

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**RELAÇÃO ENTRE MICROESTRUTURA E PROPRIEDADES MECÂNICAS NO  
POLIPROPILENO DE ULTRA ALTO PESO MOLECULAR**

**POR**

**ANDRÉ LUIZ PINTO - CAP QEM**

**TESE SUBMETIDA  
COMO REQUISITO PARCIAL  
PARAA OBTENÇÃO DO GRAU DE  
MESTRE EM CIÊNCIAS,  
EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**Assinatura do orientador da Tese:**

**CLELIO THAUMATURGO - D.Sc.**

**RIO DE JANEIRO - RJ**

**Janeiro de 1998**

Tese apresentada por

André Luiz Pinto - Cap QEM

e aprovada pelos Srs.:

Clelio Thaumaturgo - D.Sc.

Martha Patricia Butrón-Guillén - Ph.D.

Marco Antonio Santos Pinheiro - Ph.D.

IME, RIO DE JANEIRO - RJ, 30 de fevereiro de 1998.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar, à força suprema de Deus, a qual, entranhada no Universo e em cada Ser, proporciona ao mundo o fantástico espetáculo da Natureza.

A meus pais que, graças ao seu amor, deram a vida a mais este passageiro deste pequeno planeta.

À Gisele Rodrigues Alves, companheira incansável nas andanças pelo mundo, que vem alegrando os dias de minha vida com seu amor, amizade e alegria.

Ao Professor Clelio Thaumaturgo pela amizade, irreverência e instinto inquiridor com que guia seus alunos.

À Martha Patricia Butrón-Guillén e ao Professor Carlos Sérgio da Costa Viana por seus incansáveis esforços por desvendar a textura dos materiais, além de adicionarem a cada dia um pouco de seu espírito de cidadãos do mundo.

Ao Instituto Militar de Engenharia (IME) e ao Ministério do Exército por haverem proporcionado a oportunidade para que este trabalho pudesse ser desenvolvido e provido os meios para tal. Particularmente ao Departamento de Engenharia e de Materiais (DE-4) por transformar o IME em meu segundo lar.

À Don&Low, sem a qual este trabalho não teria sido possível, por haver gentilmente doado as mantas de polipropileno de ultra alto peso molecular,

constituindo um exemplo a assimilar dos encontros possíveis entre a indústria e o ambiente acadêmico.

Ao Coronel Fernando Drubsky, responsável direto pela rapidez com que o material doado aportou às terras brasileiras.

Ao Professor Major Maestri, guia constante para todos aqueles que se aventuram pela Microscopia Eletrônica, e companheiro na atitude de buscar uma filosofia que alegre o mundo.

Ao amigo Capitão Cosentino, companheiro fiel dos necessários momentos de descanso e possuidor de um vasto repertório de sugestões para a leitura de superfícies de fratura.

Aos Professores Wellington e Arilza, da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), pela gentileza com que abriram as portas de sua instituição para as análises de aniquilamento de pósitrons. Como se não bastasse serem ponto de referência no país, adicionam sempre o suave tempero mineiro da cordialidade e alegria ao seu cotidiano.

A Ronaldo e Professor Avilez, da Pontifícia Universidade Católica (PUC), por transformarem a sua instituição naquele vizinho sempre disposto a ajudar nos momentos cruciais.

À Professora Rosario e à sua aluna Alessandra, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), por permitirem a realização de longos ensaios em seus laboratórios, demonstrando um exemplo de cooperação científica.

Ao Professor Claudio Tellez, da Pontifícia Universidade Católica (PUC), pela solicitude com que abriu as portas de seu laboratório, mostrando os frutos de seu trabalho silente e tenaz.

À Professora Elizabeth, do Instituto de Macromoléculas (IMA), por ter se mostrado absolutamente solícita para cooperar com o IME.

A toda a equipe do Campo de Provas da Marambaia (CPrM) por sempre conseguirem encaixar os ensaios do IME em sua atribulada rotina de trabalho.

A toda equipe do Laboratório de Materiais do Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IPD) do Centro Tecnológico do Exército (CeTEX), por haverem mostrado que estão sempre prontos para trabalhar em conjunto com o IME. Em particular ao Engenheiro Ivan, por sua paciência e meticulosidade na realização de ensaios mecânicos.

Ao Engenheiro Jorge da Loctite, dono de vasto conhecimento em adesão de polímeros, por ter mostrado-se extremamente solícito no atendimento de nossas necessidades.

Ao Técnico Nelson Alexandre da Silva, donos dos mais incríveis truques para eliminar a rebeldia e insolência de todo o tipo de equipamento mecânico ou eletrônico.

Ao Capitão R/1 Antônio Veltri, um verdadeiro pai para todos os que trabalham na DE-4, e à Funcionária Heloisa, por resolverem sempre todos os problemas administrativos com que se defrontam.

Aos Funcionários Nilton e Quirino por seu incansável trabalho apoiando a pesquisa de todos na DE-4.

Aos Técnicos Carlos Gomes e Leonardo, bem como aos Engenheiros Carlos Roberto e Dagmilson, verdadeiras pedras de toque em seus laboratórios.

Ao Desenhista Andreazze, pela inestimável ajuda na confecção dos projetos e desenhos necessários.

O autor agradece ainda aos amigos do mestrado de doutorado por tornarem agradabilíssimo o ambiente de trabalho, bem como a todos os que direta ou indiretamente ajudaram na confecção deste trabalho.

## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	
i	
RESUMO	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS	
ix	
LISTA DE TABELAS	
xvii	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	
xx	
1 – INTRODUÇÃO	1
1.1 – CONSIDERAÇÕES PRELIMINARES	
1	
1.2 – OBJETIVOS DO TRABALHO	
5	
1.3 – POLIPROPILENO	
5	
2 – MICROESTRUTURA DE POLÍMEROS	
9	
2.1 – INTRODUÇÃO	9

2.2 – ESTADO AMORFO	
9	
2.3 – CRISTALINIDADE EM POLÍMEROS	
11	
2.4 – MICROESTRUTURA DO POLIPROPILENO	
23	
2.5 – METODOLOGIAS PARA O ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE POLÍMEROS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	
24	
3 – TRANSIÇÃO VÍTREA EM POLÍMEROS	
26	
3.1 – INTRODUÇÃO	26
3.2 – TEORIAS PARA A TRANSIÇÃO VÍTREA	
27	
3.3 – TRANSIÇÕES MÚLTIPLAS	
30	
3.4 – TRANSIÇÕES EM POLIPROPILENO	32
4 – VISCOELASTICIDADE E ENSAIO DINÂMICO MECÂNICO	
35	
4.1 – INTRODUÇÃO	35
4.2 – VISCOELASTICIDADE	35
4.3 – ENSAIO DINÂMICO MECÂNICO	
37	



4.4 – EFEITO DA TEMPERATURA

40

4.5 – EFEITO DA FREQUENCIA

42

4.6 – EFEITO DO PESO MOLECULAR

43

4.7 – EFEITO DA CRISTALINIDADE

44

5 – VOLUME LIVRE

46

5.1 – INTRODUÇÃO

46

5.2 – ANIQUILAMENTO DE PÓSITRONS COMO FORMA DE  
QUANTIFICAR O VOLUME LIVRE

46

5.3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA AVALIAÇÃO DO VOLUME  
LIVRE

POR ESPECTROSCOPIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRONS

50

5.4 – EVMP EM POLÍMEROS SEMI-CRISTALINOS

55

6 – METODOLOGIA EXPERIMENTAL

57

6.1 – MATERIAIS UTILIZADOS

57

6.2 – CONFECÇÃO DAS PLACAS DE POLIPROPILENO

60

6.3 – DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

63

6.4 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

64

6.5 – ESPECTROSCOPIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRONS

64

6.6 – ANÁLISE TÉRMICA

66

6.7 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

67

6.8 – ENSAIO DINÂMICO-MECÂNICO

68

6.9 – ENSAIO DE TRAÇÃO

69

6.10 – ENSAIO DE CHARPY

70

6.11 – ENSAIO BALÍSTICO

72

6.12 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

72

7 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS

74

7.1 – DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE	
74	
7.2 – ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	
74	
7.3 – ESPECTROSCOPIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRONS	
75	
7.4 – ANÁLISE TÉRMICA	
77	
7.5 – DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	
86	
7.6 – ENSAIO DINÂMICO-MECÂNICO	
95	
7.7 – ENSAIO DE TRAÇÃO	101
7.8 – ENSAIO DE CHARPY	105
7.9 - ENSAIO BALÍSTICO	
108	
7.10 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	
113	

## 8 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

130

### 8.1 - DOS RESULTADOS DA COMPACTAÇÃO E DA RELAÇÃO COM A DENSIDADE

130

8.2 - DO VOLUME LIVRE OBTIDO VIA EVMP	
131	
8.3 - DAS TRANSIÇÕES NO UHMW-PP	
134	
8.4 - DA ESTRUTURA CRISTALINA	139
8.5 - DO COMPORTAMENTO MECÂNICO	141

## 9 – CONCLUSÕES E PROPOSTAS

145	
9.1 - CONCLUSÕES	145
9.2 - PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	
147	

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

149	
-----	--

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1	Relação entre a tensão na fibra e a força que resiste ao movimento do projétil <sup>1</sup> .	2
FIGURA 1.2	Efeito dos nós dos tecidos sobre a propagação de onda <sup>1</sup> .	3
FIGURA 1.3	Representação esquemática do impacto de um projétil de alta velocidade contra um compósito cerâmico <sup>1</sup> .	4
FIGURA 1.4	Configurações enantiomórfas possíveis que uma unidade monomérica pode assumir a partir do propileno <sup>4</sup> .	6
FIGURA 1.5	Configuração espacial da cadeia de polipropileno isotático. Para maior clareza não estão mostrados os átomos de hidrogênio <sup>4</sup> .	7
FIGURA 2.1	Modelos esquemáticos para o estado amorfo: a - Flory, b - Privalko e Lipakov, c - Yeh, d - Pechhold et alii <sup>8</sup> .	13
FIGURA 2.2	Modelos esquemáticos para polímeros semicristalinos.(a) modelo bifásico de cristais embebidos em uma matriz amorfa sem interação entre as regiões; (b) modelo de micela franjada; (c) modelo de micela franjada orientado <sup>9</sup> .	14
FIGURA 2.3	(a) Modelo de estrutura micelar de fibras sintéticas; H é a periodicidade ao longo do eixo da fibra. (b) Caso em que existe correlação entre as regiões amorfas <sup>9</sup> .	15
FIGURA 2.4	Representação esquemática da estrutura de fibras através do modelo de fibrilas franjadas <sup>9</sup> .	16
FIGURA 2.5	Modelos de empacotamento com cadeias dobradas em	17

lamelas monocristalinas com reentrada: (a) regular, (b) randômica<sup>9</sup>.

- FIGURA 2.6 Representação esquemática de polímeros cristalinos com lamelas espaçadas e com periodicidade  $H$  e espaçadas de uma distância  $S$ <sup>9</sup>. 18
- FIGURA 2.7 Modelo cristalino para um polímero orientado<sup>9</sup>. 19
- FIGURA 2.8 Modelo de estrutura hierárquica para fibras poliméricas de alto desempenho, com um detalhamento do tamanho, formato e ordem das microfibrilas<sup>11</sup>. 20
- FIGURA 2.9 Representação esquemática de um modelo de shish kebab mostrando as conexões íntimas das placas cristalinas com o núcleo de fibrilas<sup>11</sup>. 21
- FIGURA 3.1 Variação da razão  $D(t)/D_{\infty}$  com a temperatura para  $\tau_M = 100s$ ,  $T = 300 K$ ,  $E=60kcal/g.mol$  e tempo de solitação em tensão,  $t$ ,  $100s$ <sup>19</sup>. 27
- FIGURA 3.2 Curva de DSC de um filme de polipropileno com cristalinidade em torno de 60%<sup>23</sup>. 32
- FIGURA 4.1 Comportamento das curvas Tensão x Deformação em modelos simples de pistões e molas com duas velocidades de ensaio ( $v = d\varepsilon/dt$ )<sup>26</sup>. 35
- FIGURA 4.2 Propriedades dinâmico-mecânicas da borracha natural em função da temperatura na região da transição vítrea<sup>27</sup>. 38
- FIGURA 4.3 5 regiões do comportamento viscoelástico em uma borracha. O efeito da presença de regiões cristalinas é mostrado pela 39

linha tracejada. 1 - Região Vítrea; 2 - Região de transição vítrea; 3 - Região de platô “borrachoso”; 4 - Região de escoamento “borrachoso”; 5 - Região de escoamento líquido<sup>8</sup>.

- FIGURA 4.4 O módulo e o amortecimento de um polímero amorfo típico como função da temperatura<sup>27</sup>. 41
- FIGURA 4.5 Módulo Elasticidade x Temperatura de um polímero com diferentes pesos moleculares<sup>27</sup>. 42
- FIGURA 4.6 Variações da curva Fator de Amortecimento x Temperatura com o peso molecular<sup>15</sup>. 43
- FIGURA 5.1 Diagrama esquemático de um modelo quântico semi-empírico para o Ps localizado no volume livre, modelado como um buraco esférico de raio R com uma camada eletrônica de espessura  $\Delta R$ . A função de onda é mostrada esquematicamente. A área sombreada representa a superposição das densidades do pósitron e do elétron<sup>37</sup>. 49
- FIGURA 5.2 Aparato para a medida de tempo de vida de pósitrons. De cada detector uma saída leva a um discriminador de fração constante (CFD - constant-fraction discriminator). Os pulsos CFD vão para o conversor tempo-amplitude (TAC - time-to-amplitude converter), cujo pulso de saída é proporcional à diferença de tempo entre os sinais dos CFDs e, conseqüentemente, ao tempo de vida dos pósitrons. Os amplificadores (AMP) e os analisadores monocanal (SCA -

single-channel analyzers) são utilizados para sinalizar para o analisador multicanal (MCA - multichannel analyzer) aceitar pulsos TAC resultantes de fótons com a energia correta<sup>37</sup>.

