (intensidade e formato) das bandas características do polietileno, procurando-se relacionar o comportamento do material após exposição aos agentes ambientais com o do “como recebido”.

Para o monitoramento de uma possível degradação oxidativa resultante da exposição aos agentes ambientais, os espectros FTIR, em transmissão, foram transformados em absorção e suas linhas base ajustadas para um mesmo patamar.

A altura dos “picos” foi normalizada para o “pico” em 1370 cm⁻¹, correspondente à vibração referente à deformação simétrica do metileno (CH₃), pois este pico permanece praticamente inalterado ao longo do processo.

A EQ.3.6 foi utilizada para calcular o índice de oxidação (IO), conforme norma ASTM F2102 (American Society for Testing and Materials, 2011), que defini o IO como a relação entre as absorções nas faixas de 1650 a 1850 cm⁻¹ (faixa de absorção referente à vibração de estiramento da carbonila) e 1330 a 1396 cm⁻¹ (referente à deformação simétrica do metileno).

$$IO = \frac{A_{1650a1850\text{ cm}^{-1}}}{A_{1330\text{ a }1396\text{ cm}^{-1}}} \quad \text{EQ.3.6}$$

onde,

$A_{1650a1850\text{ cm}^{-1}}$ = Intensidade sob o pico referente à absorbância em 1720cm⁻¹(entre 1650 - 1850cm⁻¹); e

$A_{1330\text{ a }1396\text{ cm}^{-1}}$ = Intensidade sob o pico referente à absorbância em 1370cm⁻¹ (entre 1330 - 1396cm⁻¹).

As faixas utilizadas no cálculo do IO estão indicadas na FIG.3.8.

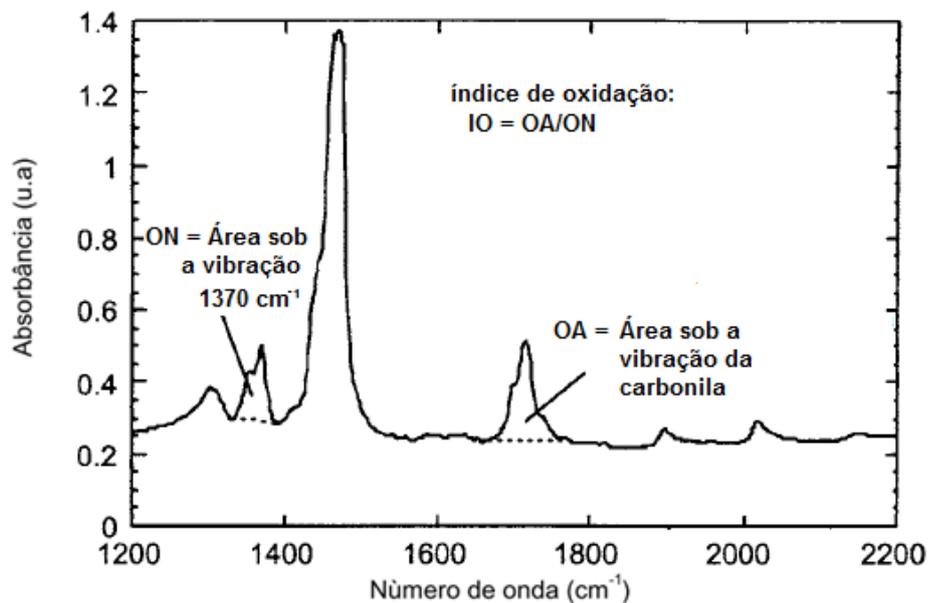


FIG.3.8 - Espectro de FTIR do UHMWPE destacando as faixas de interesse a 1330-1396 cm⁻¹ e 1650-1850 cm⁻¹

ASTM F 2102 – 2006

3.4.3.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) dos compósitos de UHMWPE foi realizada em um analisador termogravimétrico marca Shimadzu, modelo TGA-50, dispondo de um par termoelétrico de cromel-alumel e de um sistema computadorizado de análise.

As amostras, retiradas das camadas externas dos compósitos, pesando cerca de 4,5 mg, foram colocadas em cadinhos de platina e aquecidas de 30°C a 650°C, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 30mL/min, na velocidade de 20°C/min.

Foram determinadas, para grupo de avaliação, a perda de massa, a temperatura de início da perda de massa (T_{onset}) e a temperatura de máxima taxa de perda de massa (T_d), considerada esta igual à do “pico” de máxima intensidade na primeira derivada da curva termogravimétrica (TGA).

3.4.3.7. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) dos compósitos de UHMWPE foi realizada de acordo com a norma ASTM D3417 (American Society for Testing and Materials, 2008) em um equipamento Shimadzu, modelo DSC-50 com um sistema computadorizado de análise

As amostras, retiradas das camadas externas (face exposta) dos compósitos, pesando aproximadamente 6,0 mg, foram colocadas em cadinhos de alumínio e submetidas, sob um fluxo de nitrogênio de 20mL/min, a um ciclo de aquecimento de 30°C à 200°C em uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

Foram determinados, para cada grupo de avaliação, o calor de fusão (entalpia) (ΔH_m), a temperatura de fusão cristalina (T_m), e a percentagem de cristalinidade (X_c).

Para o cálculo do calor de fusão, que corresponde numericamente à área sob o “pico” de fusão na curva DSC, utilizou-se o software Origin 8.5® no módulo “Peak Analyzer”, onde foi gerada uma linha de base e realizada a integração do pico endotérmico em relação a esta linha base. A área integrada foi dividida pela massa em gramas da amostra, sendo este resultado considerado como a entalpia (calor de fusão).

O grau de cristalinidade (X_c), para cada condição do material, foi determinado em função do calor de fusão total, calculado pela EQ.3.7.

$$X_c(\%) = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m'} \cdot 100 \quad \text{EQ.3.7}$$

onde:

ΔH_m = calor de fusão de cada amostra envelhecida, em cada situação;

$\Delta H_m'$ = calor de fusão para o polietileno 100% cristalino, considerado igual a 290J/g (CANEVAROLO JR, 2006)

3.4.3.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A análise por DRX teve por objetivo avaliar, qualitativamente, as mudanças produzidas pela exposição aos agentes ambientais na estrutura cristalina das fibras de UHMWPE dos dois tipos de compósitos (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®).

As fibras de UHMWPE, antes e após exposição aos agentes ambientais, foram analisadas por difração de raios-X (XRD) em um difratômetro marca Philips, modelo X'Pert MPD (FIG.3.9 (a)), empregando-se a técnica de difração de raios-X em altos ângulos (WAXD), com geometria parafocal Bragg-Bretano (rotação θ - 2θ acoplados).

As amostras, fibras de UHMWPE retiradas da camada externa (face exposta) dos compósitos, foram fixadas com fita adesiva transparente em lâminas de vidro (porta amostras) (FIG.3.9 (b)), e analisadas no sentido equatorial na temperatura ambiente.

O difratograma foi obtido utilizando-se radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$), tensão de 30kV, corrente de 10mA, em uma varredura contínua 2θ , no intervalo angular de 10° a 60° , com incrementos (tamanho de passo) de $0,04^\circ$ e tempo de contagem de 0,2 segundos por passo.



(a)



(b)

FIG.3.9 - Fotografias do ensaio de difração de raios X: (a) difratômetro marca Philips, com a amostra; (b) amostra fixada no porta amostra de vidro.

A cristalinidade da fibra, antes e após a exposição aos agentes ambientais, foi determinada através da análise do espectro equatorial, utilizando-se a EQ.3.8, onde a área das reflexões cristalinas foi dividida pelas áreas correspondentes ao espalhamento amorfo e cristalino (integração dos picos de difração do espectro).

$$X_c(\%) = \frac{I_c}{I_c + I_a} \cdot 100 \quad \text{EQ.3.8}$$

onde:

$X_c(\%)$ = a fração cristalina da amostra

I_c = o somatório das áreas sob as reflexões cristalinas

I_a = a integração do halo amorfo.

A fração cristalina foi calculada utilizando-se o software Origin 8.5® no módulo “Peak Analyzer”, que permitiu separar as reflexões sobrepostas dos halos amorfo e cristalino da seguinte forma:

- 1) Foi criada uma linha reta, utilizada como linha base, correspondente ao ruído de fundo;
- 2) Curvas gaussianas foram ajustadas à base dos picos de difração para estimar o espalhamento amorfo (centrado em 23°); e

3) A parte cristalina foi calculada subtraindo-se a integração do halo amorfo da integração dos picos de difração do espectro.

As distâncias interplanares d_{110} e d_{200} foram calculadas a partir dos espectros de difração de raios X equatorial, determinando -se inicialmente os ângulos de Bragg (θ) correspondentes aos picos de difração observados (difração dos planos (110) e (200)) e, a partir destes ângulos, aplicando-se a Lei de Bragg (EQ.3.9):

$$n\lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad \text{EQ.3.9}$$

onde,

n = um número inteiro;

λ = comprimento de onda da radiação;

d = distância interplanar para um determinado (hkl); e

θ = ângulo de incidência em relação ao plano considerado.

Os parâmetros a (EQ.3.10) e b (EQ.3.11) da célula unitária ortorrômbica do UHMWPE foram calculados a partir das distâncias interplanares (HSIEH; HU, 1997).

$$a = 2 d_{200} \quad \text{EQ.3.10}$$

$$b = \frac{1}{\sqrt{\frac{1}{(d_{110})^2} - \frac{1}{(2d_{200})^2}}}$$

EQ.3.11

onde,

a , b = parâmetros da célula unitária ortorrômbica

d_{110} = distância interplanar (110);

d_{200} = distância interplanar (200).

3.4.4. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica das fibras de UHMWPE dos dois tipos de compósitos (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®) foi realizada, antes e após exposição aos agentes ambientais, por meio de ensaio de tração complementado pelo exame fratógráfico, por microscopia eletrônica de varredura (SEM), das superfícies de fratura das fibras ensaiadas em tração.

3.4.4.1. ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração das fibras de UHMWPE foi realizado, na temperatura ambiente, em um analisador termodinâmico-mecânico, marca TA Instruments modelo DMA Q800, segundo a norma ASTM C1557 (American Society for Testing and Materials, 2013), no módulo força controlada (*tensile mode*), com taxa de aplicação de carga de 0,06N/min até 18N.

Cada corpo de prova foi confeccionado com uma única fibra de UHMWPE. O diâmetro das fibras, necessários para o cálculo da tensão, foi medido em um microscópio óptico Leica, modelo DMI 5000, com o auxílio do software Leica Application Suite (LAS).

Foi feito, por se tratar de um produto comercial, um levantamento estatístico do diâmetro das fibras, sendo medidos, como amostragem, os diâmetros de 2 amostras aleatórias para cada grupo de avaliação, e obtido um diâmetro médio para cada fabricante.

As fibras com comprimento nominal de 6 mm, para um melhor alinhamento no equipamento de ensaio e uma maior aderência às suas garras, foram fixadas em um molde de papel “sulfite” conforme representado esquematicamente na FIG.3.10.

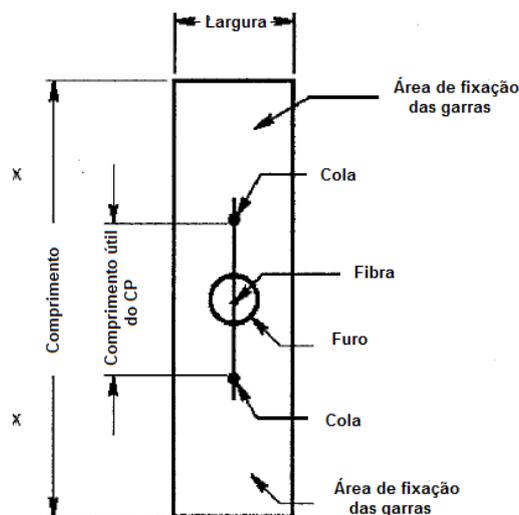


FIG.3.10 – Representação esquemática do CP utilizado no ensaio de tração
Adaptado da norma ASTM C1557, 2008

O corpo de prova (CP), constituído da fibra fixada ao papel “sulfite”, foi confeccionado da seguinte forma:

- 1) Uma folha de papel “sulfite”, com dimensões de 2cm x 1cm e um furo no seu centro, foi recortada para servir como suporte da fibra;
- 2) Um comprimento de 6mm, tendo o seu meio coincidindo com o centro do furo do papel, foi marcado no papel “sulfite”;
- 3) Uma única fibra de UHMWPE, por grupo de avaliação, foi separada da superfície do compósito exposta aos agentes ambientais com o auxílio de uma lupa.
- 4) A fibra de UHMWPE foi fixada ao papel “sulfite” por meio de cola epóxi colocada nas extremidades do comprimento de 6mm, que foi considerado como o comprimento útil (base de medida) do CP no ensaio de tração;
- 5) A secagem da cola, em cada CP, foi realizada por um tempo de, no mínimo, 24 horas;
- 6) O CP foi fixado ao equipamento de ensaio e, para se garantir que a força medida no teste fosse proveniente apenas da fibra, cortou-se o papel “sulfite”.

Para cada grupo de avaliação foram testados um mínimo de 5 (cinco) corpos de prova. A FIG.3.11 mostra as fotografias do CP antes e após o ensaio.

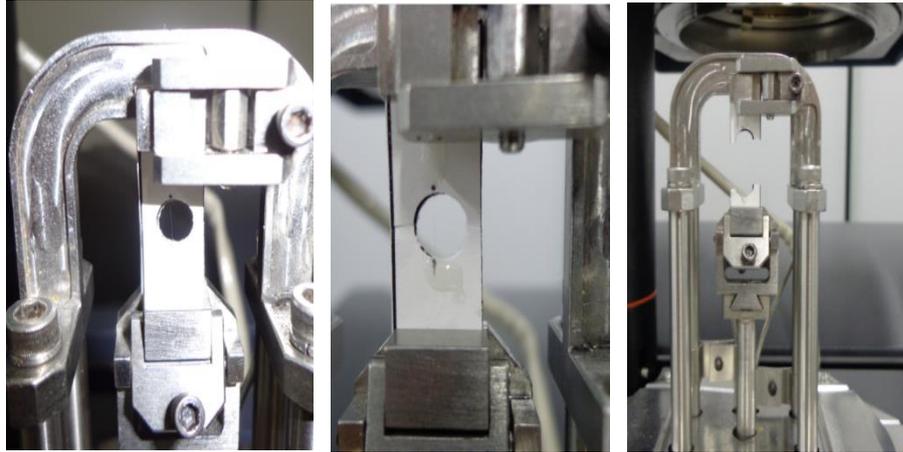


FIG.3.11– Fotografias do ensaio de tração no DMA: (a) Corpo de prova com uma única fibra, antes do ensaio;(b) Corpo de prova com papel “sulfite” cortado; (c) Corpo de prova após o ensaio, com a fibra rompida.

Foi determinado, para cada CP, a resistência à tração, o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade (determinado pela região linear da curva tensão-deformação), calculando-se, por grupo de avaliação, um valor médio para cada uma destas propriedades.

3.4.4.2. EXAME FRATOGRÁFICO

O exame fratoográfico das superfícies de fratura em tração das fibras de UHMWPE foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta™ 250 FEG. As superfícies de fratura, antes do exame, foram recobertas com carbono, em uma câmara de vácuo.

No exame fratoográfico foram determinados os mecanismos de fratura das fibras de UHMWPE fraturadas em tração, visando determinar se a exposição aos agentes ambientais influenciou o modo de fratura do polímero.

Procurou-se, ainda, considerando os modos de fratura observados, fazer uma previsão da vida útil dos dois materiais de blindagem (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®) face a sua exposição aos agentes ambientais.

3.4.5. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO BALÍSTICO

O comportamento balístico dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®) foi avaliado, antes e após exposição aos agentes ambientais, por meio de 2 (dois) parâmetros: ensaio balístico e avaliação dos danos.

3.4.5.1. ENSAIO BALÍSTICO

O ensaio balístico foi realizado em túnel balístico do Centro de Avaliações do Exército (CAEx), utilizando-se munição 9mm FMJ com projétil de massa nominal de 8,0g, velocidade inicial de 358 ± 12 m/s, distância de tiro de 5m e 0° de inclinação, de acordo com a norma NIJ 0108.01 (National Institute of Justice, Departamento de Justiça, USA, 1985) com adaptações.

Na FIG.3.13 está apresentado, de uma maneira esquemática, o dispositivo utilizado no ensaio balístico, constituído de equipamento para a medição da velocidade do projétil (“barreira ótica”) marca HPI (High Pressure Instrumentation), modelo B214, estativa com provete de 9mm, suporte de fixação do alvo com bloco de plastilina e placa testemunho.

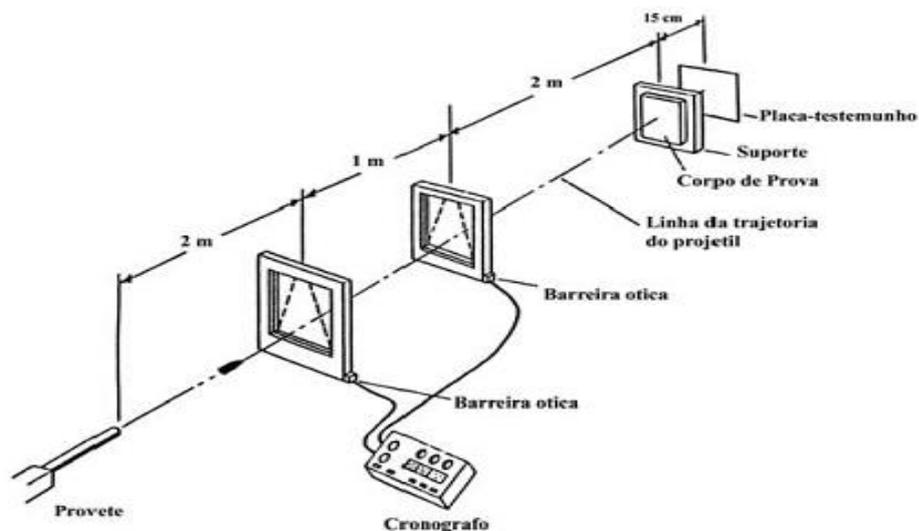


FIG.3.12 – Desenho esquemático do dispositivo utilizado no ensaio balístico.

Adaptado da norma NIJ 0108.01, 1985

Fotografias dos equipamentos empregados no ensaio balístico estão mostradas na FIG.3.13.

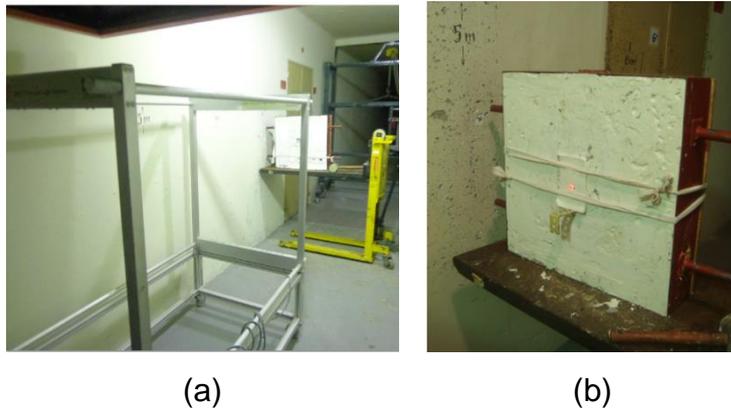


FIG.3.13 – Fotografias dos dispositivos utilizados no ensaio balístico: (a) “barreira ótica” e suporte de fixação do alvo; (b) suporte de fixação com o alvo balístico apoiado na plastilina.

Foram testados, para cada grupo de avaliação, 1 (um) painel (alvo balístico) com dimensões de 10mm x 15mm, projetado e fabricado para apresentar uma densidade superficial que permitisse um desempenho balístico semelhante ao de uma blindagem Classe II, conforme NIJ 0108.01 (National Institute of Justice, Departamento de Justiça, USA, 1985).

O alvo foi composto por 12 e por 32 camadas sobrepostas dos compósitos Dyneema HB2[®] e de Spectra Shield SA-1211[®], respectivamente, (totalizando 48 e 64 camadas de fibras Dyneema[®] e Spectra[®]), buscando-se obter a mesma densidade superficial, tendo em vista as diferenças na espessura e na gramatura dos dois tipos de materiais.

A densidade superficial dos alvos foi determinada de acordo com o descrito no Item 3.4.3.3.

Cada alvo, foi submetido a 1 (um) único impacto no seu centro (respeitando-se um afastamento de 5cm das bordas), verificando-se a ocorrência ou não de perfuração, ou seja, penetração completa (PC) ou penetração parcial (PP), conforme critério do Exército. No caso de ocorrência de penetração parcial, foi determinada a quantidade de camadas que foram totalmente perfuradas pelo projétil, considerando o critério do Exército.

A energia de impacto foi calculada conforme a EQ.2.4, utilizando-se a massa e a velocidade do projétil em Kg e m/s, respectivamente’.

3.4.5.2. AVALIAÇÃO DOS DANOS

A avaliação dos danos resultantes do impacto balístico teve como objetivo avaliar qualitativamente a influência da exposição aos agentes ambientais nos danos produzidos pelo impacto balístico nas blindagens e, conseqüentemente, no seu comportamento balístico.

A avaliação dos danos resultantes do ensaio balístico foi realizada por meio de uma inspeção visual, a olho nu, dos alvos complementada por meio de um exame fratográfico das fibras de UHMWPE que sofreram ruptura devido ao impacto do projétil.

O exame fratográfico das fibras de UHMWPE do alvo balístico foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura FEI, modelo Quanta™ 250 FEG. As superfícies de fratura, antes do exame, foram recobertas com carbono, em uma câmara de vácuo.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão mostrados e discutidos os resultados obtidos durante a realização desta dissertação, considerando como o comportamento do material “como recebido” foi influenciado pela sua exposição aos agentes ambientais, tendo em vista as modificações ocorridas nas propriedades físico-químicas e mecânica dos dois compósitos (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA1211®).

4.1. CARACTERIZAÇÃO VISUAL

A caracterização visual dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA1211®), antes e após exposição aos agentes ambientais, foi realizada pela observação visual, a olho nu, das superfícies dos mesmos.

O exame visual dos compósitos de UHMWPE permite afirmar que os materiais “como recebido” são brancos e que a exposição aos agentes ambientais não modificou sensivelmente a cor dos mesmos. Verifica-se, todavia, que a exposição ambiental produziu um pequeno amarelamento em alguns dos compósitos, em especial os expostos a radiação UV e os imersos em banho salino, cuja intensidade dependeu do tipo e das condições de exposição (FIG.4.1).

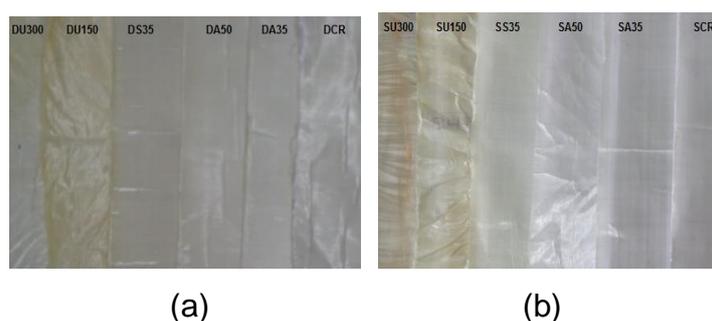


FIG.4.1 - Fotografias do aspecto superficial de amostras dos compósitos de UHMWPE, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.

Esta alteração na coloração dos compósitos expostos a radiação UV e imersos em banho salino sugere a ocorrência de modificações estruturais no UHMWPE, provavelmente em decorrência da formação de duplas ligações sequenciais na cadeia

principal do polímero, denominadas sequências poliênicas. Cadeias poliméricas contendo sequências poliênicas de sete ou mais duplas ligações conjugadas absorvem determinados comprimentos de onda da luz visível, resultando no amarelamento do material. O amarelamento será mais pronunciado quanto maior for a degradação (CARVALHO et al., 2011).

Observa-se, ainda, que os compósitos de UHMWPE, tanto o Dyneema HB2[®], como o Spectra Shield SA1211[®], mostraram, após exposição à irradiação UV, degradações particulares. As amostras de Dyneema HB2[®] (DU150 e DU300) tiveram sua matriz de poliuretano degradada, fazendo com que as fibras de UHMWPE se soltassem com facilidade, ocorrendo a desagregação do compósito. A cobertura termoplástica das amostras de Spectra Shield SA1211[®] (SU150 e SU300) apresentou, também, degradação, o que, ao reduzir a proteção oferecida pela mesma contra o intemperismo, tornou o compósito mais susceptível à ação de agentes ambientais. As amostras sujeitas aos condicionamentos higrotérmicos não apresentaram alterações visuais significativas.

A degradação, tanto da matriz de poliuretano do compósito Dyneema HB2[®] (DU150 e DU300) quanto a cobertura termoplástica das amostras de Spectra Shield SA1211[®] (SU150 e SU300), ocorrida durante a exposição à radiação UV foi, possivelmente, consequência da degradação oxidativa. A exposição à radiação UV favorece a formação de radicais livres, que por sua vez reagem com o oxigênio, ocasionando a cisão das cadeias moleculares e a formação de carbonila, o que dependendo da intensidade da oxidação, pode alterar as propriedades do material, diminuindo sua vida útil.

4.2. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

4.2.1. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE GEL

Os valores da massa inicial e final das amostras das fibras retiradas dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA1211[®]), determinados experimentalmente no processo Soxhlet após a extração em decahidronaftaleno

(decalina) e utilizadas no cálculo da fração de gel, antes e após exposição aos agentes ambientais, estão apresentados na TAB.8.1 do APÊNDICE 1.

A TAB.4.1 apresenta os valores obtidos para a fração de gel das fibras Dyneema® e Spectra®, determinadas após a extração em decalina, antes e após exposição aos agentes ambientais (irradiação UV e banho higrotérmico).

TAB.4.1 – Teor de gel das fibras de UHMWPE (Dyneema® e Spectra®), antes e após exposição aos agentes ambientais.

Grupo de avaliação	Teor de gel (%)	
	Dyneema®	Spectra®
CR	48,10	43,49
A35	30,75	31,94
A50	48,84	44,10
S35	47,50	45,22
U150	52,39	50,50
U300	55,48	54,89

Sabe-se que a exposição aos agentes ambientais pode ocasionar reações químicas de reticulação e/ou de cisão nas cadeias poliméricas, alterando o teor de gel do material. A FIG.4.2 representa graficamente a variação do teor de gel obtido para cada grupo de avaliação.

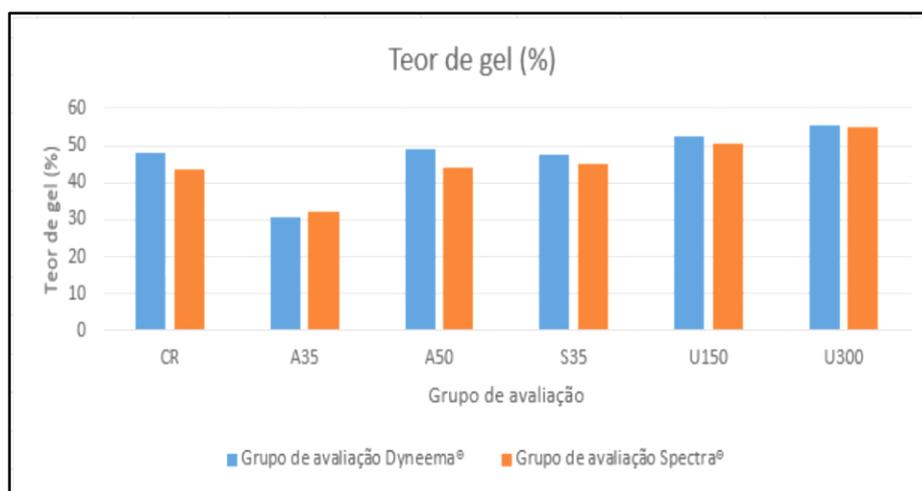


FIG.4.2 – Representação gráfica do teor de gel das fibras de UHMWPE obtidos para cada grupo de avaliação

Observa-se que as amostras expostas à radiação UV, para ambos os fabricantes, apresentaram um aumento no teor de gel, ligeiramente sensível ao tempo de exposição. Este resultado indica que a radiação UV ocasionou a formação de radicais livres nas cadeias moleculares do UHMWPE, permitindo a recombinação das cadeias.

Estudos mostram que os radicais livres gerados pela radiação ultravioleta no interior da amostra favorecem a reticulação, pois, no interior da amostra, há escassez de oxigênio, favorecendo a recombinação das cadeias, conforme pode ser observado na representação esquemática da FIG.4.3. (FECHINE et al., 2006)

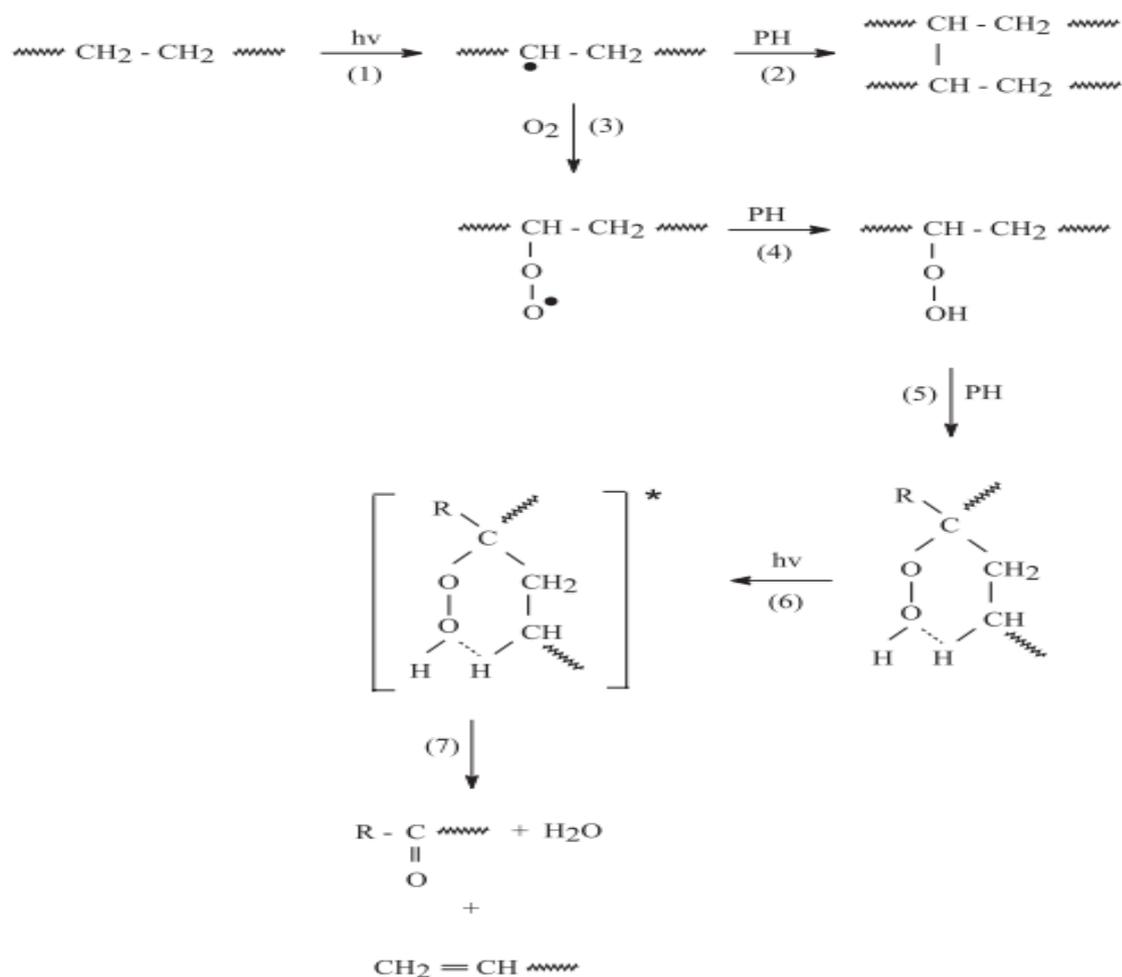


FIG.4.3 – Esquema representativo da formação e reação de radicais livres no polietileno (FECHINE et al., 2006)

Alguns pesquisadores relataram ter obtido resultados similares durante a exposição do UHMWPE à radiação UV, obtendo um aumento do teor de gel nas amostras irradiadas (SAID et al., 2006; MOHAMED et al., 2008).

Observa-se ainda que, para as amostras imersas em água deionizada a temperatura de 35°C (DA35 e SA35) obteve-se uma redução no teor de gel, quando comparado com a amostra na situação “como recebido”, sugerindo-se que o processo predominante foi a reação de cisão das cadeias.

As demais amostras submetidas à exposição higrotérmica, quando comparadas as amostras na situação “como recebido”, não apresentaram variações significativas no teor de gel.

4.2.2. DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLECULAR VISCOSIMÉTRICA

Os valores detalhados do cálculo da massa molecular viscosimétrica e o gráfico da viscosidade relativa para cada uma das condições de exposição aos agentes ambientais estão apresentados no APÊNDICE 2..

As FIG.4.4 e FIG.4.5 mostram, respectivamente, as retas de regressão linear determinadas por viscosimetria das fibras extraídas dos compósitos Dyneema HB2® e Spectra Shield SA1211®, antes e após a exposição aos agentes ambientais, obtidas a partir das soluções das fibras de UHMWPE em decahidronaftaleno, e empregadas na determinação da viscosidade intrínseca de cada grupo de avaliação.

A TAB.4.2 apresenta a variação da viscosidade intrínseca $[\eta]$ e da massa molecular viscosimétrica média (M_v) e a TAB.4.3 apresenta esta variação da massa molecular viscosimétrica com o teor de gel, obtidos para o UHMWPE, antes e após a exposição aos agentes ambientais.

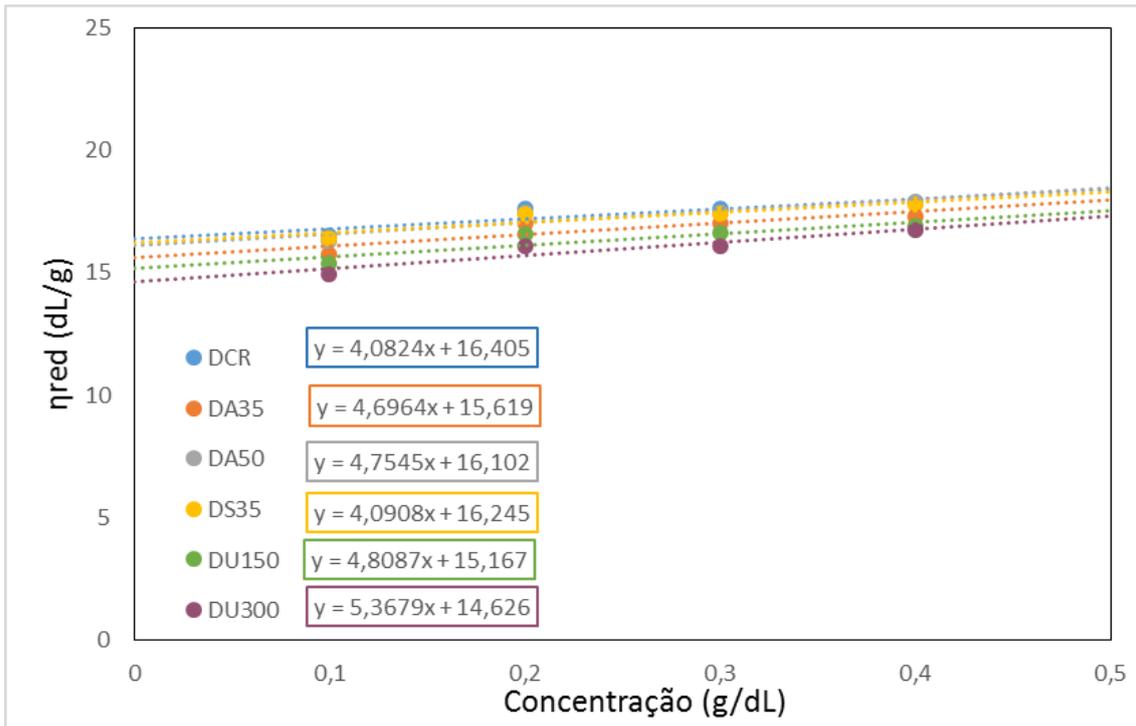


FIG.4.4 - Curvas de regressão linear obtidas a partir da viscosidade das soluções das fibras Dyneema® em decalina, antes e após o envelhecimento artificial.

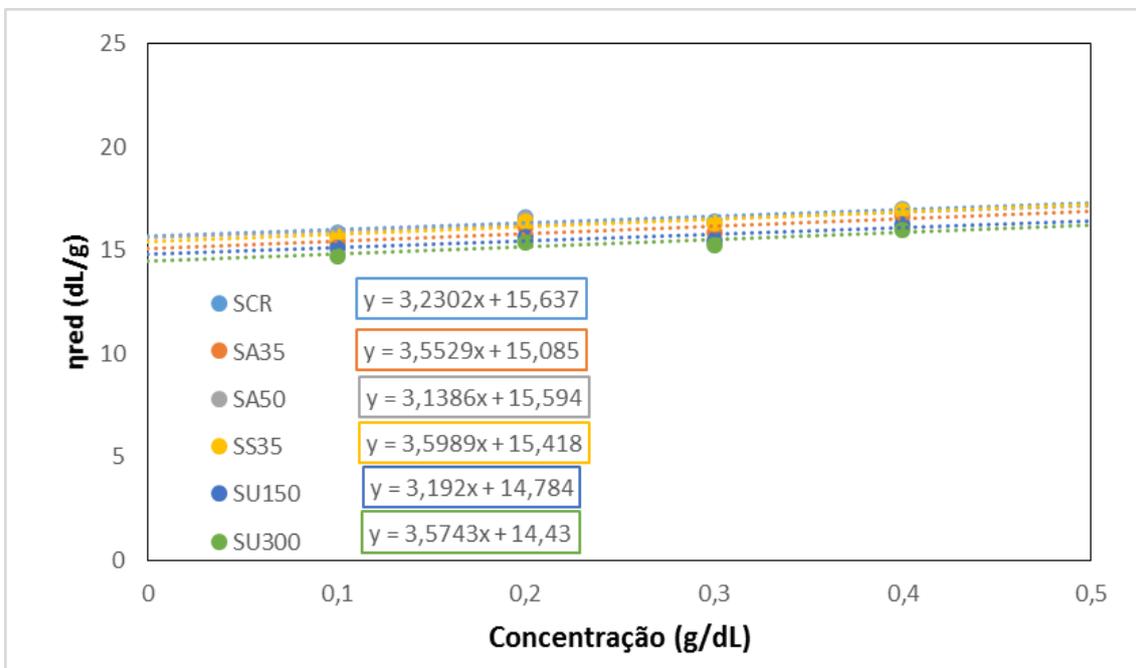


FIG.4.5 - Curvas de regressão linear obtidas a partir da viscosidade das soluções das fibras Spectra® em decalina, antes e após o envelhecimento artificial.