FIGURA 5.3	Distribuição de tempo de vida da aniquilação de pósitrons em Teflon <sup>37</sup> .	52
FIGURA 6.1	Matriz utilizada na compactação das placas de polipropileno.	60
FIGURA 6.2	Foto mostrando o aparato utilizado na prensagem.	61
FIGURA 6.3	Foto mostrando o aspecto da placa prensada à 150°C e resfriada lentamente.	62
FIGURA 6.4	Arranjo esquemático da fonte de Kapton e das amostras analisadas por espectroscopia de aniquilamento de pósitrons (EVMP).	64
FIGURA 6.5	Dimensões do corpo de prova de viga simples, do tipo Charpy, para teste de impacto <sup>53</sup> .	69
FIGURA 7.1	Curvas de DSC à taxa de aquecimento de 15°C/min de amostras retiradas das placas resfriadas a quente.	77
FIGURA 7.2	Curvas de DSC à taxa de aquecimento de 15°C/min de amostras retiradas das placas prensadas à temperatura de 135°C.	77
FIGURA 7.3	Curvas de DSC à taxa de aquecimento de 15°C/min de amostras retiradas das placas prensadas à temperatura de 150°C.	78
FIGURA 7.4	Curvas de DSC à taxa de aquecimento de 15°C/min de amostras retiradas das placas prensadas à temperatura de	78



165°C.

FIGURA 7.5	Curvas de resfriamento em DSC referentes à amostra P150RL nas taxas de resfriamento de 10, 15, 20 e 25°C.	79
FIGURA 7.6	Curvas de aquecimento em DSC referentes às fibras de UHMW-PP originais nas taxas de 10, 15, 20 e 25°C.	80
FIGURA 7.7	Curvas de resfriamento em DSC referentes às fibras de UHMW-PP originais nas taxas de 10, 15, 20 e 25°C.	80
FIGURA 7.8	Espectros de difração obtidos para as fibras de UHMW-PP nas direções longitudinal e transversal.	85
FIGURA 7.9	Espectros de difração das amostras prensadas a temperatura de 135°C.	87
FIGURA 7.10	Espectros de difração das amostras prensadas a temperatura de 150°C.	88
FIGURA 7.11	Espectros de difração das amostras prensadas a temperatura de 165°C.	89
FIGURA 7.12	Espectro de difração da amostra prensadas nas temperaturas de 135, 150, 165 e 185°C e resfriadas lentamente.	89
FIGURA 7.13	Curvas Log E' x T e Log E'' x T para uma amostra da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente.	94
FIGURA 7.14	Curvas Log E' x T e Log E'' x T para uma amostra da placa prensada a 185°C e resfriada lentamente.	94
FIGURA 7.15	Curvas Tan $\delta$ x T para os corpos prensados à 135°C com as seguintes condições de resfriamento: resfriado ao ar (P135AR), resfriado em água (P135AG) e resfriado	95

	lentamente (P135RL).	
FIGURA 7.16	Curvas $\text{Tan } \delta \times T$ para os corpos prensados à 150°C com as seguintes condições de resfriamento: resfriado ao ar (P150AR), resfriado em água (P150AG) e resfriado lentamente (P150RL).	95
FIGURA 7.17	Curvas $\text{Tan } \delta \times T$ para os corpos prensados à 165°C com as seguintes condições de resfriamento: resfriado ao ar (P165AR), resfriado em água (P165AG) e resfriado lentamente (P165RL).	96
FIGURA 7.18	Curvas $\text{Tan } \delta \times T$ para os corpos resfriados lentamente e prensados nas temperaturas de 135°C (P135RL), 150°C (P150RL), 165°C (P165RL) e 185°C (P185RL).	97
FIGURA 7.19	Curva $\text{Tan } \delta \times T$ para o corpo prensado à 150°C e resfriado ao ar (P150AR) na faixa de -100°C a 150°C.	97
FIGURA 7.20	Formato típico das curvas Tensão x Deformação obtidas para a fibra de UHMW-PP. Velocidade de solitação de 3mm/min.	98
FIGURA 7.21	Foto do corpo de prova de tração da placa P150RL. A falha correspondeu ao deslizamento das camadas superficiais em relação às interiores.	99
FIGURA 7.22	Foto da fratura em tração de um corpo de prova prensado a 185°C e resfriado lentamente, P185RL, ocorrida na seção útil do material.	100
FIGURA 7.23	Curva Tensão x Deformação de um corpo de prova da placa P165AG, prensada a 165°C e resfriada em água.	101

FIGURA 7.24	Aspecto macroscópico da fratura parcial por impacto Charpy à temperatura ambiente de uma amostra proveniente da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente.	103
FIGURA 7.25	Aspecto macroscópico do dano causado pelo pêndulo no ensaio Charpy a -40°C de uma amostra proveniente da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente.	103
FIGURA 7.26	Aspecto macroscópico da fratura por impacto Charpy a -145°C de uma amostra proveniente da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente.	104
FIGURA 7.27	Foto mostrando os pontos de entrada dos projetis na placa P150RL, prensada a 150°C e resfriada lentamente, testada em ensaio balístico à temperatura ambiente.	105
FIGURA 7.28	Foto mostrando a face posterior da placa P150RL testada em ensaio balístico a temperatura ambiente.	105
FIGURA 7.29	Foto mostrando os pontos de entrada dos projetis na placa P150RL, prensada a 150°C e resfriada lentamente, testada em ensaio balístico à temperatura ambiente. Nesta encontram-se assinalados os impactos 1, 2 e 3.	106
FIGURA 7.30	Foto mostrando a face posterior da placa P150RL testada em ensaio balístico a temperatura ambiente.	107
FIGURA 7.31	Seção do ponto de impacto 1 da placa P150RL testada em ensaio balístico à temperatura de -10°C.	107
FIGURA 7.32	Seção do ponto de impacto 2 da placa P150RL testada em ensaio balístico à temperatura de -10°C.	108

FIGURA 7.33	Seção do ponto de impacto 3 da placa P150RL testada em ensaio balístico à temperatura de $-10^{\circ}\text{C}$ .	108
FIGURA 7.34	Fita de UHMW-PP rasgada manualmente observada em perfil com aumento de 350x (MEV).	109
FIGURA 7.35	Fita de UHMW-PP rasgada manualmente observada de topo com aumento de 220x (MEV).	110
FIGURA 7.36	Ponto de aplicação de pressão da garra recartilhada sobre o corpo de prova durante o ensaio de tração. Amostra proveniente da placa prensada a $150^{\circ}\text{C}$ e resfriada lentamente, P150RL. Aumento de 55x (MEV).	111
FIGURA 7.37	Detalhe da micrografia anterior, relativa ao efeito da garra recartilhada sobre o corpo de ensaio de tração. Aumento de 400x (MEV).	111
FIGURA 7.38	Região onde inicia o deslizamento das camadas superiores de um corpo de prova da placa P150RL em contato com a garra durante o ensaio de tração. Aumento de 45x (MEV).	112
FIGURA 7.39	Detalhe de uma região da interface entre a camada que deslocou e o restante do corpo, um pouco mais acima em relação à região anterior. Aumento de 45x (MEV).	112
FIGURA 7.40	Detalhe de uma fibra do emaranhado mostrado na figura anterior. Aumento de 1.200x (MEV).	113
FIGURA 7.41	Superfície de fratura do corpo de prova de tração retirado da placa prensada a $185^{\circ}\text{C}$ e resfriada lentamente. Aumento de 47x (MEV).	114

FIGURA 7.42	Extremidade da fratura do corpo de prova mostrado na figura anterior, retirado da placa prensada a 185°C e resfriada lentamente . Aumento de 80x (MEV).	114
FIGURA 7.43	Interface entre o entalhe do corpo de prova de ensaio Charpy, retirado da placa prensada a 150°C e resfriado lentamente, e o início da superfície de fratura. Aumento de 50x (MEV).	115
FIGURA 7.44	Superfície de fratura por ensaio Charpy de um corpo de prova , retirado da placa prensada a 150°C e resfriado lentamente. Aumento de 50x (MEV).	116
FIGURA 7.45	Ponta de uma das fibras mostradas na figura anterior. Aumento de 5.500x (MEV).	116
FIGURA 7.46	Superfície de um feixe de fibras da superfície de fratura gerada pelo ensaio Charpy a -145°C em um corpo de prova retirado da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente, P150RL. Aumento de 650x (MEV).	117
FIGURA 7.47	Região um pouco mais à frente do mesmo feixe de fibras mostrado na figura anterior, relativo à superfície de fratura de um corpo de prova proveniente da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente. Aumento de 650x (MEV).	118
FIGURA 7.48	Ponta da fibra após a última bifurcação do feixe mostrado na figura anterior, relativo à superfície de fratura de um corpo de prova proveniente da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente. Aumento de 3.300x (MEV).	119

FIGURA 7.49	Aspecto típico das fitas posicionadas no trecho inicial do percurso do projétil pela placa. Aumento de 1.200x (MEV).	120
FIGURA 7.50	Aspecto de uma fibra fraturada em cisalhamento no trecho médio do caminho do projétil na placa. Aumento de 85x (MEV).	120
FIGURA 7.51	Aspecto do descolamento entre as fitas durante o impacto ao longo de todo o percurso do projétil. Aumento de 80x (MEV).	121
FIGURA 7.52	Emaranhado de fibras observado na porção final do projétil pela placa. Aumento de 60x (MEV).	121
FIGURA 7.53	Detalhe do emaranhado de fibras mostrado na figura anterior. Aumento de 550x (MEV).	122
FIGURA 7.54	Aspecto do trecho inicial do percurso do projétil do impacto 1 na placa à temperatura de -10°C. Aumento de 50x (MEV).	123
FIGURA 7.55	Detalhe do aspecto da fratura de uma fibra no trecho mediano do percurso do projétil na placa. Aumento 150x (MEV).	123
FIGURA 7.56	Emaranhado de fibras observado no trecho final do percurso do projétil na placa, pouco antes da região de delaminação. Aumento de 120x (MEV).	124
FIGURA 7.57	Detalhe da região de delaminação. Aumento de 370x (MEV).	124
FIGURA 7.58	Aspecto do descolamento entre as fitas e de seu cisalhamento no percurso do impacto 2. Aumento de 95x (MEV).	125

FIGURA 8.1	Densidades obtidas por deslocamento do heptano.	126
FIGURA 8.2	Variação da componente $\tau_3$ com os tratamentos termomecânicos realizados.	128
FIGURA 8.3	Variação da componente $\tau_2$ com os tratamentos termomecânicos realizados.	129
FIGURA 8.4	Variação da intensidade $I_3$ da componente $\tau_3$ com os tratamentos termomecânicos realizados.	129
FIGURA 8.5	Variação da intensidade $I_2$ da componente $\tau_2$ com os tratamentos termomecânicos realizados.	133
FIGURA 8.6	Ampliação da curva de aquecimento (taxa de 25°C/min) em DSC relativa à fibra original de UHMW-PP na região da transição de desordem cristalina.	134
FIGURA 8.7	Curvas (a) $\text{Log } E' \times T$ e (b) $\text{tan } \delta \times T$ para o polipropileno isotático de baixo peso molecular obtida em DMTA a 10 Hz por Alberola et alii <sup>23</sup> .	
FIGURA 8.8	Elipsóide de forma da fibra de UHMW-PP, com os espectros obtidos longitudinalmente e transversalmente, e das amostras prensadas nas temperaturas de 135, 150, 165 e 185°C, todas resfriadas lentamente.	

## LISTA DE TABELAS

TABELA	Principais metodologias experimentais aplicadas ao estudo	13
2.1	do estado amorfo para avaliar: A - Interações de Curto Alcance, B - Interações de Longo Alcance e C - Geral <sup>8</sup> .	
TABELA	Principais modelos para o estado amorfo e seus autores <sup>8</sup> .	12
2.2		
TABELA	Dados descritivos fornecidos pela Don&Low para a manta	56
6.1	PT1692/MS.	
TABELA	Dados relativos às propriedades físicas e estruturais dos	58
6.2	painéis Armodon <sup>®</sup> fornecidos pela empresa Don&Low.	
TABELA	Dados relativos aos ensaios balísticos dos painéis Armodon <sup>®</sup>	59
6.3	realizados pela empresa Don&Low. Nenhum dos projetis atravessou os citados painéis.	
TABELA	Densidades obtidas por deslocamento do heptano. Erro	72
7.1	experimental na medida de $\rho$ : $\pm 0,010 \text{ g/cm}^3$ .	
TABELA	Dados extraídos da deconvolução do espectro de EVMP com	75
7.2	3 componentes livres. Erro experimentais: em $\tau_3$ e $\tau_2$ de $\pm 0,050 \eta \text{ s}$ , em $l_3$ e $l_2$ de $\pm 2\%$ .	
TABELA	Parâmetros microestruturais extraídos do EVMP. Erros	76
7.3	experimentais: em R de $\pm 0,050 \square$ , em f de $\pm 1\%$ e em $X_C$ de $\pm 6\%$ .	
TABELA	Resultados extraídos das curvas de DSC com taxa de	80
7.4	$10^\circ\text{C/min}$ de variação da temperatura. Erros experimentais:	



em  $T_F$  e  $T_{int}$  de  $\pm 0,1$  °C, em  $\Delta H_F$  e  $\Delta H_C$  de  $\pm 0,1$  J/g e em  $X_c$  de  $\pm 1\%$ .