TAB.4.2- Viscosidade intrínseca e massa molecular viscosimétrica média das fibras extraídas dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA1211®),

antes e após a exposição aos agentes ambientais

Grupo de avaliação	Dyneema®		Spectra®	
	[η] (dL/g)	M _v (g/mol)	[η] (dL/g)	M _v (g/mol)
CR	16,405	2,48 x 10 ⁶	15,637	2,32 x 10 ⁶
A35	15,619	2,32 x 10 ⁶	15,085	2,21 x 10 ⁶
A50	16,102	2,42 x 10 ⁶	15,594	2,31 x 10 ⁶
S35	16,245	2,45 x 10 ⁶	15,418	2,28 x 10 ⁶
U150	15,167	2,23 x 10 ⁶	14,784	2,15 x 10 ⁶
U300	14,626	2,12 x 10 ⁶	14,430	2,08 x 10 ⁶

TAB.4.3 – Massa molecular viscosimétrica (M_v) e teor de gel (GR) das fibras extraídas dos compósitos de UHMWPE, antes e após a exposição aos agentes ambientais.

Grupo de avaliação	Dyneema®		Spectra®	
	GR (%)	M _v (g/mol)	GR (%)	M _v (g/mol)
CR	48,10	2,48 x 10 ⁶	43,49	2,32 x 10 ⁶
A35	30,75	2,32 x 10 ⁶	31,94	2,21 x 10 ⁶
A50	48,84	2,42 x 10 ⁶	44,10	2,31 x 10 ⁶
S35	47,50	2,45 x 10 ⁶	45,22	2,28 x 10 ⁶
U150	52,39	2,23 x 10 ⁶	50,50	2,15 x 10 ⁶
U300	55,48	2,12 x 10 ⁶	54,89	2,08 x 10 ⁶

A FIG.4.6 mostra graficamente a variação da massa viscosimétrica com o teor de gel, para cada grupo de avaliação. Observa-se que as amostras submetidas ao envelhecimento higrotérmico a temperatura de 35°C, de ambos os fabricantes (DA35 e SA35), apresentaram redução na massa molecular viscosimétrica, corroborando com o resultado do ensaio do teor de gel, onde observa-se uma redução no teor de gel, sugerindo que o processo predominante foi a reação de cisão.

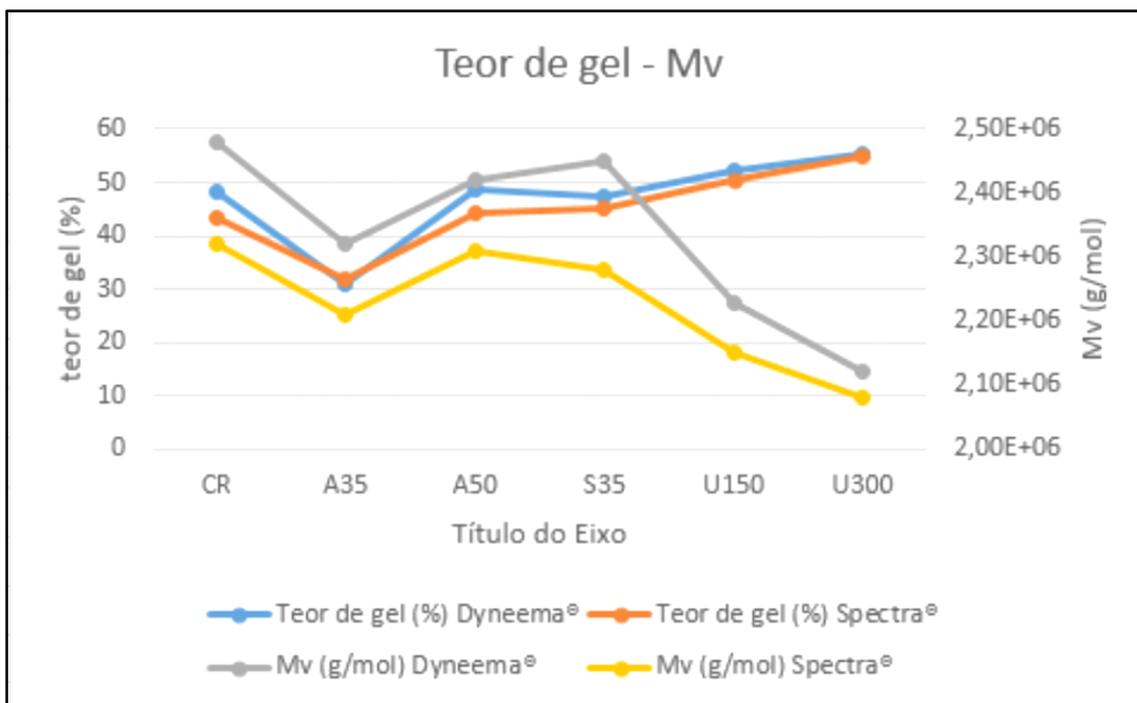


FIG.4.6 – Variação do teor de gel e da massa molecular viscosimétrica média, para cada grupo de avaliação.

Já nas amostras expostas a radiação, a massa molecular dos compósitos de ambos os fabricantes diminuiu, proporcionalmente ao tempo de exposição à radiação, sugerindo a cisão das cadeias moleculares. Esta amostra, na determinação do teor de gel, apresentaram, entretanto, um aumento no teor de gel, o que acarretaria no aumento da massa molecular viscosimétrica.

Uma possível explicação para o ocorrido é que, nestas amostras expostas a radiação, esteja ocorrendo concomitantemente a cisão e a reticulação das cadeias moleculares, conforme representação esquemática da FIG.4.3, mas com predominância da reação de cisão. Assim, a cisão das cadeias teria ocorrido com maior intensidade, diminuindo sensivelmente o tamanho médio das cadeias moleculares, inclusive das cadeias reticuladas, o que acarretaria na diminuição da massa molecular viscosimétrica em maior intensidade do que o aumento da massa molecular promovido pela reticulação das cadeias.

As amostras submetidas aos demais tipos de envelhecimento ambiental não apresentaram variação significativa de massa molecular e teor de gel.

4.2.3. AVALIAÇÃO DA DENSIDADE SUPERFICIAL

A densidade superficial dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®], foi determinada conforme EQ.3.4 do item 3.4.3.3.

A FIG.4.7 representa graficamente os valores de densidade superficial dos compósitos de UHMWPE, obtidos para cada grupo de avaliação.

A TAB.4.4 apresenta, para cada grupo de avaliação, a área superficial dos compósitos de UHMWPE, bem como, os valores (massa e área dos corpos de prova) utilizados nos cálculos. A FIG.4.7 representa graficamente os valores de densidade superficial dos compósitos de UHMWPE, obtidos para cada grupo de avaliação.

TAB.4.4 Densidade superficial dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®], em função do grupo de avaliação.

Grupo de avaliação	Massa (g)				Área (m ²)	Densidade superficial (g/m ²)
	CP 1	CP 2	CP 3	CP Médio		
DCR	3,8109	3,8151	3,8172	3,8144	0,015	254,29
DA35	3,7980	3,7913	3,7942	3,7945	0,015	252,97
DA50	3,8010	3,7952	3,7983	3,7982	0,015	253,21
DS35	3,7976	3,8021	3,7954	3,7984	0,015	253,22
DU150	3,6533	3,6509	3,6497	3,6513	0,015	243,42
DU300	3,6034	3,5916	3,5941	3,5964	0,015	239,76
SCR	1,4945	1,4976	1,4911	1,4944	0,015	99,62
SA35	1,4274	1,4282	1,4277	1,4278	0,015	95,19
SA50	1,4571	1,4526	1,4497	1,4531	0,015	96,87
SS35	1,4731	1,4752	1,4802	1,4762	0,015	98,41
SU150	1,3256	1,3188	1,3207	1,3217	0,015	88,11
SU300	1,3216	1,3165	1,3243	1,3208	0,015	88,05

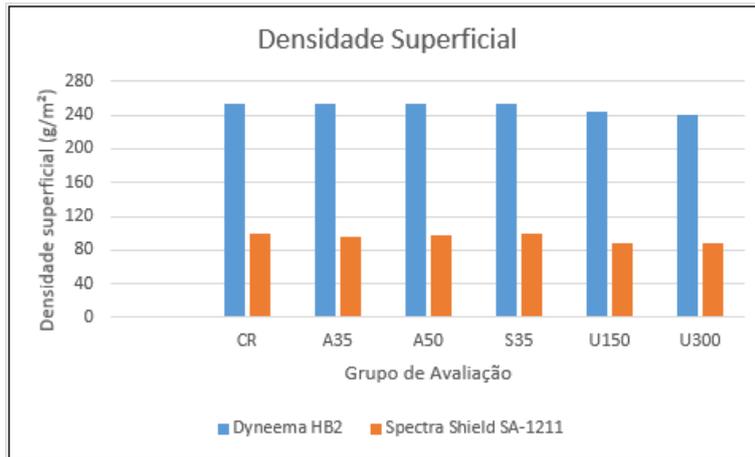


FIG.4.7 – Representação gráfica da densidade superficial dos compósitos de UHMWPE obtida para cada grupo de avaliação.

Nota-se que as maiores variações de densidade superficial ocorreram nas amostras expostas a radiação UV, que apresentaram uma significativa redução na densidade superficial. Este resultado deve-se ao fato de que a irradiação UV degradou a película termoplástica e a matriz polimérica dos compósitos Dyneema HB2® e Spectra Shield SA1211®, que protegem e mantinham unidas as fibras, aumentando a perda de material nos dois compósitos, conforme mostrado na FIG.4.8.

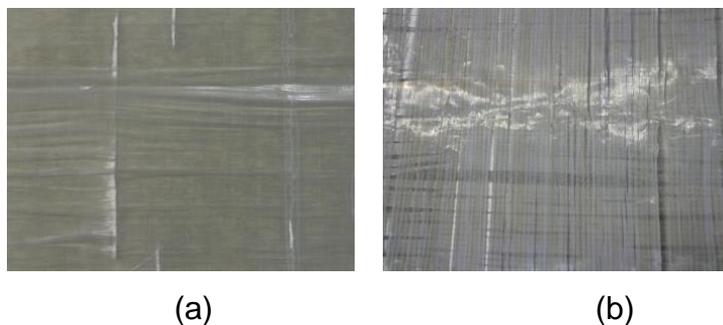


FIG.4.8 – Fotografias dos compósitos de UHMWPE após exposição à radiação UV por 150 horas: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.

4.2.4. AVALIAÇÃO DA ABSORÇÃO DE ÁGUA (AMOSTRAS SUBMETIDAS AO ACONDICIONAMENTO HIGROTÉRMICO)

A quantidade de água absorvida pelos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, submetidas ao condicionamento higrotérmico, foi

calculada conforme EQ.3.5 do item 3.4.3.4. Este valor, considerado como a variação de massa das fibras de UHMWPE, está apresentada na TAB.4.5. A FIG.4.9 representa graficamente os percentuais de absorção de água obtidos para os compósitos de UHMWPE submetidos ao condicionamento higrotérmico.

TAB.4.5 – Percentual de água absorvida pelos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield AS-1211® submetidas ao condicionamento higrotérmico.

Grupo de avaliação	Absorção de água (%)	
	Após 24 horas	Máxima
DA35	0,23	0,30
DA50	0,25	0,39
DS35	0,21	0,22
SA35	0,45	0,50
SA50	0,53	0,58
SS35	0,37	0,44

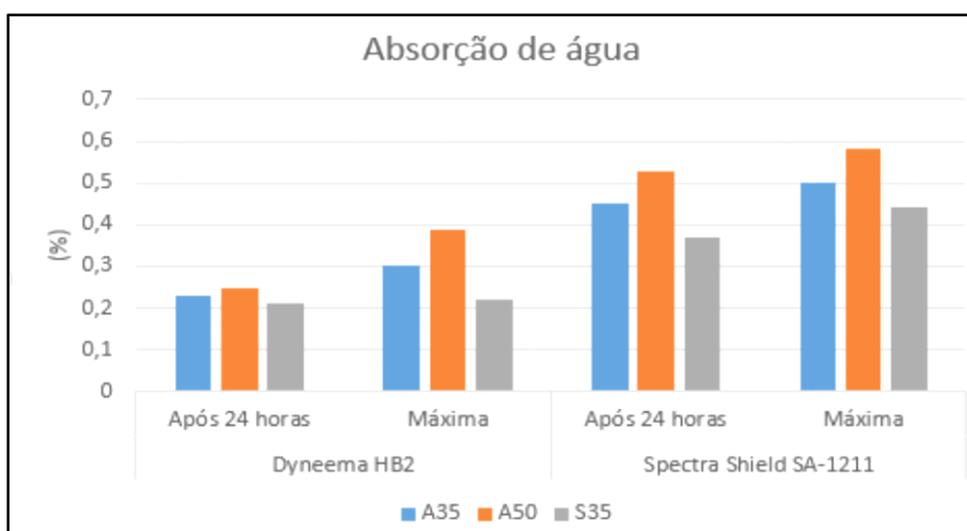


FIG.4.9 - Representação gráfica do percentual de água absorvida pelos compósitos de UHMWPE submetidos ao condicionamento higrotérmico

Observa-se que a amostra Spectra Shield SA-1211® absorveu uma quantidade de água muito superior a que foi absorvida pela amostra Dyneema HB2®.

Verifica-se, ainda, a maior absorção ocorreu nas amostras imersas em água deionizada a 50°C, o que pode ser atribuído ao fato de que o aumento de temperatura favorece a difusão da molécula de água no compósito.

4.2.5. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A FTIR foi empregada para a determinação das alterações macromoleculares produzidas nos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®], pela sua exposição aos agentes ambientais. As transformações produzidas nos compósitos de UHMWPE pela exposição aos agentes ambientais podem ser monitoradas comparando-se, para cada material, os espectros FTIR dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®]), após exposição aos agentes ambientais com os da condição “como recebido”.

Os espectros FTIR em transmitância, obtidos pela técnica de refletância total atenuada (ATR), de amostras dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®]), antes e após exposição aos agentes ambientais, estão apresentados nas FIG.8.1 a FIG.8.12 do APÊNDICE 3.

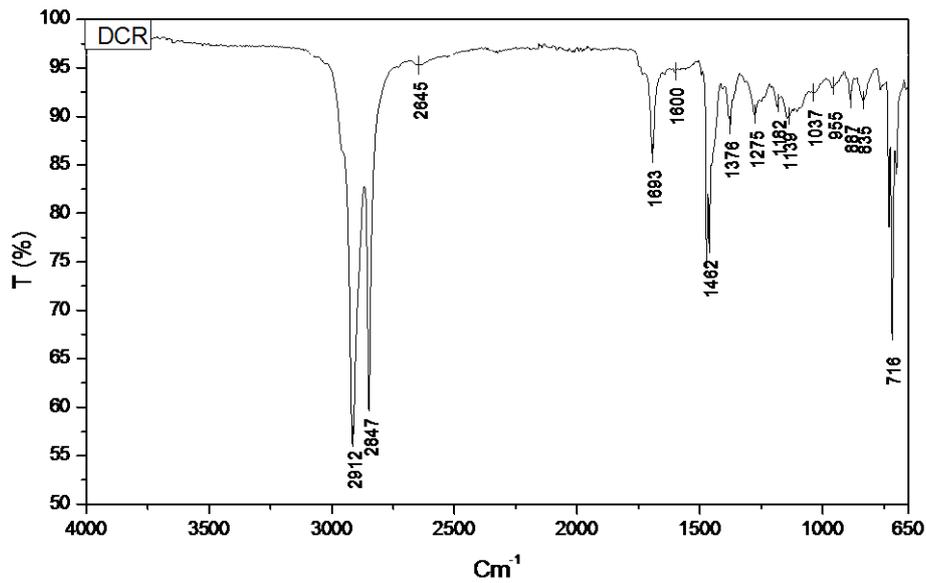
As bandas típicas do espectro FTIR do UHMWPE estão relacionadas na TAB.4.6 (FOOK, 2005).

TAB.4.6 - Número de ondas e tipos de movimentos dos grupos funcionais existentes no UHMWPE.

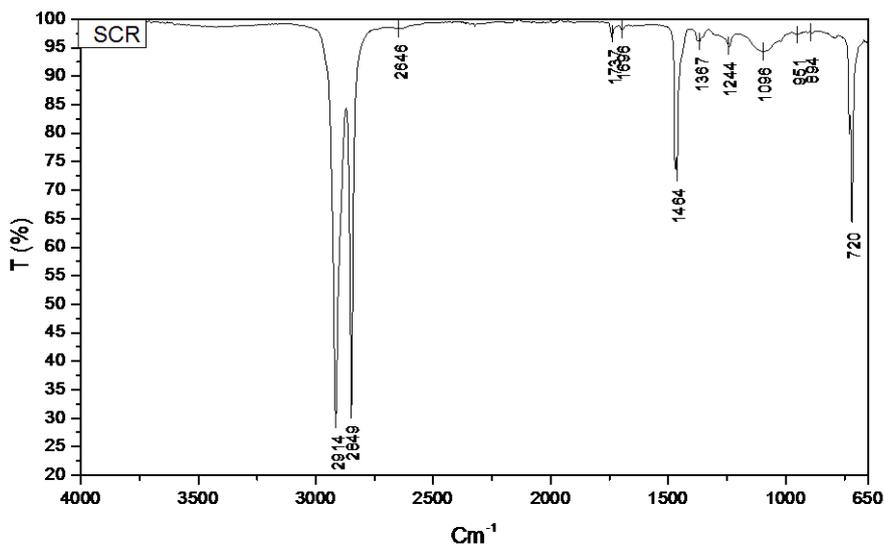
Grupo funcional	Número de onda (cm ⁻¹)	Tipo de movimento
-CH ₃ , metila	2970 – 2950 / 2880 - 2860	estiramento simétrico / assimétrico
-CH ₃ , metila	1470-1430 / 1380 / 1370	flexão simétrica / assimétrica
-CH ₂ -, metileno	2935 – 2915 / 2865 - 2845	estiramento simétrico / assimétrico
-CH ₂ -, metileno	1485 - 1445	Flexão
-CH ₂ -, metileno	750 - 720	vibração
C-C	1350 - 1000	vibração
C=C	1680 - 1620	vibração
C=C	2260 - 2100	vibração
-OH	3200	estiramento, álcool
C=O	1720	estiramento
C=O	1220 - 1100	Estiramento / flexão
C-Cl	800 - 700	estiramento

FOOK, 2005

A FIG.4.10 mostra espectro FTIR típico dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®], na situação “como recebido”.



(a)



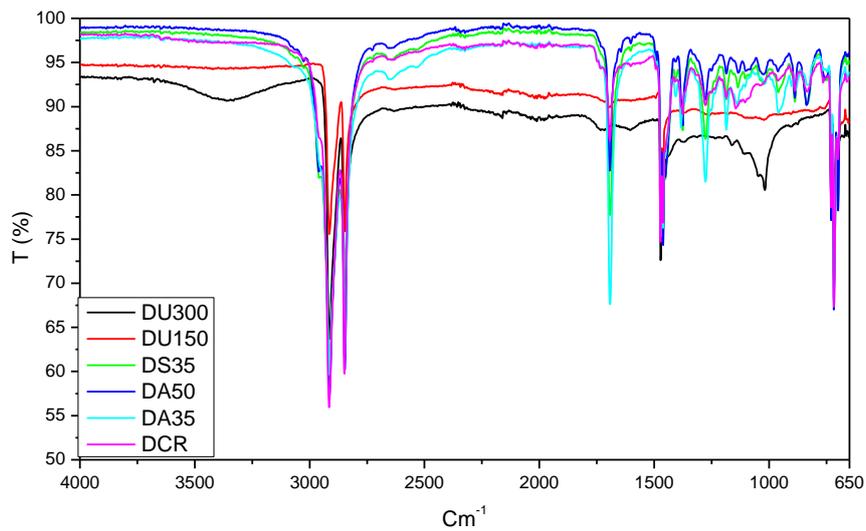
(b)

FIG.4.10 - Espectros FTIR típico, em transmitância, dos compósitos de UHMWPE na situação “como recebido”: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.

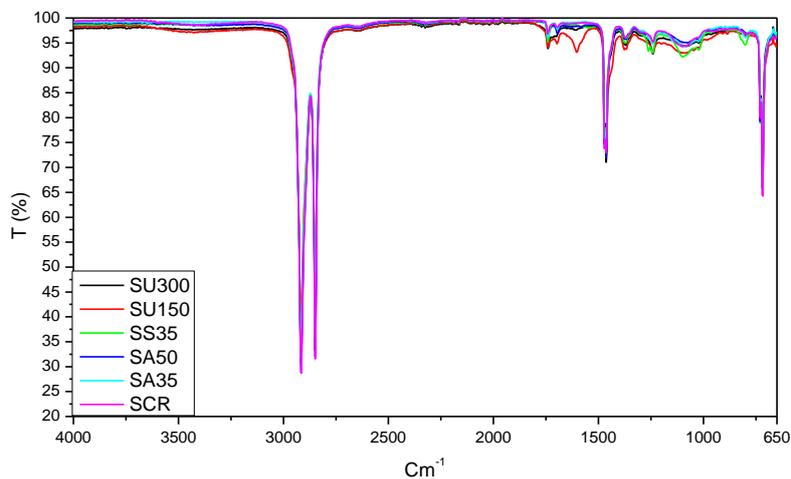
Verifica-se que as bandas características do UHMWPE estão presentes nos espectros FTIR dos compósitos Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, (FIG.4.10), mas, ao se comparar os perfis destes dois espectros, constata-se que as suas bandas apresentam diferenças no formato, na posição e na intensidade. Pode-

se afirmar que os dois tipos de compósito de UHMWPE são semelhantes, embora apresentem estruturas levemente diferentes.

A FIG.4.11 mostra a superposição dos espectros FTIR, em transmitância, dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, antes e após a exposição aos agentes ambientais.



(a)



(b)

FIG.4.11 - Superposição dos espectros FTIR, em transmitância, dos compósitos de UHMWPE, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.

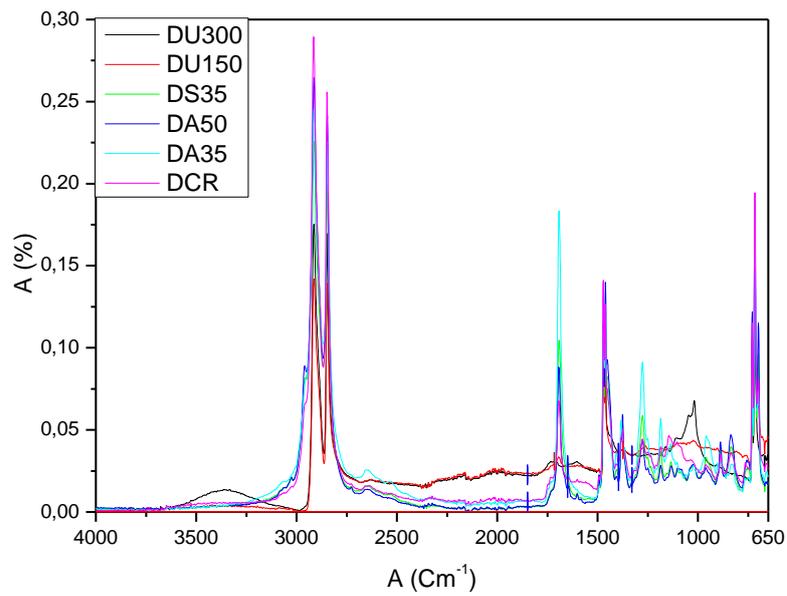
Verifica-se que os espectros FTIR dos compósitos Dyneema HB2[®] e de Spectra Shield SA-1211[®], após exposição aos agentes ambientais, apresentam as mesmas bandas que as observadas no material “como recebido”. Pode-se, em especial, identificar, para todos os grupos de avaliação, as bandas de absorção correspondentes ao grupo metileno, $-\text{CH}_2-$, (~ 2925 , ~ 2855 , ~ 1465 , ~ 1380 e $\sim 735 \text{ cm}^{-1}$) e as referentes ao grupo carbonila, $\text{C}=\text{O}$, ($\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$).

Observa-se que a intensidade destes “picos” característicos das fibras de UHMWPE varia para os diferentes tipos de exposição aos agentes ambientais, indicando que os grupos funcionais das mesmas foram modificados pelas exposições. Verifica-se, todavia, que a exposição das fibras à radiação UV produziu maiores alterações no formato e na intensidade destes “picos”, indicando que a irradiação UV produziu modificações mais sensíveis na estrutura dos materiais.

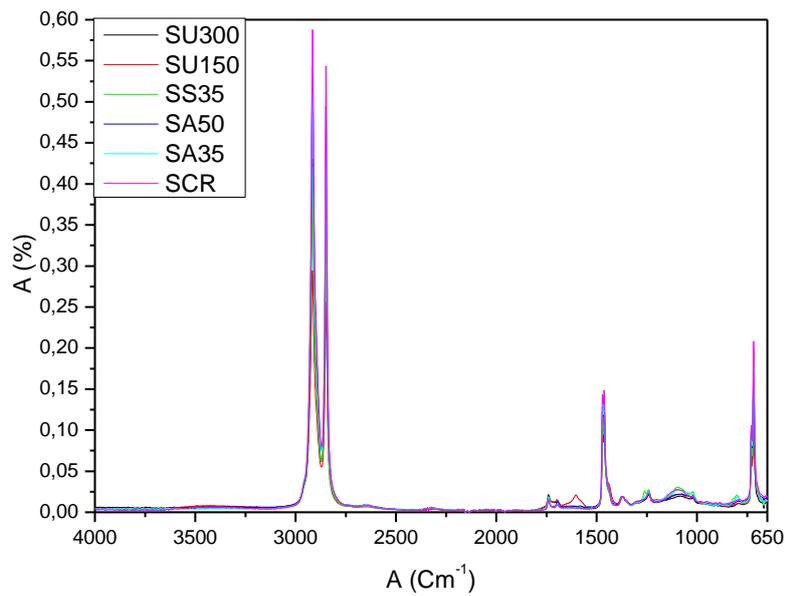
Os espectros FTIR em transmitância dos compósitos Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®], antes e após exposição aos agentes ambientais, visando uma melhor avaliação destas modificações, foram convertidos em espectros de absorbância e posteriormente normalizados segundo o procedimento descrito no item 3.4.3.5.

A FIG.4.12 mostra a superposição dos espectros FTIR, em absorbância, dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®], normalizados pelo “pico” em 1370 cm^{-1} , antes e após exposição aos agentes ambientais.

Verifica-se, que os “picos” de absorção na faixa da carbonila ($1650\text{-}1850\text{cm}^{-1}$) aumentaram após a exposição aos agentes ambientais, sugerindo a ocorrência da degradação oxidativa, conforme pode ser observado na FIG.4.13, que mostra a ampliação da superposição dos espectros FTIR dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®], em absorbância, na faixa da carbonila, normalizados pelo “pico” em 1370 cm^{-1} , antes e após exposição aos agentes ambientais.

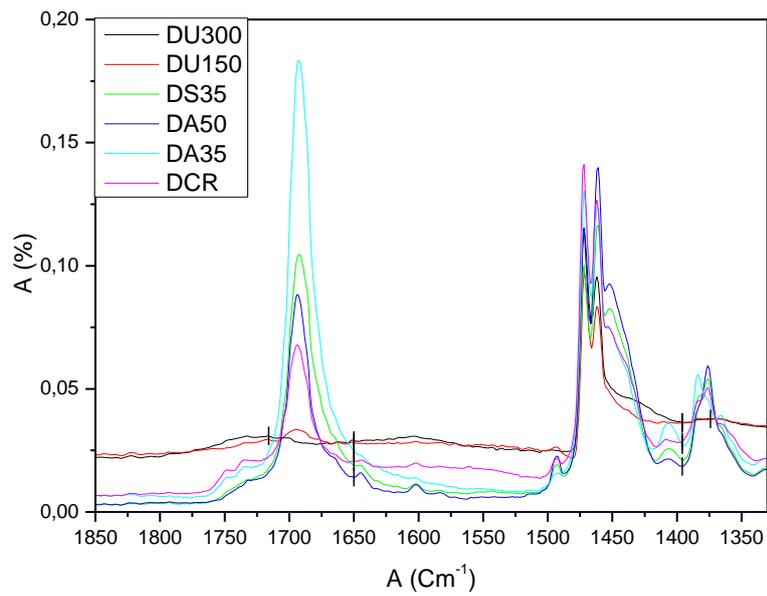


(a)

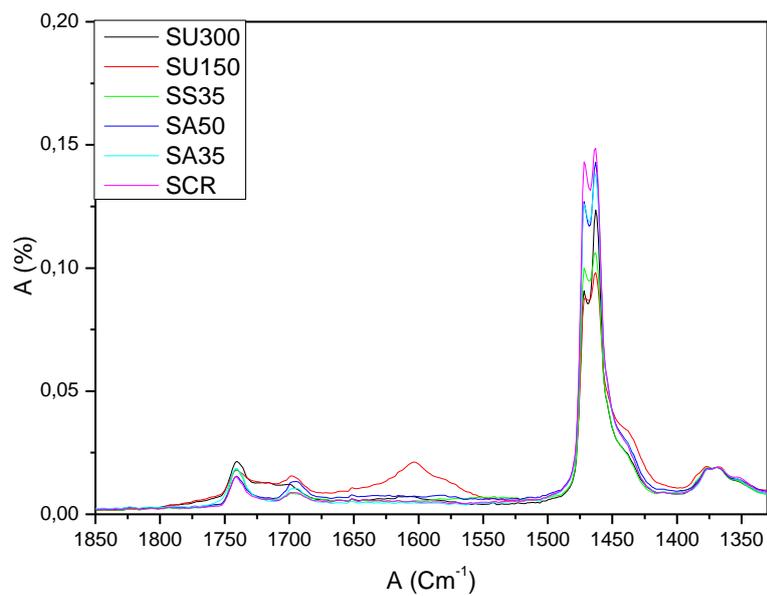


(b)

FIG.4.12 - Superposição dos espectros FTIR, em absorvância, dos compósitos de UHMWPE, normalizados pelo “pico” em 1370 cm^{-1} , antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.



(a)



(b)

FIG.4.13 - Ampliação da superposição dos espectros FTIR, em absorvância, dos compósitos de UHMWPE, na faixa da carbonila, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.

A degradação oxidativa dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, foi avaliada a partir da intensidade do grupo carbonila, grupo

oxidado gerado durante a exposição aos agentes ambientais, cujos valores estão mostrados na TAB.4.7.

A partir destes valores foi determinado, para cada grupo de avaliação, um Índice de Oxidação (IO), que foi calculado de acordo com a EQ.3.6 do item 3.4.3.5 e está apresentado, também, na TAB.4.7.

TAB.4.7 – Valores do Índice de Oxidação (IO) dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, antes e após exposição aos agentes ambientais.

Grupo de avaliação	Dyneema HB2®			Spectra Shield SA1211®		
	Intensidade do "pico"		IO	Intensidade do "pico"		IO
	1720 cm ⁻¹	1370 cm ⁻¹		1720 cm ⁻¹	1370 cm ⁻¹	
CR	3,81	2,15	1,77	0,90	0,84	1,08
A35	6,37	2,12	3,01	1,05	0,85	1,25
A50	3,25	1,85	1,75	1,17	0,92	1,28
S35	4,01	1,91	2,10	1,18	1,02	1,16
U150	5,32	2,42	2,20	2,22	1,34	1,66
U300	5,28	2,40	2,20	1,67	1,03	1,62

Na FIG.4.14 está mostrado, para os compósitos Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, antes e após exposição aos agentes ambientais, a variação do IO em função de cada grupo de avaliação.

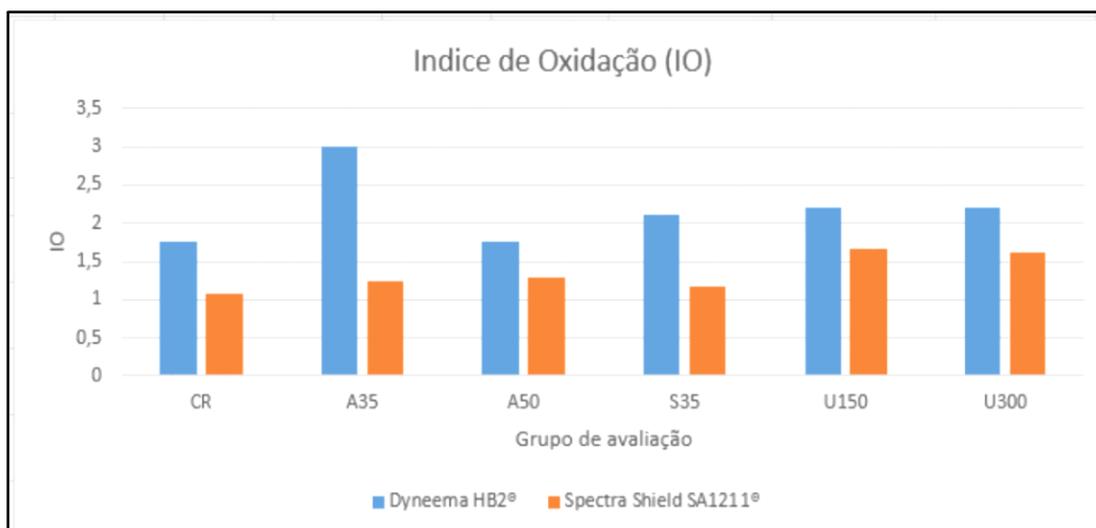


FIG.4.14 - Variação do IO em função de cada grupo de avaliação para os compósitos Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®

Observa-se que as amostras expostas a radiação apresentaram um aumento no índice de oxidação, indicando a cisão das cadeias e a formação de carbonilas. As demais amostras, envelhecidas por imersão, apresentaram uma pequena variação no índice de oxidação, com exceção da amostra DA35, submetida ao envelhecimento higrotérmico a 35°C, que apresentou o maior índice de oxidação dentre todas as amostras, se mostrando incoerente com os demais resultados, possivelmente devido a algum erro experimental

Observa-se ainda que as amostras do compósito Dyneema HB2® apresentaram, de um modo geral, um maior índice de oxidação do que os compósitos Spectra Shield SA-1211®. Isto possivelmente ocorre porque a matriz de poliuretano do compósito Dyneema HB2® é suscetível a degradação por hidrólise e por exposição à radiação UV, devido a presença de ligações do tipo (-C-N-).

4.2.6. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Na TGA procurou-se avaliar a estabilidade térmica dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211® em função da sua exposição aos agentes ambientais.

As curvas termogravimétricas dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®), antes e após exposição aos agentes ambientais, estão apresentados nas FIG.8.13 a FIG.8.24 do APÊNDICE 4.

Na FIG.4.15 estão mostradas curvas termogravimétricas típicas dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®), na situação “como recebido”, onde as curvas de decomposição térmica (TG) e da sua derivada (DTG) podem ser observadas.

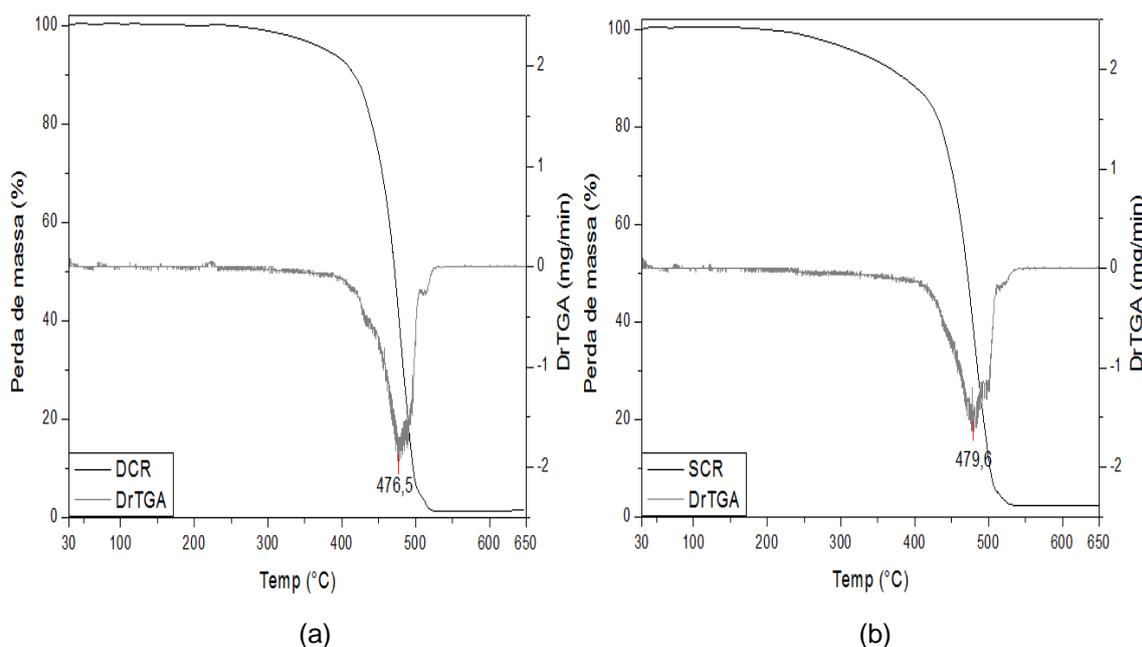
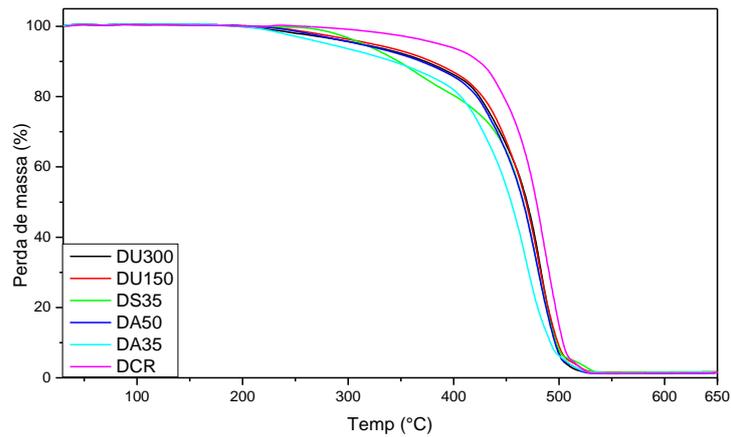


FIG.4.15 - Curvas termogravimétricas típicas dos compósitos de UHMWPE na situação “como recebido”: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.

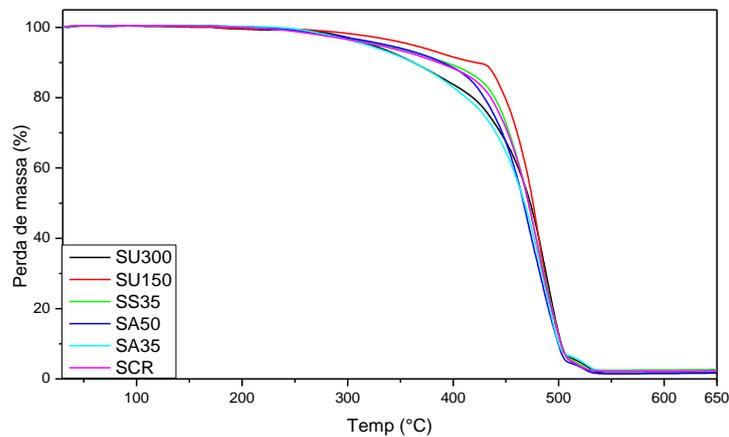
Verifica-se que as curvas mostram, basicamente, um único ponto de inflexão indicando que o processo de decomposição térmica ocorre em apenas um estágio. Observa-se, todavia, em todas as curvas DTG, a ocorrência de uma pequena inflexão em temperaturas levemente superior a 500°C, sugerindo que as amostras não são feitas exclusivamente de polietileno. Observa-se, ainda, que os compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, apresentam temperaturas de máxima taxa de degradação bastante próximas, respectivamente, 476,5°C e 479,6 °C.

A FIG.4.16 mostra a superposição das curvas termogravimétricas, por TGA, dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, antes e após a exposição aos agentes ambientais.

Verifica-se que os perfis das curvas TGA dos compósitos de UHMWPE, para todos os grupos de avaliação, são bastante semelhantes, mas as curvas DTG do material exposto aos agentes ambientais mostram, em relação as do material “como recebido”, “picos” mais largos, indicando a ocorrência de modificações na cadeia macromolecular do UHMWPE.



(a)



(b)

FIG.4.16 – Superposição das curvas termogravimétricas por TGA dos compósitos de UHMWPE, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.

A TAB.4.8 apresenta os valores da perda de massa e das temperaturas de início de perda de massa (T_{onset}) e de máxima taxa de degradação (T_d) determinada pelo ponto de maior intensidade na primeira derivada da curva de decomposição térmica dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, antes e após a exposição aos agentes ambientais.

TAB.4.8 – Valores da perda de massa e das temperaturas de início de perda de massa (T_{onset}) e de máxima taxa de degradação (T_d) dos compósitos de UHMWPE,

antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.

Grupo de avaliação	Dyneema HB2®			Spectra Shield SA1211®		
	Perda de massa (%)	Temperatura (°C)		Perda de massa (%)	Temperatura (°C)	
		T _{onset}	T _d		T _{onset}	T _d
CR	98,7	428,0	476,5	98,0	425,6	479,6
A35	99,0	416,2	469,8	98,0	419,8	484,3
A50	98,8	423,2	480,9	98,8	426,2	473,2
S35	98,7	425,6	476,2	97,7	428,0	486,5
U150	98,7	424,4	481,1	98,3	428,4	483,1
U300	99,0	432,0	480,9	98,4	430,2	485,5

A análise dos resultados das curvas termogravimétricas dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, permite fazer as seguintes afirmações:

- a) a exposição aos agentes ambientais não produziu uma alteração sensível no comportamento térmico das fibras de UHMWPE que apresentaram estabilidades térmicas bastante similares;
- b) as perdas de massa dos compósitos são semelhantes, mas verifica-se que o compósito Dyneema HB2® tem, em relação ao Spectra Shield SA-1211®, uma perda levemente maior, de ~99% para ~98%, ou seja, um resíduo menor. Este resultado confirma que os compósitos não são feitos exclusivamente de UHMWPE, pois apresentam composições levemente diferentes, e que o compósito Dyneema HB2® possui um maior percentual de UHMWPE do que o compósito Spectra Shield SA-1211®;
- c) pode-se considerar, de um ponto de vista prático, que a temperatura de início de perda de massa dos compósitos não foi modificada pela exposição aos agentes ambientais, a exceção do material exposto à radiação UV por 300h. Nesta condição ocorreu um aumento na temperatura de início de perda de massa, o que indica que os compósitos de UHMWPE expostos a maiores tempos de irradiação UV devem apresentar melhor estabilidade térmica;
- d) a temperatura de máxima taxa de degradação das fibras de UHMWPE ocorreu em torno de 480°C. Pode-se, ainda, afirmar, também de um ponto de vista prático,

que esta temperatura aumentou após exposição aos agentes ambientais, em especial após exposição à radiação UV.

Verifica-se que os resultados da análise termogravimétrica estão de acordo com os obtidos nos outros ensaios físico-químicos, especialmente na determinação do teor de gel (GR), pois um material mais reticulado deve apresentar uma maior estabilidade térmica.

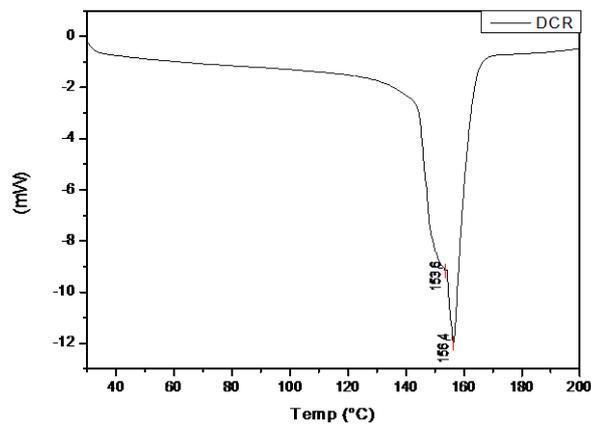
Pode-se afirmar, considerando as condições de exposição aos agentes ambientais estudadas nesta dissertação, que as alterações produzidas no comportamento térmico dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, foram pequenas, o que vai ser refletido nos compósitos balísticos.

4.2.7. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

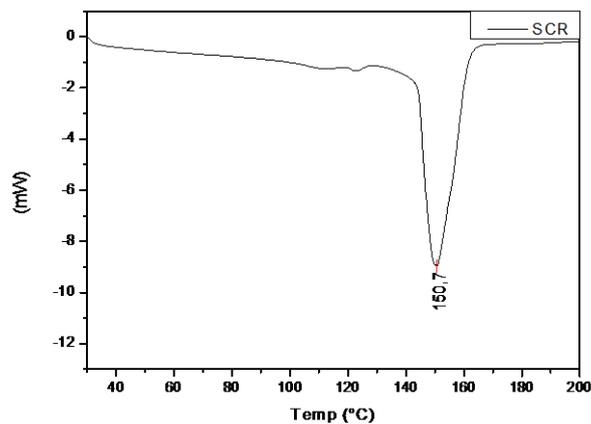
A análise térmica por DSC permitiu estudar o comportamento térmico dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, antes e após exposição aos agentes ambientais.

As curvas calorimétricas por DSC de amostras dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®), antes e após exposição aos agentes ambientais, estão apresentados nas FIG.8.25 a FIG.8.36 do APÊNDICE 5.

Na FIG.4.17 estão mostradas curvas calorimétricas por DSC típicas dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®), na condição “como recebido”.



(a)

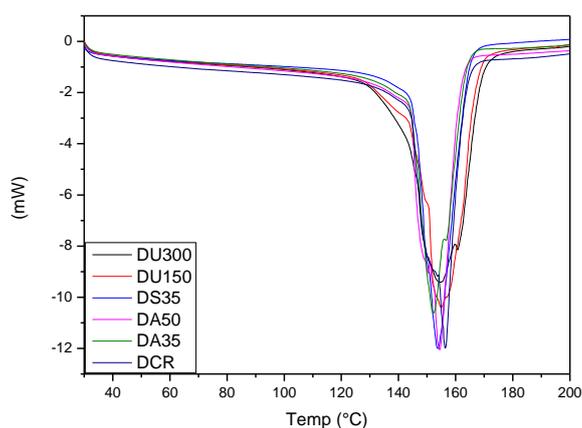


(b)

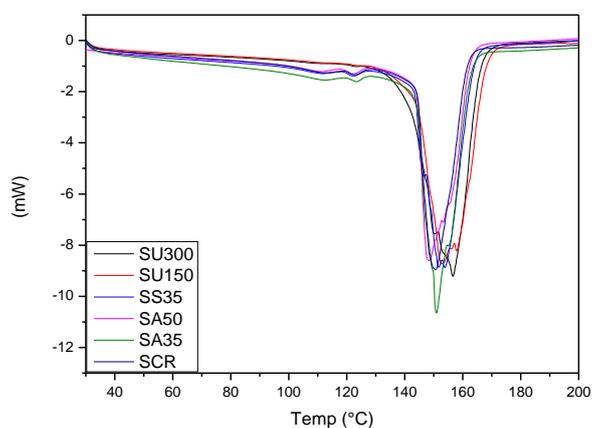
FIG.4.17 - Curvas calorimétricas por DSC típicas dos compósitos de UHMWPE na situação “como recebido”: (a) Dyneema HB2[®]; (b) Spectra Shield SA-1211[®].

A análise por DSC permitiu determinar a temperatura de fusão cristalina (T_m) e a existência ou não de cristalinidade nos materiais, bem como, a variação destes parâmetros considerando o tipo e a intensidade dos agentes ambientais. Não foi possível fazer a detecção da temperatura de transição vítrea (T_g) do UHMWPE, pois a mesma varia entre -100°C e -125°C (COUTINHO et al., 2003).

A FIG.4.18 mostra a superposição das curvas calorimétricas por DSC dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®], antes e após a exposição aos agentes ambientais.



(a)



(b)

FIG.4.18 – Superposição das curvas calorimétricas por DSC dos compósitos de UHMWPE, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.

Verifica-se que os perfis das endotermas nas curvas DSC das fibras de UHMWPE, para todos os grupos de avaliação, são bastante semelhantes. Todavia, embora o formato e a posição das endotermas não tenham sido modificados significativamente pela ação dos agentes ambientais, verifica-se que as mesmas apresentam diferentes intensidades, indicando a ocorrência de modificações na cadeia macromolecular do UHMWPE.

Verifica-se que as curvas calorimétricas, dependendo do grupo de avaliação considerado, mostram, na região entre ~140°C e ~160°C, um “pico” principal que pode

coexistir, conforme a condição do material, com um ou dois “picos” de menores intensidades. O “pico” principal, que ocorre no entorno de 150°C, indica a fusão de cristais ortorrômbicos e a transição da fase ortorrômbica para a pseudo-hexagonal. A existência de outros “picos”, que ocorrem em temperaturas menores ou maiores do que a do “pico” principal e que podem desaparecer com a passagem do tempo, indica a coexistência de mais de um tipo de estrutura cristalina no UHMWPE (ZHANG et al., 2003; LI et al., 2012).

A TAB.4.9 apresenta as propriedades térmicas (temperatura de fusão cristalina, entalpia de fusão e grau de cristalinidade) dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, antes e após exposição aos agentes ambientais.

TAB.4.9 - Propriedades térmicas dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, antes e após exposição aos agentes ambientais.

Grupo de avaliação	Temperatura de fusão	Entalpia de fusão (J/g)	Grau de cristalinidade
DCR	153,6	-219,3	75,6
DA35	152,2	-231,0	79,7
DA50	150,2	-228,9	78,9
DS35	153,8	-256,6	88,5
DU150	154,9	-262,9	90,7
DU300	154,3	-272,4	93,9
SCR	150,7	-179,9	62,0
SA35	150,9	-203,4	70,1
SA50	153,2	-188,4	64,9
SS35	151,7	-201,5	69,5
SU150	152,7	-235,5	81,2
SU300	150,3	-234,9	81,0

Estes resultados mostram que a exposição aos agentes ambientais não alterou praticamente a temperatura de fusão cristalina do UHMWPE, mas teve um efeito significativo sobre o seu grau de cristalinidade.

Verifica-se que o grau de cristalinidade do material “como recebido” aumentou com a exposição aos agentes ambientais, principalmente após a irradiação UV. Este crescimento na cristalinidade pode estar associado ao aumento na oxidação, indicado pelo crescimento do IO, pois a degradação oxidativa, ao produzir cadeias mais curtas que tem maior mobilidade, permite um melhor rearranjo da estrutura macromolecular, pois ao reduzir as restrições existentes nas áreas cristalinas, facilita a reorganização das cadeias e a formação de novos cristais (WINSLOW et al., 1966; ZHANG et al., 2003; MOURAD et al., 2009).

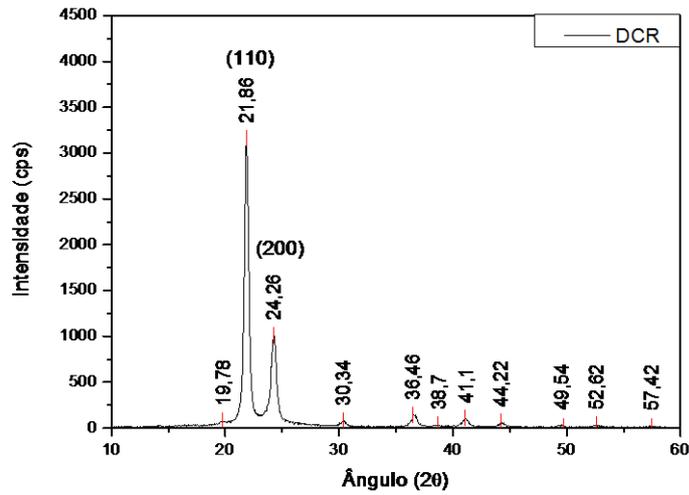
4.2.8. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Na análise por difração de raios-X procurou-se obter informações sobre as modificações ocorridas nas regiões cristalinas e amorfas dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, resultantes da exposição dos mesmos aos agentes ambientais.

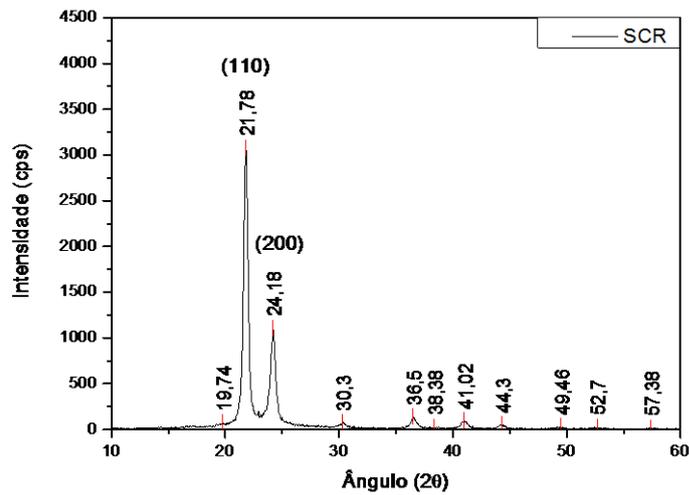
Os difratogramas equatoriais de amostras das fibras de UHMWPE (Dyneema® e Spectra®), antes e após exposição aos agentes ambientais, estão apresentados nas FIG.8.37 a FIG.8.48 do APÊNDICE 6.

Na FIG.4.19 estão mostrados difratogramas equatoriais típicos das fibras de UHMWPE (Dyneema® e Spectra®), na condição “como recebido”.

Verifica-se a ocorrência de dois “picos” de uma célula unitária ortorrômbica, reflexões correspondentes aos planos cristalográficos (110) e (200) característicos do polietileno, bem como, outros “picos” de menor intensidade, indicando que o material é, pelo menos, parcialmente cristalino.



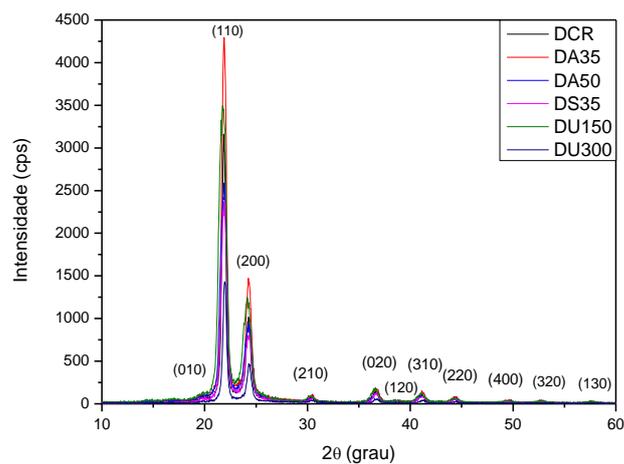
(a)



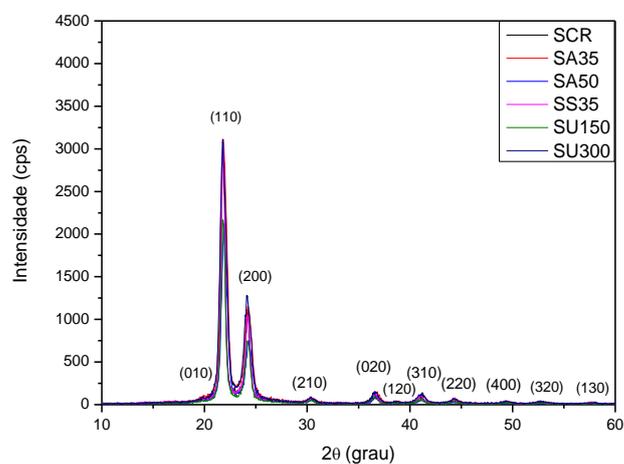
(b)

FIG.4.19 - Difratoigramas de raios-X no sentido equatorial típicos das fibras de UHMWPE na situação “como recebido”: (a) Dyneema®; (b) Spectra®.

A FIG.4.20 mostra a superposição dos difratogramas das fibras de UHMWPE, Dyneema® e Spectra®, antes e após exposição aos agentes ambientais.



(a)



(b)

FIG.4.20 - Superposição dos difratogramas de raios-X (DR-X) das fibras de UHMWPE, antes e após exposição aos agentes ambientais: (a) Dyneema®; (b) Spectra®.

Verifica-se que os difratogramas de raios-X das amostras das fibras de UHMWPE, para todos os grupos de avaliação, são bastante semelhantes.

Observa-se que o formato e a posição dos “picos” (reflexões) não foram praticamente modificados pela exposição aos agentes ambientais. Verifica-se, todavia, que as intensidades dos mesmos apresentaram alterações, em especial nas reflexões dos planos (110) e (200), sugerindo que a estrutura do UHMWPE foi influenciada pela condição do material, isto é, pelo tipo de agente ambiental.

Pode-se sugerir, em consequência, que a exposição aos agentes ambientais não causou alterações significativas nas distâncias interplanares e, conseqüentemente, nos parâmetros da rede cristalina do UHMWPE, porém alterou a cristalinidade do material.

Na TAB.4.10 estão mostrados os parâmetros cristalográficos, distâncias interplanares (d_{110} e d_{200}) e parâmetros da célula unitária (“a” e “b”), bem como, os valores do grau de cristalinidade do UHMWPE, em função do grupo de avaliação, calculados a partir das EQ.3.8 a EQ.3.11.

TAB.4.10 – Parâmetros cristalográficos e grau de cristalinidade das fibras de UHMWPE, Dyneema® e Spectra®, em função do grupo de avaliação.

Grupo de avaliação	Parâmetros cristalográficos				Grau de cristalinidade (%)
	d_{110}	d_{200}	a	b	
DCR	4,06	3,67	7,33	4,88	72,2
DA35	4,06	3,67	7,33	4,87	76,9
DA50	4,06	3,67	7,33	4,87	73,9
DS35	4,06	3,65	7,31	4,87	74,3
DU150	4,08	3,68	7,37	4,91	77,2
DU300	4,05	3,66	7,32	4,86	78,1
SCR	4,08	3,68	7,36	4,90	72,9
SA35	4,07	3,67	7,34	4,89	75,7
SA50	4,06	3,67	7,33	4,87	73,5
SS35	4,07	3,68	7,36	4,89	73,5
SU150	4,07	3,67	7,34	4,89	74,4
SU300	4,08	3,69	7,38	4,89	76,1

Observa-se que os parâmetros da célula unitária (“a” e “b”) obtidos são da mesma ordem de grandeza dos encontrados na literatura para a célula unitária do polietileno ($a=7,41\text{Å}$, $b=4,94\text{Å}$ e $c=2,55\text{Å}$) (ZHAO et al., 1993; CALLISTER JR, 2008), confirmando que a exposição aos agentes ambientais não produziu alterações significativas na rede cristalina do UHMWPE.

Verifica-se, conforme já havia sido constatado no ensaio DSC, que a exposição aos agentes ambientais aumentou a cristalinidade do UHMWPE, especialmente após irradiação UV.

4.2.9. ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

Os resultados dos ensaios físico-químicos mostraram que a exposição aos agentes ambientais produziu modificações na estrutura macromolecular do UHMWPE, as quais podem influenciar os comportamentos mecânico e balístico dos compósitos Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®.

Verifica-se que o UHMWPE pode apresentar cisão e/ou reticulação de cadeias; a predominância de um dos mecanismos sobre o outro depende grandemente do tipo de polímero e das condições, tipo e intensidade, de exposição ao agente ambiental.

De uma maneira geral, a medida que ocorre a cisão das cadeias macromoleculares, o polímero passa a apresentar cadeias mais curtas que são mais facilmente empacotadas, o que deve produzir, como consequência, um material de menor massa molecular com maiores densidade e cristalinidade. Sabe-se, adicionalmente, que o oxigênio do ambiente pode reagir com os radicais livres produzidos no polímero pela sua exposição aos agentes ambientais, o que pode ocasionar a degradação oxidativa do UHMWPE (DENG; SHALABY, 1995; GOLDMAN et al., 1998).

A TAB.4.11 e a FIG.4.21 mostram as principais características (teor de gel, GR, massa molecular viscosimétrica média, Mv, temperatura de início de perda de massa, T_{onset}, índice de oxidação, IO, e grau de cristalinidade por DSC e por DRX) obtidas nos ensaios físico-químicos dos compósitos (fibras) de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, para cada grupo de avaliação

Observa-se que os dois compósitos de UHMWPE apresentaram um comportamento físico-químico bastante similares. Os resultados obtidos nos ensaios físico-químicos e mostrados na TAB.4.11 e na FIG.4.21 indicam que a exposição aos agentes ambientais produziu, nos dois materiais, alterações macromoleculares semelhantes fazendo com que a variação das propriedades dos mesmos tenha ocorrido segundo um padrão comum aos dois materiais, de um ponto de vista mais prático.

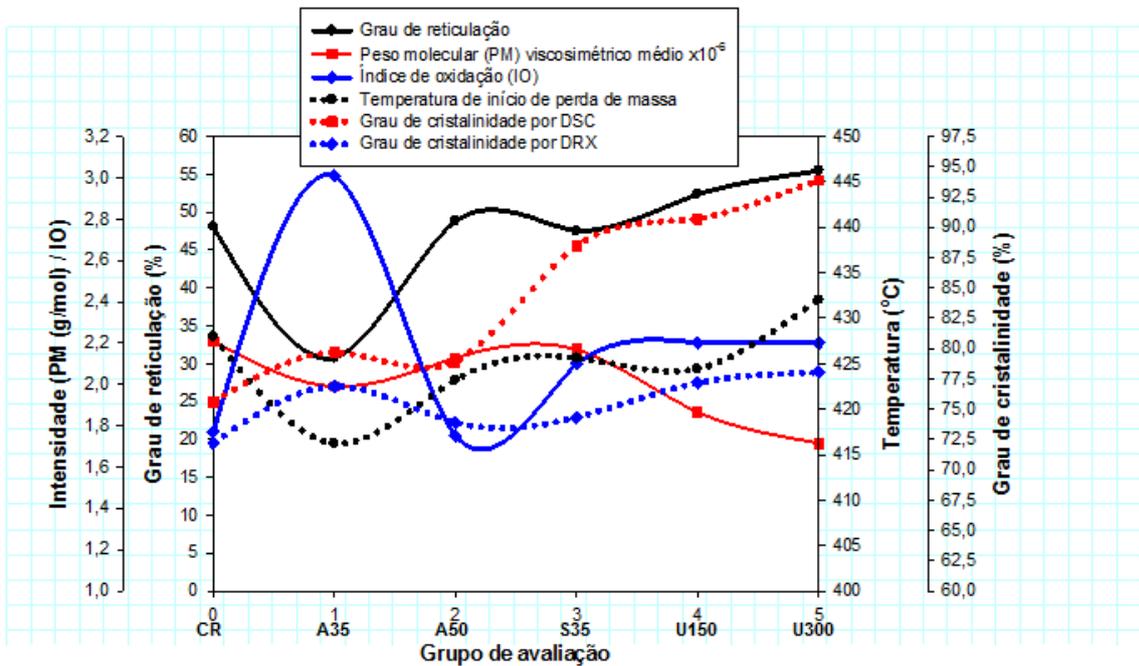
TAB.4.11 - Principais características físico-químicas (teor de gel, GR, massa molecular viscosimétrica média, Mv, temperatura de início de perda de massa, T_{onset} , índice de oxidação, IO e grau de cristalinidade por DSC e por DRX), dos compósitos (fibras) de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA1211®, para cada grupo de avaliação

Grupo de avaliação	Dyneema HB2®						Spectra Shield SA1211®					
	GR (%)	Mv (10 ⁶ g/mol)	IO	T_{onset} (°C)	X _c DSC (%)	X _c DRX (%)	GR (%)	Mv (10 ⁶ g/mol)	IO	T_{onset} (°C)	X _c DSC (%)	X _c DRX (%)
CR	48,10	2,48	1,77	428,0	75,6	72,2	43,49	2,32	1,08	425,6	62,0	72,9
A35	30,75	2,32	3,01	416,2	79,7	76,9	31,94	2,21	1,25	419,8	70,1	75,7
A50	48,84	2,42	1,75	423,2	78,9	73,9	44,10	2,31	1,28	426,2	64,9	73,5
S35	47,50	2,45	2,10	425,6	88,5	74,3	45,22	2,28	1,16	428,0	69,5	73,5
U150	52,39	2,23	2,20	424,4	90,7	77,2	50,50	2,15	1,66	428,4	81,2	74,4
U300	55,48	2,12	2,20	432,0	93,9	78,1	54,89	2,08	1,62	430,2	81,0	76,1

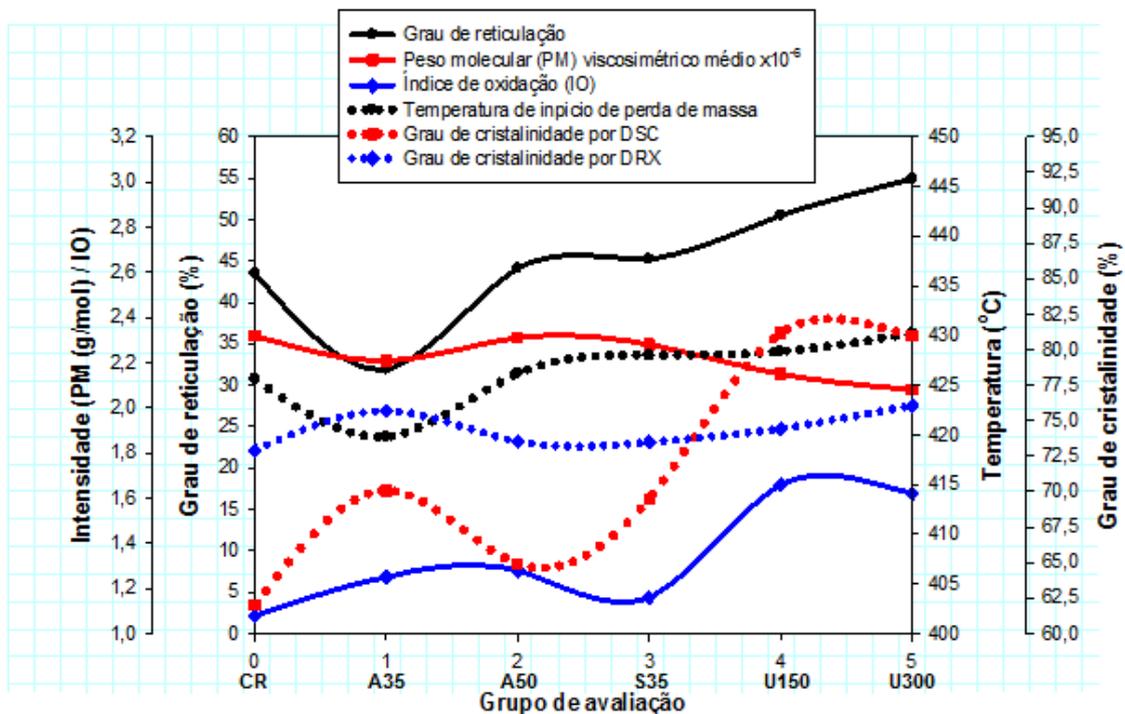
Este resultado, considerando que os dois compósitos apresentam os mesmos componentes, UHMWPE, polietileno de baixa densidade (LDPE), e um elastômero termoplástico, já deveria ser esperado. Observa-se, todavia, analisando-se os gráficos da FIG.4.21, que os dois materiais apresentam diferenças no nível dos valores determinados para as características físico-químicas.

Verifica-se, por exemplo, que o compósito Dyneema HB2® “como recebido” apresenta, para todas as propriedades, valores superiores ou, pelo menos, semelhantes, aos obtidos para o compósito Spectra Shield SA-1211®, na mesma condição. Estas diferenças são observadas, também, no material após exposição aos agentes ambientais, não, necessariamente, para todos os grupos de avaliação.

Observa-se que, com exceção da amostra DA35, a exposição à radiação foi o agente ambiental que apresentou um maior índice de oxidação, juntamente com o aumento do teor de gel e diminuição da massa molecular viscosimétrica. Isto deve-se ao fato de que a exposição artificial possui uma intensidade de radiação ultravioleta muito alta, fazendo com que a taxa de reação de cisão torne-se muito rápida (FECHINE et al., 2006).



(a)



(b)

FIG.4.21 - Principais características físico-químicas dos compósitos (fibras) de UHMWPE, para cada grupo de avaliação: (a) Dyneema HB2®; (b) Spectra Shield SA-1211®.

Durante a exposição UV, na superfície da amostra, como a reação ocorre em presença de oxigênio, o mesmo interage rapidamente com os radicais livres conduzindo à cisão da cadeia polimérica (diminuição da massa molecular) e a formação de novas carbonilas (aumentando o IO), conforme representado nas

equações 5 a 7 da FIG.4.3. Já no interior da amostra, com escassez de oxigênio, ocorrem as recombinações dos radicais livres, aumentando a reticulação das cadeias e evitando a oxidação, pois os radicais livres não irão gerar carbonila, conforme equação 2 da FIG.4.3. (SUITS; HSUAN, 2003; FECHINE et al., 2006)

Nas amostras envelhecidas por imersão, o aumento de temperatura catalisa o processo de degradação, pois aumenta a penetração das moléculas de água (por difusão). Contudo, não foi observado uma variação significativa no índice de oxidação, para as temperaturas adotadas nesta dissertação, com exceção da amostra Dyneema HB2[®] submetida ao envelhecimento higrotérmico a 35°C(DA35).

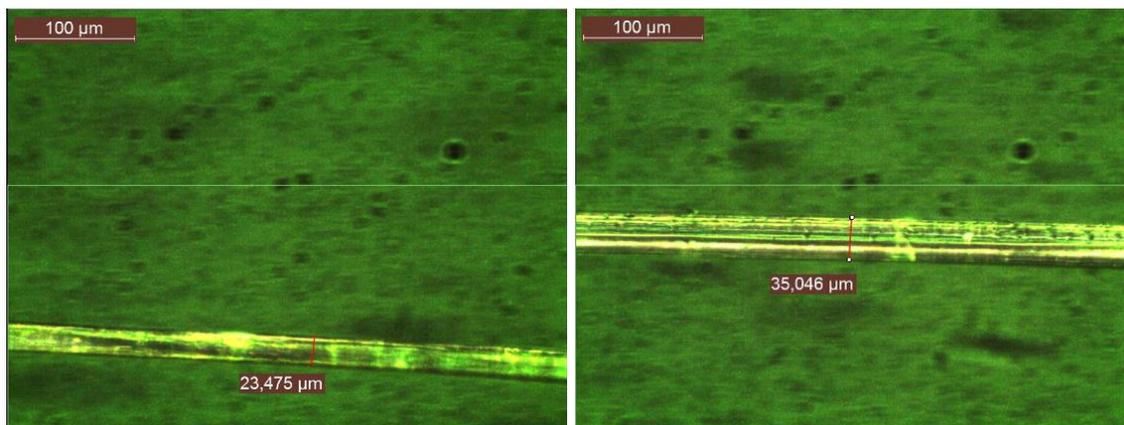
4.3. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

O comportamento mecânico dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2[®] e Spectra Shield SA-1211[®], antes e após exposição aos agentes ambientais, foi analisado através o ensaio de tração das fibras de UHMWPE, Dyneema[®] e Spectra[®], complementado por exame fratográfico das fibras rompidas em tração.

4.3.1. ENSAIO DE TRAÇÃO

As curvas tensão-deformação (σ - ϵ) em tração das fibras de UHMWPE, Dyneema[®] e Spectra[®], ensaiadas no equipamento DMA, bem como os resultados individuais obtidos para cada corpo de prova (deformação na ruptura em %, tensão máxima ou limite de resistência em MPa e módulo de Young ou limite de elasticidade em GPa), para todos os grupos de avaliação, estão apresentadas nas FIG.8.49 a FIG.8. 60 do APÊNDICE 7.

A FIG.4.22 mostra fotografias das fibras de UHMWPE, Dyneema[®] e Spectra[®], na situação “como recebido”.



(a)

(b)

FIG.4.22 – Fotografias obtidas por microscopia ótica das fibras de UHMWPE, na situação “como recebido”, onde é possível verificar a existência de irregularidades superficiais nas mesmas: (a) Dyneema®; (b) Spectra®.

A TAB.4.12 apresenta os valores determinados na medição dos diâmetros das fibras de UHMWPE, visando a obtenção de um valor médio para cada tipo de fibra, Dyneema® e Spectra®.

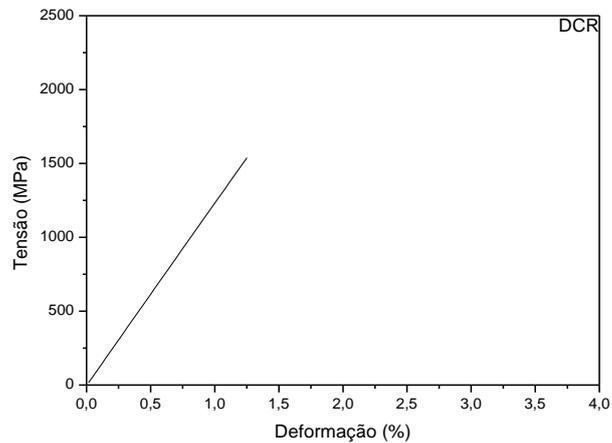
TAB.4.12 – Valores determinados na medição dos diâmetros das fibras de UHMWPE, Dyneema® e Spectra®.

Grupo de avaliação	Diâmetro da fibra (μm)			
	Dyneema®		Spectra®	
	CP 1	CP 2	CP 1	CP 2
CR	23,48	23,57	35,05	35,21
A35	23,44	23,09	34,86	34,79
A50	23,40	23,84	35,40	35,11
S35	23,66	23,56	35,39	34,57
U150	23,24	23,45	35,06	35,17
U300	22,97	23,97	34,67	35,24
Média	23,47		35,04	
Desvio	0,27		0,26	

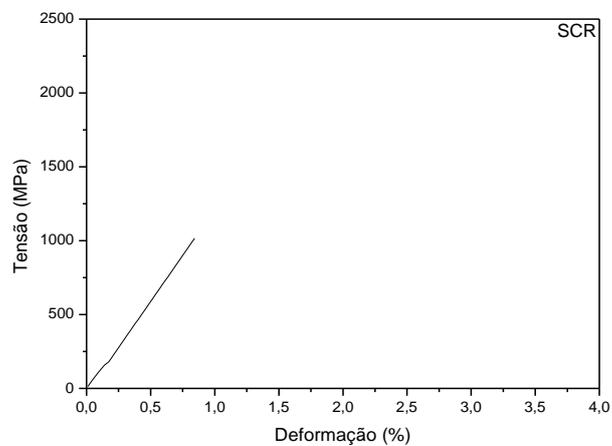
Foram adotados como diâmetros médios de cada fibra, considerando os resultados das medições realizadas, os valores de 23,5μm e de 35μm para, respectivamente, as fibras Dyneema® e Spectra®. Estes valores foram utilizados no

cálculo de uma área média para cada fibra a qual foi empregada na determinação dos valores de tensão para todos os grupos de avaliação.