TABELA 7.5	Resultados extraídos das curvas de DSC com taxa de 15°C/min de variação da temperatura. Erros experimentais: em $T_F$ e $T_{int}$ de $\pm 0,1$ °C, em $\Delta H_F$ e $\Delta H_C$ de $\pm 0,1$ J/g e em $X_c$ de $\pm 1\%$ .	81
TABELA 7.6	Resultados extraídos das curvas de DSC com taxa de 20°C/min de variação da temperatura. Erros experimentais: em $T_F$ e $T_{int}$ de $\pm 0,1$ °C, em $\Delta H_F$ e $\Delta H_C$ de $\pm 0,1$ J/g e em $X_c$ de $\pm 1\%$ .	82
TABELA 7.7	Resultados extraídos das curvas de DSC com taxa de 25°C/min de variação da temperatura. Erros experimentais: em $T_F$ e $T_{int}$ de $\pm 0,1$ °C, em $\Delta H_F$ e $\Delta H_C$ de $\pm 0,1$ J/g e em $X_c$ de $\pm 1\%$ .	83
TABELA 7.8	Dados provenientes de varreduras de DSC à 20°C/min em amostras retiradas da placa P150RL em diferentes profundidades. Erros experimentais: em $T_F$ de $\pm 0,1$ °C, em $\Delta H_F$ e $\Delta H_C$ de $\pm 0,1$ J/g e em $X_c$ de $\pm 1\%$ .	84
TABELA 7.9	Dados extraídos diretamente dos espectros de raios-X das fibras de UHMW-PP nas direções longitudinal e transversal ao feixe incidente. Erros experimentais: em $2\theta$ de $\pm 0,01^\circ$ , em $d$ de $\pm 0,01$ Å, em $I_R$ de $\pm 1\%$ , em FWHM de $\pm 0,01^\circ$ e em $L$ de $\pm 0,01$ Å.	86
TABELA	Dados extraídos dos espectros das amostras prensadas à	89

7.10	135°C. Erros experimentais: em $2\theta$ de $\pm 0,01^\circ$ , em $d$ de $\pm 0,01\text{\AA}$ , em $I_R$ de $\pm 1\%$ , em FWHM de $\pm 0,01^\circ$ e em $L$ de $\pm 0,01\text{\AA}$ .	
TABELA	Dados extraídos dos espectros das amostras prensadas à	90
7.11	150°C. Erros experimentais: em $2\theta$ de $\pm 0,01^\circ$ , em $d$ de $\pm 0,01\text{\AA}$ , em $I_R$ de $\pm 1\%$ , em FWHM de $\pm 0,01^\circ$ e em $L$ de $\pm 0,01\text{\AA}$ .	
TABELA	Dados extraídos dos espectros das amostras prensadas à	91
7.12	165°C. Erros experimentais: em $2\theta$ de $\pm 0,01^\circ$ , em $d$ de $\pm 0,01\text{\AA}$ , em $I_R$ de $\pm 1\%$ , em FWHM de $\pm 0,01^\circ$ e em $L$ de $\pm 0,01\text{\AA}$ .	
TABELA	Dados extraídos dos espectros das amostras prensadas à	91
7.13	185°C. Erros experimentais: em $2\theta$ de $\pm 0,01^\circ$ , em $d$ de $\pm 0,01\text{\AA}$ , em $I_R$ de $\pm 1\%$ , em FWHM de $\pm 0,01^\circ$ e em $L$ de $\pm 0,01\text{\AA}$ .	
TABELA	Cristalinidade via difração de raio-X através da relação entre	92
7.14	picos cristalinos e amorfos ajustados ao espectro.	
TABELA	Temperaturas de transição determinadas via ensaio	97
7.15	dinâmico-mecânico.	
TABELA	Dados obtidos a partir dos ensaios de tração. Erros	101
7.16	experimentais: $\pm 0,01$ MPa no limite de resistência, $\pm 0,05$ na deformação e $\pm 0,5$ GPa no módulo de elasticidade.	
TABELA	Resultados dos ensaios de Charpy realizados à temperatura	102

7.17	ambiente (25°C), -40°C e -145°C; os corpos de prova foram retirados de uma placa prensada a 150°C e resfriada lentamente. Erros experimentais: $\pm 1$ J na energia absorvida e $\pm 1$ kJ/m <sup>2</sup> na energia por área de seção resistente.	
TABELA	Resultados dos ensaios balísticos à temperatura ambiente (25°C) e à -10°C em placas prensadas a 150°C e resfriadas lentamente.	104
7.18		
TABELA	Comparação da cristalinidade obtida por DSC à taxa de 25°C/min, espectroscopia de aniquilamento de pósitrons (EVMP) e difração de raio-X (XRD).	137
8.1		

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

$a_T$	Fator de deslocamento
$\alpha_G$	Coeficientes de expansão térmica abaixo de $T_G$
$\alpha_L$	Coeficientes de expansão térmica abaixo de $T_G$
$\alpha_V$	Coeficiente de expansão térmica do volume
$b$	Espessura
$D_\infty$	Deformação no equilíbrio
DEA	Ensaio dinâmico elétrico (dynamic electric analysis)
DMTA	Ensaio dinâmico-mecânico (dynamic mechanic thermal analysis)
DRX	Difração de raio-X
$d\bar{s}$	elemento de volume do espaço recíproco
DSC	Calorímetro de varredura diferencial (differential scan calorimeter)
DTA	Dilatometria térmica diferencial
$D(t)$	Deformação no tempo $t$
$\Delta R$	Espessura da camada eletrônica dentro do poço de potencial
$\delta$	Ângulo de defasagem
$E$	Módulo de elasticidade
$e$	Número neperiano
$E'$	Módulo de armazenamento
$E''$	Módulo de perda
$E_A$	Módulo de um polímero amorfo acima de $T_G$
$E_C$	Módulo de elasticidade de um cristal puro
$E_i$	Módulo de elasticidade complexo

EVMP	Espectroscopia de Vida Média de Póstrons
$\varepsilon$	Deformação
$\varepsilon_0$	Deformação máxima em cada ciclo de deformação
$\bar{f}^2$	média dos quadrados dos fatores de espalhamento
$F_D$	Função de desordem
$F_{hkl}$	Fator de estrutura calculado no ponto de coordenadas hkl da rede recíproca
$F_T$	Força trativa na fibra
$F_V$	Força que resiste ao projétil
$f_i$	Fator de espalhamento do átomo i
$f_G$	Fração de volume livre em $T_G$
$f_v$	Fração de volume livre
$\Phi_{Ps}$	Função densidade de probabilidade do Ps
H	Periodicidade
h	Coordenada da rede cristalina
I	Intensidade de raios-X difratados
$I_1$	Intensidade inicial da exponencial correspondente à componente $\tau_1$
$I_2$	Intensidade inicial da exponencial correspondente à componente $\tau_2$
$I_3$	Intensidade inicial da exponencial correspondente à componente $\tau_3$
$I_C$	Espalhamento coerente cristalino
$I_R$	Intensidade relativa do pico de difração
$I(\vec{s})$	intensidade de radiação monocromática espalhada no extremo do vetor $\vec{s}$ da rede recíproca
k	Coordenada da rede cristalina

K	Constante de Boltzman
L	Espessura do domínio cristalino
l	Coordenada da rede cristalina
$\lambda$	comprimento de onda da radiação incidente
$\lambda_3$	Taxa de aniquilamento do o-Ps
$\lambda\alpha(\lambda)$	Função densidade da probabilidade de decaimento
$\lambda_P$	Taxa de aniquilamento do positrônio
$M_{AR}$	Peso a seco das amostras
$M_I$	Peso da amostra imerso em heptano
N	número de átomos
n	Número de componentes do espectro
$N_A$	número de átomos na célula unitária
$N_P$	Número de pósitrons remanescentes no tempo t
$N_{P0}$	Número de pósitrons criados no tempo t=0
$N_t$	Contagem total normalizada
o-Ps	orto-positrônio
$\rho$	Propriedade genérica específica
P135AG	Placa prensada à 135°C e resfriamento em água
P135AR	Placa prensada à 135°C e resfriamento ao ar
P135RL	Placa prensada à 135°C e resfriamento lento
P150AG	Placa prensada à 150°C e resfriamento em água
P150AR	Placa prensada à 150°C e resfriamento ao ar
P150RL	Placa prensada à 150°C e resfriamento lento
P165AG	Placa prensada à 165°C e resfriamento em água

P165AR	Placa prensada à 165°C e resfriamento ao ar
P165RL	Placa prensada à 165°C e resfriamento lento
P185R	Placa prensada à 185°C e resfriamento lento
$P_A$	Propriedade genérica amorfa
$p_A^o$	Propriedade genérica específica na fase cristalina pura
PAL	Tempo de vida dos pósitrons (Positron Annihilation Lifetime)
PAS	Espectroscopia por aniquilamento de pósitrons (Positron Annihilation Spectroscopy)
$P_C$	Propriedade genérica cristalina
$p_C^o$	Propriedade genérica específica na fase cristalina pura
p-Ps	para-positrônio
Ps	positrônio
$P_T$	Propriedade genérica total
$\theta$	Ângulo de espalhamento
R	Raio ocupado pelo Ps
r	Raio
$R_o$	Raio de uma esfera com barreira de potencial infinita
R(t)	Função resolução dos instrumentos
$\rho$	Densidade aparente do material
$\rho_A$	Densidade da fase amorfa
$\rho_C$	Densidade da fase cristalina
$\rho_{Hep}$	Densidade do Heptano
$\rho_-(r)$	Densidades de elétrons
$\rho_+(r)$	Densidade de pósitrons

S	Espaçamento entre lamelas
$\vec{s}$	vetor da rede recíproca
s	módulo do vetor $\vec{s}$ da rede recíproca
SAX	Difração de raios-X em baixo ângulo (Small Angle X-ray)
$\sigma$	Tensão
$\sigma_0$	Tensão máxima em cada ciclo de oscilação
T	Temperatura
t	Tempo
$t_0$	Tempo de início do decaimento da exponencial
$T_1$	Temperatura associada a um pico endotérmico devido à fusão de cristalitos de tamanho reduzido
$T_2$	Temperatura associada a um pico exotérmico devido à cristalização na fase amorfa
$T_3$	Temperatura associada ao pico de fusão dos cristais com grande espessura
$T_F$	Temperatura de Fusão
$T_G$	Temperatura de transição vítrea
$T_{l,l}$	Temperatura de transição líquido-líquido
$\tau$	Tempo de vida médio
$\tau_1$	Tempo de vida médio do p-Ps
$\tau_2$	Tempo de vida médio do pósitron
$\tau_3$	Tempo de vida médio do o-Ps
$\tau_4$	Tempo de vida médio do o-Ps nas dobras de cadeia
$\tau_M$	Tempo médio de relaxamento



$\tau_R$	Tempo de relaxamento
UHMW-PP	Polipropileno de ultra alto peso molecular (ultra high molecular weight polypropylene)
$v$	Velocidade de ensaio
$V_{Cel}$	volume da célula unitária
$V_f$	Volume livre
$V_o$	Volume ocupado
$V_t$	Volume total
$w$	Frequência de oscilação
WLF	Williams-Landel-Ferry
$X_C$	Fração cristalina em massa
$y(t)$	Função de ajuste da curva experimental

## RESUMO

O polipropileno de ultra alto peso molecular é uma fibra termoplástica recentemente desenvolvida que apresenta alto grau de cristalinidade e orientação, o que se traduz em excelentes propriedades mecânicas quando comparada com outras fibras poliméricas. Este material tem sido prensado a quente, dando origem a placas rígidas à temperatura ambiente. Seu uso em aplicações balísticas tem sido proposto por seus fabricantes como uma alternativa de baixo custo e propriedades semelhantes aos seus concorrentes.

Neste trabalho foram produzidas placas a partir de mantas deste polímero por prensagem a quente. Os parâmetros variados nesta prensagem foram temperatura e forma de resfriamento. Buscou-se então caracterizar as microestruturas obtidas através de calorimetria de varredura diferencial, ensaio dinâmico-mecânico, difração de raio-X em alto ângulo e espectroscopia de aniquilamento de pósitrons. Foi possível assim determinar a fração de volume livre presente, a cristalinidade, o tamanho dos cristalitos e as temperaturas de transição deste material. As propriedades mecânicas foram ainda analisadas por ensaio de tração e ensaio Charpy, além de ter-se realizado alguns ensaios balísticos iniciais. As superfícies de fratura obtidas através destes testes foram então analisadas através de microscopia eletrônica de varredura.

As melhores condições de prensagem obtidas foram a prensagem a quente a 150°C por 30 minutos, sob pressão de 3 MPa, seguida de resfriamento lento sob pressão. As temperaturas de transição encontradas no campo entre -100°C até 220°C foram avaliadas em 5°C, 80°C e 180°C. A primeira foi atribuída à transição vítrea principal, enquanto que a segunda a uma transição de desordem cristalina. O

pico de fusão foi alcançado em 180°C, mas múltiplos picos foram observados, aos quais atribui-se a ocorrência concomitante de fusão e recristalização. A cristalinidade foi estimada em 65% e a fração de volume livre observada foi de 11,5%.

O ensaio de tensão revelou um limite de resistência de 120 MPa e um módulo de elasticidade de 4 GPa. A resistência ao impacto estimada pelo ensaio Charpy foi de 400 kJ/m<sup>2</sup>. Não foram observados sinais de fratura frágil a -40°C ou a -145°C, o que leva à suposição de que não existe transição dúctil-frágil associada à temperatura de transição vítrea. As placas mostraram-se efetivas contra impacto de munição 9mm, exibindo como sequência de modos de falha: cisalhamento, tensão e delaminação.

## ABSTRACT

Ultra High Molecular Weight Polypropylene (UHMW-PP) is a thermoplastic fiber recently developed which presents high degree of crystallinity and orientation. This translates into excellent mechanical properties when compared with other polymeric fibers. This material was hot pressed in order to produce rigid plates at room temperature. These plates have been proposed for ballistics applications as a low cost alternative with as good performance as that of other materials in this class.

In this work, plates were produced from UHMW-PP fabric by hot pressing. Several temperatures and cooling rates were employed. Characterization of the microstructures thus obtained was achieved by differential scanning calorimetry, dynamic mechanical thermal analysis, high angle X-ray diffraction and positron annihilation spectroscopy. From such techniques it was possible to determine the free volume fraction, crystallinity, size of the crystallites and transition temperatures of this material. Mechanical properties were studied by means of tension tests and measurement of the Charpy impact resistance. Finally, ballistic tests were conducted in order to verify its suitability as light armour material. Analysis of the fracture surfaces obtained from these tests was also conducted using scanning electron microscopy.

The best conditions found for the production of the UHMW-PP were hot pressing at 150°C for 30 minutes and slow cooling on the press; the applied pressure was 3 MPa. The transition temperatures occurring in the range between -100 to 220°C were located at 5°C, 80°C and 180°C. The first one was attributed to the main glass transition and the second one to the crystalline disorder transition. Fusion achieved its maximum at 180°C but multiple peaks were observed, which was attributed to

fusion and recrystallization occurring at the same time. Crystallinity in this sample was estimated at 65% and the free volume fraction observed was 11,5%.

Tension tests revealed a resistance limit of 120 MPa with elastic modulus of 4 GPa. The measured Charpy impact resistance was found to be around 400 kJ/m<sup>2</sup>. No signs of brittle fracture were observed in the Charpy fracture at -40°C or at -145°C, which leads to the conclusion that there are no ductile-brittle transition associated with the glass transition. The material has proved successful against 9mm shot gun impact, showing shearing, tension and delamination as the sequence of failure modes during the penetration of the projectile.