Na FIG.4.23 estão mostradas curvas $\sigma - \epsilon$ em tração típicas das fibras de UHMWPE (Dyneema® e Spectra®), na condição “como recebido”.



(a)



(b)

FIG.4.23 - Curvas $\sigma - \epsilon$ em tração típicas das fibras de UHMWPE na situação “como recebido”: (a) Dyneema®; (b) Spectra®.

Observa-se que ambas as fibras apresentam em tração um comportamento linear elástico e fraturam com baixos valores de deformação caracterizando um modo de fratura frágil.

Os valores médios das propriedades determinadas no ensaio de tração, limite de resistência, deformação na ruptura e limite de elasticidade, das fibras de UHMWPE (Dyneema® e Spectra®), para cada grupo de avaliação, estão mostrados na TAB.4.13 e na FIG.4.24.

TAB.4.13 - Valores médios das propriedades determinadas no ensaio de tração das fibras de UHMWPE (Dyneema® e Spectra®), para cada grupo de avaliação.

Grupo de avaliação	Dyneema®			Spectra®		
	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	E (GPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_{max} (%)	E (GPa)
CR	1281,33	1,07	119,67	1162,40	1,00	115,67
A35	1200,16	1,08	111,74	1002,11	0,92	110,42
A50	1084,77	0,93	116,76	1029,43	0,93	113,05
S35	1083,63	0,94	115,68	996,07	0,90	114,40
U150	832,74	0,67	126,52	996,04	0,85	118,03
U300	498,17	0,39	128,79	688,05	0,58	120,97

Verifica-se que as fibras de UHMWPE apresentam, após exposição aos agentes ambientais, redução na resistência e na plasticidade, enquanto que a rigidez diminuiu para todas as condições de condicionamento higrométrico e aumentou após irradiação UV.

Observa-se que as duas fibras, Dyneema® e Spectra®, apresentaram baixas propriedades mecânicas (limite de resistência e deformação na ruptura), mesmo quando na condição de “como recebido”. As propriedades em tração são fortemente afetadas pelo acúmulo de defeitos e, tendo em vista que as fibras ensaiadas foram extraídas dos compósitos, pode-se considerar que estes menores valores foram influenciados por defeitos resultantes do processamento dos compósitos e/ou do processo de extração das fibras dos mesmos (HOLMES et al., 2009; LI et al., 2012).

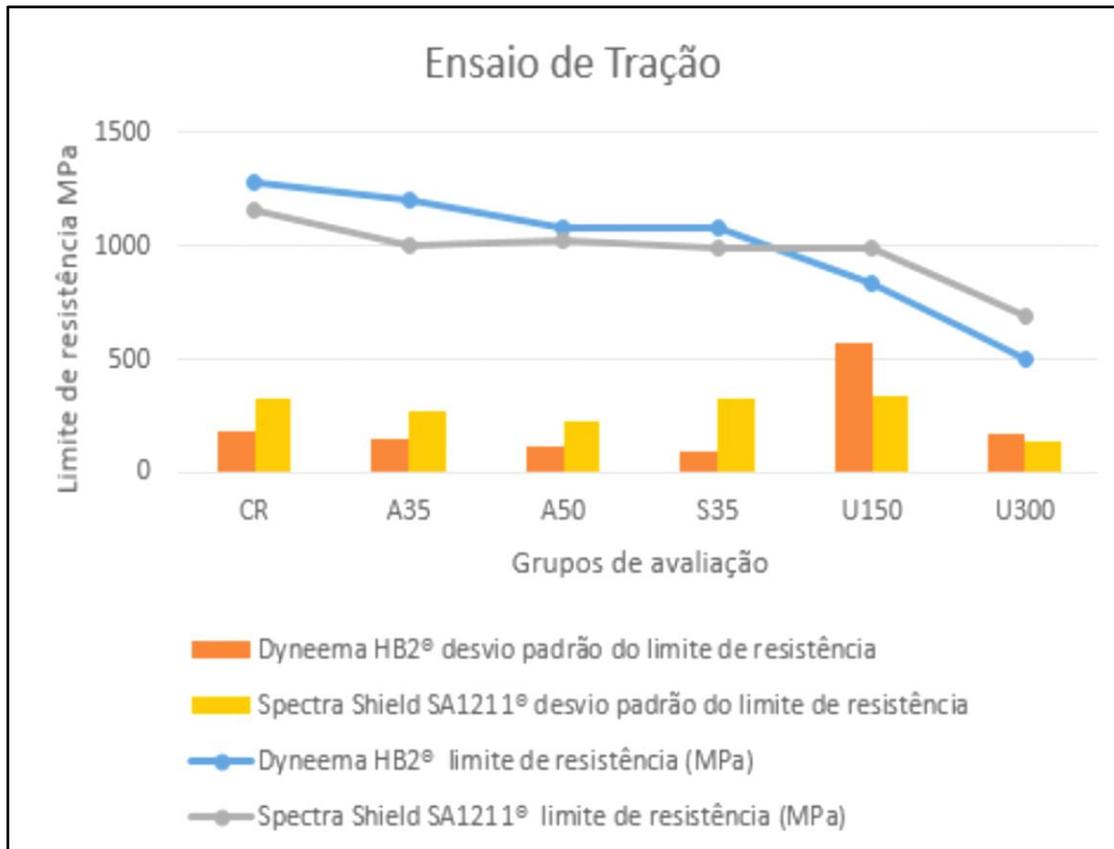


FIG.4.24 – Representação gráfica dos valores médios de limite de resistência, e seus respectivos desvios padrão obtidos no ensaio de tração.

Verifica-se, entretanto, que os valores determinados para o módulo de elasticidade das fibras na situação “como recebido” são semelhantes aos encontrados em catálogos comerciais (DSM, 2008; HONEYWELL, 2008, 2010b). Observa-se, ainda, que as fibras após irradiação UV apresentaram, em relação ao material “como recebido” e ao condicionado higrotermicamente, um aumento no módulo de elasticidade concomitantemente com a diminuição da deformação na ruptura e do limite de resistência. Este comportamento pode ser atribuído àquelas propriedades físico-químicas que influenciam o comportamento mecânico dos polímeros. Assim, conforme determinado nos ensaios físico-químicos, pode-se afirmar que o aumento da cristalinidade produziu uma estrutura mais rígida, enquanto que a redução da massa molecular reduziu a plasticidade e a resistência do polímero (ZHANG et al., 2003; MOHAMED, MOURAD, BARTON, 2008).

Verifica-se, também, que as exposições higrotérmicas reduziram, de uma maneira geral, todas as características mecânicas, o que pode ser devido a maior oxidação produzida na exposição higrotérmica, conforme indicado pelo crescimento do índice de oxidação, IO (LIU, YU, 2005; FEJDYS, LANDWIJT, 2011).

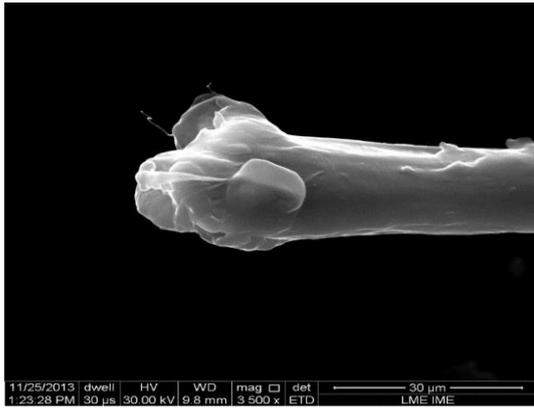
4.3.2. EXAME FRATOGRÁFICO

Microfotografias típicas, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), da fratura por tração das fibras de UHMWPE, Dyneema® e Spectra®, antes e após exposição aos agentes ambientais, estão mostradas, respectivamente nas FIG.4.25 e FIG.4.26, onde podem ser observados aspectos característicos da fratura de fibras poliméricas de alta resistência e alto módulo (ZHANG et al., 2003, 2006; LI et al., 2012).

Observa-se que, tanto a fibra Dyneema®, como a Spectra®, apresentam, para todas as condições de exposição aos agentes ambientais, superfícies planas de fratura, em especial, as fibras expostas à radiação UV, caracterizando que ambos os materiais fraturaram de uma maneira frágil com baixa deformação.

Verifica-se, entretanto, que as superfícies de fratura mostram uma quantidade relativamente pequena de microfibrilas que se projetam para fora das mesmas. A fibra Spectra na condição “como recebido” mostra, em relação aos demais grupos de avaliação, a maior quantidade de fibrilas, mostrando uma maior ductilidade.

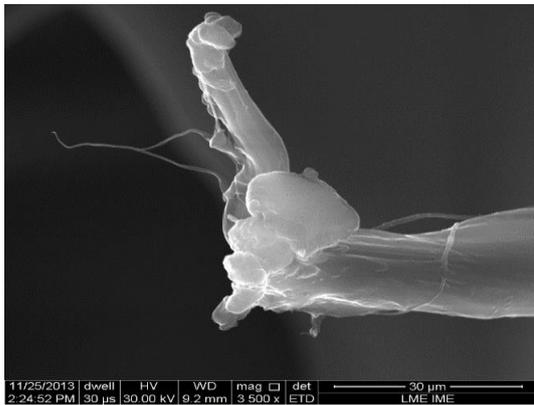
Estas observações no MEV, que estão de acordo com os resultados numéricos obtidos no ensaio de tração, permitem sugerir que a vida útil das fibras de UHMWPE, Dyneema® e Spectra®, pode ser reduzida pela exposição a agentes ambientais.



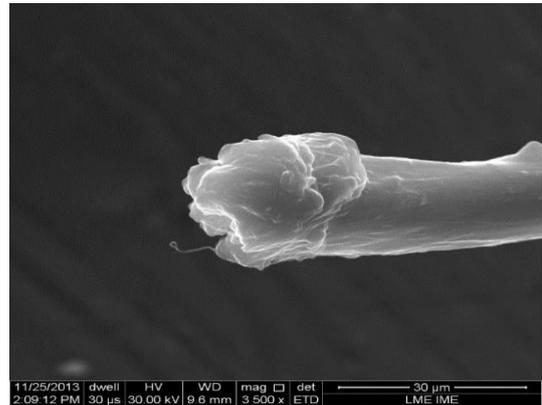
(a)



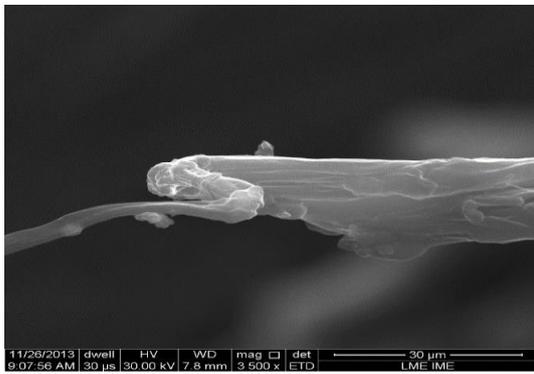
(b)



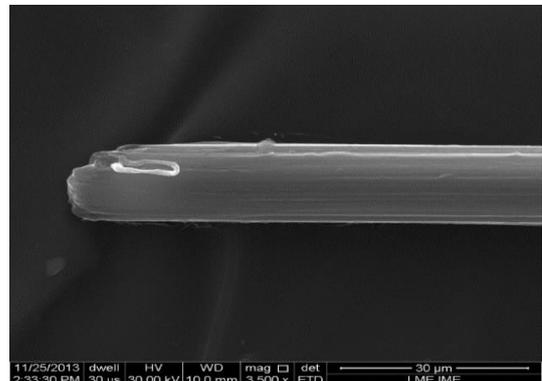
(c)



(d)

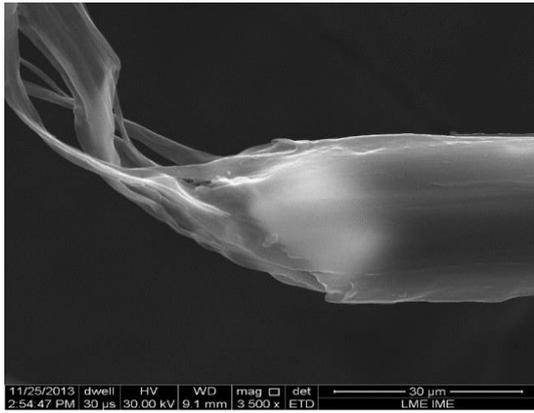


(e)

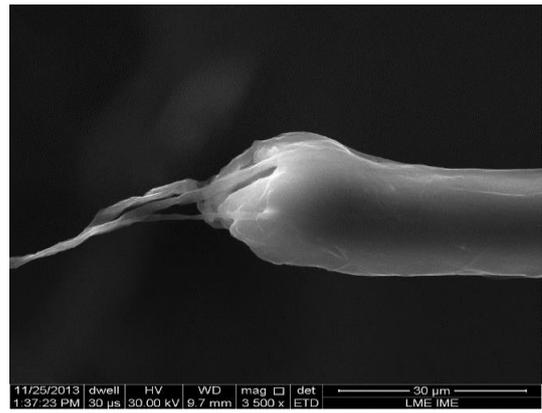


(f)

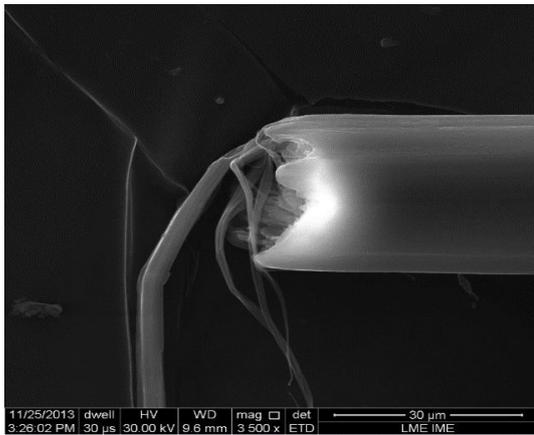
FIG.4.25 - Microfotografias típicas, por MEV, da superfície da fratura da fibra de UHMWPE, tipo Dyneema[®], após o ensaio de tração, para cada grupo de avaliação: (a) CR; (b) S35; (c) A35; (d) A50; (e) U150; (f) U300.



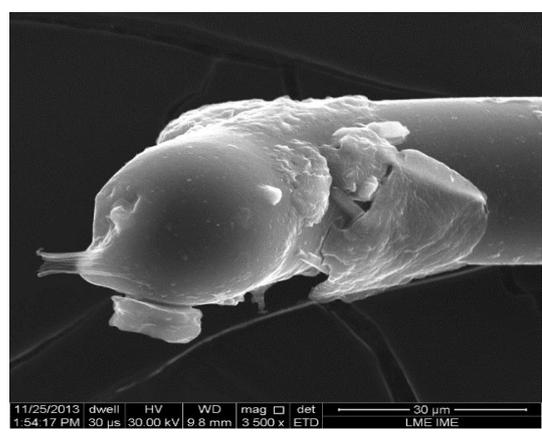
(a)



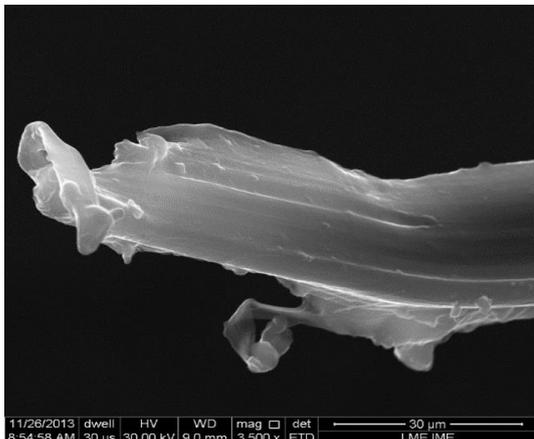
(b)



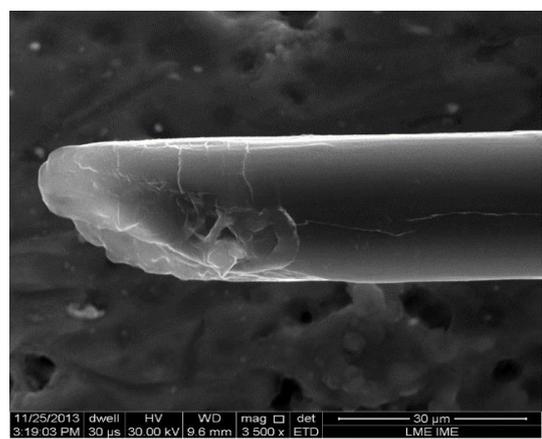
(c)



(d)



(e)



(f)

FIG.4.26 - Microfotografias típicas, por MEV, da superfície da fratura da fibra de UHMWPE, tipo Spectra[®], após o ensaio de tração, para cada grupo de avaliação: (a) CR; (b) S35; (c) A35; (d) A50; (e) U150; (f) U300.

4.4. AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO BALÍSTICO

4.4.1. ENSAIO BALÍSTICO

A densidade superficial dos alvos balísticos dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, foi calculada conforme a EQ.3.4 do item 3.4.3.3. Os valores determinados para a densidade superficial dos alvos, para cada grupo de avaliação, estão apresentados na TAB.4.14, podendo-se afirmar, de um ponto de vista prático, que os mesmos são iguais.

TAB.4.14 - Densidade superficial dos alvos balísticos dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, em função de cada grupo de avaliação.

Grupo de avaliação	Massa do alvo (g)	Área superficial (m²)	Densidade superficial (kg/m²)
DCR	46,34	0,015	3,09
DA35	45,93	0,015	3,06
DA50	45,93	0,015	3,06
DS35	45,59	0,015	3,04
DU150	46,16	0,015	3,08
DU300	44,47	0,015	2,96
SCR	45,93	0,015	3,06
SA35	45,93	0,015	3,06
SA50	45,59	0,015	3,04
SS35	46,16	0,015	3,08
SU150	44,47	0,015	2,96
SU300	45,78	0,015	3,05

O desempenho da blindagem foi determinado, para cada grupo de avaliação, considerando a ocorrência, pelo critério do Exército, de penetração parcial (PP) ou completa (PC). Por este critério, uma penetração completa ou perfuração de um alvo ocorre quando, ao se observar a face distal do alvo, é possível ver a passagem de uma luz (BACKMAN; GOLDSMITH, 1978)

Verificou-se que os alvos ensaiados balisticamente não foram perfurados, ocorrendo, apenas, penetração parcial (PP). Em consequência, visando uma avaliação qualitativa do desempenho balístico de cada compósito de UHMWPE,

Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, foi medida, conforme o critério do Exército, a quantidade de camadas do alvo que foram perfuradas pelo impacto do projétil, em cada grupo de avaliação.

Estes resultados do ensaio balístico, para cada tipo de alvo e para cada grupo de avaliação, estão apresentados na TAB.4.15, que mostra, também, os valores da densidade superficial, da velocidade inicial do projétil e da energia de impacto.

TAB.4.15 - Resultado do ensaio balístico dos compósitos de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®, para cada grupo de avaliação.

Grupo de avaliação	Densidade superficial (kg/m ²)	Velocidade inicial (m/s)	Energia de impacto (J)	Camadas perfuradas	
				Quantidade	%
DCR	3,1	369,4	545,9	6	50
DA35	3,1	356,3	507,8	5	~42
DA50	3,1	356,5	508,3	7	~58
DS35	3,1	368,3	542,6	6	50
DU150	3,2	364,4	531,2	6	50
DU300	3,2	362,9	526,9	6	50
SCR	3,1	358,0	512,8	13	~41
SA35	3,0	360,9	520,9	15	~47
SA50	3,0	363,7	529,0	9	~28
SS35	3,1	356,1	507,2	13	~41
SU150	3,1	363,4	528,3	15	~47
SU300	3,2	358,5	514,0	14	~44

Verifica-se que a velocidade inicial média (~362 m/s) está próxima da velocidade padronizada para o projétil (358 m/s) e que todos os impactos foram realizados em uma velocidade inicial dentro da tolerância especificada, isto é, 358 ± 12 m/s. Pode-se afirmar, assim, que o ensaio foi realizado de acordo com os parâmetros especificados.

A análise das camadas perfuradas permite afirmar que o compósito Spectra Shield SA-1211® na condição “como recebido” apresentou, em relação ao compósito Dyneema HB2® na mesma condição, um melhor desempenho balístico, pois, percentualmente, teve uma menor quantidade de camadas perfuradas. Esta afirmação, entretanto, necessita ser avaliada com uma maior profundidade, pois é sabido que, para a mesma densidade superficial, quanto maior for a quantidade de camadas, melhor será o desempenho balístico do alvo.

Verifica-se, ainda, que a exposição aos agentes ambientais teve pouca influência sobre o desempenho balístico dos alvos, pois, de uma maneira geral, não ocorreram grandes variações na quantidade de camadas perfuradas. Desta maneira, pode-se afirmar que a exposição aos agentes ambientais, nas condições estudadas nesta dissertação, não comprometeu a funcionalidade das blindagens compostas de UHMWPE, Dyneema HB2® e Spectra Shield SA-1211®.

4.4.2. AVALIAÇÃO DE DANOS

As FIG.4.27 e FIG.4.28 mostra fotografias do alvo com os compósitos Dyneema HB2® e Spectra Shield SA1211®, na situação “como recebido”, antes e após o ensaio balístico.

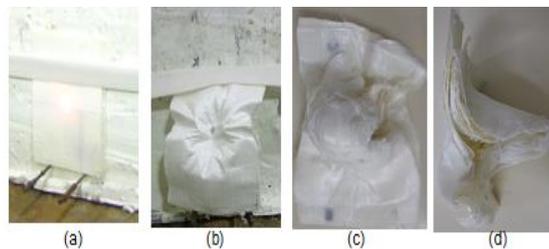


FIG.4.27 - Fotografias do alvo com o compósito Dyneema HB2®, na condição “como recebido”, antes e após o ensaio balístico: (a) vista frontal antes do impacto; (b) vista frontal após o impacto; (c) vista distal após o impacto; e (d) vista lateral após o impacto.

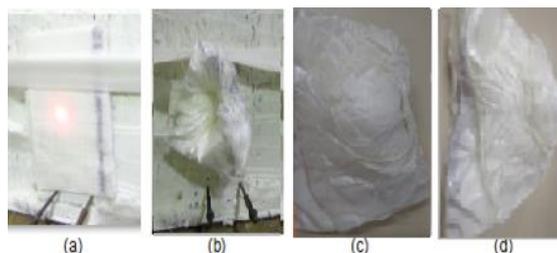


FIG.4.28 - Fotografias do alvo com o compósito Spectra Shield SA1211®, na condição “como recebido”, antes e após o ensaio balístico: (a) vista frontal antes do impacto; (b) vista frontal após o impacto; (c) vista distal após o impacto; e (d) vista lateral após o impacto.

Observa-se que as faces frontais, aquelas onde ocorreram os impactos, apresentam uma depressão com o formato de uma cratera semiesférica, enquanto

que as faces distais, as opostas as que receberam o impacto, mostram as deformações plásticas produzidas nos alvos.

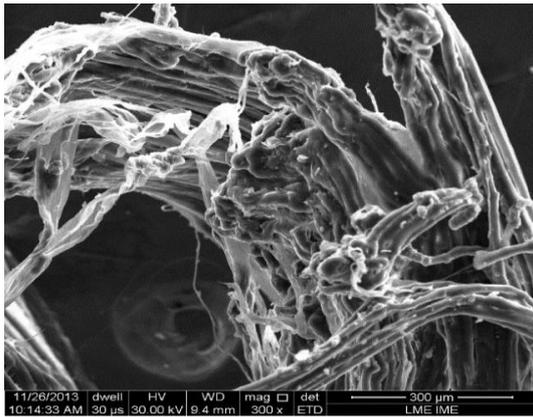
O exame fratográfico, tendo em vista que só ocorreu a penetração parcial (PP) dos alvos, independentemente da condição dos mesmos (antes e após exposição aos agentes ambientais), foi realizado em fibras extraídas da primeira camada perfurada.

As FIG.4.29 e FIG.4.30 mostram microfotografias típicas, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), de fibras de UHMWPE fraturas pelo impacto balístico, para todos os grupos de avaliação, onde podem ser observados aspectos característicos da fratura de fibras.

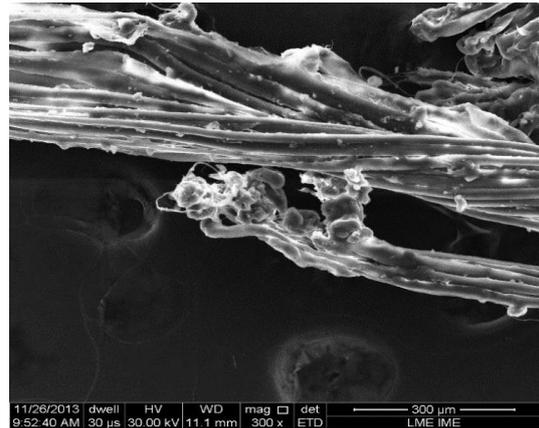
O exame por MEV mostra que as fibras fraturaram, principalmente, por cisalhamento, com grande deformação. Observa-se, também, a formação de microfibrilas, indicando que as fibras foram rompidas, pelo menos em parte, por um esforço de tração. Estes aspectos permitem concluir que a fratura do alvo ocorreu por uma combinação de esforços de cisalhamento e tração (LEE et al., 1994; ZHANG et al., 1998).

Verifica-se, ainda, que parte da energia cinética do projétil foi transformada, durante o seu deslocamento, em energia térmica, pois algumas fibras mostram indícios de fusão nas extremidades.

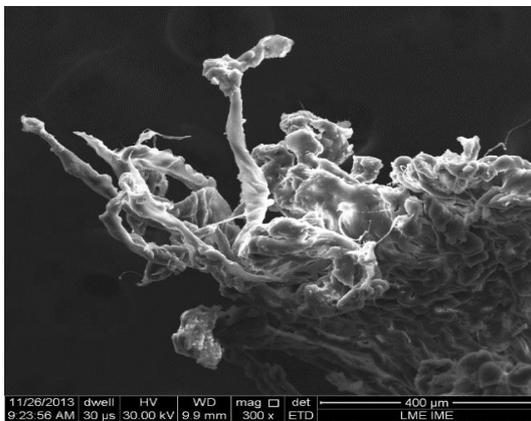
Observa-se, adicionalmente, que apenas as primeiras camadas dos alvos expostos à radiação UV apresentaram alterações na cor. Esta modificação superficial na coloração resultou do fato de que a irradiação UV foi realizada em apenas uma das faces do compósito e que não teve capacidade de penetrar completamente a espessura do alvo. As camadas do compósito, desta maneira, não foram afetadas de uma maneira uniforme, gerando um gradiente de degradação no alvo balístico. Em consequência, o impacto balístico, nos compósitos expostos à radiação UV, foi realizado na face que recebeu a radiação.



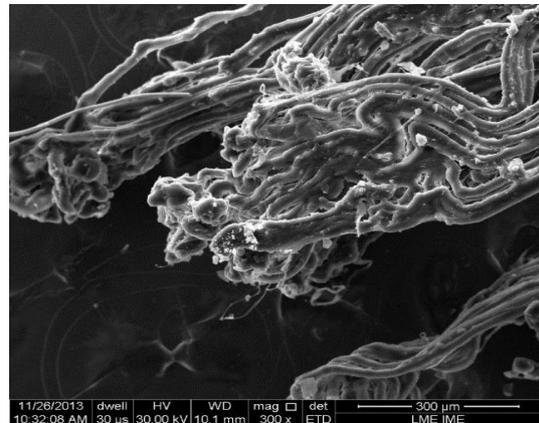
(a)



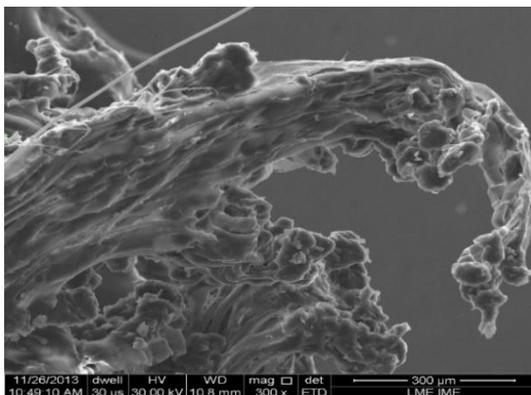
(b)



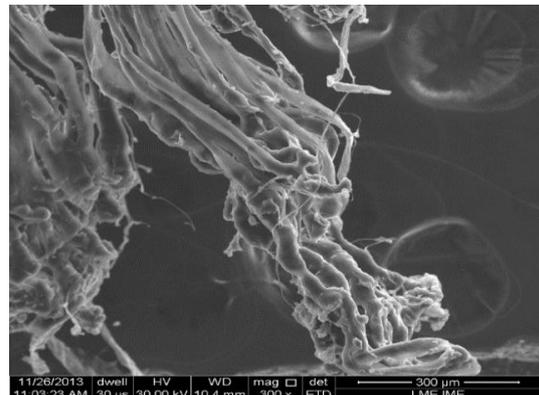
(c)



(d)

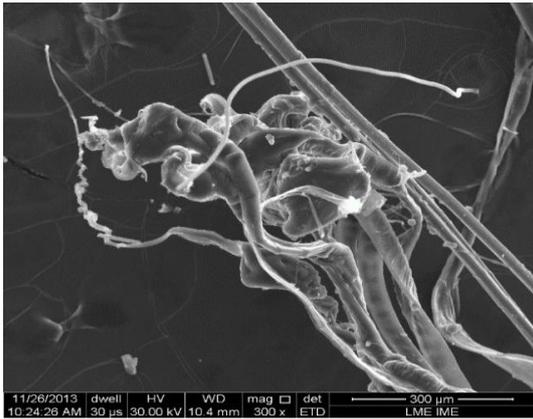


(e)

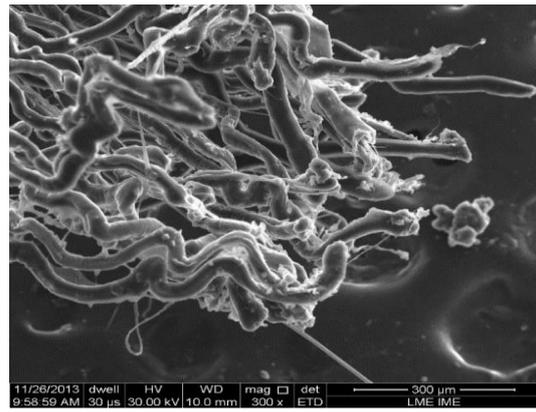


(f)

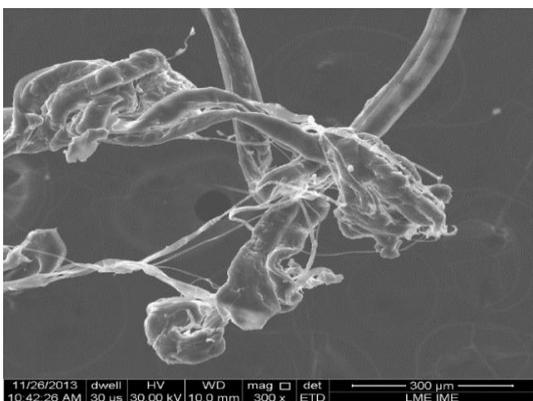
FIG.4.29 Microfotografias típicas, por SEM, da superfície da fratura de fibras de UHMWPE, tipo Dyneema[®], retiradas do compósito Dyneema HB2[®], após o ensaio balístico, para cada grupo de avaliação: (a) CR; (b) S35; (c) A35; (d) A50; (e) U150; (f) U300..



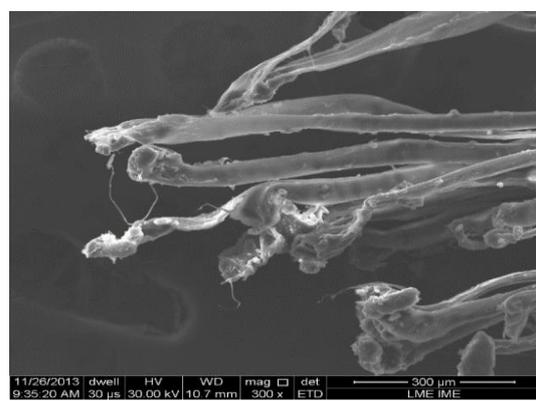
(a)



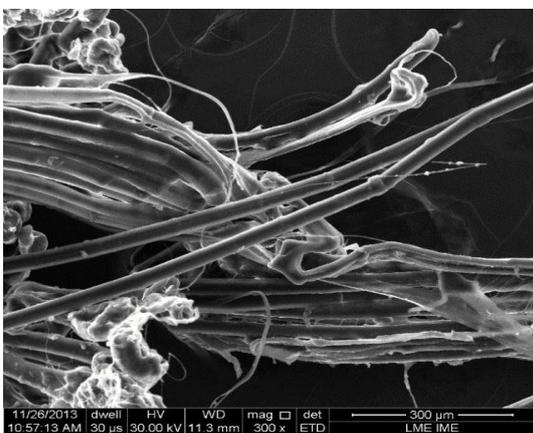
(b)



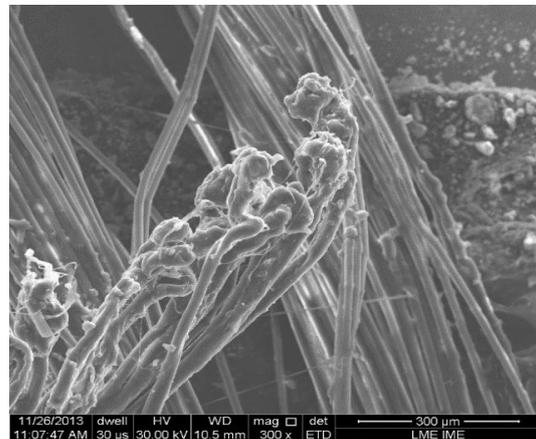
(c)



(d)



(e)



(f)

FIG.4.30- Microfotografias típicas, por SEM, da superfície da fratura de fibras de UHMWPE, tipo Spectra[®], retiradas dos compósitos Spectra Shield SA1211[®], após o ensaio balístico, para cada grupo de avaliação: (a) CR; (b) S35; (c) A35; (d) A50; (e) U150; (f) U300.

5. CONCLUSÕES

O comportamento mecânico do UHMWPE foi influenciado pelas alterações moleculares induzidas no polímero devido a ação dos agentes ambientais. Da análise dos resultados experimentais obtidos nesta dissertação, associada às informações presentes na literatura, pode-se inferir que:

- O envelhecimento ambiental tem um efeito significativo sobre o grau de cristalinidade de UHMWPE, que aumentou o seu valor para todos os grupos em comparação com amostras de UHMWPE na situação “como recebido”. Este aumento de cristalinidade ocorre devido a cisão das cadeias macromoleculares, que produz cadeias mais curtas, permitindo um maior empacotamento e conseqüentemente, uma maior cristalinidade do material.
- A exposição aos agentes ambientais, nos tempos adotados neste estudo, não foi suficiente para alterar significativamente o comportamento térmico dos compósitos de UHMWPE, permanecendo as temperaturas de fusão e de degradação, praticamente inalteradas.
- O envelhecimento ambiental causou a oxidação dos compósitos de UHMWPE, permitindo a formação do grupo C=O, e assim aumentando a entalpia de fusão dos compósitos.
- A exposição à radiação UV, ocasionou a redução da massa molecular proporcional ao tempo de exposição, ocasionado pela cisão das cadeias. Também favorece a reticulação das cadeias, evidenciada pelo aumento do teor de gel e aumento do módulo de elasticidade.
- A exposição higrotérmica a 35°C favoreceu a cisão das cadeias, sendo este o processo predominante, gerando diminuição da massa molecular e aumento de cristalinidade.
- Ambas as fibras apresentam em tração um comportamento linear elástico e fraturam com baixos valores de deformação caracterizando um modo de fratura frágil;
- As fibras de UHMWPE apresentam, após exposição aos agentes ambientais, redução na resistência e na plasticidade;

- A rigidez diminuiu para todas as condições de condicionamento higrométrico e aumentou após irradiação UV;
- O envelhecimento ambiental adotado neste estudo não alterou significativamente o desempenho balístico dos compósitos de UHMWPE.

6. SUGESTÕES

Com base nas conclusões do trabalho, são feitas as seguintes sugestões:

- Estudar o efeito isolado da radiação UV (sem umidade) nos compósitos Dyneema HB2® e Spectra Shield SA1211®, para as doses adotadas nesta dissertação.
- Estudar a degradação dos compósitos de UHMWPE em doses mais elevadas de radiação UV do que a empregada neste trabalho.
- Estudar o efeito da degradação térmica dos compósitos, nas mesmas temperaturas adotadas neste trabalho, de 35°C e 50°C.
- Estudar mais profundamente o comportamento balístico (obtendo a V_{50}) dos compósitos expostos aos agentes ambientais.

7. REFÊRENCIA BIBLIOGRAFICA

- AL-MA'ADEED, M. A.; AL-QARADAWI, I. Y.; MADI, N.; AL-THANI, N. J. The effect of gamma irradiation and shelf aging in air on the oxidation of ultra-high molecular weight polyethylene. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 9, p. 3316–3322, 2006.
- ALVES, A. L. S.; NASCIMENTO, L. F. C.; MEC, E.; et al. Comportamento balístico de compósito de polietileno de altíssimo peso molecular: efeito da radiação gama. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 105–111, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Norma ASTM C1557-03. Tensile Strength and Young's Modulus of Fibers, Standard Test Method for, Philadelphia, PA, 2003.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Norma ASTM D570-98 Water Absorption of Plastics. Standard Test Method for, Philadelphia, PA, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Norma ASTM D1601-99 Dilute Solution Viscosity of Ethylene Polymers. Standard Test Method for, Philadelphia, PA, 2004.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Norma ASTM D2765-11 Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics. Standard Test Method for, Philadelphia, PA, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Norma ASTM D3418-08. Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry. Standard Test Method for, Philadelphia, PA, 2008.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Norma ASTM D3776-09. Mass Per Unit Area (Weight) of Fabric. Standard Test Method for, Philadelphia, PA, 2009.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Norma ASTM D4020-11. Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Molding and Extrusion Materials. Standard Test Method for, Philadelphia, PA, 2011.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Norma ASTM F2102-06. Evaluating the Extent of Oxidation in Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Fabricated Forms Intended for Surgical Implants Standard Test Method for, Philadelphia, PA, 2006.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS.** Norma ASTM G154-06 Operating Fluorescent Light Apparatus for UV Exposure of Nonmetallic Materials. Standard Test Method for, Philadelphia, PA, 2006.

- ANDRADY, A. L.; HARNID, S. H.; HU, X.; TORIKAI, A. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology** **46**, v. 46, p. 96–103, 1998.
- ARTEL, B. W. H. Efeitos da radiação em polímeros. **Revista Plástico Moderno**, v. 312, p. 25-27, 2000.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS**. Norma ABNT NBR 12848, Couro – Preparo de soluções sintética de suor para ensaio, Rio de Janeiro, BR, 1998.
- ATTIX, F. H. **Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry**. New York: John Wiley & Sons, 2008.
- BACKMAN, M. E.; GOLDSMITH, W. The mechanics of penetration of projectiles into targets. **International Journal of Engineering Science**, v. 16, n. 1, p. 1–99, 1978.
- BARRY, C. M. F; ORROTH, S. A. Processing of Thermoplastics. **Modern Plastics Handbook**; Harper, C. A., Ed.; McGraw-Hill, p. 5.1-5.125, 2000.
- BELLARE, A.; SCHNABLEGGER, H.; COHEN, R. E.; SCHNABLEGGERT, H. A small-angle x-ray scattering study of high-density polyethylene and ultrahigh molecular weight polyethylene. **Macromolecules**, v. 28, n. 23, p. 7585–7588, 1995.
- BHATNAGAR, A. **Lightweight ballistic composites: military and law-enforcement applications**. Woodhead Publishing, 2006.
- BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3^o edition ed. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- BRASKEM. **Boletim técnico nº3.03**. Revisão 2, 2002.
- BRASKEM. **Boletim Técnico nº4.04**. revisão 1, 2003.
- CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 7^o ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2^a ed. São Paulo: Artlieber, 2006.
- CARDOSO, S. G. **Estudo das propriedades mecânicas e dos mecanismos de fratura de fibras sintéticas do tipo náilon e poliéster em tecidos de engenharia**, 2009. Tese (Doutorado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais) - Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, 2009.
- CARR, D. J. Failure mechanisms of yarns subjected to ballistic impact. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, p. 585–588, 1999.

- CARVALHO, G. B. DE; AMBRÓSIO, J. D.; SANTOS, R. E. DOS; BELINI, F.; BOLFARINI, C. Processamento no estado fundido de sistemas de hdpe / uhmwpe em extrusora dupla-rosca co-rotacional. In: 11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2011. Campos do Jordão. Anais... São Paulo, 2011. p.5120–5125.
- CHAE, H. G.; KUMAR, S. Rigid-rod polymeric fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 1, p. 791–802, 2006.
- CHAPPA, V. C.; GROSSO, M. F. DEL; GARCÍA-BERMÚDEZ, G.; MAZZEI, R. O. Infrared spectroscopy analysis of physico-chemical modifications induced by heavy ions in ultra-high molecular weight polyethylene. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 243, n. 1, p. 58–62, 2006.
- CHEESEMAN, B. A.; BOGETTI, T. A. Ballistic impact into fabric and compliant composite laminates. **Composite Structures**, v. 61, n. 1–2, p. 161–173, 2003.
- CHIU, H.; WANG, J. Dynamic mechanical properties of the chemical oxidation on uhmwpe fibers for improved adhesion to epoxy resin matrix. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 68, p. 1387–1395, 1998.
- CLOUGH, R. Radiation-resistant polymers. **Wiley-Interscience, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, v. 13, p. 667-708, 1988.
- COHEN, Y.; REIN, D. M.; VAYKHANSKY, L. A novel composite based on ultra-high-molecular-weight polyethylene. **Composites Science and Technology**, v. 3538, n. 57, p. 1149–1154, 1997.
- COLLINS, M. N.; DALTON, E.; SCHALLER, B.; LEAHY, J. J.; BIRKINSHAW, C. Crystal morphology of strained ultra high molecular weight polyethylenes. **Polymer Testing**, v. 31, n. 5, p. 629–637, 2012.
- CORDEBELLO, F. S. Polímeros do Futuro – Tendências e Oportunidades. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. E4–E25, 2002.
- COUGHLAN, J. J.; HUG, D. P. Ultra High Molecular Weight Polyethylene. In: H. F. Mark; J. I. Kroschwitz (Eds.); **Encyclopedia of polymer science and engineering**. 2nd ed., v. 6, New York: John Wiley & Sons, 1986, p.490–494.
- COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. **Polímeros**, v. 13, n. 1, p. 1–13, 2003.
- DE'NÈVE, B.; SHANAHAN, M. E. R. Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra. **Polymer**, v. 34, n. 24, p. 5099–5105, 1993.
- DENG, M.; SHALABY, S. W. Effects of gamma irradiation, gas environments, and postirradiation aging on ultrahigh molecular weight polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, n. 11, p. 2111–2119, 1995.

- DINGENEN, J. L. J. VAN. High Performance Dyneema Fibres in Composites. **Materials & Design**, v. 10, n. 2, p. 101–104, 1989.
- DSM. **Fact sheet-Dyneema® high-strength, high-modulus polyethylene fiber**, 2008.
- DUPONT. **Technical Guide for KEVLAR aramid Fiber**, 2011.
- ELLIS, R. L.; LALANDE, F.; JIA, H.; ROGERS, C. A. Ballistic impact resistance of sma and spectra hybrid graphite composites . **Journal of Reinforced Plastics and Composites** , v. 17 , n. 2 , p. 147–164, 1998.
- ELZUBAIR, A.; SUAREZ, J. C. M.; BONELLI, C. M. C.; MANO, E. B. Gel fraction measurements in gamma-irradiated ultra high molecular weight polyethylene. **Polymer Testing**, v. 22, n. 6, p. 647–649, 2003.
- FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B. DOS; RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Quimica Nova**, v. 29, n. 4, p. 674–680, 2006.
- FELDMAN, D.; BARBALATA, A. **Synthetic Polymers: Technology, properties, applications**. 1st ed. London: Chapman & Hall, 1996.
- FELISBERTI, M. I.; CASSU, S. N. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. **Quimica nova**, v. 28, n. 2, p. 255–263, 2005.
- FERREIRA, F. C. M. **Comportamento sob abrasão em polietileno de ultra-alto peso molecular (UHMWPE) irradiado**, 2007. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, 2007.
- FOOK, M. V. L. **Desenvolvimento de técnica de deposição de hidroxiapatita pelo método biomimético na superfície polietileno de ultra-alto peso molecular para aplicação como biomaterial**, 2005. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Estadual Paulista, 2005.
- FRIED, J R. Polymer technology - Part 1: The polymers of commercial plastics. **Plastics Engineering**, v. 38, n. 6, p. 49–55, 1982.
- GIJSMAN, P.; MEIJERS, G.; VITARELLI, G. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 65, n. 3, p. 433–441, 1999.
- GOLDMAN, M.; GRONSKY, R.; LONG, G. G.; PRUITT, L. The effects of hydrogen peroxide and sterilization on the structure of ultra high molecular weight polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 62, n. 1, p. 97–104, 1998.
- GONZÁLEZ, A. V.; VELEVA, L. Mineral filler influence on the photo-oxidation mechanism degradation of high density polyethylene. Part II: natural exposure test. **Polymer Degradation and Stability**, v. 83, n. 1, p. 139–148, 2004.

- GOSWAMI, B. C.; ANANDJIWALA, R. D.; HALL, D. M. **Textile Sizing**. New York: Marcel Dekker, 2004.
- GULMINE, J. V.; JANISSEK, P. R.; HEISE, H. M.; AKCELRUD, L. Degradation profile of polyethylene after artificial accelerated weathering.pdf. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, p. 385–397, 2003.
- HOLMES, G. A.; RICE, K.; SNYDER, C. R. Ballistic fibers: A review of the thermal, ultraviolet and hydrolytic stability of the benzoxazole ring structure. **Journal of Materials Science**, v. 41, n. 13, p. 4105–4116, 2006.
- HOLMES, G.; KIM, J.; MCDONOUGH, W.; RILEY, M.; RICE, K. A detailed investigation of the mechanical properties of polybenzoxazole fibers within soft body armor. **Journal of Materials Science**, v. 44, n. 14, p. 3619–3625, 2009. Springer US.
- HONEYWELL. **Product Information Sheet - Honeywell Spectra Shield SA-1211, ballistic composite material for soft armor applications**, 2007.
- HONEYWELL. **Product Information Sheet Honeywell Spectra® 2000 fiber The ultimate high-strength , light-weight performer**, 2008.
- HONEYWELL. **Product Information Sheet Honeywell Spectra® fiber 900**, 2010a.
- HONEYWELL. **Product Information Sheet Honeywell Spectra® fiber 1000**, 2010b.
- HONEYWELL. **Material Safety Data Sheet Spectra Shield® Composite Materials**, 2012.
- HONEYWELL INTERNATIONAL INC. **Product Information Sheet -Honeywell Spectra Shield® II SR-3130 ballistic composite material for hard armor applications**. 2011.
- HSIAO, S.-H.; HUANG, Y.-H. A new class of aromatic polybenzoxazoles containing ortho-phenylenedioxy groups. **European Polymer Journal**, v. 40, n. 6, p. 1127–1135, 2004.
- HSIEH, Y.; HU, X. Structural Transformation of Ultra-High Modulus and Molecular Weight Polyethylene Fibers by High-Temperature Wide-Angle X-Ray Diffraction. **Journal of Polymer Science B**, v. 35, p. 623–630, 1997.
- HSUAN, Y. G.; LORD JR, A. E.; KOERNER, R. M. EFFECTS OF OUTDOOR EXPOSURE ON A HIGH DENSITY POLYETHYLENE GEOMEMBRANE. **Geosynthetics**, v. 91, p. 287–302, 1991.
- ISLABÃO, G. I. DE. **Blendas de polietileno de ultra alto peso molar (peuapm) com polietileno linear de média densidade (pelmd) para rotomoldagem**, 2005. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005.

- JIAN, L.; ZHIGUANG, G.; MENG, H.; XIANGPEI, Q.; SHIZHU, W. Tribological characteristics of UHMWPE composite and relationship with its compressive behavior. **Science in China Ser. G Physics, Mechanics & Astronomy**, v. 47, p. 79–87, 2004.
- JUSTO, J. M. C. F. **Estudo do comportamento ao impacto de alta velocidade de estruturas em materiais compósitos**, 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade do Porto, 2005.
- KELEN, T. **Polymer degradation**. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1983.
- KOCKOTT, D. Natural and artificial weathering of polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 25, n. 2-4, p. 181–208, 1989. Elsevier Science Publishers Ltd.
- KOMITOV, P.; KOSTOV, G.; STANCHEV, S. Ageing of LDPE: Structural changes. **Polymer Degradation and Stability**, v. 24, p. 303–312, 1989.
- KURELEC, L.; RASTOGI, S.; MEIER, R. J.; LEMSTRA, P. J. Chain mobility in polymer systems: on the borderline between solid and melt. 3. phase transformations in nascent ultrahigh molecular weight polyethylene reactor powder at elevated pressure as revealed by in situ raman spectroscopy. **Macromolecules**, v. 33, n. 15, p. 5593–5601, 2000.
- KURTZ, S. M. **The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement**. San Diego: Academic Press, 2004.
- KURTZ, S. M.; MURATOGLU, O. K.; EVANS, M.; EDIDIN, A. A. Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty. **Biomaterials**, v. 20, n. 18, p. 1659–1688, 1999.
- LANE, RICHARD A. High performance fibers for personal and vehicle armor systems. **Amptiac Quarterly**, v. 9, n. 2, 2005.
- LEE, B. L.; SONG, J. W.; WARD, J. E. Failure of Spectra® polyethylene fiber-reinforced composites under ballistic impact loading . **Journal of Composite Materials** , v. 28 , n. 13 , p. 1202–1226, 1994.
- LEWIS, G. Properties of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene. **Biomaterials**, v. 22, p.371-401, 2001.
- LI, C.-S.; ZHAN, M.-S.; HUANG, X.-C.; ZHOU, H. Degradation behavior of ultra-high molecular weight polyethylene fibers under artificial accelerated weathering. **Polymer Testing**, v. 31, n. 7, p. 938–943, 2012.
- LI, S. Ultra high molecular weight polyethylene: from charnley to cross-linked. **Operative Techniques in Orthopaedics**, v. 11, n. 4, p. 288–295, 2001.

- LIN, L.; ARGON, A. S. Review structure and plastic deformation of polyethylene. **Journal of Materials Science**, v. 29, p. 294–323, 1994.
- LITVINOV, V. M.; XU, J.; MELIAN, C.; et al. Morphology, Chain Dynamics, and Domain Sizes in Highly Drawn Gel-Spun Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Fibers at the Final Stages of Drawing by SAXS, WAXS, and ¹H Solid-State NMR. **Macromolecules**, v. 44, n. 23, p. 9254–9266, 2011.
- LIU, X.; YU, W. Evaluation of the tensile properties and thermal stability of ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 97, n. 1, p. 310–315, 2005.
- LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-Papers, 2001.
- MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2^o edição ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2001.
- MEIJER, H. E. H.; GOVAERT, L. E. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 8-9, p. 915–938, 2005.
- MELO, N. S. DE. **Comportamento mecânico do policarbonato exposto à radiação gama**, 2004. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, 2004.
- MERDAS, I.; THOMINETTE, F.; TCHARKHTCHI, A.; VERDU, J. Factors governing water absorption by composite matrices. **Composites Science and Technology**, v. 62, n. 4, p. 487–492, 2002.
- MEYERS, M. A.. **Dynamic Behavior of Material**. New York: Jhon whiley & sons, 1994.
- MICHLER, G. H.; SEYDEWITZ, V.; BUSCHNAKOWSKI, M.; et al. Correlation Among Powder Morphology , Compactability , and Mechanical Properties of Consolidated Nascent UHMWPE. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 118, p. 886–875, 2010.
- MOHAMED, F. H.; MOURAD, A.-H. I.; BARTON, D. C. UV irradiation and aging effects on nanoscale mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene for biomedical implants. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 37, n. 8, p. 346–352, 2008.
- MORYE, S. .; HINE, P. .; DUCKETT, R. .; CARR, D. .; WARD, I. . Modelling of the energy absorption by polymer composites upon ballistic impact. **Composites Science and Technology**, v. 60, n. 14, p. 2631–2642, 2000.

- MOSS, G. M.; LEEMING, D. W.; FARRAR, C. L. **Military ballistics: a basic manual**. second ed. Brassey's, 1995.
- MOTA, J. M. DA; MELO, F. C. L. DE; LOPES, C. M. A. Comportamento mecânico de laminados balísticos de uhmwpe e poliaramida. In: 11° CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS. Campos do Jordão. **Anais...** São Paulo, 2011. p.3276–3281.
- MOURAD, A. I.; FOUAD, H.; ELLEITHY, R. Impact of some environmental conditions on the tensile , creep-recovery , relaxation , melting and crystallinity behaviour of UHMWPE-GUR 410-medical grade. **Materials and Design**, v. 30, n. 10, p. 4112–4119, 2009.
- NAIK, N. K.; SHRIRAO, P.; REDDY, B. C. K. Ballistic impact behaviour of woven fabric composites: Formulation. **International Journal of Impact Engineering**, v. 32, n. 9, p. 1521–1552, 2006.
- NAVARRO, R. F. A Evolução dos Materiais . Parte1 : da Pré-história ao Início da Era Moderna. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 1, p. 1–11, 2006.
- NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE**. Ballistic Resistant Protective Materials. NIJ Standard 0108.01. U.S. Department of Justice, Office of Justice Programs, Washington, USA, 1985.
- PAOLI, M. DE. **DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS**. 2° versão online. ed. chemkeys, 2008.
- PEACOCK, A. **Handbook of Polyethylene: Structures: Properties, and Applications**. New York: Marcel Dekker, Inc, 2000.
- PRAT, N.; RONGIERAS, F.; SARRON, J.-C.; MIRAS, A.; VOIGLIO, E. Contemporary body armor: technical data, injuries, and limits. **European Journal of Trauma and Emergency Surgery**, v. 38, n. 2, p. 95–105, 2012.
- RABEK, J. F. **Polymer photodegradation: mechanisms and experimental methods**. first edit ed. New York: Chapman & Hall, 1995.
- RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradação do Polipropileno . Um Processo Essencialmente Heterogêneo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, p.47–57, 1997.
- ROCHA, M. F. G. **Análises do envelhecimento acelerado e da ação estabilizadora do ácido ascórbico na degradação oxidativa do polietileno de ultra-elevada massa molar para aplicação biomédica**, 2009. Tese (Doutor em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- ROY, P. K.; SUREKHA, P.; RAJAGOPAL, C.; CHATTERJEE, S. N.; CHOUDHARY, V. Effect of benzil and cobalt stearate on the aging of low-density polyethylene films. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 3, p. 577–585, 2005.

- RUBIN, I. I. **Handbook of plastic materials and technology**. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 1990.
- RUDIN, A. **The elements of polymer science and engineering**. second ed. San Diego: Academic Press, 1999.
- SAID, M. A.; DINGWALL, B.; GUPTA, A.; et al. Investigation of ultra violet (UV) resistance for high strength fibers. **Advances in Space Research**, v. 37, n. 11, p. 2052–2058, 2006.
- SAMPERS, J. Importance of weathering factors other than UV radiation and temperature in outdoor exposure. **Polymer Degradation and Stability**, v. 76, n. 3, p. 455–465, 2002.
- SAVAGE, G. M. Fabric and fibre reinforced laminate armours. **Metals and Materials**, v. 5, p. 285–290, 1989.
- SCHEIRS, J.; BIGGER, S. W.; DELATYCKI, O. Characterizing the solid-state thermal oxidation of poly (ethylene oxide) powder. **Polymer**, v. 32, n. 11, p. 2014–2019, 1991.
- SCHMITT, S. TEM analysis of microstructural morphology in ultra high molecular weight polyethylene. **Scripta Materialia**, v. 43, n. 6, p. 523–528, 2000.
- SCHNABEL, W. **Polymer Degradation: Principles and Practical Applications**. New York: Hanser Gardner Publications, 1982.
- SCHOUTERDEN, P.; GROENINCKX, G.; HEIJDEN, B. VAN DER; JANSEN, F. Fractionation and thermal behaviour of linear low density polyethylene. **POLYMER**, v. 28, p. 2099–2104, 1987.
- SHAVIT-HADAR, L.; KHALFIN, R. L.; COHEN, Y.; REIN, D. M. Harnessing the Melting Peculiarities of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers for the Processing of Compacted Fiber Composites. **Macromol. mater. eng**, v. 29, p. 653–656, 2005.
- SOUSA, A. N.; THAUMATURGO, C. Geopolímeros para aplicações balísticas. **Revista Matéria**, v. 6, 2002.
- SUAREZ, J. C. M.; BIASI, R. S. DE. Effect of gamma irradiation on the ductile-to-brittle transition in ultra-high molecular weight polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 2, p. 221–227, 2003.
- SUAREZ, J. C. M.; ELZUBAIR, A.; BONELLI, C. M. C.; BIASI, R. S. DE; MANO, E. B. Correlation of Mechanical and Chemical Changes in Gamma-Irradiated Ultra-High Molecular Weight Polyethylene. **Journal of Polymer Engineering**, v. 25, n. 4, p. 277–304, 2005.

- SUITS, L. D.; HSUAN, Y. G. Assessing the photo-degradation of geosynthetics by outdoor exposure and laboratory weatherometer. **Geotextiles and Geomembranes**, v. 21, n. 2, p. 111–122, 2003.
- TAYLOR, S. A.; CARR, D. J. Post failure analysis of 0o/90o ultra high molecular weight polyethylene composite after ballistic testing. **Journal of Microscopy**, v. 196, n. 2, p. 249–256, 1999. Blackwell Science Ltd.
- THOMAS, D. E.; JAHAN, M. S.; TRIEU, H. H.; et al. A study of free radicals in irradiated/aged uhmwpe materials. In: BIOMEDICAL ENGINEERING CONFERENCE. PROCEEDINGS OF THE FIFTEENTH SOUTHERN, 1996, Dayton, **Anais...** Ohio, 1996.p.207–209.
- VASILE, C.; SEYMOUR, R. B. **Handbook of polyolefins. Synthesis and properties.** New York: Marcel Dekker Inc., 1993.
- WANG, A.; ESSNER, A.; POLINENI, V. K.; STARK, C.; DUMBLETON, J. H. Lubrication and wear of ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacements. **Tribology International**, v. 31, n. 1–3, p. 17–33, 1998.
- WHITE, J. R.; TURNBULL, A. Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 3, p. 584–613, 1994.
- WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plasticos de engenharia.** Artlieber, 2005.
- WINSLOW, F. H.; HELLMAN, M. Y.; MATREYEK, W.; STILLIS, S. M. Autoxidation of semicrystalline polyethylene. **Polymer Engineering & Science**, v. 6, n. 3, p. 273–278, 1966.
- WOLFF, E. Moisture effects on polymer matrix composites. **SAMPE Journal**, v. 29, n. 3, p. 11–19, 1993.
- XIAO, M.; YU, J.; ZHU, JIAJIAN; et al. Effect of UHMWPE concentration on the extracting, drawing, and crystallizing properties of gel fibers. **Journal of Materials Science**, v. 46, n. 17, p. 5690–5697, 2011.
- YANG, H. H. **Kevlar aramid fiber.** Chichester: John Wiley & Sons, 1993.
- ZHANG, H.; SHI, M.; ZHANG, J.; WANG, S. Effects of Sunshine UV Irradiation on the Tensile Properties and Structure of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Fiber. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 2757–2763, 2003.
- ZHANG, H.; ZHANG, J.; CHEN, J.; et al. Effects of solar UV irradiation on the tensile properties and structure of PPTA fiber. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 11, p. 2761–2767, 2006.
- ZHANG, X.; WANG, Y.; LU, C.; CHENG, S. Interfacial adhesion study on UHMWPE fiber-reinforced composites. **Polymer Bulletin**, v. 67, n. 3, p. 527–540, 2011.

- ZHANG, Z.; SHEN, S.; SONG, H.; ZHANG, D. Ballistic Penetration of Dyneema Fiber Laminate. **J. Mater Sci Technol.**, v. 14, p. 265–268, 1998.
- ZHAO, Y.; LUO, Y.; JIANG, B. Effect of irradiation on crystallinity and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 50, n. 10, p. 1797–1801, 1993.
- ZHENG, Z.; TANG, X.; SHI, M.; ZHOU, G. Surface modification of ultrahigh-molecular-weight polyethylene fibers. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 3, p. 463–472, 2004.
- ZHOU, J.; LUCAS, J. P. The effects of a water environment on anomalous absorption behavior in graphite/epoxy composites. **Composites Science and Technology**, v. 53, n. 1, p. 57–64, 1995.
- ZHOU, J.; LUCAS, J. P. Hygrothermal effects of epoxy resin. Part I: the nature of water in epoxy. **Polymer**, v. 40, n. 20, p. 5505–5512, 1999.
- ZHU, D.; WANG, Y.; ZHANG, X.; CHENG, S. Interfacial bond property of UHMWPE composite. **Polymer Bulletin**, v. 65, n. 1, p. 35–44, 2010.
- ZUKAS, J. A.; NICHOLAS, T.; SWIFT, H. F.; GRESZCZUK, L. B.; CURRAN, D. R. **Impact dynamics**. 1° editon ed. New York: John Wiley & Sons, 1982.

8. APÊNDICES

8.1. APÊNDICE 1: TEOR DE GEL

TAB.8.1 - Valores da massa inicial e final das amostras dos compósitos de UHMWPE (Dyneema HB2® e Spectra Shield SA1211®), utilizadas no cálculo da fração de gel, antes e após exposição aos agentes ambientais.

Grupo de avaliação	Massa (g)			Amostra extraída (%)	Teor de gel (%)
	Amostra	Amostra + gaiola	Amostra extraída + gaiola		
DCR	0,3085	1,6056	1,4455	51,9	48,1
DA35	0,3041	1,6049	1,3943	69,25	30,75
DA50	0,3069	1,6042	1,4472	51,16	48,84
DS35	0,3044	1,603	1,4432	52,5	47,5
DU150	0,3044	1,603	1,4432	52,5	47,5
DU300	0,303	1,6025	1,4676	44,52	55,48
SCR	0,3028	1,6018	1,4307	56,51	43,49
SA35	0,3087	1,6047	1,3946	68,06	31,94
SA50	0,3023	1,6068	1,4378	55,9	44,1
SS35	0,3032	1,6013	1,4352	54,78	45,22
SU150	0,3028	1,6021	1,4522	49,5	50,5
SU300	0,3059	1,6029	1,4649	45,11	54,89

8.2. APÊNDICE 2: MASSA MOLECULAR VISCOSIMÉTRICA MÉDIA

DCR					
DCR	Concentração (g/dL)				Solvente
Tempos (s)	0,1	0,2	0,3	0,4	t ₀ (s)
1	186,67	318,61	442,12	574,49	70,26
2	186,83	318,68	442,19	574,54	70,39
3	186,86	318,71	442,26	574,77	70,48
médio	186,8	318,7	442,2	574,6	70,4
		Concentração (g/dL)			
		0,1	0,2	0,3	0,4
Viscosidade relativa	$\eta_r = t / t_0$	2,65	4,53	6,28	8,16
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	1,65	3,53	5,28	7,16
Viscosidade reduzida (dL/g)	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$	16,54	17,64	17,61	17,91
Viscosidade intrínseca (dL/g)	$[\eta]$	16,41	$M_v = 5,37 \cdot 10^4 \cdot [\eta]^{1,37}$		
Peso Molecular	M_v	2480228,69			

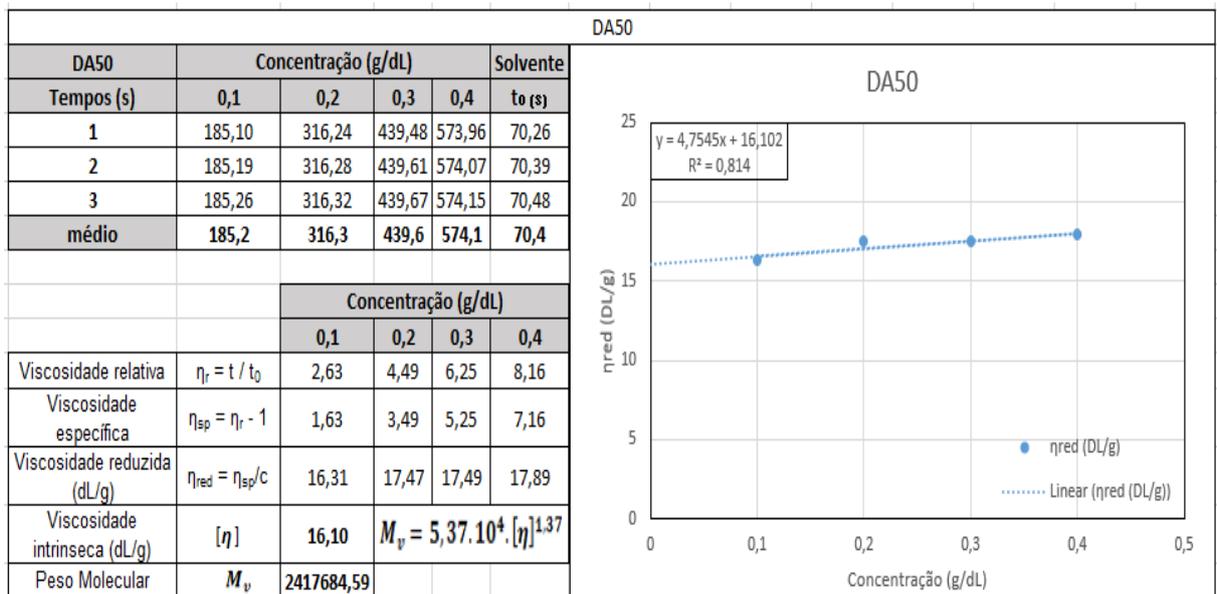
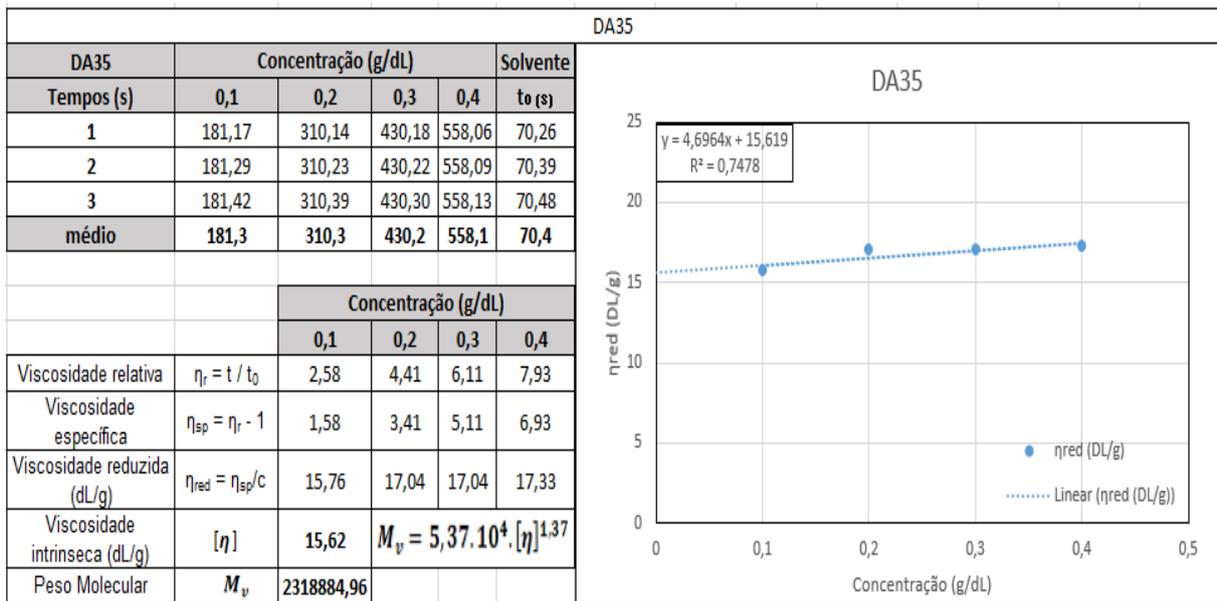
DCR

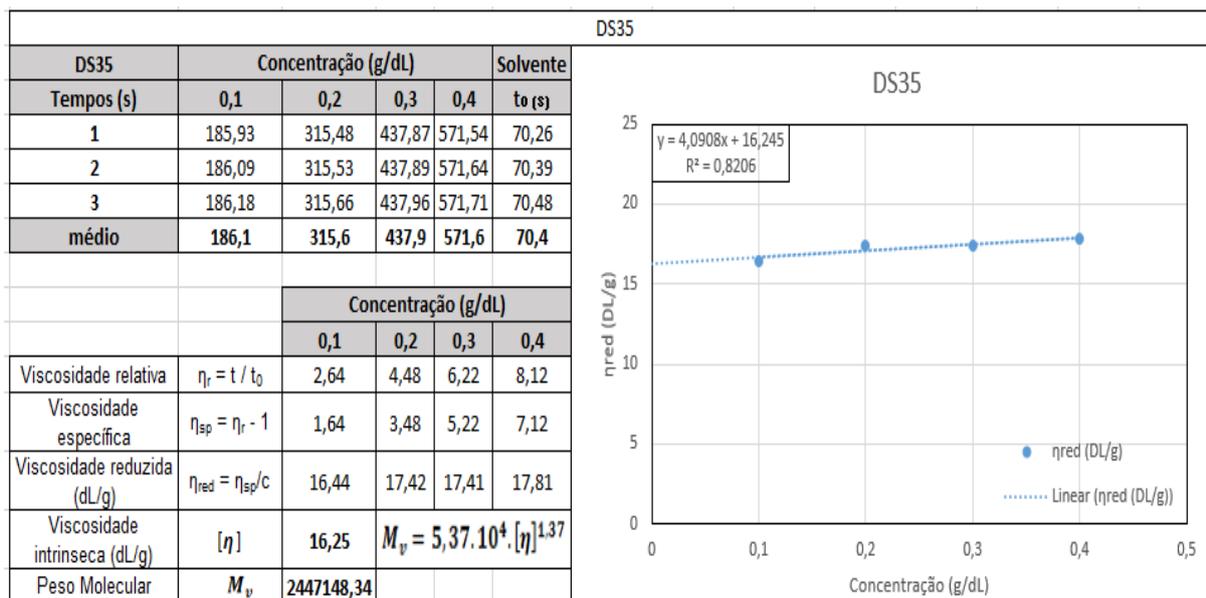
$y = 4,0824x + 16,405$
 $R^2 = 0,7582$

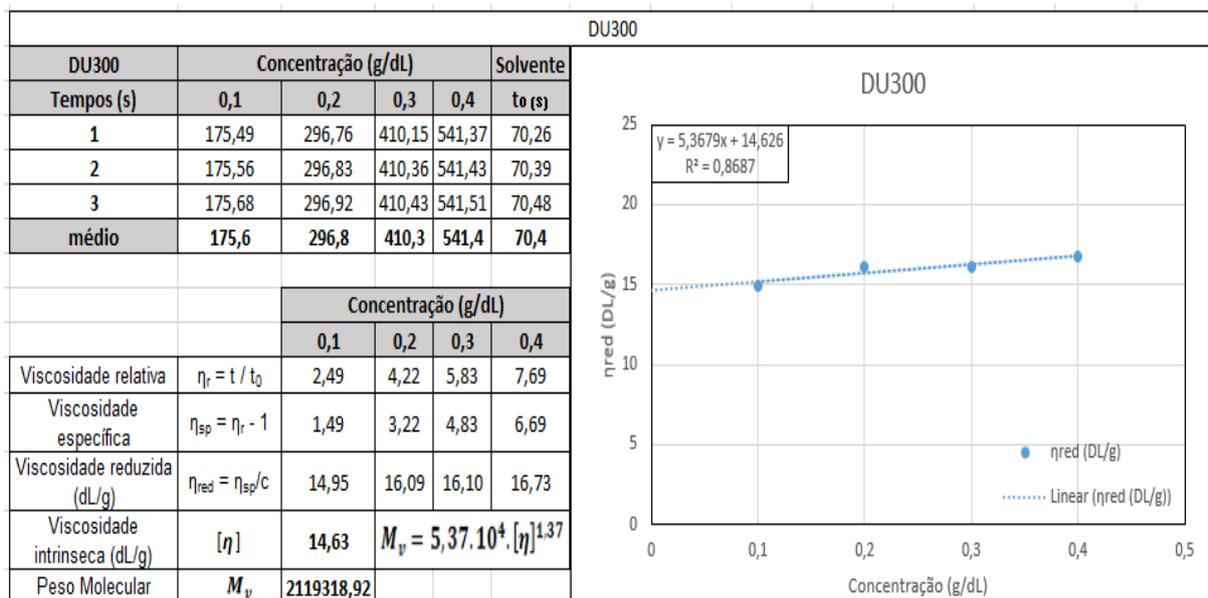
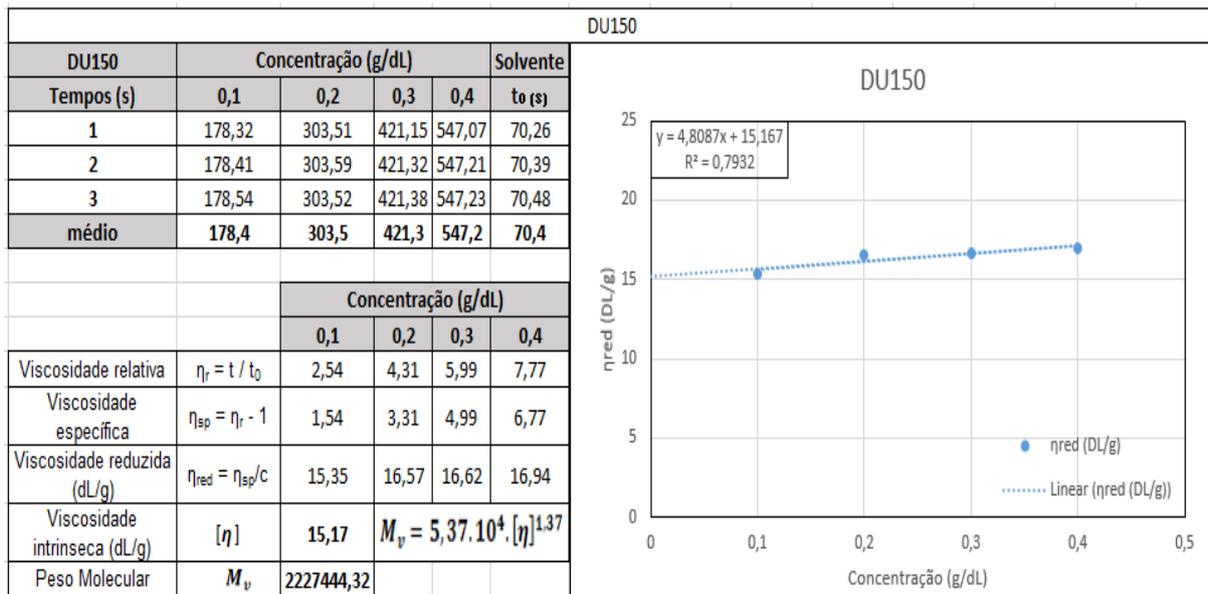
η_{red} (DL/g)

..... Linear (η_{red} (DL/g))

Concentração (g/dL)