# 1 - INTRODUÇÃO

## 1.1 - Considerações Preliminares

As maiores ameaças aos soldados num campo de batalha provêm de armas de fragmentação como granadas e morteiros<sup>1</sup>, sendo estas responsáveis por 70% do ferimentos. Projéteis de alta velocidade disparados por fuzis estão em segundo, embora com uma importância muito menos significativa, sendo responsáveis por 20% dos ferimentos. Já os projéteis de baixa velocidade, provenientes de pistolas e metralhadoras, apresentam uma importância reduzida, apenas 2,5% dos ferimentos lhes podem ser atribuídos. Conseqüentemente, a primeira prioridade no projeto de blindagens deve ser a proteção contra armas de fragmentação. Deve-se ressaltar, contudo, que em operações contra revolucionárias, os projéteis de alta velocidade podem ser responsáveis por até 50% dos ferimentos. Da mesma forma, no caso da violência urbana, onde os principais alvos são policiais, políticos e empresários, os projéteis de baixa velocidade passam a ser a principal ameaça.

Os melhores resultados na contenção de fragmentos e munição de baixa velocidade têm sido obtidos com tecidos de fibras poliméricas de alta resistência<sup>1</sup>. O motivo deste alto desempenho deve-se ao fato de que, em altas taxas de deformação, os mecanismos de deformação não estão disponíveis e os materiais falham sob baixa deformação. Logo, altas energias de deformação somente podem ser alcançadas com elevados limite de resistência e módulo de elasticidade. Além disso, a grande mobilidade das estratégias de guerra modernas exigem altos valores específicos para as propriedades mecânicas, o que também é proporcionado pelas fibras poliméricas de alta resistência.

Para melhor compreender o comportamento destas fibras sob solicitação dinâmica, faz-se necessário descrever de forma sucinta os mecanismos envolvidos. Quando uma fibra é atingida por um projétil, como na Figura 1.1, o material no ponto de impacto é rapidamente acelerado à velocidade de impacto, levando ao surgimento de tensões trativas. Uma onda de deformação longitudinal é propagada a partir do ponto de impacto à velocidade do som no material; todo o material atrás da frente de onda encontra-se igualmente deformado, sendo a única porção do material a absorver energia. Entretanto apenas uma pequena parte da quantidade de movimento do projétil é absorvida mediante este processo, já que apenas uma pequena porção do material encontra-se envolvida neste processo. Alta velocidade de propagação, conseguida com altos módulos de elasticidade, juntamente com uma baixa densidade permitem um aumento da quantidade de material envolvida na absorção de energia.



FIGURA 1.1 - Relação entre a tensão na fibra e a força que resiste ao movimento do projétil<sup>1</sup>.

Durante o momento iniciais do impacto, não há tempo para que este processo se desenvolva, predominando a fratura por cisalhamento. À medida que a velocidade do projétil decresce, o surgimento de tensões trativas torna-se então possível.

A utilização de tecidos de fibras poliméricas tem o seu funcionamento esquemático mostrado na Figura 1.2. A presença dos nós entre as fibras permite a reflexão e a divergência da onda de deformação. Enquanto a componente vertical da Figura 1.1 trabalha no sentido de desacelerar o projétil, a componente horizontal provoca a aceleração da fibra disposta transversalmente. Isto possibilita a gradativa expansão da frente de onda. Assim, à medida que o impacto progride, a quantidade de movimento do projétil é espalhada por uma área cada vez maior, diminuindo a taxa de deformação. Isto permite ao tecido parar o projétil e aliviar as tensões.



FIGURA 1.2 - Efeito dos nós dos tecidos sobre a propagação de onda<sup>1</sup>.

Em alguns casos, apenas impedir a penetração não é suficiente. Quando um projétil atinge o alvo, a sua quantidade de movimento é transferida para este. Se um



projétil é bloqueado antes do alvo por uma blindagem, parte da quantidade de movimento é transmitida ao alvo sob a forma de uma onda de choque. Quando o alvo trata-se de um ser humano, isto pode levar a severos ferimentos internos; no caso de equipamentos, pode levar à perda de sua integridade. A dispersão desta energia de impacto pode ser conseguida através da laminação de fibras sob a forma de um compósito, ou em placas rígidas de tecidos prensados a quente, os quais levam a uma maior rigidez estrutural do tecido.

Já para blindagens contra munições de alta velocidade, compósitos cerâmicos têm sido desenvolvidos. A Figura 1.1 mostra de forma esquemática o impacto de um projétil contra este tipo de blindagem. Quando a placa cerâmica é atingida por um projétil, um cone de fratura é formado, sendo os fragmentos provenientes desta fratura lançados contra a placa de contenção disposta atrás da placa cerâmica. A função da cerâmica é danificar o projétil, absorver a energia de impacto através da conversão da energia cinética em energia de fratura e espalhar o carregamento em uma grande área. A placa de contenção tem por função dar suporte à placa cerâmica e atrasar a sua fratura, deformar e absorver a energia na base do cone de fratura e conter fragmentos provenientes da placa cerâmica ou do projétil. À frente da placa cerâmica, outra placa de contenção é disposta de modo a evitar o lançamento de fragmentos cerâmicos para as redondezas. As placas de contenção devem desacelerar e aprisionar os fragmentos. Polímeros termoplásticos têm mostrado-se eficientes para estas placas de contenção, conjugando alta resistência e energia de absorção.



FIGURA 1.3 - Representação esquemática do impacto de um projétil de alta velocidade contra um compósito cerâmico<sup>1</sup>.

Somadas a esta variedade de aplicações balísticas, encontra-se ainda grande emprego destes materiais em aeronaves e veículos espaciais onde, devido às suas elevadas propriedades específicas, podem ser utilizados para proteger as estruturas contra o impacto de aves, pedras, granizo, meteoritos e lixo espacial. Esta grande variedade de aplicações tem levado a uma intensa pesquisa nesta área, com o surgimento constante de novas fibras poliméricas. Recentemente, fibras de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMW-PE) estabeleceram-se no mercado como um dos melhores materiais para as citadas aplicações em temperaturas inferiores a 130°C<sup>1</sup>. Contudo, o seu elevado preço tem limitado a sua aplicação em larga escala.

As fibras de polipropileno de ultra alto peso molecular (UHMW-PP) surgiram no mercado recentemente como uma alternativa de menor custo às fibras de polietileno. As mantas deste polímero já tem sido prensadas a quente e comercializadas sob o nome comercial de Armodon™, contudo poucos dados

científicos estão disponíveis. Justamente por isso, torna-se importante caracterizar este material, estabelecendo as suas propriedades físicas e identificando as fatores microestruturais que levam a estas, de tal sorte que seja possível conhecer as suas limitações, melhorar o seu desempenho e traçar paralelos com outros polímeros quanto as teorias que regem o seu comportamento.

## **1.2 - Objetivos do Trabalho**

Este trabalho teve por objetivo inicial estabelecer as condições de temperatura e pressão adequadas à produção de placas rígidas de polipropileno a partir de mantas de polipropileno de ultra alto peso molecular (UHMW-PP). A pressão foi mantida constante e as temperaturas utilizadas foram de 135, 150, 165 e 185° C; três diferentes formas de resfriamento foram utilizadas: lentamente sob pressão, ao ar e em água. Buscou-se então investigar a influência da variação destes parâmetros sobre a densidade, cristalinidade, forma dos cristalitos e fração de volume livre presentes nas amostras processadas. De modo a estabelecer as temperaturas limite para o emprego deste material, procurou-se ainda determinar suas temperaturas de transição. Tendo-se realizado esta caracterização do material, buscou-se então estabelecer as suas propriedades mecânicas, estáticas e dinâmicas, inclusive quanto ao comportamento balístico visando confirmar a adequabilidade deste material para este tipo de aplicação.

## **1.3 - Polipropileno**

O polipropileno é um homopolímero linear<sup>3,4,5</sup>, da classe das polioleofinas, termoplástico, reciclável e dotado de grande importância industrial. Apresenta como características principais a baixa densidade ( em torno de 0,905 g/cm<sup>3</sup>), o baixo custo e a alta resistência química e a solventes. Sua cadeia polimérica possui a seguinte configuração:



Durante a sua polimerização, a partir do propileno, dois tipos de unidades monoméricas enantiomorfos<sup>4,6</sup>, I e II, podem surgir, como mostrado na Figura 1.1.

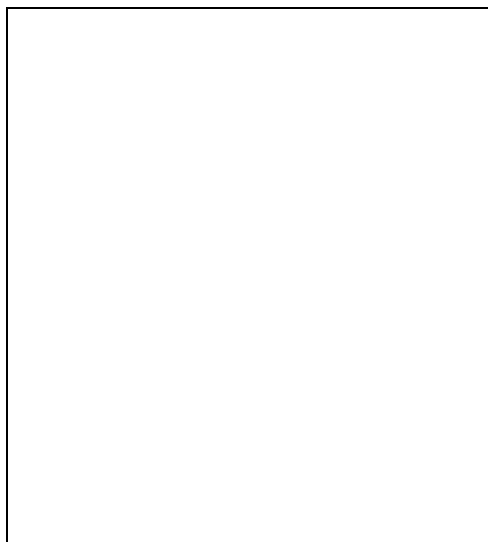


FIGURA 1.4 - Configurações enantiomorfos possíveis que uma unidade monomérica pode assumir a partir do propileno<sup>4</sup>.

Estas unidades podem agrupar-se para formar uma cadeia em três diferentes formas<sup>3,6</sup>. Se a cadeia é formada por uma sucessão de unidades de um tipo, o

polipropileno é denominado isotático. Caso a sequência contenha configurações alternadas, o polipropileno denomina-se sindiotático. Se não existir qualquer ordem, com alternâncias ao acaso, designa-se polipropileno atático. O polímero investigado neste trabalho é isotático.

Natta e Corradini<sup>7</sup> verificaram que as unidades monoméricas, no polipropileno isotático, ocupam posições equivalentes em relação ao eixo da macromolécula quando considera-se um eixo de simetria helicoidal. A Figura 1.2 mostra um segmento da cadeia do polipropileno isotático.

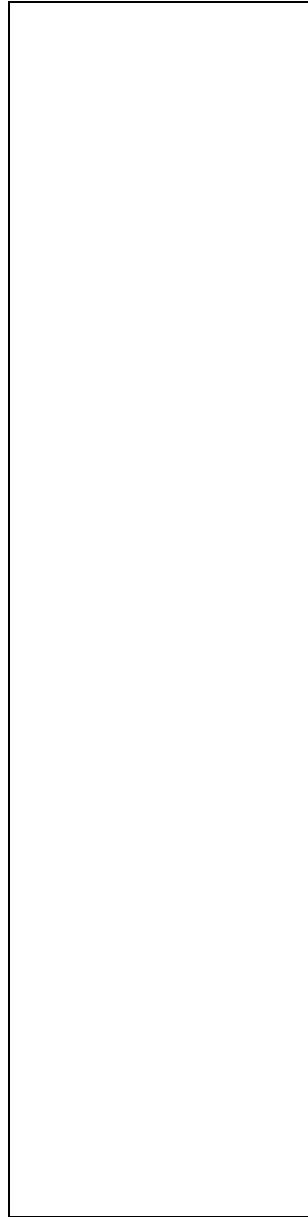
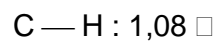
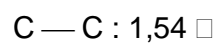


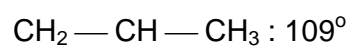
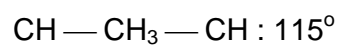
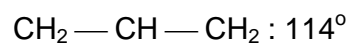
FIGURA 1.5 - Configuração espacial da cadeia de polipropileno isotático.  
Para maior clareza não estão mostrados os átomos de hidrogênio<sup>4</sup>.

Os comprimentos e ângulos das ligações químicas são dados por<sup>4</sup>:

Comprimento das ligações:



Ângulos entre ligações:



De forma que o período de identidade da cadeia é de 6,5 \AA.

## 2 - MICROESTRUTURA DE POLÍMEROS

### 2.1 - INTRODUÇÃO

Em polímeros o estado condensado da matéria, ou estado sólido, pode ser constituído de fases amorfas e cristalinas. Enquanto os polímeros amorfos não contêm regiões cristalinas, os polímeros ditos cristalinos são geralmente apenas semicristalinos, contendo quantidades razoáveis de material amorfo<sup>8</sup>. Justamente por isso, as nomenclaturas cristalino e semicristalino serão utilizadas indistintamente ao longo deste trabalho. Assim, embora muitos materiais apresentem as propriedades normalmente associadas a cristais (difração de raio-X, desenvolvimento de calor latente no resfriamento a partir do estado líquido, etc.), as mesmas amostras frequentemente também exibem comportamentos normalmente associados a materiais não cristalinos (espalhamento difuso de raio-X). Além disso, tem se mostrado impossível separar mecanicamente partículas de polímero com interfaces poliédricas como seria esperado de uma material cristalino<sup>9</sup>. Apenas sob condições muito especiais é possível obter monocristais poliméricos.

Justamente devido a estas dificuldades, costuma-se fazer menção a regiões cristalinas, ou a um carácter cristalino, presente no material. Contudo, as tentativas de definir estas regiões cristalinas também têm encontrado dificuldades. A partir das evidências da difração de raio -X (largura a meia altura dos picos), pode-se inferir que os cristais poliméricos são pequenos<sup>9</sup>, em torno de 100 a 1000 Å em dimensões lineares, o que torna questionável o significado de ordem cristalina em um campo tão restrito. Contudo, as variações nas propriedades macroscópicas advindas da variação das quantidades relativas de material amorfo e cristalino justificam os



esforços por quantificar e analisar estas regiões. A importância destas variações de comportamento leva ao controverso conceito de grau de cristalinidade, o qual deve ser adequadamente compreendido, como será visto a seguir.

Os sólidos cristalinos comuns (metais, NaCl, etc.) apresentam-se completamente cristalinos abaixo da temperatura de fusão,  $T_F$ , não sendo aplicável o conceito de grau de cristalinidade. Acima de  $T_F$ , estes materiais não possuem nenhuma das propriedades associadas aos sólidos, sendo completamente não cristalinos. Por outro lado, polímeros no estado sólido apresentam, em determinadas faixas de temperatura, um comportamento intermediário entre o esperado para um cristal perfeito e um polímero amorfo. Tradicionalmente, este comportamento intermediário tem sido explicado como uma mistura de regiões amorfas e cristalinas, a fração desta última sendo chamada de grau de cristalinidade. Nesta conceituação o grau de cristalinidade, ou simplesmente cristalinidade, é determinada a partir de uma propriedade quantificada, da qual presumidamente se conhecem os valores para o polímero cristalino puro e amorfo puro. Entretanto as tentativas de quantificar as propriedades físicas nestes estados puros não têm apresentado sucesso<sup>9</sup>.