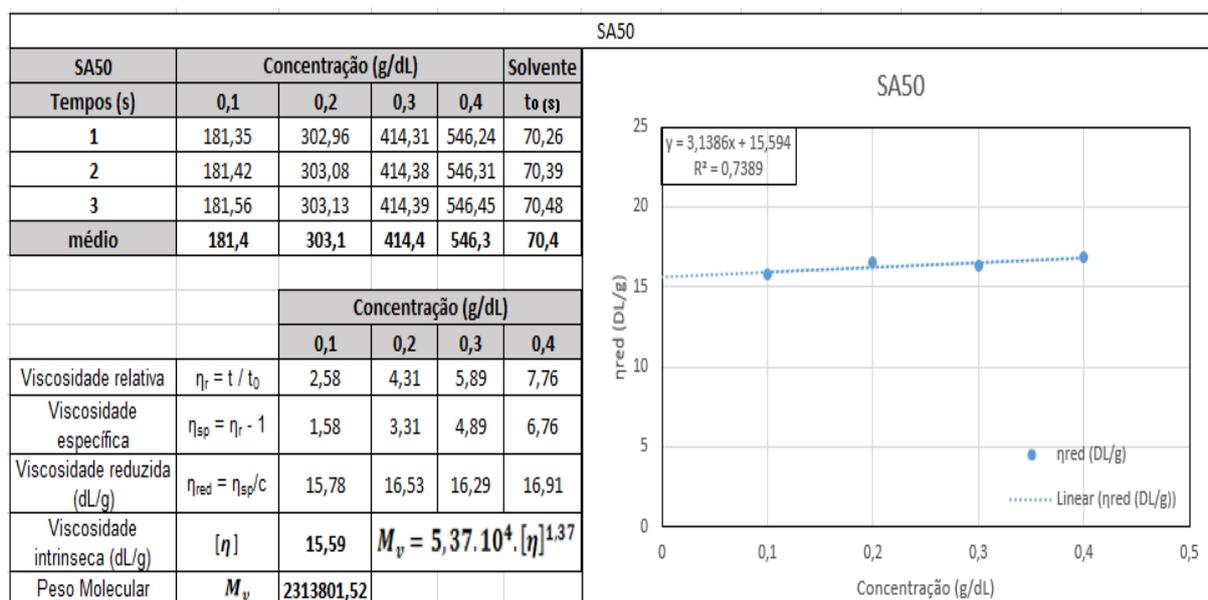
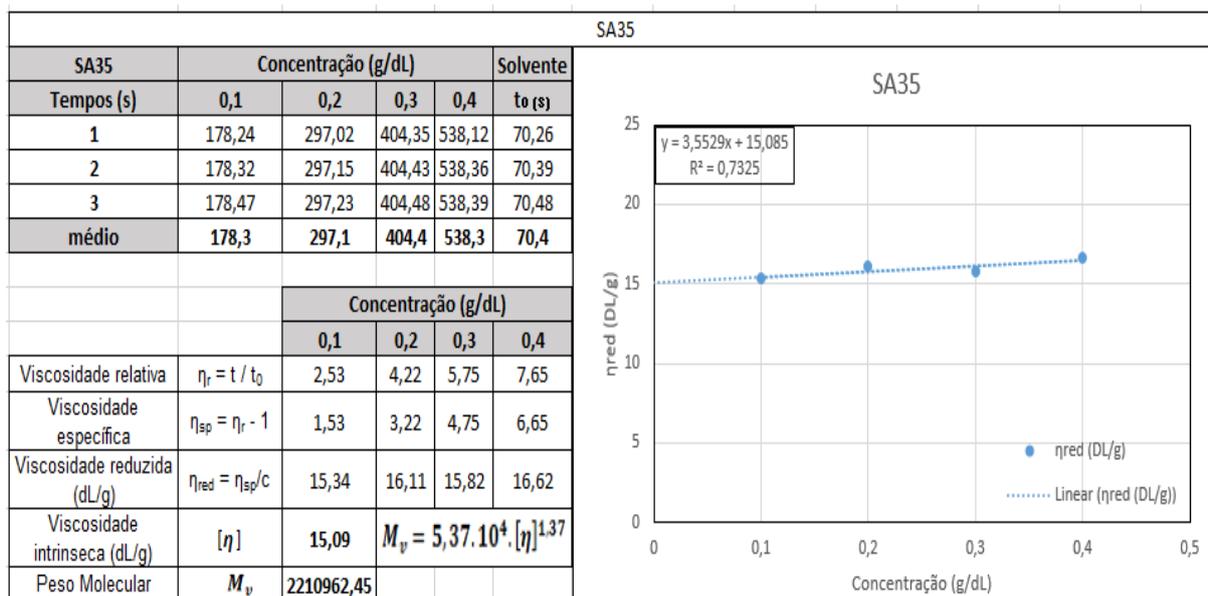


SCR					
SCR	Concentração (g/dL)				Solvente
Tempos (s)	0,1	0,2	0,3	0,4	t ₀ (s)
1	181,86	303,15	416,31	548,39	70,26
2	181,95	303,38	416,48	548,43	70,39
3	182,03	303,41	416,57	548,52	70,48
médio	181,9	303,3	416,5	548,4	70,4
		Concentração (g/dL)			
		0,1	0,2	0,3	0,4
Viscosidade relativa	$\eta_r = t / t_0$	2,59	4,31	5,92	7,79
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	1,59	3,31	4,92	6,79
Viscosidade reduzida (dL/g)	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$	15,85	16,55	16,39	16,98
Viscosidade intrínseca (dL/g)	$[\eta]$	15,64	$M_v = 5,37 \cdot 10^4 \cdot [\eta]^{1,37}$		
Peso Molecular	M_v	2322546,90			

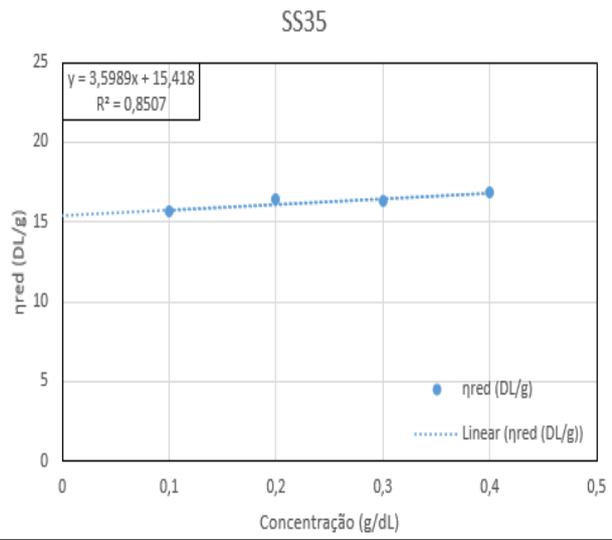
SCR

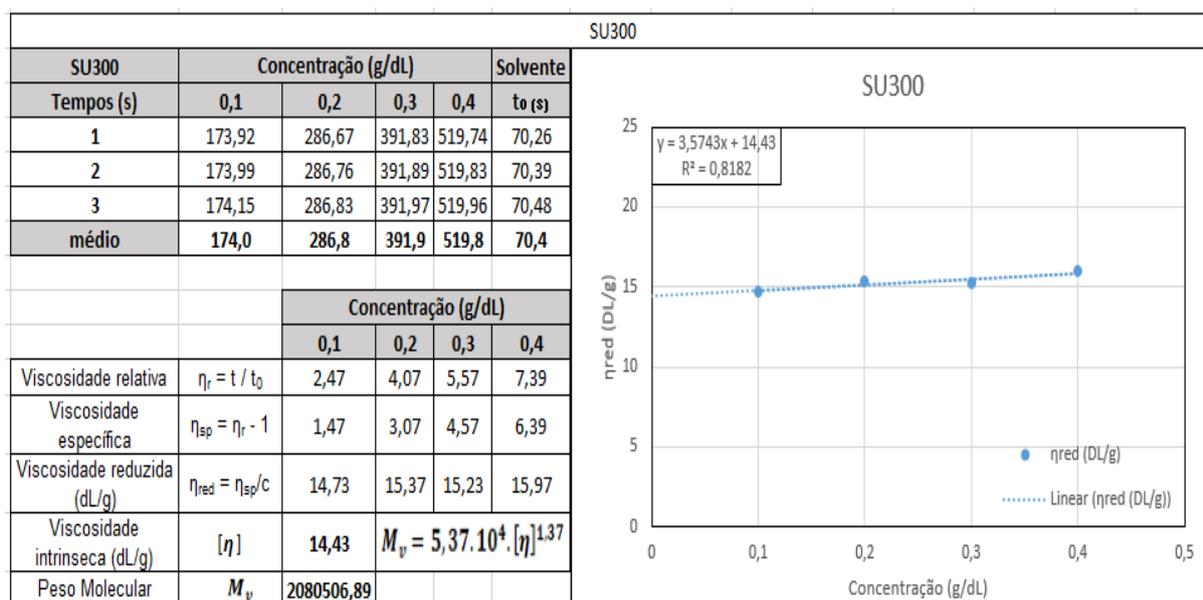
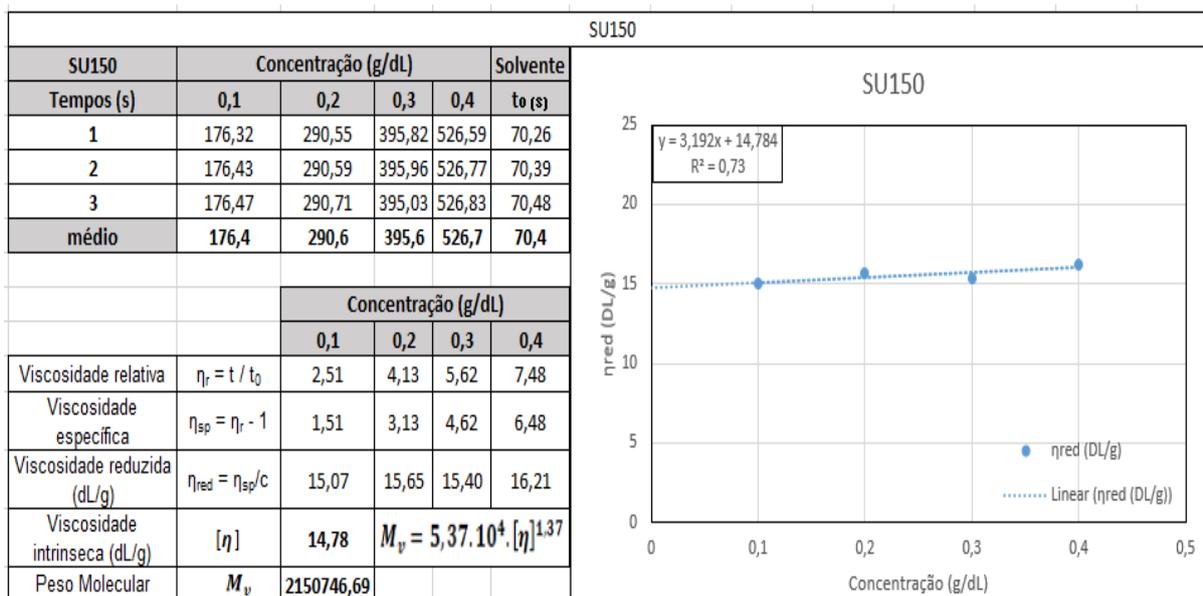
$y = 3,2302x + 15,637$
 $R^2 = 0,7992$

Legend: η_{red} (DL/g), Linear (η_{red} (DL/g))



SS35					
SS35	Concentração (g/dL)				Solvente
Tempos (s)	0,1	0,2	0,3	0,4	t ₀ (s)
1	180,43	301,17	415,03	545,51	70,26
2	180,60	301,22	415,18	545,59	70,39
3	180,66	301,38	415,27	545,63	70,48
médio	180,6	301,3	415,2	545,6	70,4
		Concentração (g/dL)			
		0,1	0,2	0,3	0,4
Viscosidade relativa	$\eta_r = t / t_0$	2,57	4,28	5,90	7,75
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	1,57	3,28	4,90	6,75
Viscosidade reduzida (dL/g)	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$	15,66	16,40	16,33	16,88
Viscosidade intrínseca (dL/g)	$[\eta]$	15,42	$M_v = 5,37 \cdot 10^4 \cdot [\eta]^{1,37}$		
Peso Molecular	M_v	2278099,57			





8.3. APÊNDICE 3: ESPECTROS DE TRANSMITÂNCIA NO INFRA VERMELHO (ATR)

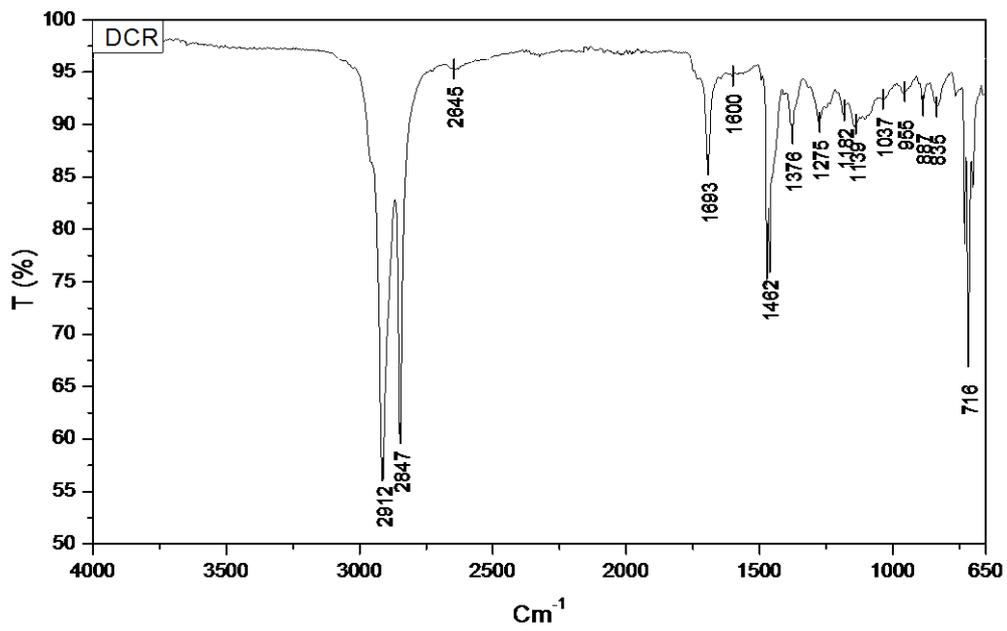


FIG.8.1- Espectrograma no infravermelho do compósito Dyneema HB2[®] na situação “como recebido”.

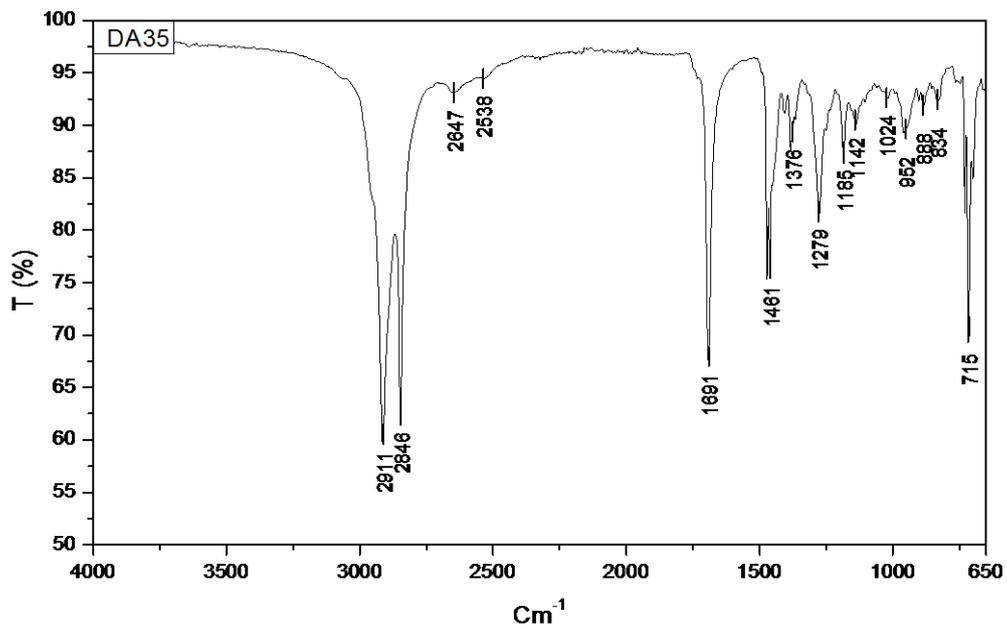


FIG.8.2 - Espectrograma no infravermelho do compósito Dyneema HB2[®] envelhecido por efeito higrotérmicos à 35°C

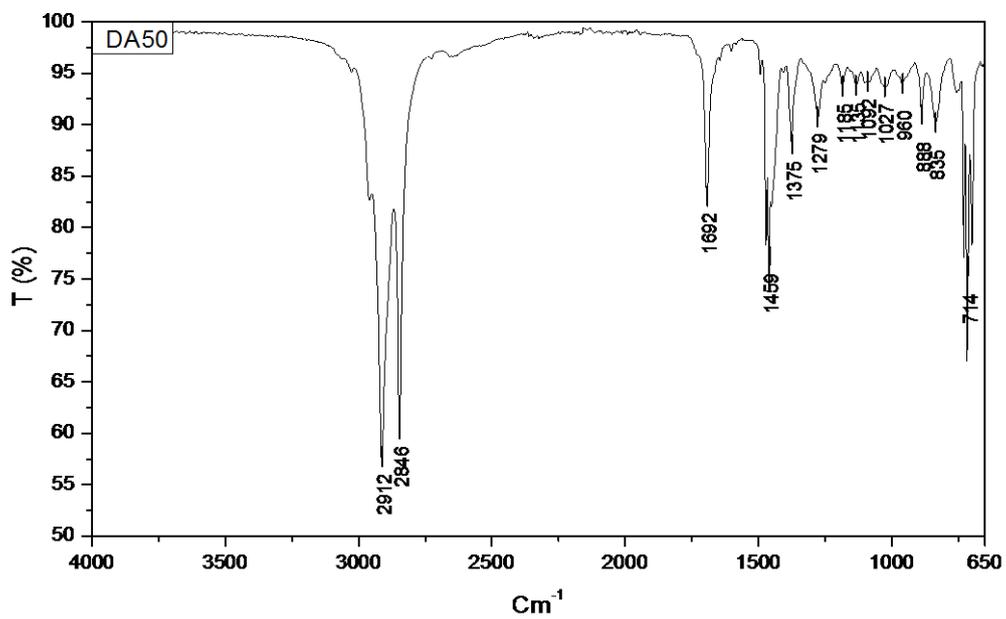


FIG.8.3 - Espectrograma no infravermelho do compósito Dyneema HB2[®] envelhecido por efeito higrotérmicos à 50°C

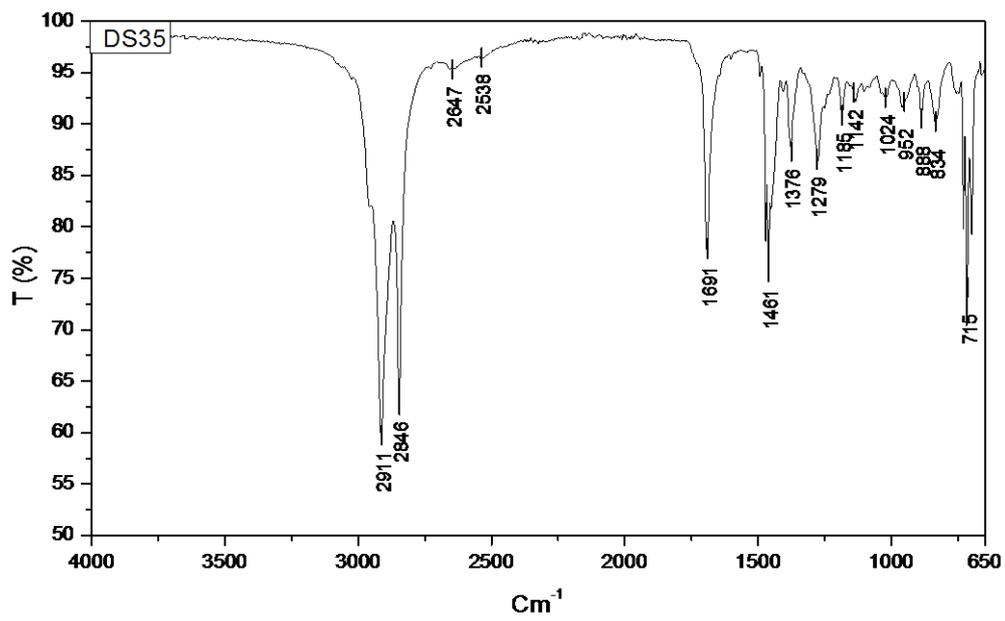


FIG.8.4 - Espectrograma no infravermelho do compósito Dyneema HB2[®] imerso em solução salina à 35°C.

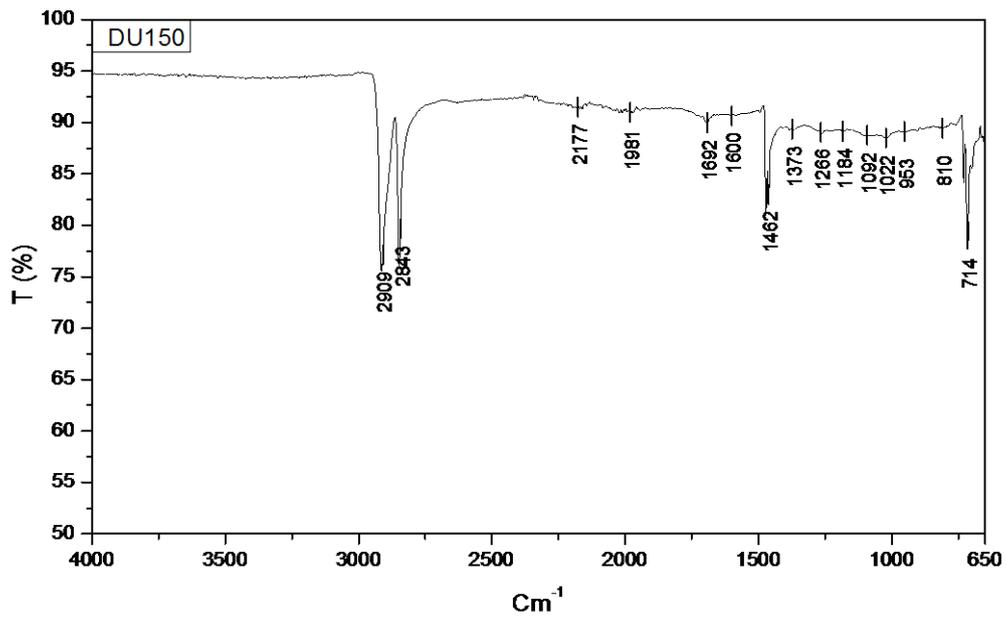


FIG.8.5 - Espectrograma no infravermelho do compósito Dyneema HB2[®] irradiado com UV, pelo período de 150 horas.

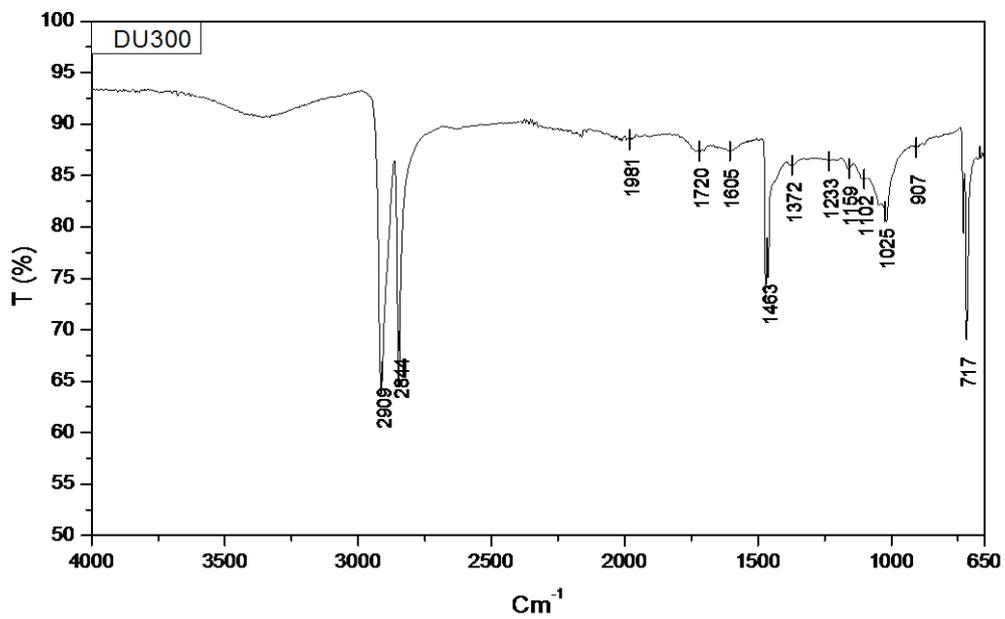


FIG.8.6 - Espectrograma no infravermelho do compósito Dyneema HB2[®] irradiado com UV, pelo período de 300 horas.

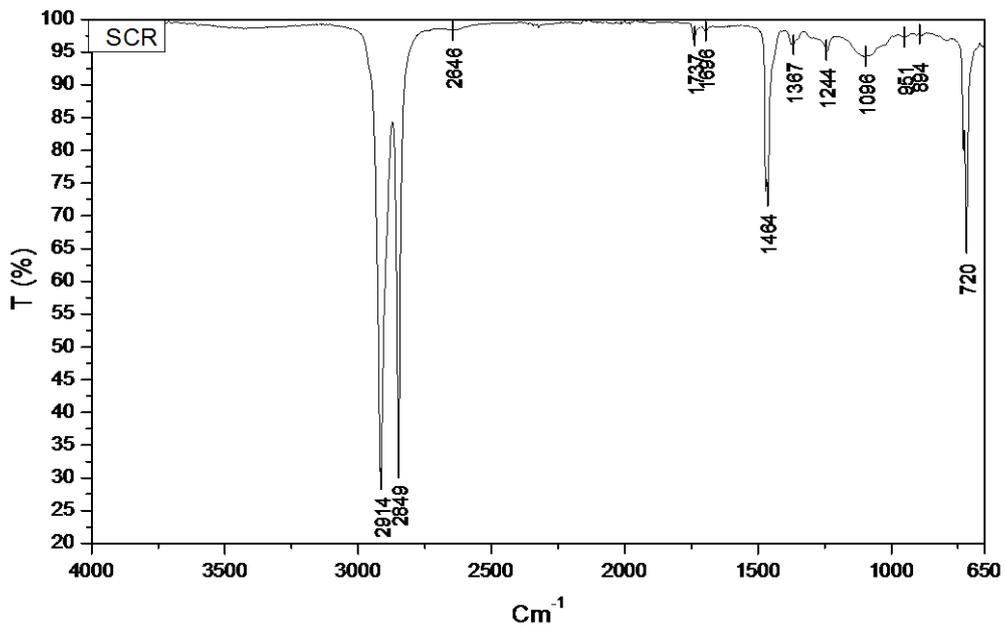


FIG.8.7 - Espectrograma no infravermelho do compósito Spectra Shield SA-1211[®] na situação "como recebido".

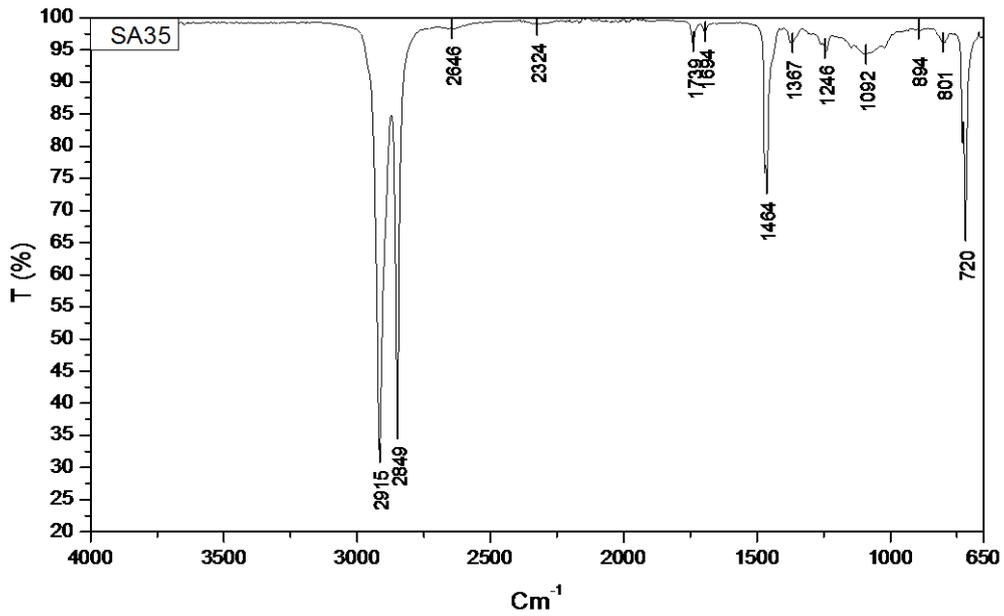


FIG.8.8 - Espectrograma no infravermelho do compósito Spectra Shield SA-1211[®] envelhecido por efeito higrotérmico à 35°C.

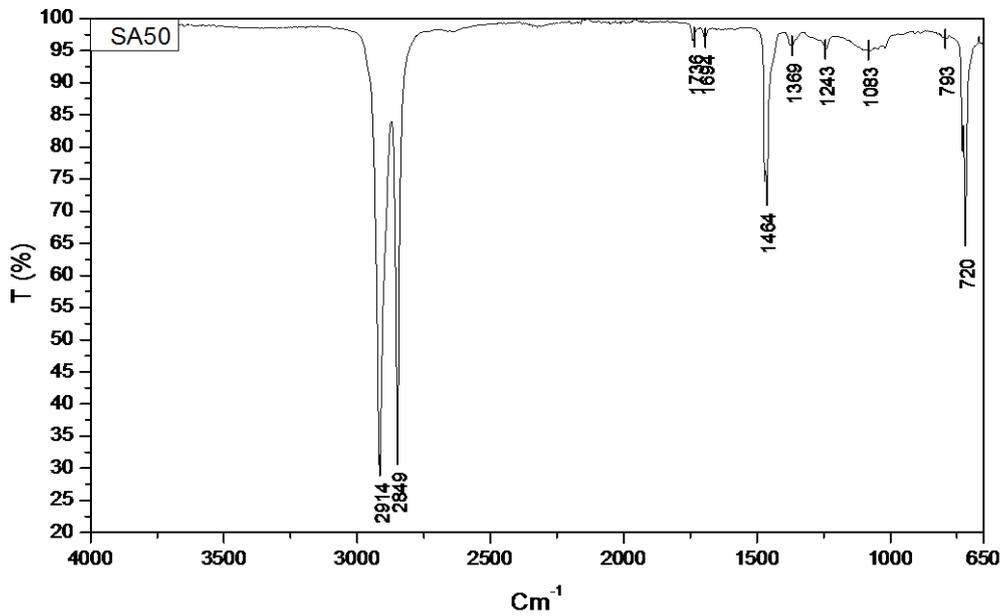


FIG.8.9 - Espectrograma no infravermelho do compósito Spectra Shield SA-1211[®] envelhecido por efeito higrotérmico à 50°C.

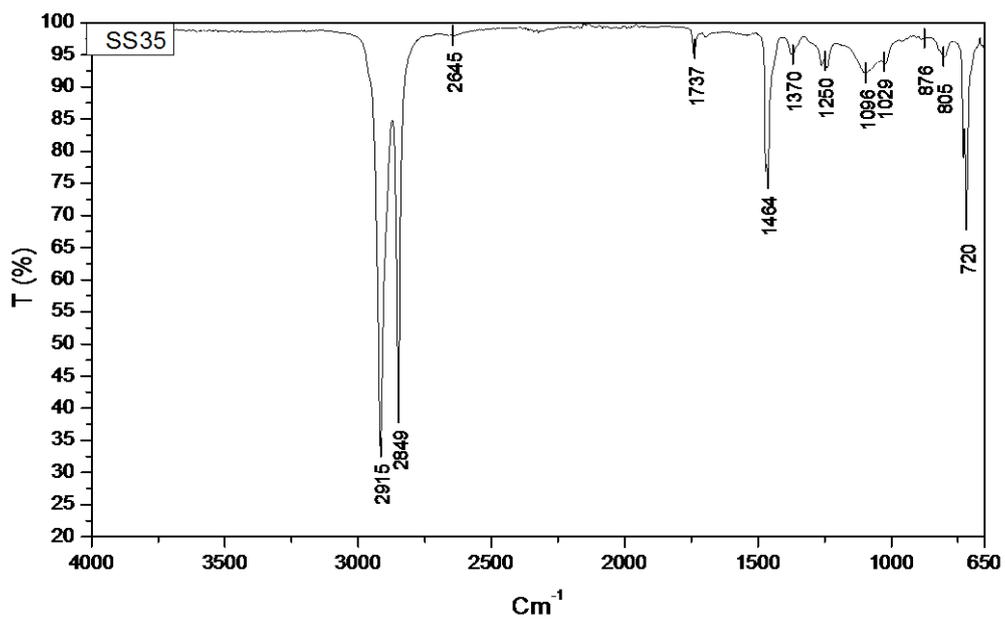


FIG.8.10 - Espectrograma no infravermelho do compósito Spectra Shield SA-1211[®] imerso em solução salina à 35°C.

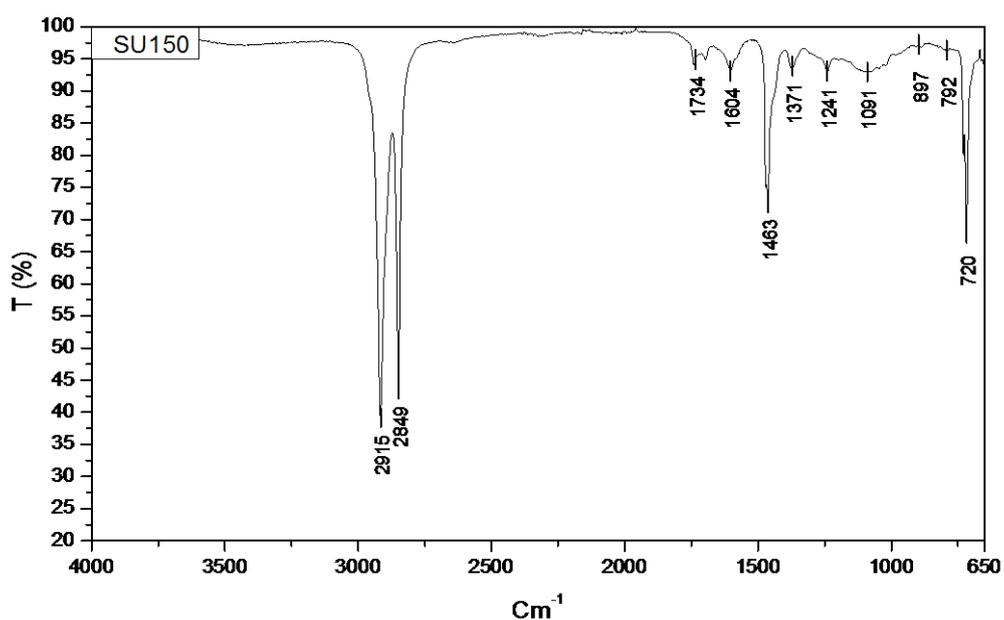


FIG.8.11 - Espectrograma no infravermelho do compósito Spectra Shield SA-1211[®] irradiado com UV, pelo período de 150 horas.

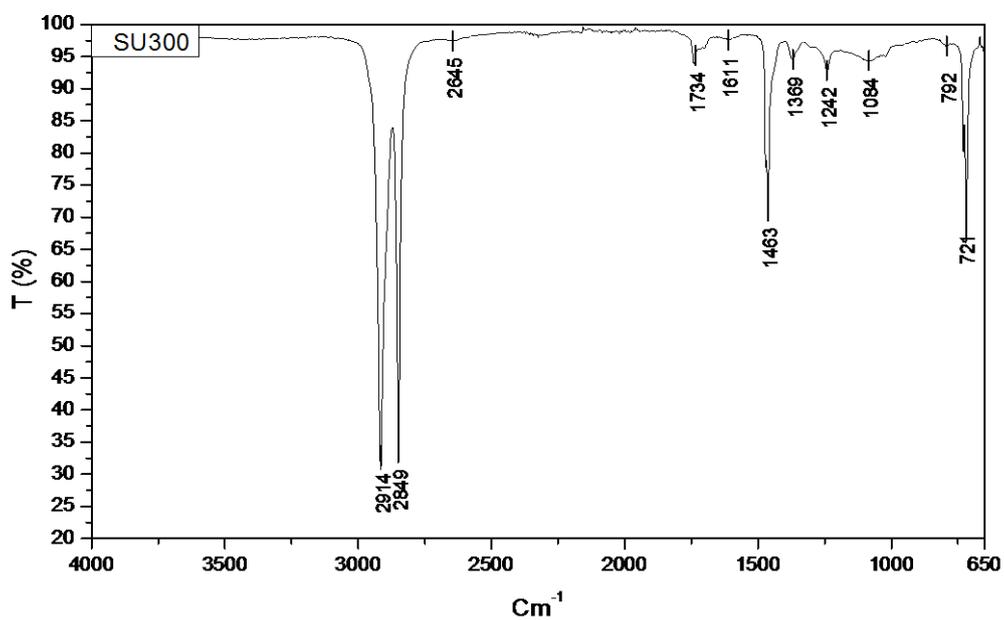


FIG.8.12 - Espectrograma no infravermelho do compósito Spectra Shield SA-1211[®] irradiado com UV, pelo período de 300 horas.

8.4. APÊNDICE 4: TERMOGRAVIMETRIA (TGA)

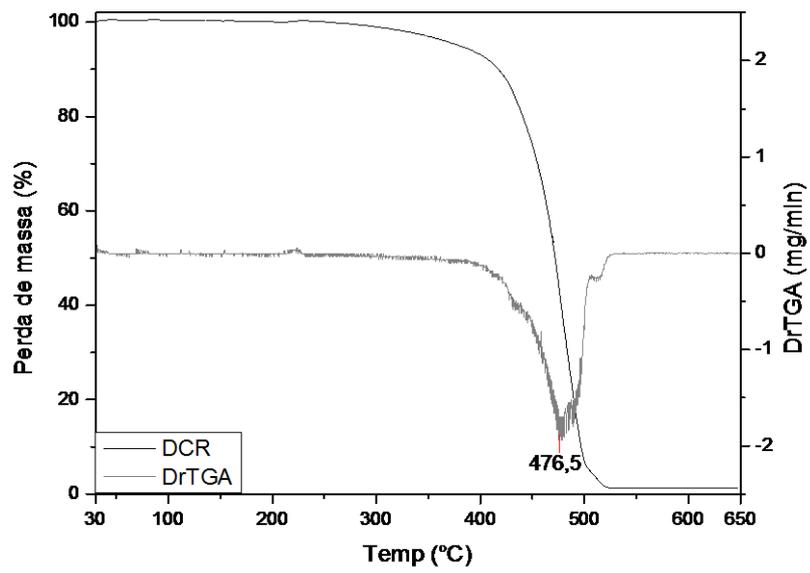


FIG.8.13 - Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Dyneema HB2[®] na situação “como recebido”.

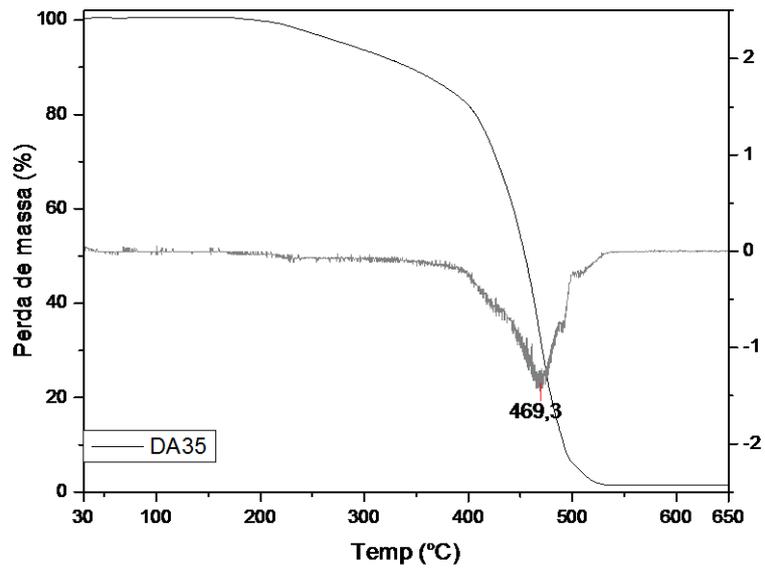


FIG.8.14 - Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Dyneema HB2[®] envelhecido por efeito higrotérmicos à 35°C

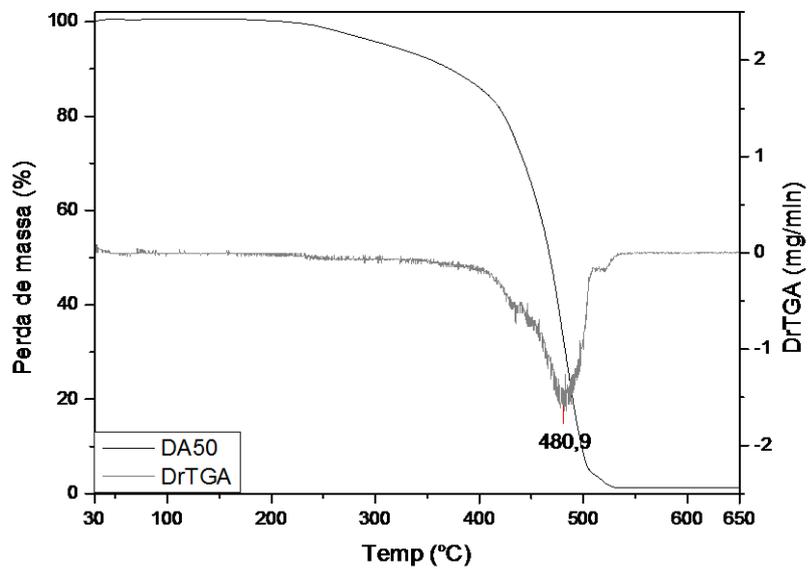


FIG.8.15 - Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Dyneema HB2[®] envelhecido por efeito higrotérmicos à 50°C

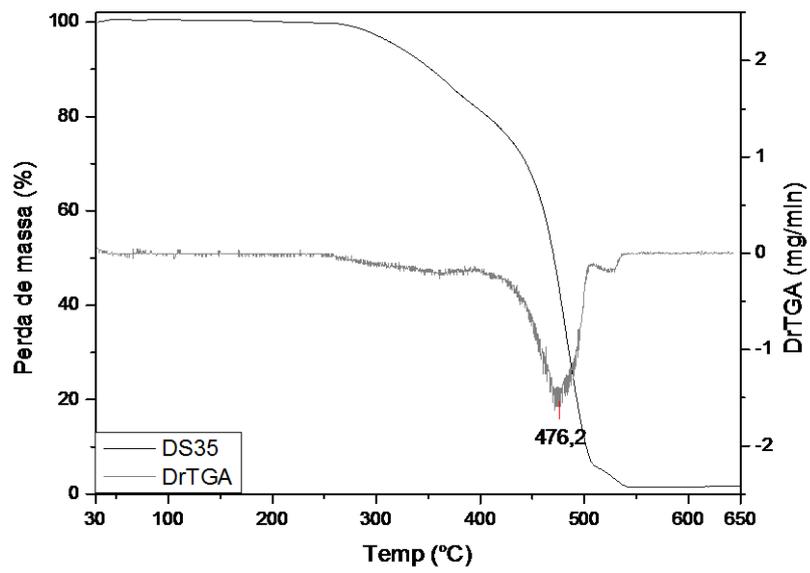


FIG.8.16 - Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Dyneema HB2® imerso em solução salina à 35°C

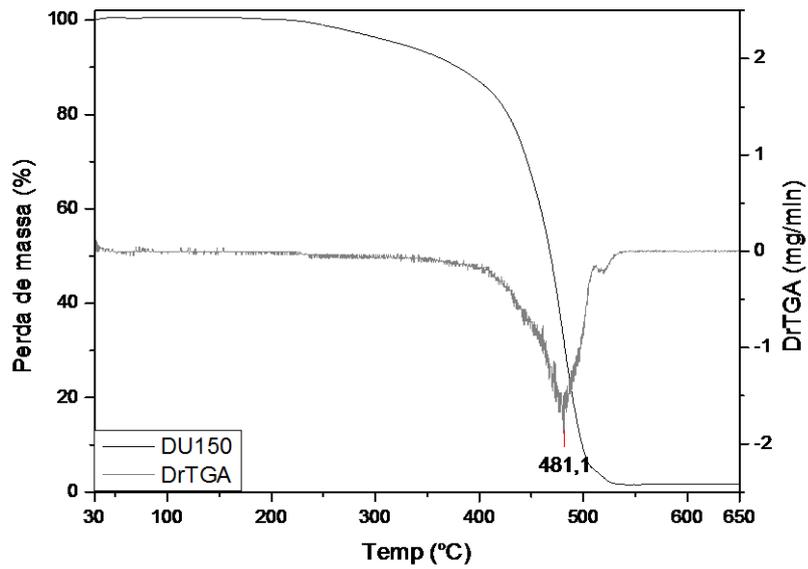


FIG.8.17 - Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Dyneema HB2[®] irradiado com UV, pelo período de 150 horas

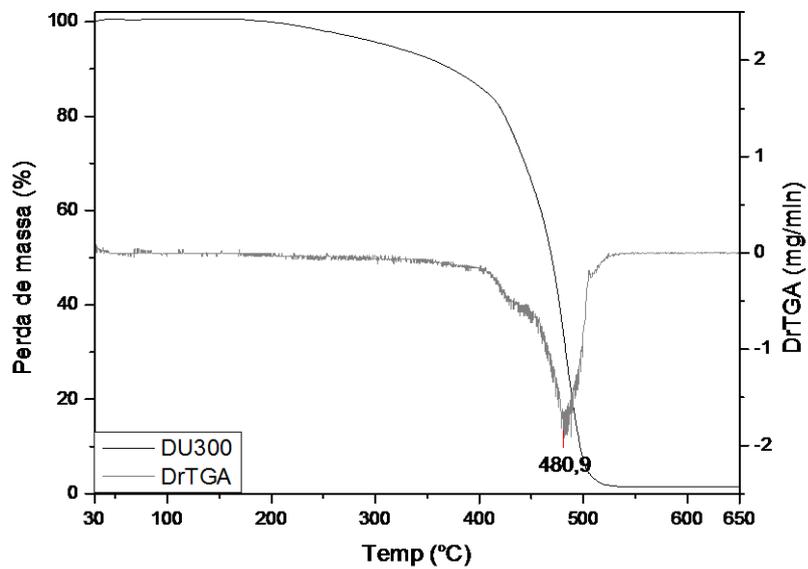


FIG.8.18 - Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Dyneema HB2[®] irradiado com UV, pelo período de 300 horas

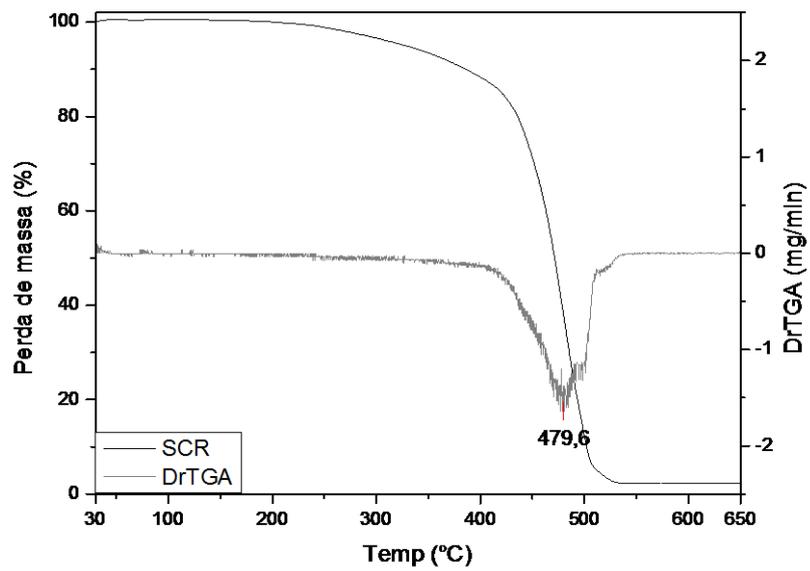


FIG.8.19 - Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Spectra Shield SA-1211® na situação “como recebido”.

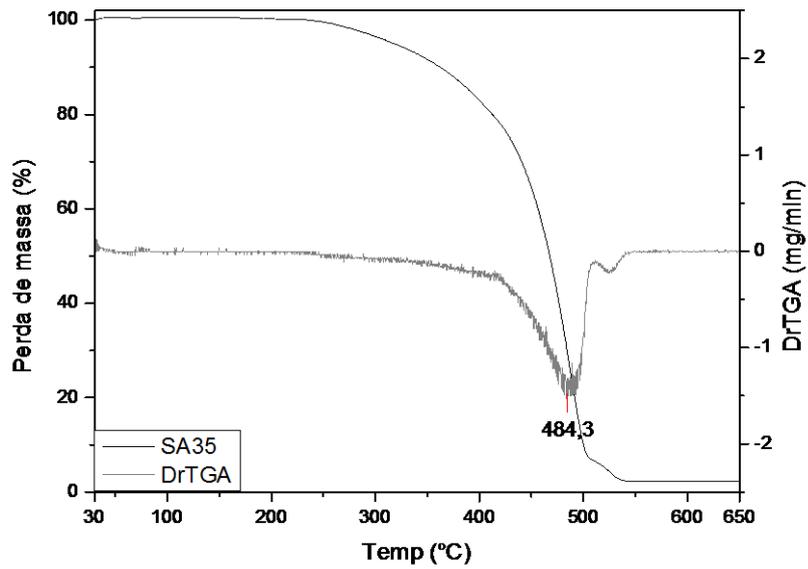


FIG.8.20 - Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Spectra Shield SA-1211® envelhecido por efeito higrotérmicos à 35°C

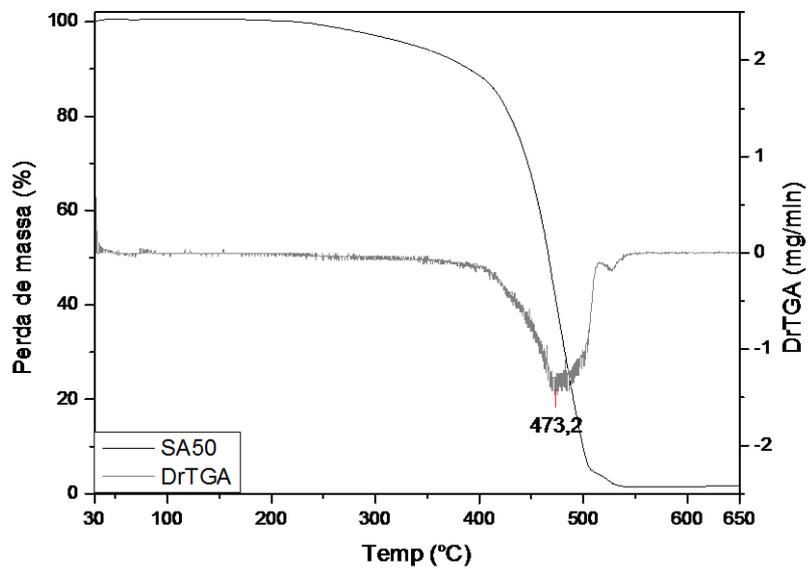


FIG.8.21 - Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Spectra Shield SA-1211® envelhecido por efeito higrotérmicos à 50°C

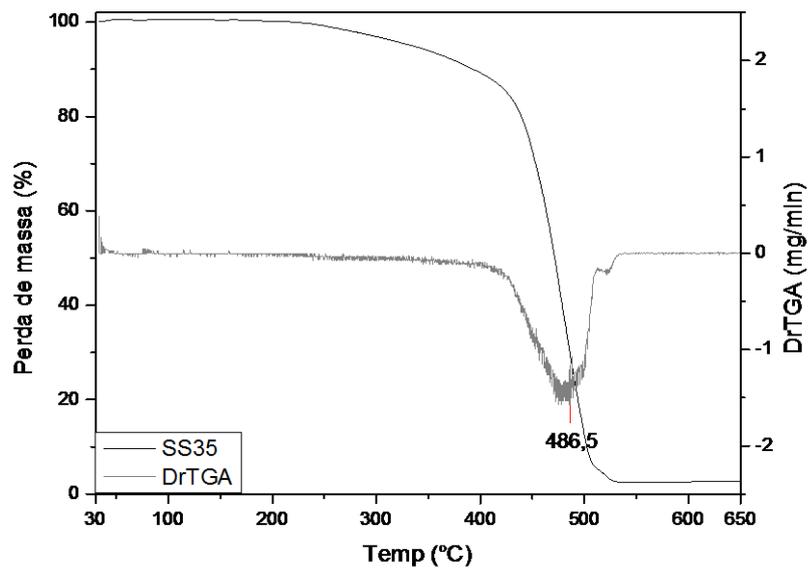


FIG.8.22 - Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Spectra Shield SA-1211® imerso em solução salina à 35°C

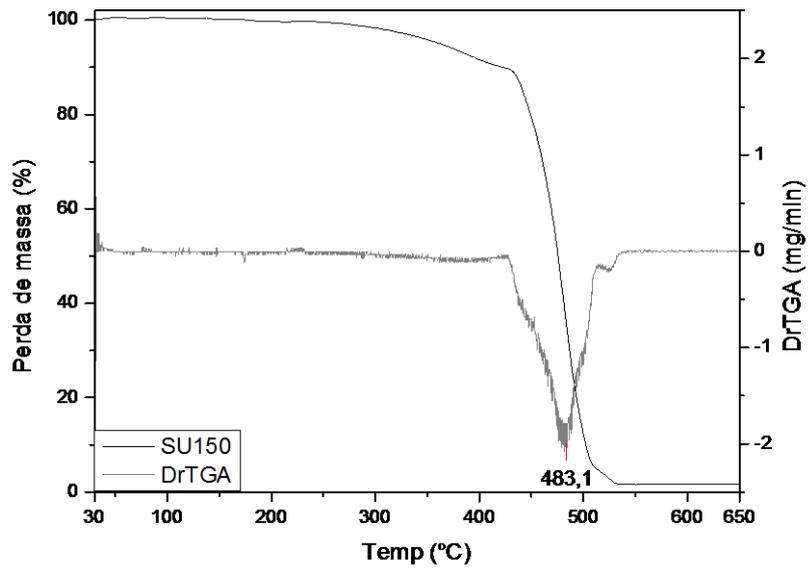


FIG.8.23 - Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Spectra Shield SA-1211® irradiado com UV, pelo período de 150 horas

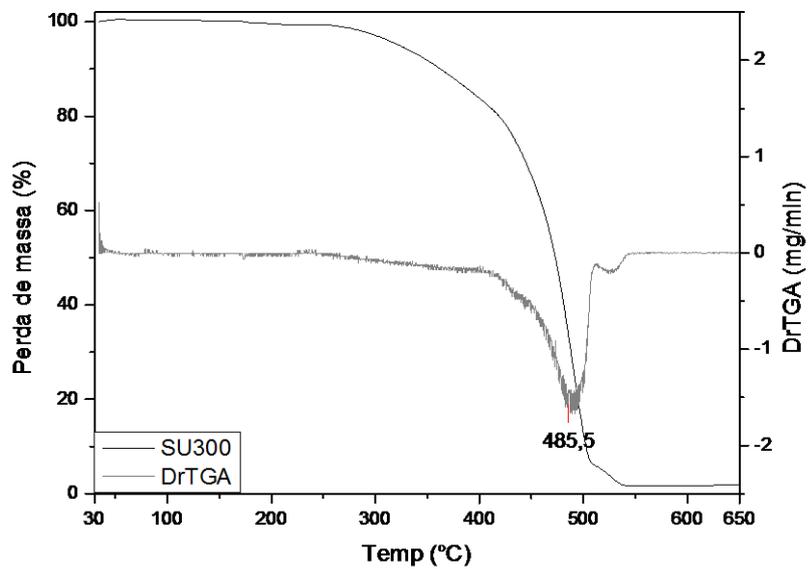


FIG.8.24 - Curva termogravimétrica típica obtida no ensaio de TGA e curva da derivada da TG (DTG) do compósito Spectra Shield SA-1211® irradiado com UV, pelo período de 300 horas

8.5. APÊNDICE 5: CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

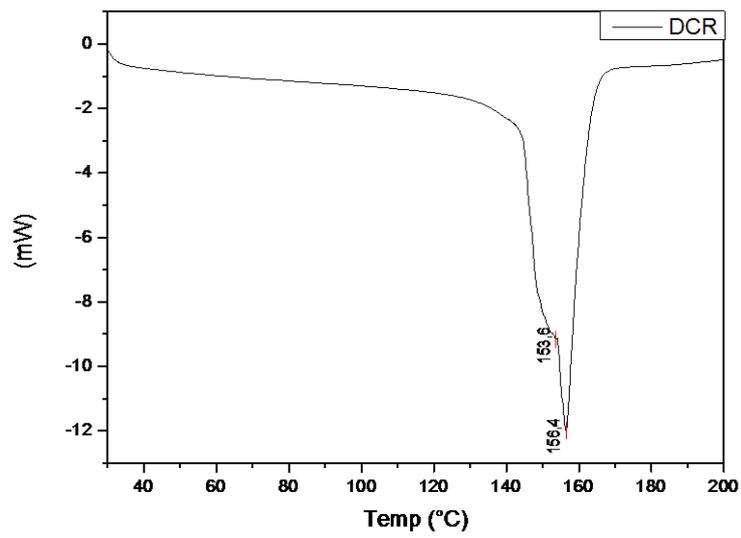


FIG.8.25 - Curva calorimétrica por DSC da amostra Dyneema HB2[®] na situação “como recebido”.

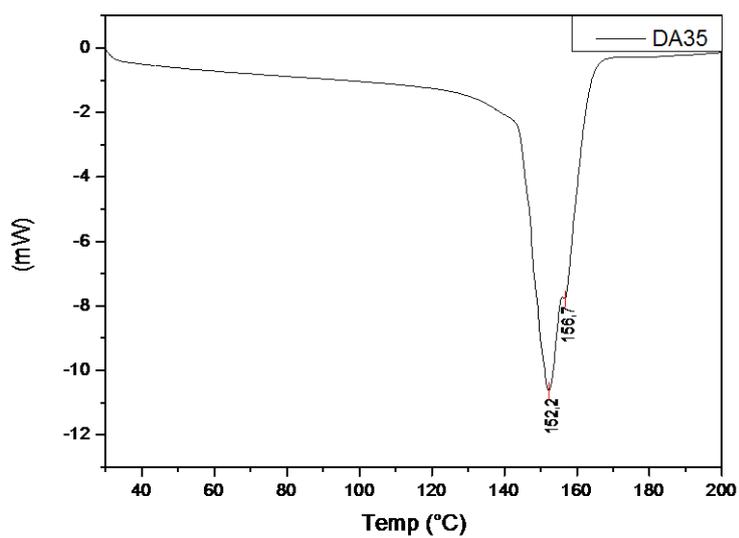


FIG.8.26 - Curva calorimétrica por DSC da amostra Dyneema HB2® envelhecida por efeito higrotérmicos à 35°C

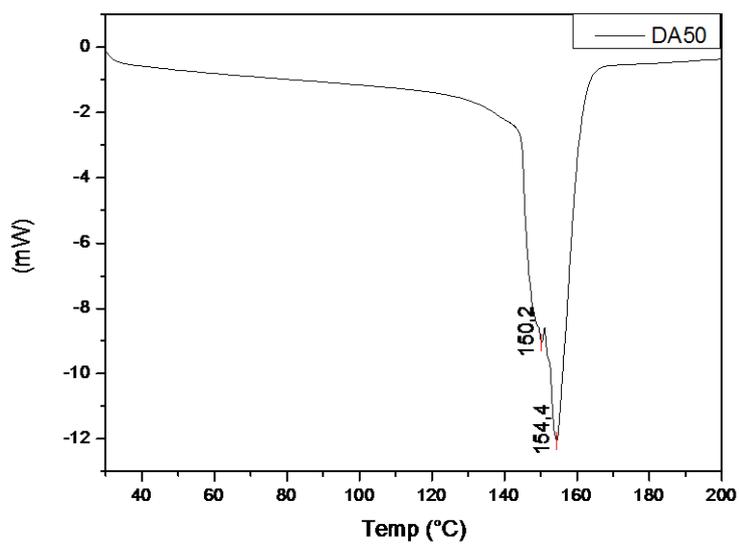


FIG.8.27- Curva calorimétrica por DSC da amostra Dyneema HB2® envelhecida por efeito higrotérmicos à 50°C

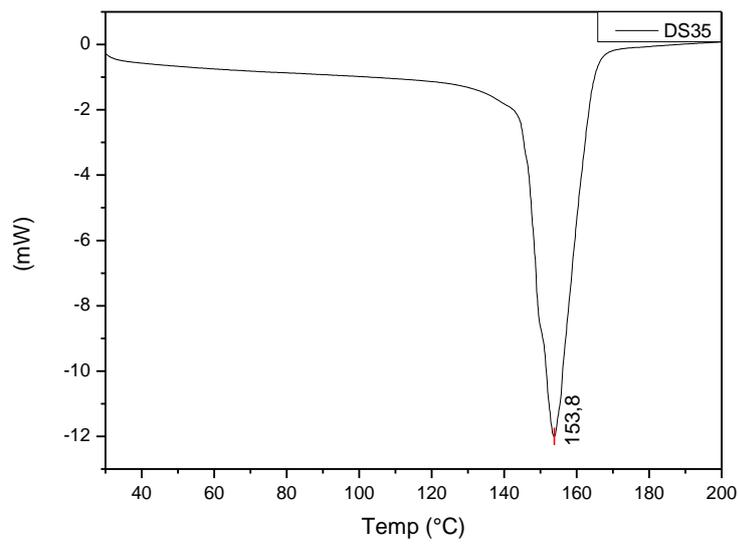


FIG.8.28 - Curva calorimétrica por DSC da amostra Dyneema HB2[®] imersa em solução salina à 35°C

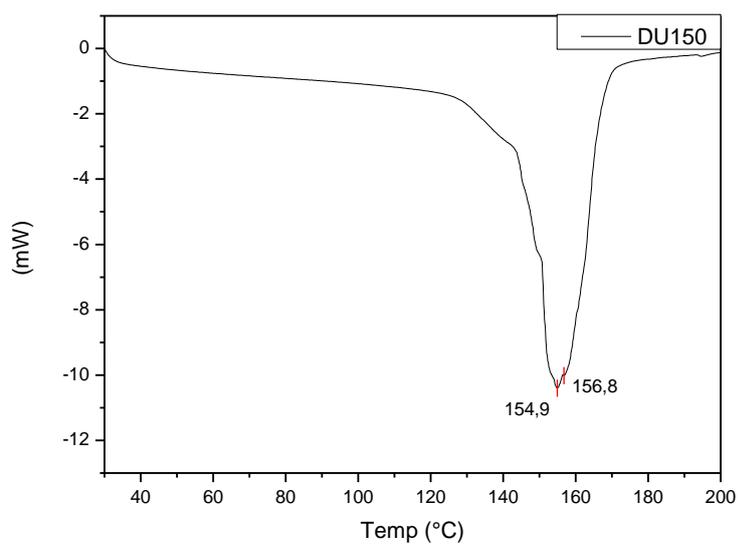


FIG.8.29 - Curva calorimétrica por DSC da amostra Dyneema HB2[®] irradiada com UV, pelo período de 150 horas

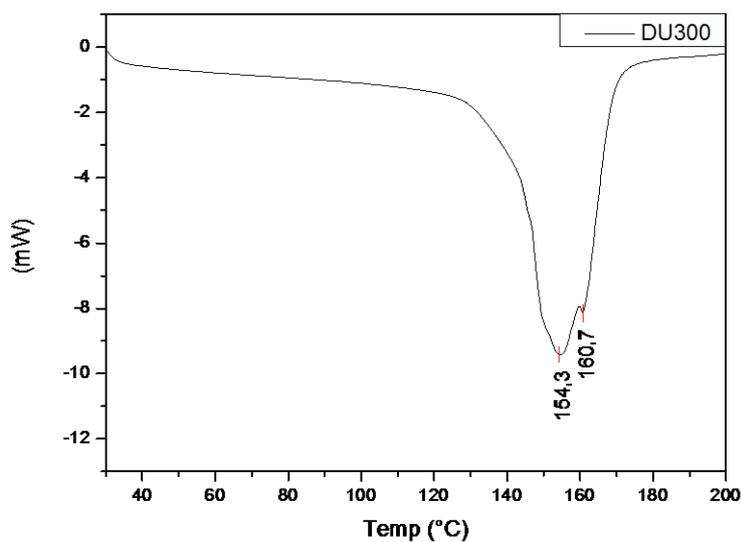


FIG.8.30 - Curva calorimétrica por DSC da amostra Dyneema HB2[®] irradiada com UV, pelo período de 300 horas

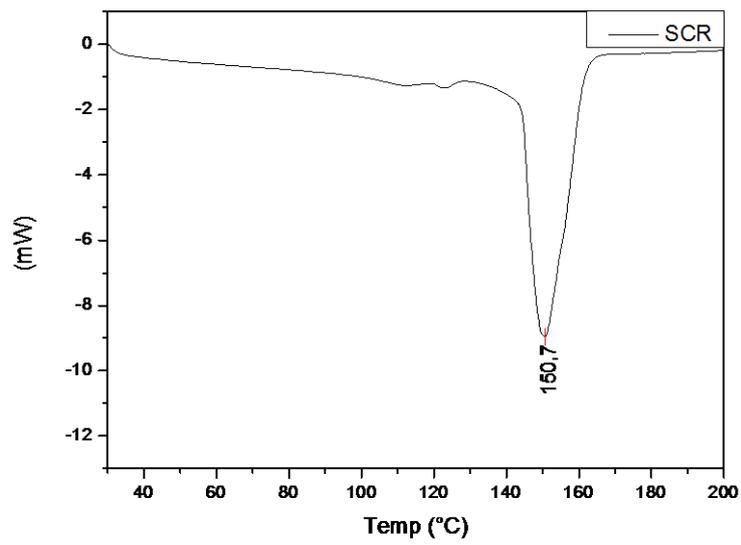


FIG.8.31- Curva calorimétrica por DSC da amostra Spectra Shield SA-1211[®] na situação “como recebido”.

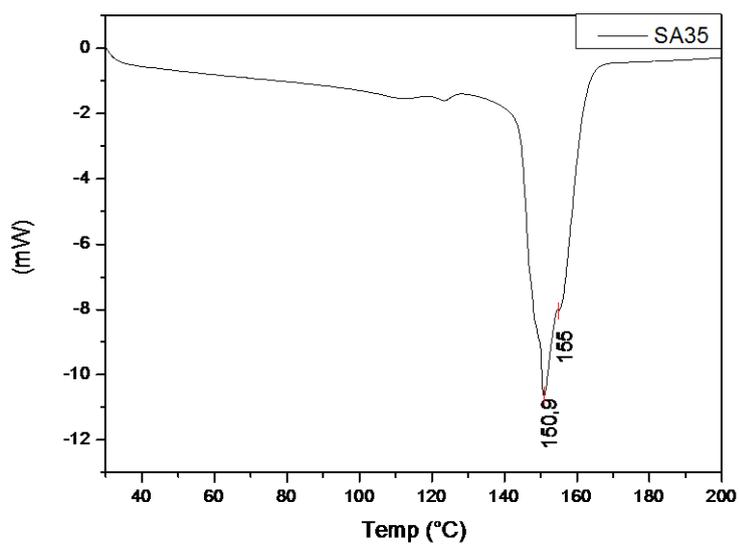


FIG.8.32 - Curva calorimétrica por DSC da amostra Spectra Shield SA-1211® envelhecida por efeito higrotérmicos à 35°C

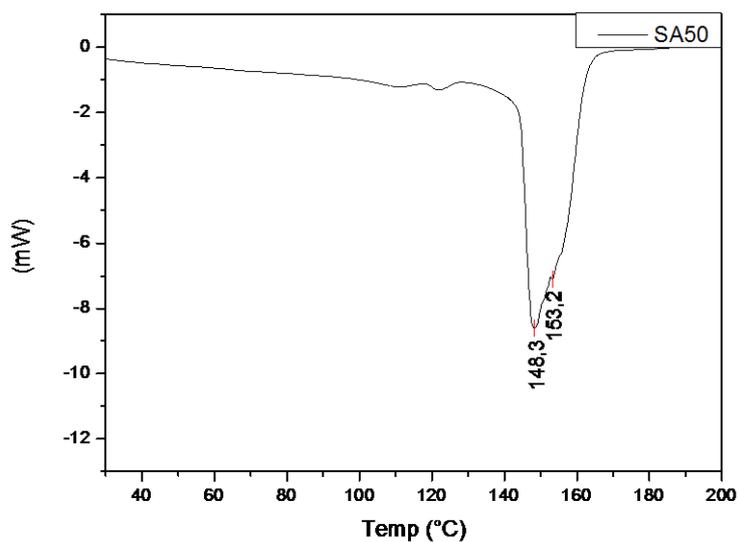


FIG.8.33 - Curva calorimétrica por DSC da amostra Spectra Shield SA-1211® envelhecida por efeito higrotérmicos à 50°C

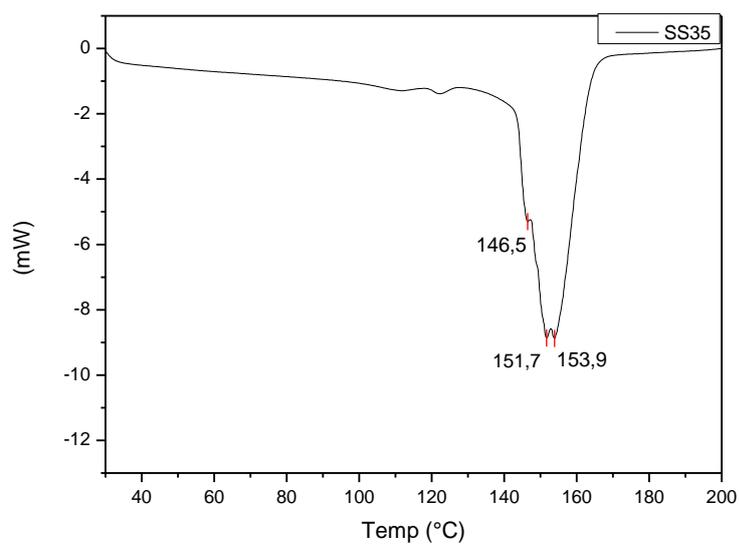


FIG.8.34 - Curva calorimétrica por DSC da amostra Spectra Shield SA-1211® imersa em solução salina à 35°C

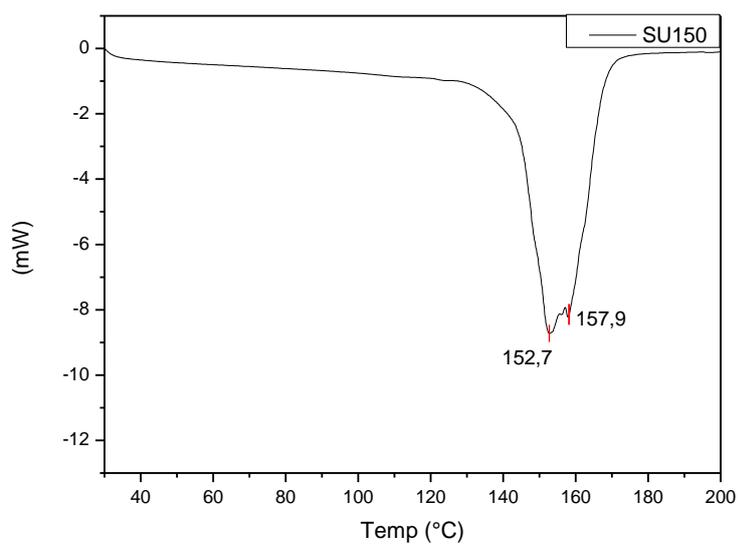


FIG.8.35 - Curva calorimétrica por DSC da amostra Spectra Shield SA-1211® irradiada com UV, pelo período de 150 horas

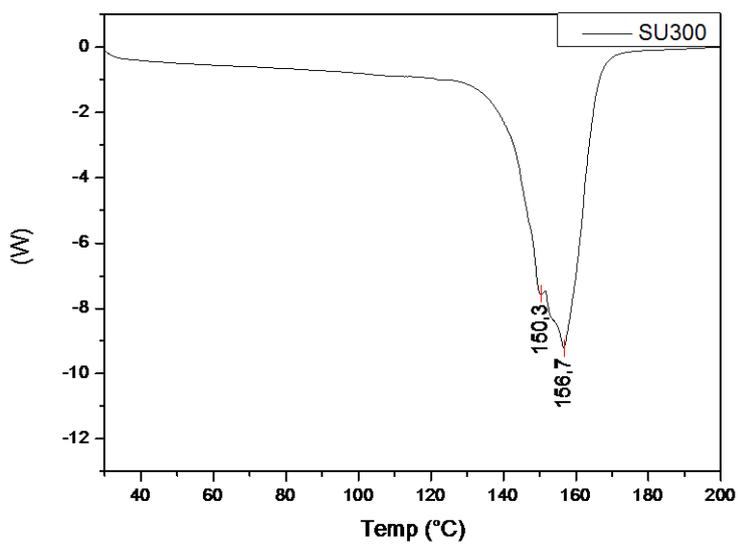


FIG.8.36 - Curva calorimétrica por DSC da amostra Spectra Shield SA-1211® irradiada com UV, pelo período de 300 horas.

8.6. APÊNDICE 6: DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

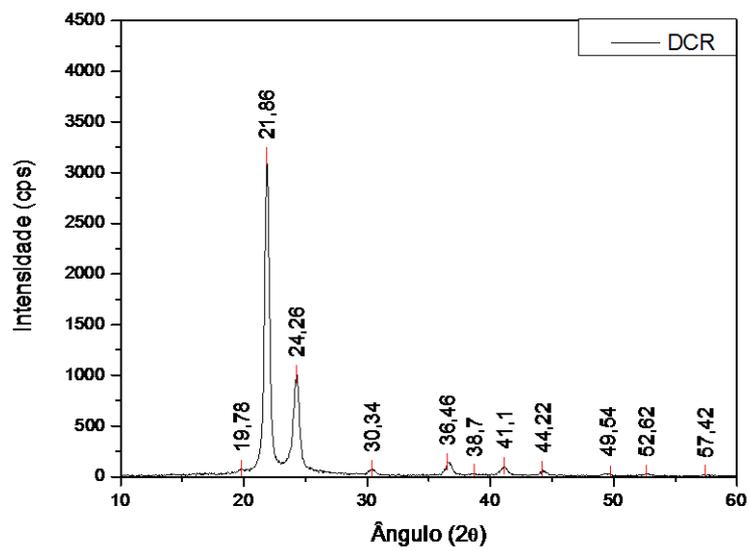


FIG.8.37 - Difratoograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Dyneema® na situação “como recebido”.