Para tornar o quadro ainda mais complexo, existem evidências de um espectro contínuo de variação dos graus de ordem entre o cristal perfeito e o líquido perfeito. Associado a cada grau de ordenamento está uma estrutura intermediária entre os extremos cristalino e líquido, às quais dá-se o nome de estruturas mesomórficas. Ora, percebe-se então que o próprio uso das palavras cristalina e amorfa implica na divisão do polímero em duas regiões distintas e perfeitamente definidas, ignorando as situações intermediárias. Embora conceitualmente incorreta, esta idealização mostra-se valiosa para a caracterização de amostras poliméricas, particularmente quando se busca estabelecer relações com as diferentes

propriedades mecânicas observadas. Assume-se, assim, que as propriedades de cada fase são independentes da quantidade presente da outra, sendo as propriedades provenientes de cada uma delas aditivas, o que pode ser expresso pelas seguintes formulações<sup>9</sup>:

$$P_T = P_C + P_A \quad (2.1)$$

$$p = X_C p_C^o + (1 - X_C) p_A^o \quad (2.2)$$

$$P_C = X_C P_C^o \quad (2.3)$$

onde P representa uma propriedade qualquer, p é uma propriedade específica qualquer,  $X_C$  é a fração cristalina, os subscritos C, A e T equivalem, respectivamente a cristalino, amorfo e total, enquanto que o sobrescrito o corresponde à propriedade na presença da fase pura. Destas formulações, pode-se extrair que:

$$X_C = \frac{P_C}{P_T} \quad (2.4)$$

$$X_C = \frac{p_A^o - p}{p_A^o - p_C^o} \quad (2.5)$$

$$X_C = \frac{P_C}{P_C^o} \quad (2.6)$$

Deve-se notar que estas simples formulações encontram-se na raiz da maior parte dos métodos experimentais para a determinação da cristalinidade, entretanto, as suposições envolvidas são extremamente fortes.

Partindo-se desta idealização, o problema da determinação da cristalinidade apresenta então duas faces<sup>10</sup>:

- A especificação de técnicas sensíveis a diferenças de cristalinidade;
- A correspondência entre a cristalinidade determinada experimentalmente e a composição física.

Diferenças entre os graus de cristalinidade determinados por metodologias experimentais diversas são esperadas<sup>9</sup>, pois a avaliação das regiões intermediárias em cristalina e amorfa será diferente para cada metodologia. Por conseguinte, o grau de cristalinidade de uma amostra deve ser sempre acompanhado do método utilizado para sua avaliação, na medida em que não se pode falar em cristalinidade absoluta. Uma definição prática de cristalinidade é a fração da amostra que responde a um determinado estímulo quando cristalina.

## **2.2 - Estado Amorfo**

Numa abordagem simplificada, o estado amorfo pode ser comparado a uma caixa onde centenas de novelos de lã foram desfiados. Este modelo permite pensar na questão da ordem residual em polímeros amorfos<sup>8</sup>. A observação das posições relativas de fios adjacentes mostra que existem regiões onde estes parecem estar mais ou menos orientados. As questões de interesse no estado amorfo incluem a determinação da configuração espacial da cadeia polimérica, a estimativa do tipo e da extensão das regiões de ordem e desordem, e o desenvolvimento de modelos adequados a aplicações físicas e mecânicas. Deve-se ressaltar que ainda não foi alcançado um conhecimento profundo deste estado da matéria, através do qual seja possível correlacionar microestrutura e propriedades macroscópicas.

Diversos métodos experimentais têm sido aplicados ao estudo do estado amorfo, podendo estes ser divididos entre aqueles que medem interações de curto

alcance<sup>8</sup>, abaixo de 20 Å, e os que avaliam as interações de longo alcance. A Tabela 2.1 mostra os principais métodos experimentais utilizados, as informações obtidas por cada um e as principais descobertas provenientes destes.

TABELA 2.1 - Principais metodologias experimentais aplicadas ao estudo do estado amorfo para avaliar: A - Interações de Curto Alcance, B - Interações de Longo Alcance e C - Geral<sup>B</sup>.

<u>A - Interações de Curto Alcance</u>		
<b>Métodos</b>	<b>Informação Obtida</b>	<b>Principais Descobertas</b>
<b>Coeficiente de Opto-estricção</b>	Orientação de segmentos em cadeias isoladas	Orientação limitada 5-10°.
<b>Despolarização do Espalhamento Luminoso</b>	Correlação entre segmentos orientados da cadeia	2 a 3 unidades CH <sub>2</sub> .
<b>Birefringência Magnética</b>	Correlação entre segmentos orientados da cadeia	Correlação das orientações é muito pequena.
<b>Espalhamento Raman</b>	Populações Cis e Trans	Pouca ou nenhuma modificação da conformação das cadeias iniciada por forças intermoleculares.
<b>Relaxamento da Ressonância Magnética Nuclear</b>	Tempos de Relaxamento	Pequena flutuação no estado líquido.
<b>Espalhamento de Raio-X em Baixo Ângulo</b>	Variações de Densidade	Polímeros amorfos são altamente homogêneos; as flutuações térmicas predominam.

B - Interações de Longo Alcance

<b>Métodos</b>	<b>Informação Obtida</b>	<b>Principais Descobertas</b>
<b>Espalhamento de Nêutrons em Baixo Ângulo</b>	Conformação de Cadeias Individuais	Raios de giração não são alterados pela presença de solventes $\theta$ .
<b>Microscopia Eletrônica de Varredura</b>	Heterogeneidades superficiais	Estruturas nodulares com 50-200 $\mu$ de diâmetro.
<b>Difração de Elétrons e Difração de Raio-X em Alto Ângulo</b>	Halo amorfo	Pacotes com dimensão radial de 25 $\mu$ e dimensão axial de 50 $\mu$ , mas o ordenamento pode se estender por apenas 1 ou 2 cadeias.

C - Geral

<b>Métodos</b>	<b>Informação Obtida</b>	<b>Principais Descobertas</b>
<b>Relaxamento da Entalpia</b>	Desvios do estado de equilíbrio	Mudanças não relacionadas à formação de estrutura
<b>Densidade</b>	Empacotamento das cadeias	Densidade no estado amorfo é de aproximadamente 0,9 vezes a densidade no estado cristalino

Uma constatação interessante é a de que, no estado sólido, o raio de giração (distância quadrática média em relação ao centro de gravidade da molécula) é constante para qualquer polímero. Entretanto, a distribuição detalhada destas cadeias no espaço tem sido objeto de vários modelos teóricos. Alguns dos modelos mais utilizados na compreensão do estado amorfo são descritos na Tabela 2.2, estando o desenho esquemático de alguns deles mostrados na Figura 2.1.

TABELA 2.2 - Principais modelos para o estado amorfo<sup>2</sup> e seus autores.

Autores	Descrição
P. J. Flory	Modelo da espiral randômica; cadeias interpenetráveis de mesma dimensão
B. Vollmert	Modelo de estrutura celular individual, estrutura compacta de cadeias individuais
P. H. Lindenmeyer	Modelo de conformação altamente espiralada e irregularmente dobrado, interpenetração limitada
T. G. F. Schoon	Modelo de colar de pérolas de unidades estruturais esféricas
V. A. Kargin	Modelo de pacotes, onde existem agregados de moléculas em alinhamento paralelo
W. Pechhold et alli	Modelo de meandros, com estrutura empacotada defeituosa e dobras em meandros
G. S. Y. Yeh	Modelo do grão de micela franjada e cadeias dobradas; contém dois elementos: grão(ordenado) de cadeias quase paralelas e região intergrãos de cadeias randomicamente empacotadas
V. P. Privalko S. Lipatov	Conformação possuindo estruturas dobradas com o raio de giração igualando a cadeia isolada
R. Hosemann	Modelo paracristalino com desordem na lamela
S. A. Arzhakov	Modelo da fibrila dobrada, com cadeias dobradas perpendiculares ao eixo da fibrila



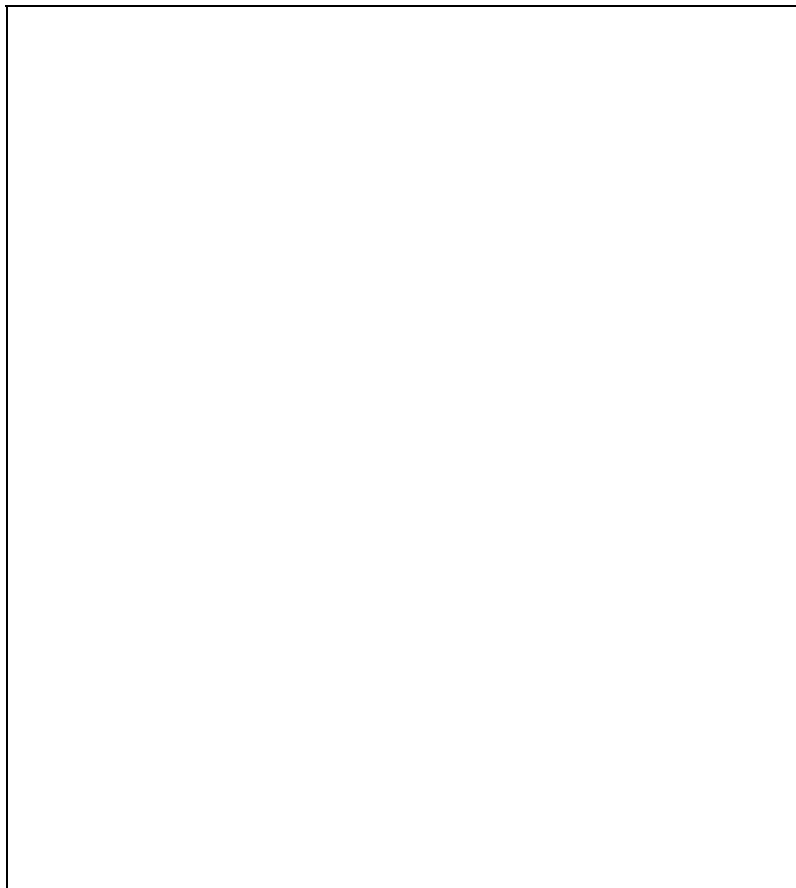


FIGURA 2.1 - Modelos esquemáticos para o estado amorfo: a - Flory, b - Privalko e Lipakov, c -Yeh, d - Pechhold et alli<sup>8</sup>.

### **2.3 - Cristalinidade em Polímeros**

Muitos modelos têm sido propostos para a estrutura da região cristalina; na Figura 2.2, alguns destes modelos são apresentados de forma esquemática.



FIGURA 2.2 - Modelos esquemáticos para polímeros semicristalinos.(a) modelo bifásico de cristais embebidos em uma matriz amorfa sem interação entre as regiões; (b) modelo de micela franjada; (c) modelo de micela franjada orientado<sup>9</sup>.

O modelo 2.2-a é claramente inadequado, pois as dimensões dos cristalitos são estimadas na ordem de algumas centenas de ângstrons e as moléculas individuais são muito mais longas. O modelo da micela franjada está disposto em 2.2-b; sua versão orientada é mostrada em 2.2-c. As cadeias individuais atravessam várias regiões cristalinas e amorfas. As faces laterais dos cristalitos são suficientemente abruptas para a demarcação entre cristalito e líquido. As extremidades dos cristalitos são menos abruptas, mas considera-se que a dispersão de ordem ocorre em uma distância suficientemente curta para minimizar possíveis interações. Neste modelo as propriedades elásticas dos polímeros são resultado da restrição da parte amorfa pela fração cristalina, de modo semelhante ao efeito de ligações cruzadas em polímeros amorfos.

Para explicar a existência de picos discretos de difração de raio-X em baixo ângulo (SAX), Hess e Kiessig<sup>2</sup> propuseram um modelo em que moléculas

individuais em amostras orientadas entram e deixam os cristalitos com regularidade, gerando domínios amorfos. Este modelo é mostrado na Figura 2.3; em alguns casos, como em 2.3-b, pode haver correlação entre as regiões amorfas.

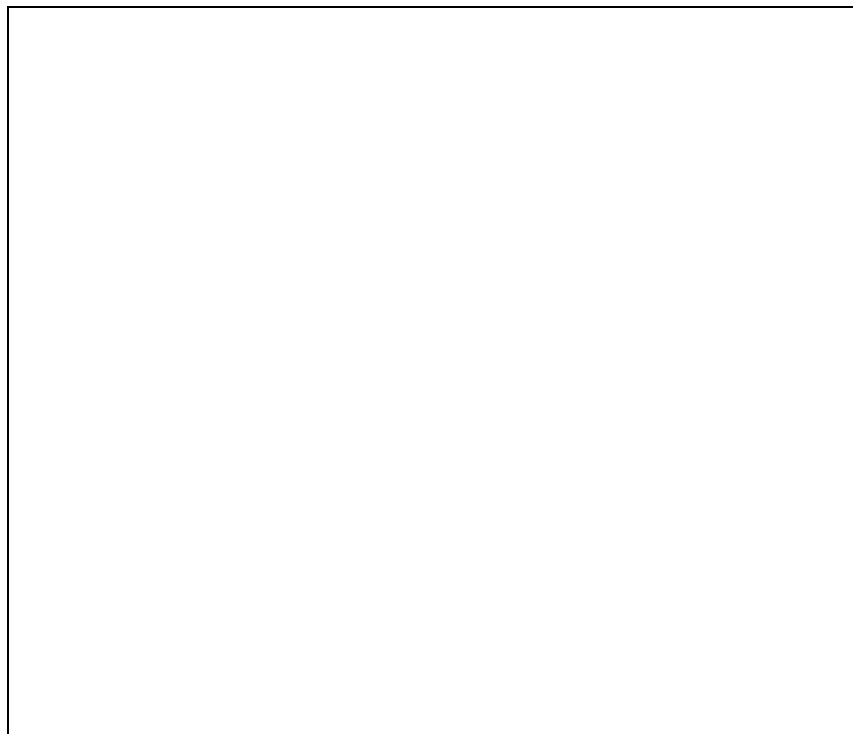


FIGURA 2.3 - (a) Modelo de estrutura micelar de fibras sintéticas;  $H$  é a periodicidade ao longo do eixo da fibra. (b) Caso em que existe correlação entre as regiões amorfas<sup>9</sup>.

Outra modificação do modelo de micela franjada, concebido por Hearle<sup>9</sup>, é mostrado na Figura 2.4. Neste modelo de fibrilas franjadas, as fibrilas são consideradas completamente cristalinas, o material amorfo forma uma camada entre fibrilas adjacentes. Contudo, este modelo não leva em conta os picos observados em SAX. Alguns modelos combinam este último ao da Figura 2.3. Pode-se notar que, a cada refinamento do modelo de micela franjada, a separação e

independência entre as duas fases decresce. Isto faz com que a partição entre domínios torne-se arbitrária e o conceito de grau absoluto de cristalinidade perca o sentido.

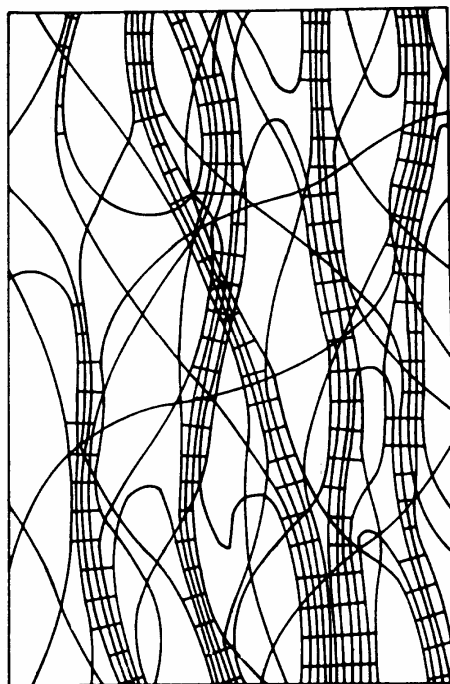


FIGURA 2.4 - Representação esquemática da estrutura de fibras através do modelo de fibrilas franjadas<sup>9</sup>.

A existência de monocristais de polímeros torna difícil aceitar o tradicional conceito de uma fase amorfa não afetada pela presença da fase cristalina. Lamelas com faces cristalinas regulares podem ser obtidas quando monocristais são crescidos de forma extremamente lenta em soluções diluídas. Como as moléculas são muito maiores que a espessura da lamela, as cadeias devem dobrar de forma regular, como mostrado na Figura 2.5a. O comprimento da cadeia entre as dobras corresponde à espessura da lamela,  $L$ , o qual varia com a temperatura de

cristalização. As dobras são empacotadas cristalograficamente nas superfícies, não havendo material amorfo no interior das lamelas. Porém, as cristalinidades experimentais obtidas para estes monocristais não são diferentes daquelas obtidas para materiais sólidos recozidos. Logo, deve haver um alto teor de defeitos cristalinos para levar a esta presença aparente de material amorfo no interior das lamelas. Para cristalizações um pouco mais rápidas, o modelo 2.5b é sugerido. As reentradas não adjacentes são uma modificação do modelo de micela franjada, na qual cristais sucessivos são substituídos por diferentes porções do mesmo cristal separadas por grandes distâncias relativas. Parece difícil atingir as grandes cristalinidades reportadas para alguns polímeros se este modelo for aplicado de forma generalizada.



FIGURA 2.5 - Modelos de empacotamento com cadeias dobradas em lamelas monocristalinas com reentrada: (a) regular, (b) randômica<sup>9</sup>.

Um modelo de defeitos cristalinos envolve grandes regiões cristalinas contendo muitas imperfeições. Este é o modelo reverso do modelo de micela franjada: o material cristalino constituindo uma matriz contínua, na qual o material

amorfo (defeitos) está embebido. Cada região cristalina está separada da vizinha por contornos de grão. Para o comportamento mecânico, a ausência de continuidade entre as imperfeições previne a resposta como uma borracha com ligações cruzadas; pode-se considerar então que a deformação ocorre por movimentação de defeitos, como em metais.

Cristais de polietileno e polipropileno existem sob a forma de lamelas, mesmo em amostras resfriadas a partir da fase líquida. Porém, o empacotamento das dobras de cadeias não é tão regular como em monocristais. Uma combinação de micela franjada e modelos de cadeias dobradas pode ser alcançada, considerando o número de cadeias que passam de uma lamela para a outra e o número de dobras na mesma lamela. Tal combinação é mostrada esquematicamente na Figura 2.6. A indicação de variação estatística na direção da lamela e em sua espessura pode classificar este modelo como paracristalino.

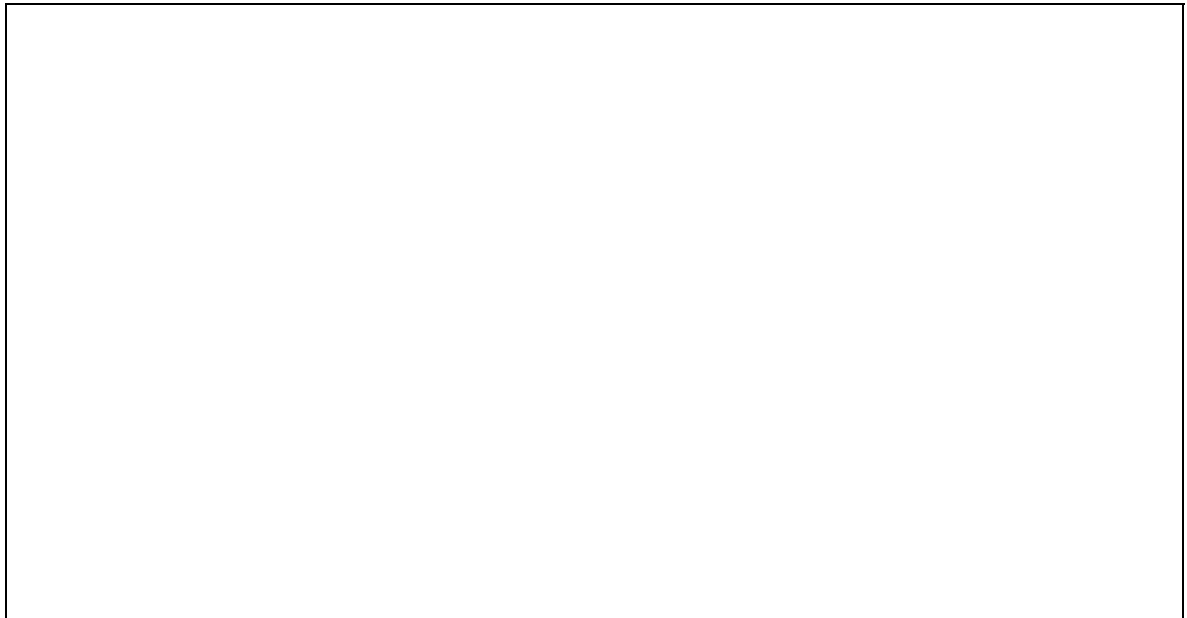


FIGURA 2.6 - Representação esquemática de polímeros cristalinos com lamelas espaçadas e com periodicidade  $H$  e espaçadas de uma distância  $S^9$ .

Outro modelo de interesse é o da paracristalinidade, onde a rede cristalina regular é substituída por uma rede estatística. Pode-se, então, prever o espalhamento difuso de raio-X sem a presença de material amorfo. Entretanto, a densidade de defeitos medida e calculada não se encontram em acordo, o que retoma a necessidade de uma fase amorfa.

Uma tentativa de compor todos os modelos apresentados para um polímero orientado é mostrada na Figura 2.7. Nota-se que em um modelo como este torna-se muito difícil separar regiões cristalinas de regiões amorfas com fronteiras perfeitamente definidas.

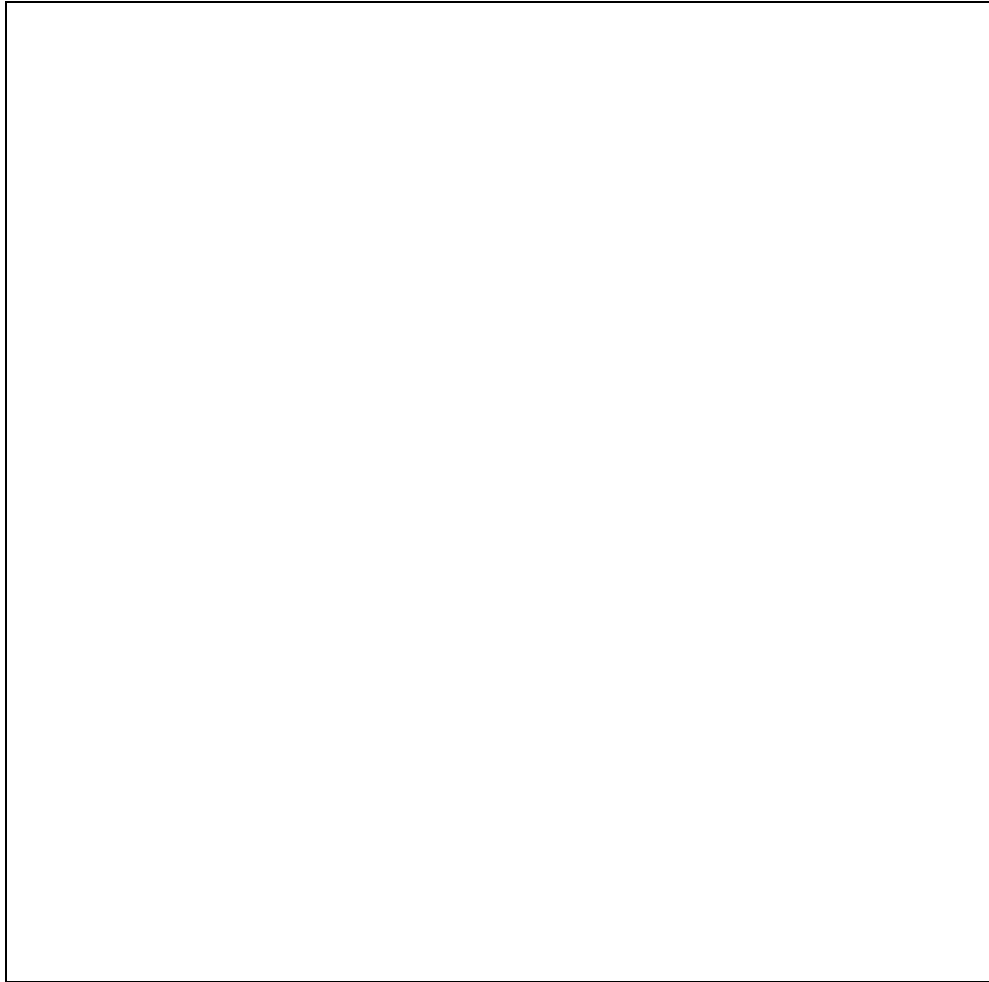


FIGURA 2.7 - Modelo cristalino para um polímero orientado<sup>9</sup>.

Nenhum dos modelos que enfatizam a cristalinidade exclui a possibilidade de existência de regiões verdadeiramente amorfas além dos domínios cristalinos distorcidos. É improvável que qualquer dos modelos apresentados possa isoladamente ser considerado como correto. Borrachas cristalinas<sup>9</sup> são melhor descritas pelo modelo de micela franjada, a existência de cristais com defeitos ou paracristais seriam apenas pequenas perturbações para um sistema governado principalmente pelas grandes quantidades de material amorfo. Por outro lado, tanto os modelos de defeitos cristalinos como a paracristalinidade são apropriados para



materiais altamente cristalinos e altamente orientados, onde a existência de material puramente amorfo é questionável. A distribuição das diferentes estruturas apresentadas em cada modelo será determinada pelo histórico termomecânico da amostra. Inversamente, pode-se aplicar determinados tratamentos termomecânicos visando alterar esta distribuição segundo as aplicações de interesse, sendo esta a principal motivação para a construção de tão variados modelos.

Já para caso de fibras, modelos bastante diversos têm sido propostos<sup>11</sup>. Uma das características estruturais mais marcantes em fibras de alto desempenho é a sua microestrutura fibrilar. As superfícies destas fibras costumam parecer bastante uniformes, embora com uma textura fibrosa, a qual, em alguns casos deve-se a altos estiramentos impostos. Um dos modelos mais comumente aceitos é o de estruturas hierárquicas. Como mostrado na Figura 2.8, uma fibra pode ser vista como composta de macrofibrilas, fibrilas e microfibrilas, com diâmetros típicos de 5, 0,5 e 0,05  $\mu\text{m}$ , respectivamente. As microfibrilas consistem de um combinação de cristalitos.

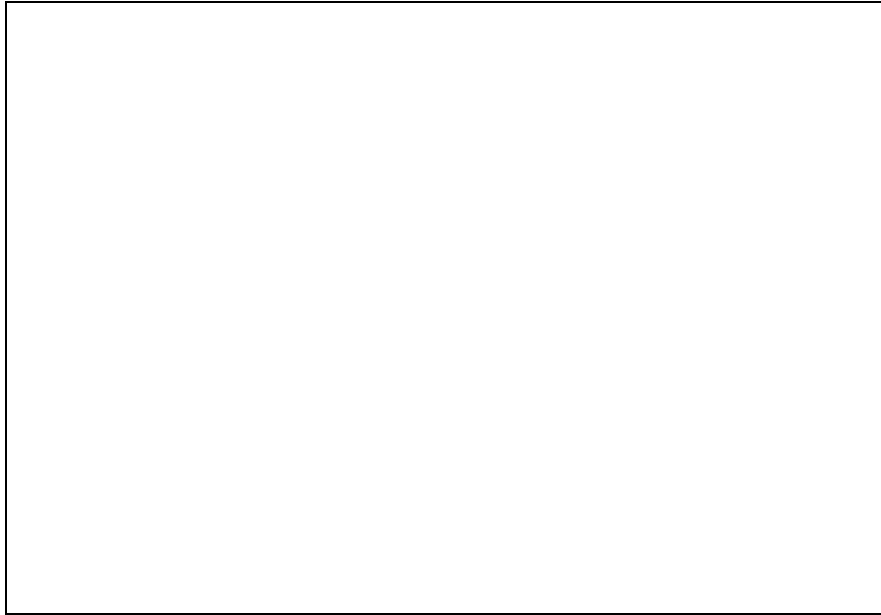


FIGURA 2.8 - Modelo de estrutura hierárquica para fibras poliméricas de alto desempenho, com um detalhamento do tamanho, formato e ordem das microfibrilas<sup>11</sup>.