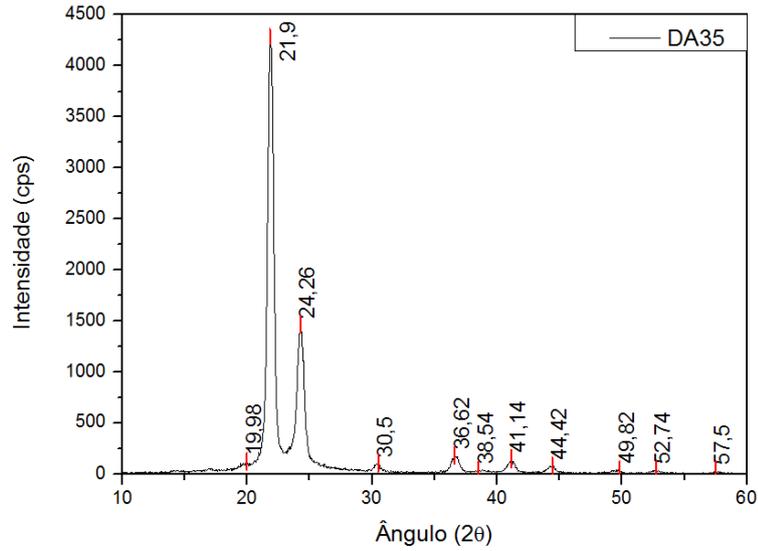


FIG.8.38 - Difratoograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Dyneema® envelhecida por efeito higrotérmicos à 35°C

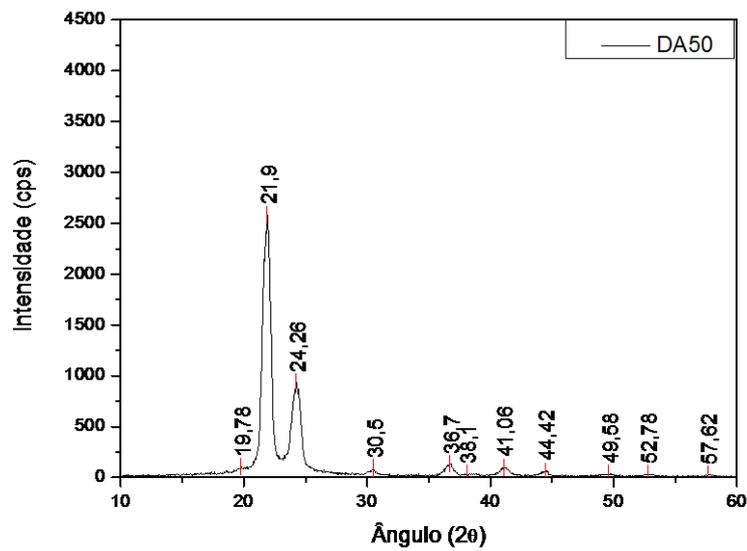


FIG.8.39 - Difratoograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Dyneema® envelhecida por efeito higrotérmicos à 50°C

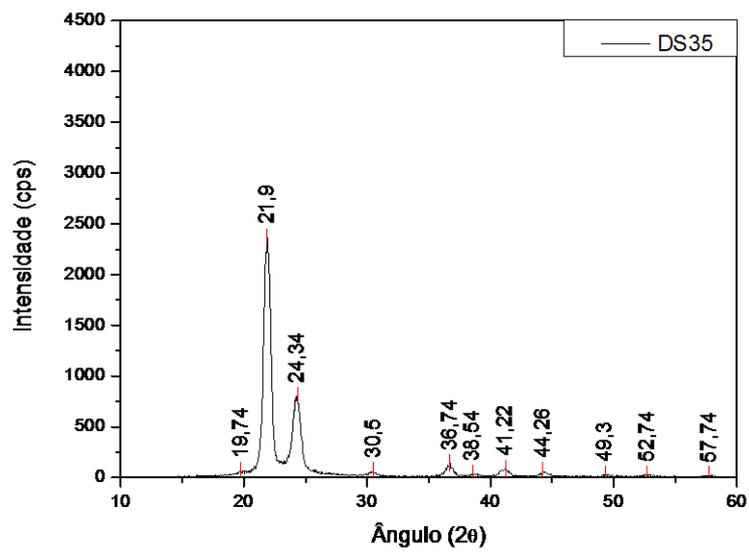


FIG.8.40 - Difratoograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Dyneema HB2®
imersa em solução salina à 35°C

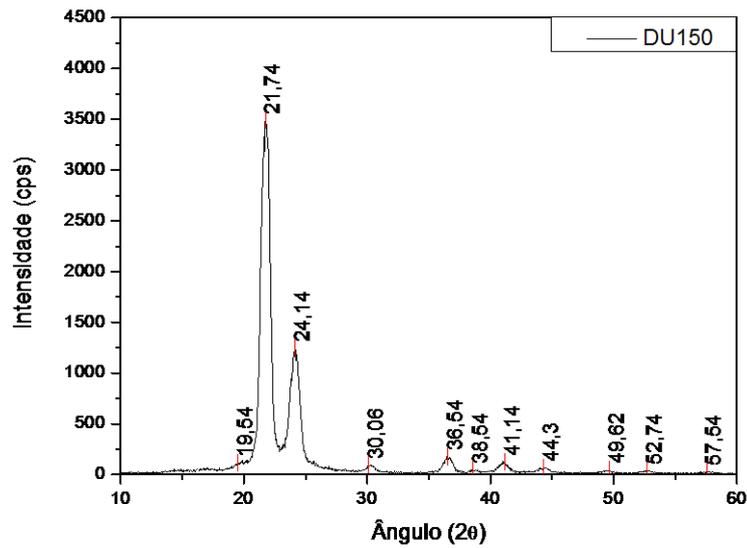


FIG.8.41- Difratoograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Dyneema® irradiada com UV, pelo período de 150 horas

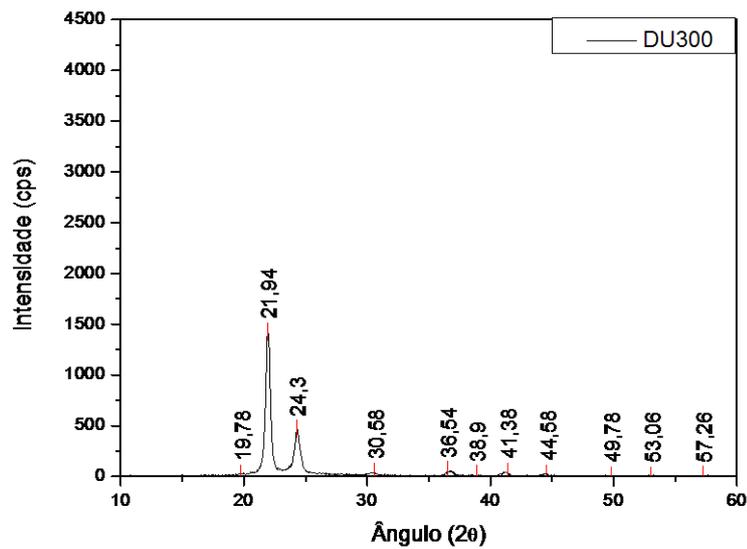


FIG.8.42 - Difratoograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Dyneema® irradiada com UV, pelo período de 300 horas

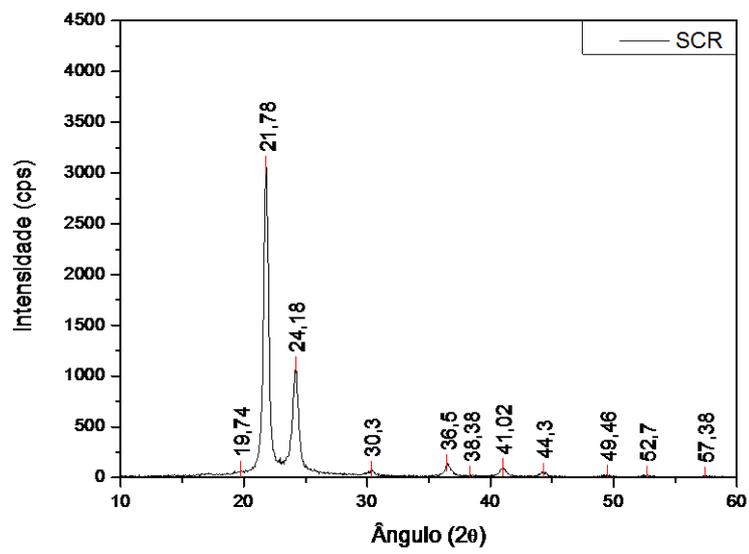


FIG.8.43 - Difratoograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Spectra® na situação “como recebido”.

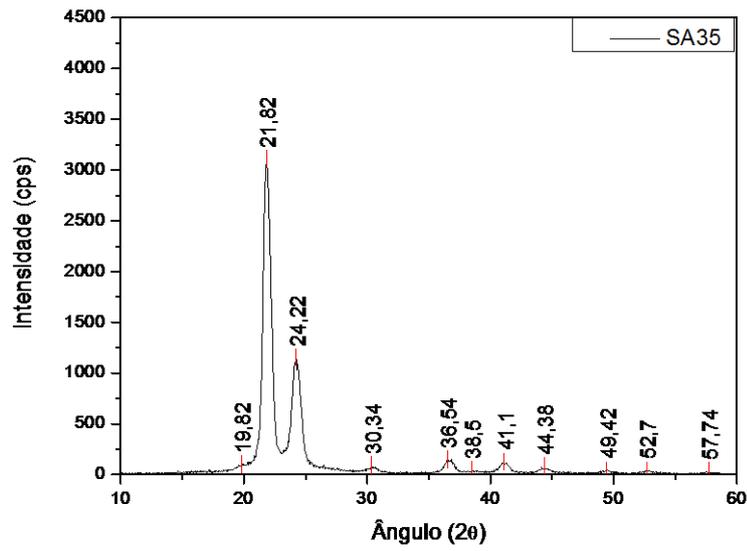


FIG.8.44 - Difratoograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Spectra® envelhecida por efeito higrotérmicos à 35°C

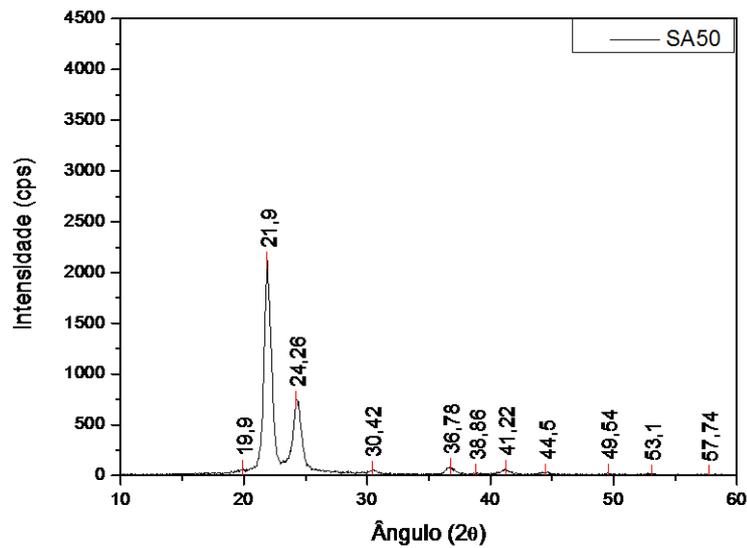


FIG.8.45 - Difratoograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Spectra® envelhecida por efeito higrotérmicos à 50°C

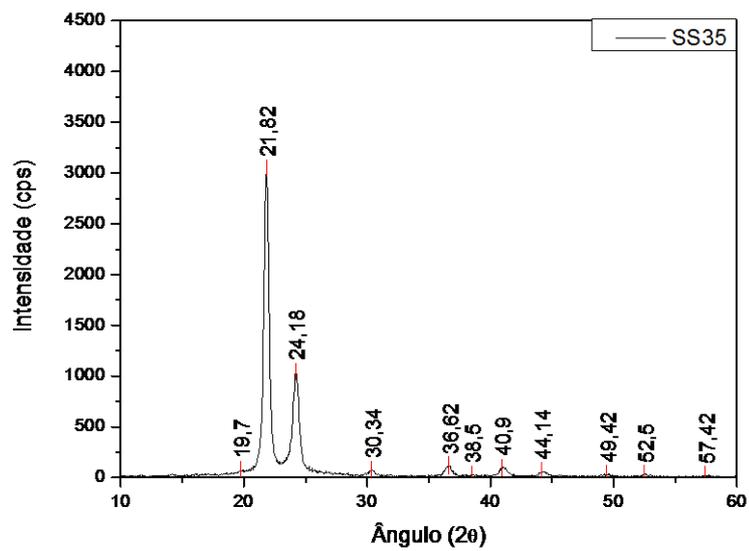


FIG.8.46 - Difratoograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Spectra® imersa em solução salina à 35°C

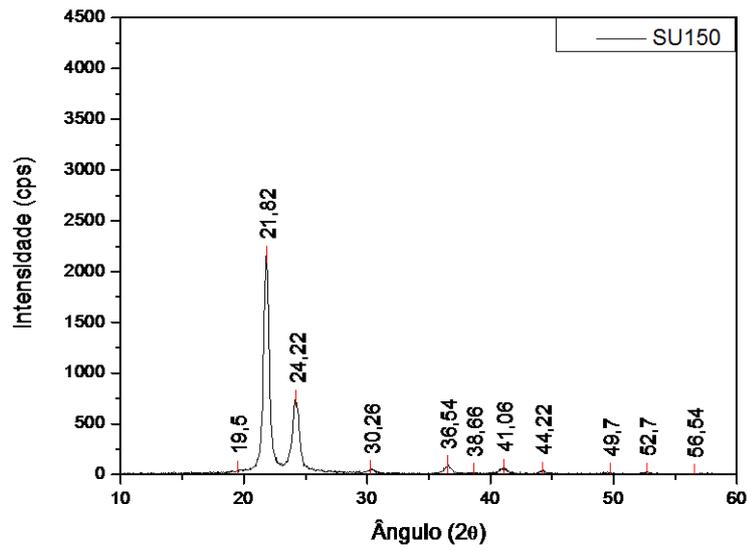


FIG.8.47 - Difratoograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Spectra® irradiada com UV, pelo período de 150 horas

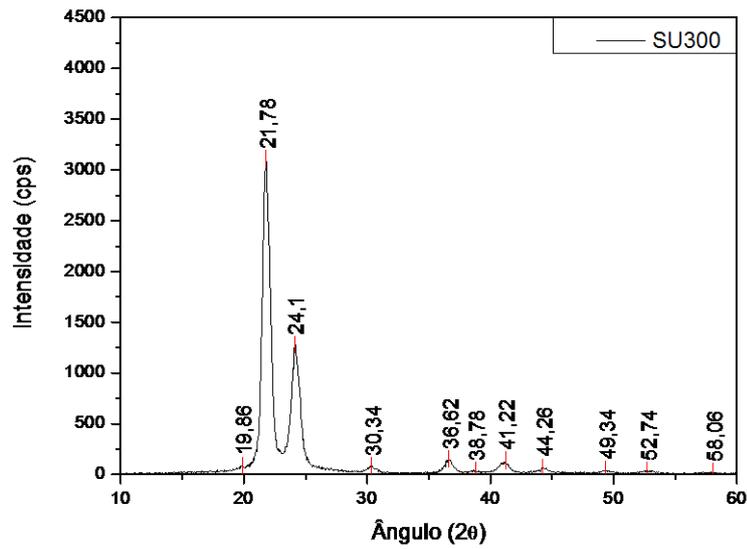


FIG.8.48 - Difratoograma de raios-X no sentido equatorial da fibra Spectra® irradiada com UV, pelo período de 300 horas

8.7. APÊNDICE 7: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DA FIBRA

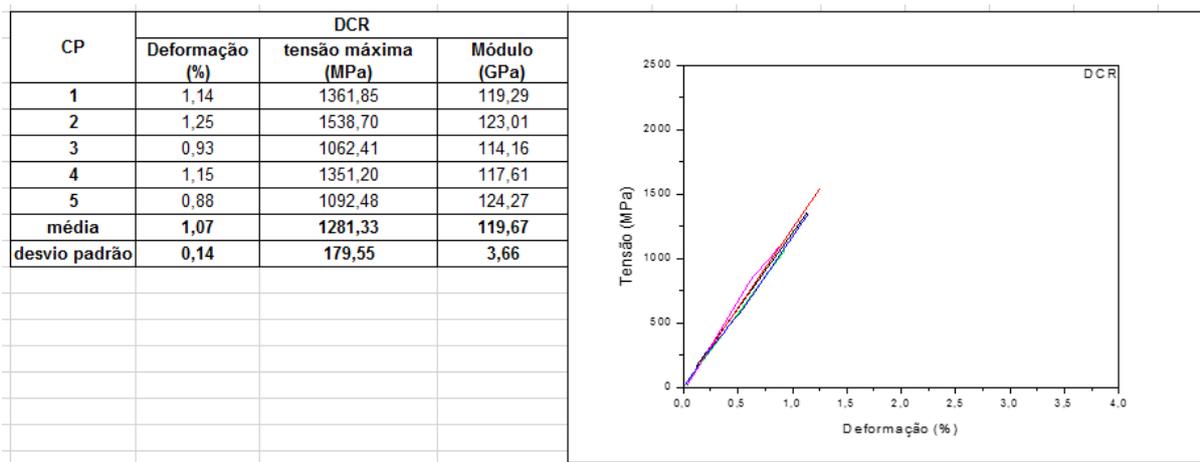


FIG.8.49 - Curvas tensão-deformação da fibra Dyneema® na situação “como recebido”

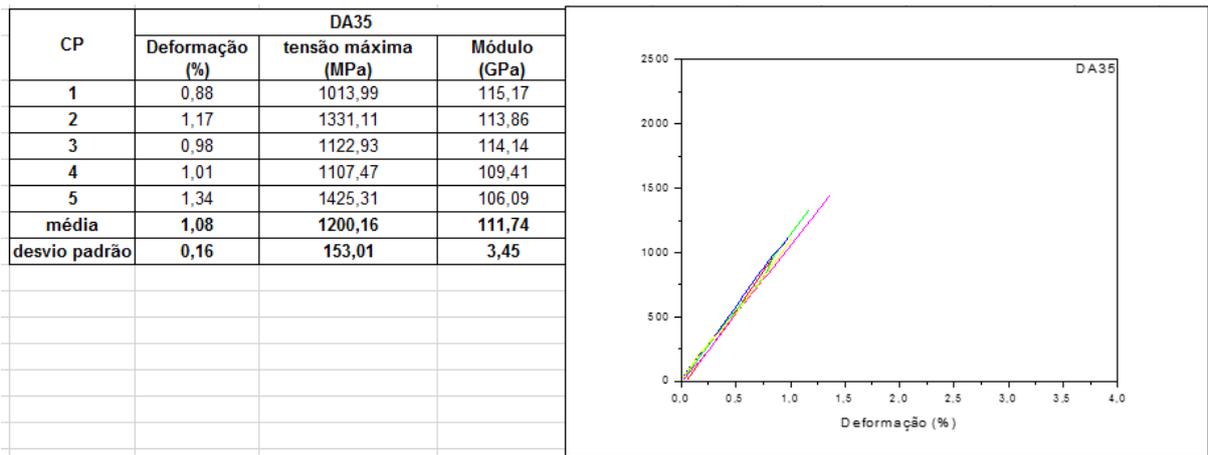


FIG.8.50 - Curvas tensão-deformação da fibra Dyneema® envelhecida por efeito higrotérmicos à 35°C

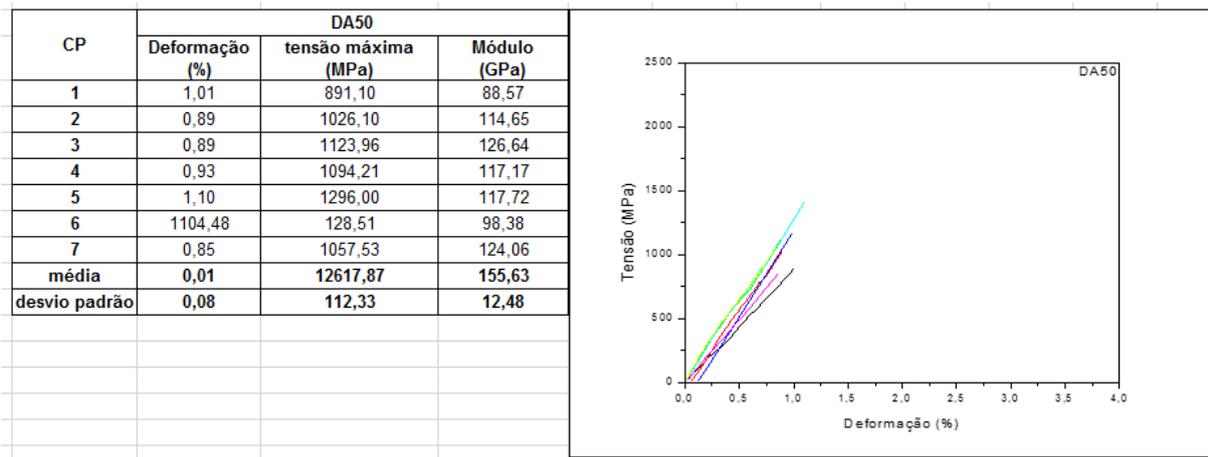


FIG.8.51 - Curvas tensão-deformação da fibra Dyneema® envelhecida por efeito higrotérmicos à 50°C

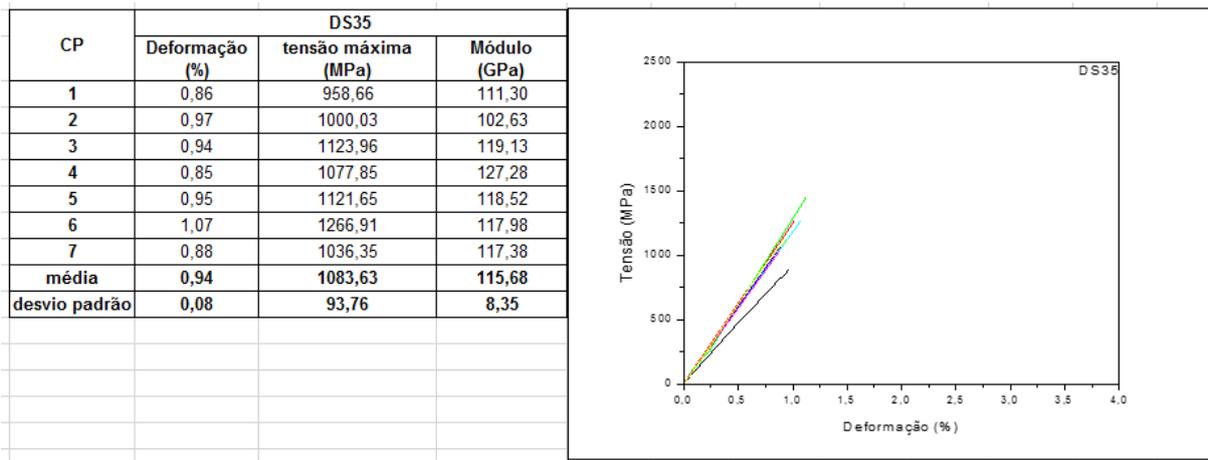


FIG.8.52 - Curvas tensão-deformação da fibra Dyneema® imersa em solução salina à 35°C

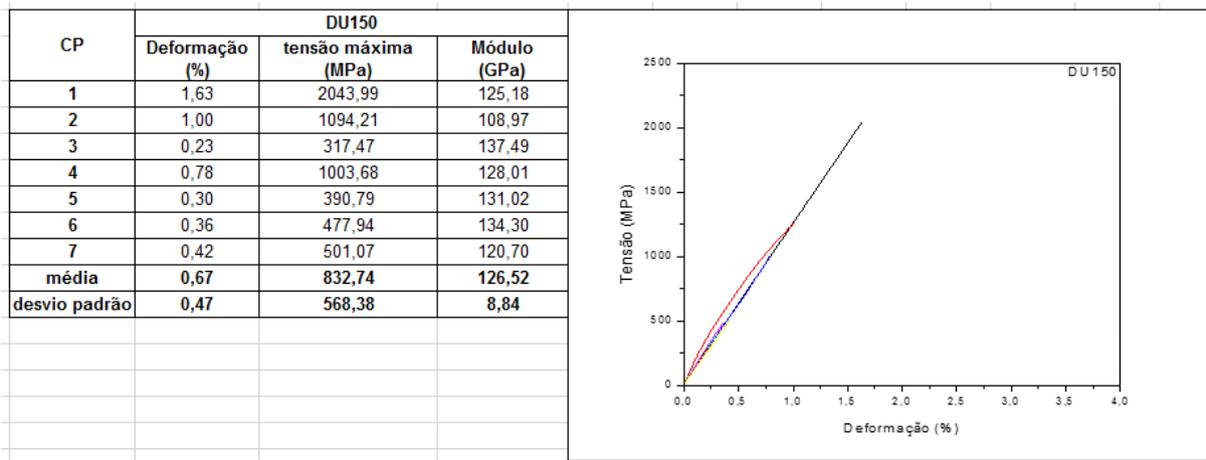


FIG.8.53 - Curvas tensão-deformação da fibra Dyneema® irradiada por 150 horas

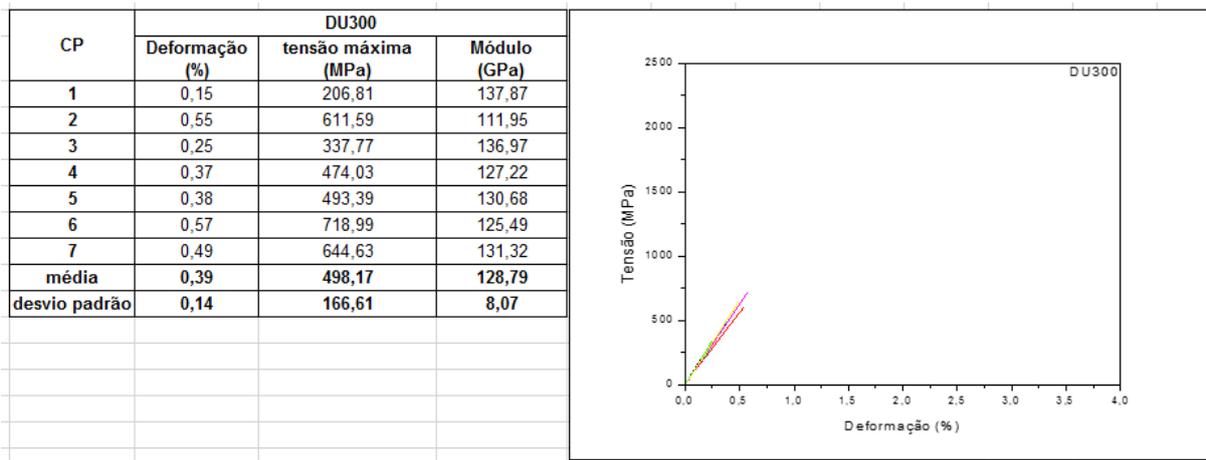


FIG.8.54 - Curvas tensão-deformação da fibra Dyneema® irradiada por 300 horas

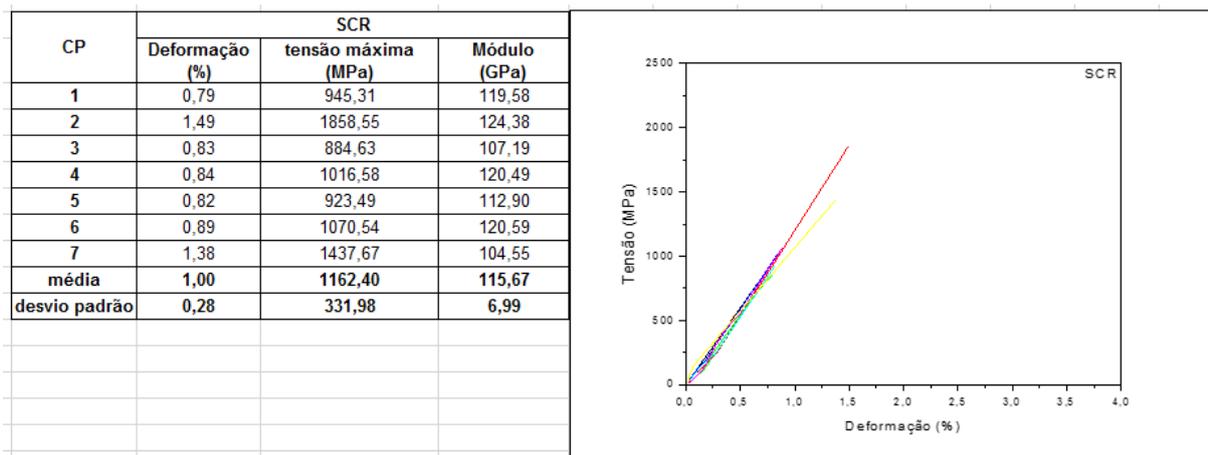


FIG.8.55 - Curvas tensão-deformação da fibra Spectra® na situação “como recebido”

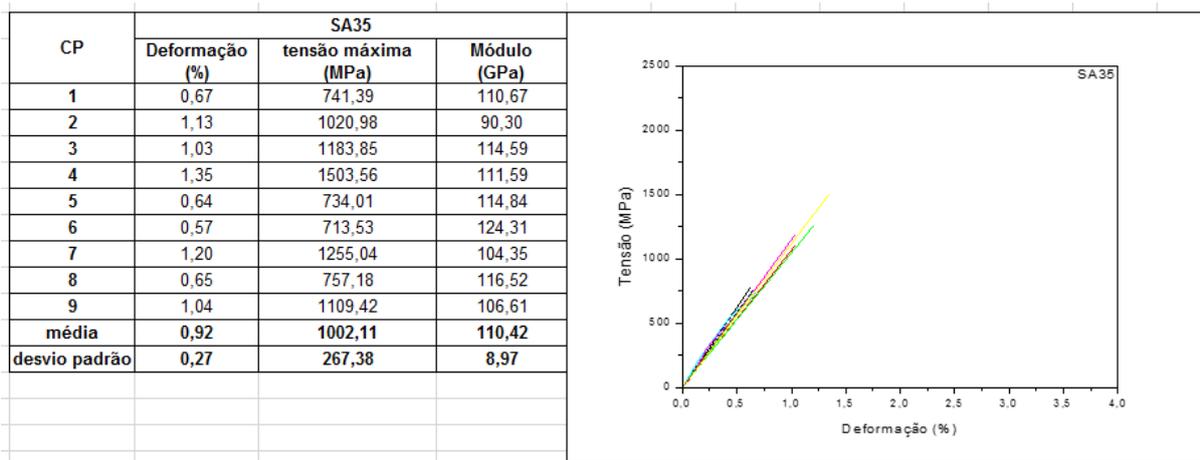


FIG.8. 56 - Curvas tensão-deformação da fibra Spectra® envelhecida por efeito higrotérmicos à 35°C

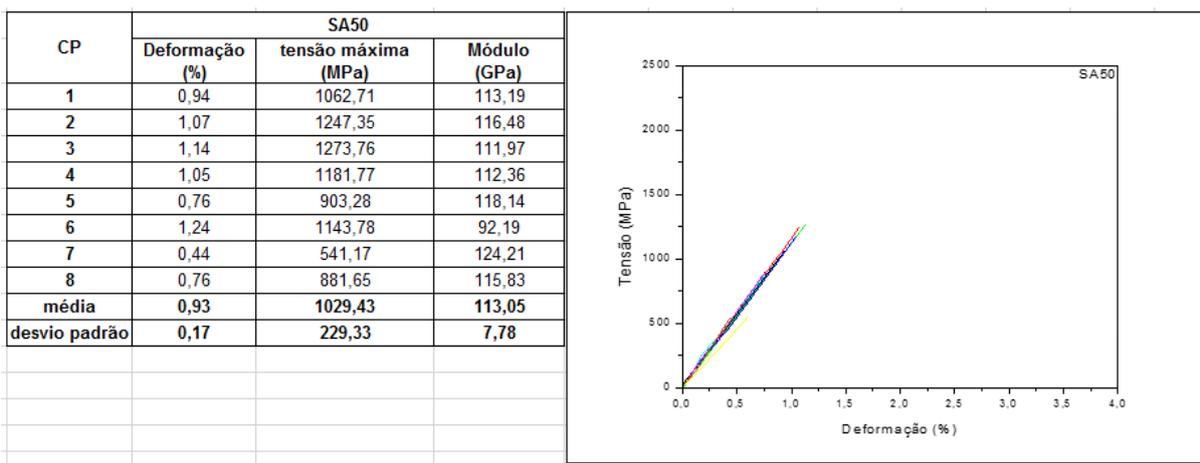


FIG.8. 57 - Curvas tensão-deformação da fibra Spectra® envelhecida por efeito higrotérmicos à 50°C

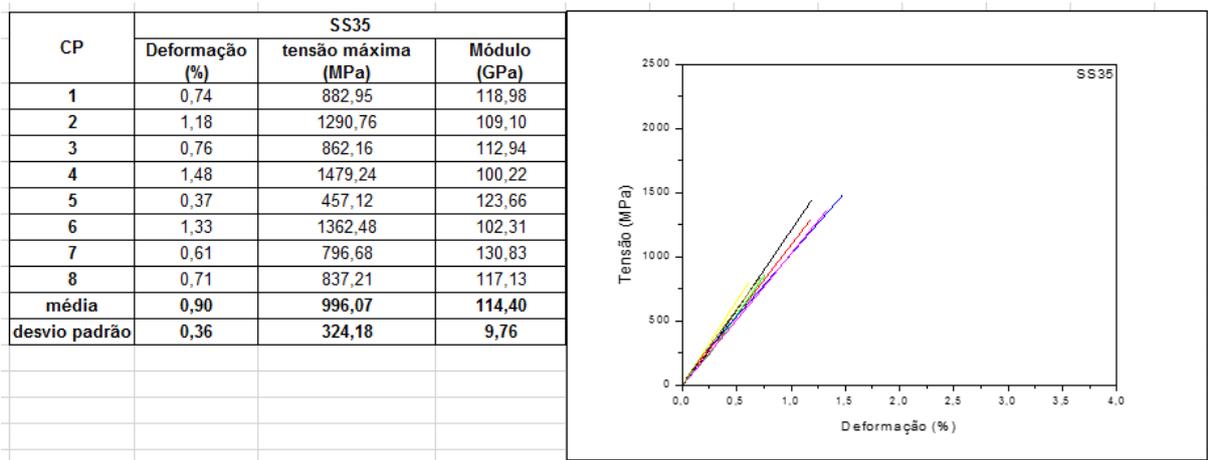


FIG.8. 58 - Curvas tensão-deformação da fibra Spectra® imersa em solução salina à 35°C

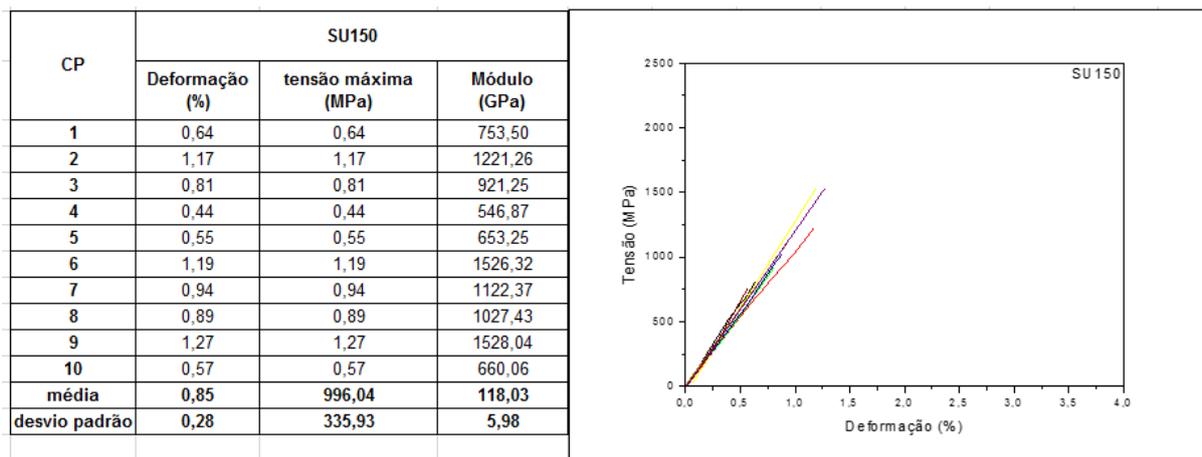


FIG.8. 59 - Curvas tensão-deformação da fibra Spectra® irradiada por 150 horas

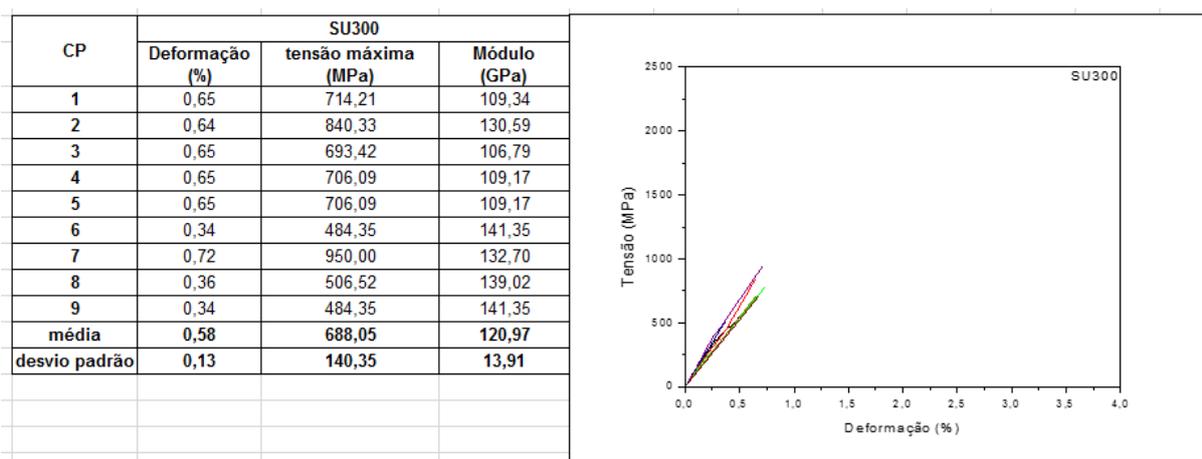


FIG.8. 60 - Curvas tensão-deformação da fibra Spectra® irradiada por 300 horas