Para o caso de algumas fibras de polietileno de ultra alto peso molecular (UHMW-PE), um modelo denominado shish kebab foi proposto. Esta estrutura é consistida de um núcleo de microfibrilas com cadeias quase distendidas, presas a este estão lamelas formadas por cadeias dobradas. A Figura 2.9 mostra este modelo esquematicamente.

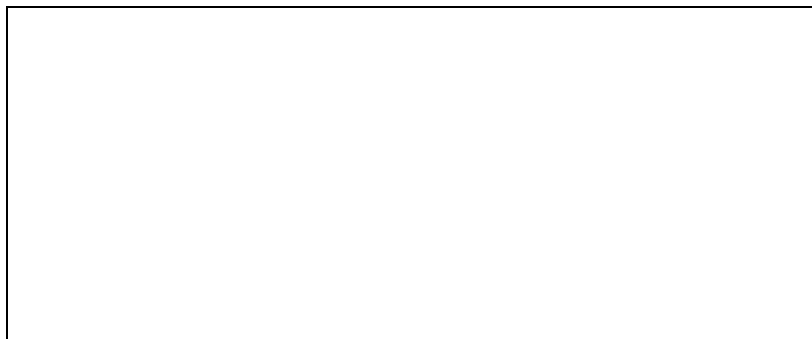


FIGURA 2.9 - Representação esquemática de um modelo de shish kebab mostrando as conexões íntimas das placas cristalinas com o núcleo de fibrilas<sup>11</sup>.

## 2.4 - Microestrutura do Polipropileno

O polipropileno isotático cristaliza-se em três diferentes formas cristalinas<sup>4,5</sup>  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ . A forma  $\alpha$  é a fase cristalina mais estável, sendo normalmente obtida por cristalização do material fundido. A rede de Bravais a que pertence esta forma cristalina é monoclinica, com parâmetros usualmente estimados em  $a = 6,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,96 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,50 \text{ \AA}$  e  $\beta = 99,33^\circ$ . As cadeias estão dispostas em camadas, paralelamente ao plano  $ac$ , de tal forma que cada camada, formada por cadeias alinhadas com eixo helicoidal  $3_1$  orientado à direita, seja sucedida por outra com orientação à esquerda ao longo do eixo  $b$ . Natta e Corradini<sup>7</sup> sugeriram um grupo espacial  $C2/c$  para esta fase<sup>12</sup>. Hirosata e Seto<sup>4</sup> descreveram a estrutura em termos de duas modificações  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ , obtidas por diferentes tratamentos térmicos do material. A modificação  $\alpha_1$ , obtida por cristalização rápida a partir do material fundido, é caracterizada pela estrutura proposta por Natta e Corradini<sup>7</sup>; já a modificação  $\alpha_2$ , obtida em tratamentos térmicos em temperaturas superiores a  $150^\circ\text{C}$ , possui estrutura  $P2_1/c$ .

A modificação  $\beta$ , hexagonal<sup>4,5</sup>, é obtida por cristalização de material contendo agentes nucleantes. Esta fase apresenta parâmetros de rede  $a = 12,74 \text{ \AA}$  e  $c = 6,35 \text{ \AA}$ .

A modificação  $\gamma$  é observada a partir da cristalização do polipropileno isotático em pressões elevadas<sup>4,5</sup>, ou em frações de baixo peso molecular. A célula unitária

desta fase é triclínica com parâmetros  $a = 6,55 \text{ \AA}$ ,  $b = 21,57 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,55 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 97,4^\circ$ ,  $\beta = 98,8^\circ$  e  $\gamma = 97,4^\circ$ .

## 2.5 - Metodologias para o Estudo das Propriedades de Polímeros por Difração de Raio-X

A difração de raio-X é uma técnica capaz de identificar diversos estados de ordenamento da matéria; por conseguinte, constitui-se como um dos meios mais apropriados para a caracterização dos polímeros<sup>13</sup>. Os padrões de difração de materiais poliméricos apresentam aspectos comuns aos das substâncias cristalinas, isto é, reflexões de Bragg distintas, embora alargadas, superpostas a um espalhamento difuso característico de substâncias amorfas. O exame destes padrões permite estimar a fração do material que se encontra no estado ordenado, calcular o tamanho e o formato das porções cristalinas, conhecer a perfeição de desenvolvimento dos cristalitos, determinar o grau e o tipo de orientação preferencial presente no material<sup>10</sup>.

Para a avaliação da cristalinidade parte-se do princípio da conservação da cristalinidade total espalhada de Vainstein<sup>14,15</sup>, o qual estabelece que a intensidade de espalhamento no espaço recíproco, produzido por uma massa cristalina, paracristalina ou amorfa é idêntica. Sendo  $I(\vec{s})$  a intensidade de radiação monocromática espalhada no extremo do vetor  $\vec{s}$  da rede recíproca, e  $d\vec{s}$  um elemento de volume deste espaço, o espalhamento coerente difratado total é dado por:

$$\int I(\vec{s})d\vec{s} = 4\pi \int_0^\infty I(s)s^2 ds = 4\pi \int_0^\infty \bar{f}^2 s^2 ds \quad (2.7)$$

onde  $\bar{f}^2$  é a média dos quadrados dos fatores de espalhamento  $f_i$  dos átomos que compõem a estrutura do polímero, dado por:

$$\bar{f}^2 = \frac{\sum_i N_i f_i^2}{\sum_i N_i} \quad (2.8)$$

$N_i$  é o número de átomos do mesmo tipo  $i$ ,  $\vec{s}$  é um vetor do espaço recíproco de módulo:

$$|\vec{s}| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (2.9)$$

sendo  $\theta$  o ângulo de espalhamento e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente.

Considerando que a substância contenha uma fração cristalina em peso, e que a fração amorfa tenha a mesma composição química da fração cristalina, a parte do espalhamento coerente cristalino é:

$$\int I_C(\vec{s}) d\vec{s} = 4\pi \int_0^\infty s^2 I_C(s) ds = \frac{X_C}{N_A V_{Cel}} \sum_{hkl} |F_{hkl}|^2 F_D \quad (2.10)$$

onde  $V_{Cel}$  é o volume da célula unitária,  $N_A$  é o número de átomos nesta célula,  $X_C$  é a proporção cristalina do material em massa,  $F_{hkl}$  é o fator de estrutura calculado no ponto de coordenadas  $hkl$  da rede recíproca e  $F_D$  é uma função de desordem.

Em uma primeira aproximação, se não forem levados em consideração os efeitos de desordem e térmicos, a fração cristalina pode ser dada por:

$$X_C = \frac{\int_0^\infty s^2 I_C(s) ds}{\int_0^\infty s^2 I(s) ds} \quad (2.11)$$

Murthy e Minor<sup>14</sup> propõem que, para polímeros com alta cristalinidade (>50%) onde se deseje avaliar alterações na fase amorfa, deve-se ajustar curvas à base dos picos de difração do espectro, sem correção para os fatores de polarização ou Lorentz. Estas curvas equivalem ao espalhamento causado pela fração amorfa. A seguir, novas curvas são ajustadas aos picos correspondentes à Lei de Bragg. A cristalinidade relativa corresponde a razão entre a área dos picos cristalinos e a área total ajustada.

O principal problema deste tipo de abordagem está no fato das distorções de rede e as vibrações térmicas diminuírem as intensidades espalhadas pela fração cristalina, contribuindo para o espalhamento difuso e fazendo com que os valores obtidos de cristalinidade sejam menores que o real. Justamente por isso vários métodos mais rigorosos do ponto de vista físico têm sido propostos<sup>15,16,17,18</sup>. Contudo todos estes métodos necessitam de programas específicos para a análise do espectro e consomem muito tempo para a sua análise, sendo indicados para situações onde se busca uma avaliação absoluta da cristalinidade.

## 3 - TRANSIÇÃO VÍTREA EM POLÍMEROS

### 3.1 - Introdução

Os estados da matéria em compostos de baixo peso molecular são bem conhecidos: cristalino, líquido e gasoso. As transições de primeira ordem que os separam também são bem conhecidas: fusão e evaporação; estando estas associadas ao equilíbrio termodinâmico. Outra transição de primeira ordem bem conhecida é a transição cristalina, na qual um composto transforma-se de uma fase cristalina para outra. Ao contrário, nenhum polímero de alto peso molecular é vaporizado para o estado gasoso, quase todos se decompõem antes do ponto de evaporação. Além disso, nenhum polímero de alto peso molecular é capaz de atingir uma estrutura totalmente cristalina, exceto na forma de monocristal<sup>8</sup>.

De fato, muitos polímeros importantes não apresentam fase cristalina alguma, apresentando um estado vítreo a baixas temperaturas. Já em altas temperaturas formam líquidos viscosos. A transição que separa o estado vítreo do estado viscoso é conhecida como transição vítrea, apresentando-se como uma transição de segunda ordem em baixas taxas de aquecimento ou resfriamento.

Em polímeros cristalinos tanto a temperatura de fusão,  $T_F$ , como a temperatura de transição vítrea,  $T_G$ , são fundamentais para a determinação das temperaturas de serviço do material<sup>19</sup>. A fusão costuma determinar o limite superior de emprego de termoplásticos, enquanto  $T_G$  determina a temperatura mínima para o uso de elastômeros.

É comum, em polímeros cristalinos, a presença de uma transição dúctil-fragil associada à transição vítrea. Nota-se ainda um elevado amortecimento mecânico

associado a esta, acompanhado de queda do módulo de elasticidade após a superação de  $T_G$ . As formas mais comumente utilizadas para a avaliação desta transição são o ensaio dinâmico mecânico (DMTA - dynamic-mechanic thermal analysis) e o ensaio dinâmico elétrico (DEA - dynamic electric analysis), o primeiro sendo posteriormente discutido no Capítulo 4.

### 3.2 - Teorias para a Transição Vítrea

Em 1945, Boyer e Spencer<sup>19</sup> sugeriram que a transição vítrea em polímeros era uma temperatura onde o líquido atingia uma viscosidade tão alta que o movimento molecular se tornava quase impossível. Este efeito foi chamado de isoviscosidade. Contudo, esta teoria não conseguiu explicar o fato da viscosidade no estado líquido de polímeros de alto peso molecular ser dependente do peso molecular, enquanto  $T_G$  é praticamente independente deste.

Em 1951, Frith e Tuckett<sup>19</sup> consideraram  $T_G$  como uma temperatura isoelástica. Esta abordagem assume que, quando uma tensão é imposta a um elastômero perfeito (onde não há escoamento viscoso), a taxa de desenrocamento das cadeias em qualquer momento depende da fração de moléculas ainda enroscadas. Pode-se considerar esta taxa,  $1/\tau_R$ , constante e com dimensões de tempo para o tempo de relaxamento,  $\tau_R$ . Para uma certa massa de moléculas poliméricas, existe uma distribuição de taxas e um valor médio para  $\tau_R$ , conhecido como tempo médio de relaxamento,  $\tau_M$ , o qual pode ser definido como o tempo necessário para a deformação atingir  $(1-1/e)$  do seu valor final de equilíbrio, onde  $e$  é o número neperiano. Assim, como uma aproximação<sup>19</sup>, a curva Deformação x



Tempo resultante da aplicação de tensão a um polímero pode ser expressa pela equação:

$$D(t) = D_{\infty} \left( 1 - e^{-t/\tau_M} \right) \quad (3.1)$$

onde  $D(t)$  é a deformação depois de um tempo  $t$  e  $D_{\infty}$  a deformação no equilíbrio. Uma consequência imediata desta teoria é que o fato do material comportar-se como um elastômero ou um vidro, depende apenas da escala de tempo do experimento.

Enquanto  $t$  é controlado pela velocidade do experimento,  $\tau_M$  é controlado pela temperatura, seguindo uma exponencial:

$$\tau_M = A e^{U_A/KT} \quad (3.2)$$

onde  $U_A$  corresponde à energia de ativação para desenroscamento das cadeias,  $T$  é a temperatura,  $K$  a constante de Boltzman e  $A$  uma constante. A combinação das expressões (3.1) e (3.2) leva a:

$$\frac{D(t)}{D_{\infty}} = 1 - \exp\left(-\frac{t}{A} e^{\frac{U_A}{KT}}\right) \quad (3.3)$$

Assim, para as altas energias de ativação observadas, a razão  $D(t)/D_{\infty}$  tem o seu valor variando de 0 a 1 em um intervalo pequeno de temperatura como exemplificado na Figura 3.1. Pode-se, então, esperar uma mudança brusca de comportamento como sólido vítreo para o comportamento como elastômero. De acordo com esta teoria, o valor de  $T_G$  depende da velocidade com que o experimento é realizado, baixas velocidades proporcionando valores mais baixos de  $T_G$ , fato observado em vários ensaios mecânicos de polímeros.

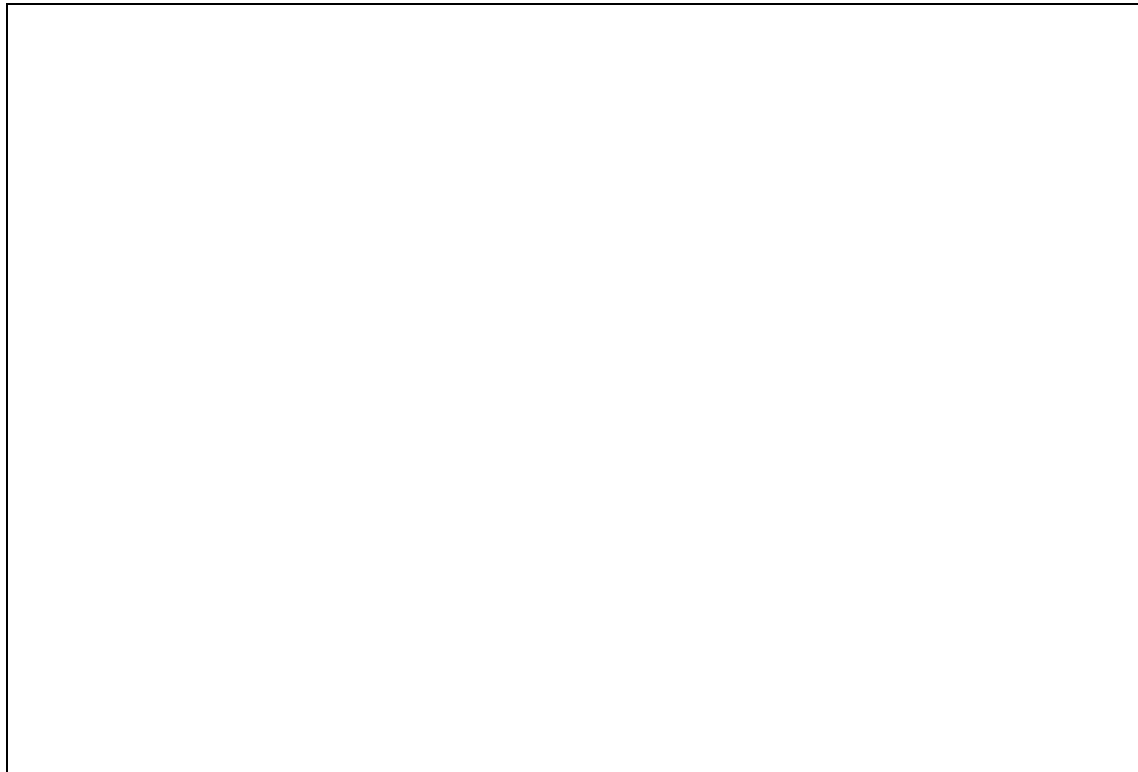


FIGURA 3.1 - Variação da razão  $D(t)/D_{\infty}$  com a temperatura para  $\tau_M = 100s$ ,  $T = 300 K$ ,  $E=60kcal/g.mol$  e tempo de solitação em tensão,  $t$ ,  $100s$ <sup>19</sup>.

Uma consequência deste argumento é que a temperatura de transição vítrea é mais aparente do que real; dado tempo suficiente, qualquer experimento leva ao alcance da mudança de comportamento vítreo para elastômero mesmo à temperatura ambiente<sup>19</sup>. Os princípios desta relação entre tempo e temperatura foram posteriormente desenvolvidos no princípio de superposição tempo-temperatura, em particular na equação WLF (Williams-Landel-Ferry)<sup>26</sup>, que se mostra aplicável a uma grande variedade de polímeros. Através deste princípio, ao invés de realizar-se ensaios em tempos muito longos, pode-se realizá-los em tempos curtos em temperaturas diferentes e então relacioná-los através de um fator de

deslocamento empírico, dado pela equação WLF<sup>8</sup>. À união destes segmentos de curva através deste fator, dá-se o nome de curva mestre de relaxamento de tensão.

A citada equação é apresentada a seguir:

$$\text{Log}(a_T) = \text{Log}\left(\frac{t}{t_0}\right) = \text{Log}\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = \frac{C_1(T - T_0)}{C_2 + (T - T_0)} \quad (3.4)$$

onde  $t_0$  é o tempo na temperatura de referência  $T_0$ ,  $\sigma_0$  é a tensão na temperatura de referência  $T_0$  e

$C_1$  e  $C_2$  são constantes.

O conceito de isoelasticidade foi ofuscado pela teoria de volume livre. Basicamente, esta teoria, proposta por Fox e Flory<sup>19</sup> em 1950 e Willians<sup>19</sup> em 1955, estabelece que os movimentos moleculares no estado massivo dependem da presença de vacâncias, havendo uma troca de posições entre estes. No caso de segmentos poliméricos, pode ser necessário mover mais de uma vacância na mesma localidade para permitir o deslocamento através de movimentos cooperativos. Assim, para que um segmento polimérico possa mover-se de uma posição para um sítio adjacente, um volume crítico de vazios deve ser atingido para que o segmento possa realizar este salto. Por conseguinte, o movimento molecular não pode acontecer sem a presença de vacâncias. Estas vacâncias, como um conjunto, são chamadas de volume livre<sup>8</sup>. Acima de  $T_G$ , este volume livre apresenta uma dependência linear da temperatura; à medida que a temperatura decresce e  $T_G$  é alcançada, o volume livre passa a apresentar um valor fixo, comum a todos os polímeros, o qual é tão pequeno que o movimento dos segmentos de cadeia torna-se muito difícil. Logo, a transição vítrea passa a ser vista como um estado de volume livre constante.

Numa abordagem simples<sup>19</sup>, pode-se definir o volume livre,  $V_f$ , em função do volume total,  $V_t$ , e do volume ocupado,  $V_o$ :

$$V_f = V_t - V_o \quad (3.5)$$

podendo a fração de volume livre,  $f_v$ , ser expressa por:

$$f_v = \frac{V_f}{V_t} \quad (3.6)$$

Esta fração de volume livre pode então ser relacionada com a temperatura, através da expressão:

$$f_v = f_G + \Delta\alpha(T - T_G) \quad (3.7)$$

com

$$\Delta\alpha = \alpha_L - \alpha_G \quad (3.8)$$

onde  $f_G$  é a fração de volume livre na temperatura de transição vítrea,  $T_G$ , e  $\alpha_L$  e  $\alpha_G$  são, respectivamente, os coeficientes de expansão térmica acima e abaixo de  $T_G$ . A partir destas definições, pode-se<sup>8</sup> chegar a uma formulação teórica da equação WLF:

$$\log a_T = -\frac{B}{2,303f_G} \left[ \frac{T - T_G}{\frac{f_G}{\alpha_v} + (T - T_G)} \right] \quad (3.9)$$

onde  $B$  é uma constante próxima à unidade e  $\alpha_v$  é o coeficiente de expansão térmica do volume livre. Contudo esta expressão somente tem sido verificada como válida no campo entre  $T_G$  e  $T_G+100$  (em °C ou K); o seu valor reside na sua generalidade: nenhuma estrutura química particular é assumida além de um polímero amorfo linear acima de  $T_G$ .

Na época em que a expressão 3.9 foi desenvolvida, não existiam meios para avaliar diretamente  $f_G$  ou  $\alpha_v$ , logo as constantes envolvidas naquela expressão

dependiam de grande número de experimentos para a obtenção de boas estimativas de seus valores. Recentemente<sup>20, 21</sup>, a espectroscopia por aniquilamento de pósitrons proporcionou uma forma direta de avaliação de  $f_G$  e  $\alpha_V$ , como será mostrado na Seção 3.5.

### 3.3 - Transições Múltiplas

Devido à importância tecnológica e teórica da temperatura de transição vítrea, os métodos para estudá-la têm sido continuamente desenvolvidos e refinados. Como resultado, descobriu-se que em um grande número de polímeros transições secundárias podem ocorrer, as quais podem ser significantes em seus efeitos sobre as propriedades tecnológicas destes materiais.

Quando a existência de transições adicionais a  $T_G$  tornou-se evidente, adotou-se, por convenção, nomear a mais alta transição, que não fosse  $T_F$ , como transição  $\alpha$ , chamando as demais de  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ , etc., em ordem decrescente de temperatura. Na maior parte dos casos, mas nem sempre, a transição vítrea corresponde a transição  $\alpha$ . Esta forma de nomenclatura ignora a motivação física para cada transição, logo os mecanismos que ditam algumas destas transições podem ser comuns a vários polímeros em alguns casos e, em outros, específicos para um determinado polímero<sup>19</sup>.

Em polímeros amorfos, a medida em que a temperatura cresce, as moléculas ganham energia suficiente para adquirir movimentos adicionais. Nestes materiais 5 tipos de transição parecem ser possíveis<sup>19</sup>:

- Movimento de grupos laterais em torno de eixos transversais à cadeia;

- Movimento de 2 a 4 meros na cadeia principal (efeito Shatzki);
- Movimento de meros contendo átomos heterogêneos na cadeia principal;
- Movimento de segmentos com 10 a 50 átomos (corresponde à  $T_G$ );
- Movimento da cadeia inteira como uma unidade (denominado de  $T_{l,l}$ ).

No mecanismo de virabrequim de Shatzki<sup>19</sup>, foi postulado que em um polímero randomicamente orientado, com ligações potencialmente co-lineares separadas por 4 grupos metileno, o segmento formado por estes grupos pode girar em torno das ligações colineares como um virabrequim, desde que a energia e o volume livre sejam suficientes para tal. Esta transição, comumente dominante em polímeros cristalinos, é algumas vezes chamada de transição vítrea II, devido a sua significância. Em alguns casos esta transição é tomada por  $T_G$ . Em polímeros altamente cristalinos, o movimento de 10 a 50 átomos da cadeia principal, necessário para a transição vítrea, pode ser dificultado pela rede cristalina, tornando-o menos significativo que o efeito de Shatzki. Conseqüentemente, esta temperatura é, em alguns casos, denominada de transição vítrea I.

A transição líquido-líquido<sup>19</sup> está ligada à colocação em movimento de uma cadeia inteira. Esta transição pode surgir em temperaturas superiores a  $T_G$ , logo supõe-se que deva envolver um número maior de átomos. Em baixos pesos moleculares, não é observada, da mesma forma como na presença de ligações cruzadas.

Em polímeros cristalinos, não apenas os 5 tipos de transição mencionados acima podem ocorrer, como também<sup>19</sup>:

- Ponto de fusão cristalino ( $T_F$ );

- Transição de 1ª ordem de uma fase cristalina para outra;
- Movimento de pequenos grupos laterais dentro dos cristalitos;
- Interação entre regiões cristalinas e amorfas;
- Perdas friccionais dentro dos cristalitos.

O ponto de fusão cristalino,  $T_F$ , é de considerável importância tecnológica. A fusão em polímeros de alto peso molecular, ao invés de mostrar-se como uma transição abrupta à temperatura constante, ocorre progressivamente em uma faixa de temperatura. A explicação para esta faixa de temperaturas está numa faixa equivalente de estabilidade dos cristalitos, advinda de variações em seu tamanho e perfeição. Isto significa que a fusão parcial dos núcleos menos estáveis ocorre deixando um resíduo de cristalitos não fundidos. Estas regiões estão distribuídas através da estrutura, podendo servir como centros de nucleação para posterior crescimento. Ou seja, durante a fusão do material, ocorre simultaneamente uma recristalização do mesmo, gerando cristalitos mais perfeitos e aumentando a espessura das lamelas. O ensaio mais comumente empregado para a avaliação da fusão é a calorimetria de varredura diferencial (DSC)<sup>22</sup>.

### **3.4 - Transições em Polipropileno**

A mais baixa transição no polipropileno surge em 20 K (-253°C) e tem sido atribuída à rotação lateral do grupo metil nas regiões amorfas. Esta transição é reduzida em 10% através do recozimento a 140°C<sup>19</sup>.

Uma transição larga e de baixa intensidade, situada entre -80 e -100°C também foi observada. Acredita-se que esteja relacionada à movimentação de pequenos segmentos, envolvendo 8 átomos, uma vez que a sétima ligação da

cadeia principal é colinear, tratando-se assim de uma transição devida ao efeito de Shatzki.

Por volta de 0°C encontra-se outra transição, sendo esta fortemente dependente da percentagem de cristalinidade, tornando-se insignificante em teores muito altos desta. Há uma transição dúctil-frágil associada a esta temperatura em polímeros com baixa cristalinidade, além de um grande amortecimento mecânico avaliado por meio do ensaio dinâmico-mecânico. Ao que tudo indica, esta parece tratar-se da  $T_G$  principal do polipropileno.

Alberola et alii<sup>23</sup> relatam que quando a cristalinidade é aumentada através de recozimento, a transição vítrea pode ser deslocada para temperaturas mais baixas com um maior amortecimento mecânico. Tal fato deve-se ao aumento do tamanho dos cristalitos, o que parece ocasionar uma diminuição da interação entre as fases cristalina e amorfa. Ou seja, cristalitos de tamanho reduzido são mais efetivos na restrição ao movimento da fase amorfa, elevando  $T_G$ .

Na faixa entre 60 e 100°C ocorre outra transição, a qual parece ter a sua magnitude aumentada com o aumento da fração amorfa. Esta temperatura de transição é aumentada pelo recozimento e pelo aumento do teor de cristalinidade. Este pico tem sido referido como tratando-se de uma transição de desordem cristalina, ou um processo pre-fusão. Alberola et alii<sup>23</sup> sugeriram a interpretação mostrada na Figura 3.2 para a curva de DSC do polipropileno. Nesta,  $T_1$  está associada a um pico endotérmico devido à fusão de cristalitos de tamanho reduzido ou com baixo grau de perfeição ou domínios ordenados da fase amorfa,  $T_2$  está associada a um pico exotérmico devido à cristalização na fase amorfa, e  $T_3$  corresponde ao pico de fusão dos cristais com grande espessura e elevado grau de perfeição. O fato de domínios cristalitos imperfeitos serem dissolvidos parece



aumentar a liberdade de movimento na fase amorfa permitindo que esta se organize em novos domínios de maior ordenamento, esta transição parece corresponder então à uma reorganização das cadeias.

FIGURA 3.2 - Curva de DSC de um filme de polipropileno com cristalinidade em torno de 60%<sup>23</sup>.

Durante a fusão é comum o surgimento de múltiplos picos endotérmicos<sup>24,25</sup>.  
As seguintes explicações têm sido dadas para este fenômeno:

- Existência de muitas formas cristalinas, formas morfológicas, tamanhos de cristalitos ou nível de ordenamento cristalino;
- Fusão, recristalização e refusão;
- Fusão e contração ocorrendo de forma concomitante.

## 4 - VISCOELASTICIDADE E ENSAIO DINÂMICO MECÂNICO

### 4.1 - Introdução

O ensaio de tração é o meio mais utilizado na avaliação das propriedades mecânicas dos materiais, contudo, devido a natureza viscoelástica dos materiais poliméricos, este pode levar a um conhecimento incompleto acerca de seu comportamento mecânico. Geralmente, apenas uma temperatura e uma velocidade estão expressas em uma curva Tensão x Deformação, e estes fatores costumam ter influência decisiva sobre as propriedades desta classe de materiais devido à sua natureza viscoelástica. E é justamente no estudo deste comportamento viscoelástico que o ensaio dinâmico-mecânico revela-se como uma das mais eficientes ferramentas de estudo<sup>26</sup>.

### 4.2 - Viscoelasticidade

Um interessante artifício para a compreensão da forma da curva Tensão x Deformação dos materiais poliméricos é a utilização de modelos mecânicos de molas e pistões<sup>27</sup>. Observando a Figura 4.1, pode-se analisar a relação entre estes modelos e alguns comportamentos mecânicos ideais. Uma mola possui um módulo de elasticidade constante e independente da velocidade de ensaio e da temperatura, seguindo a Lei de Hooke (Fig. 4.1-A). Já um pistão, não possui um módulo de elasticidade, mas a força que resiste ao seu deslocamento é proporcional à velocidade de ensaio e inversamente proporcional à temperatura (Fig. 4.1-B).

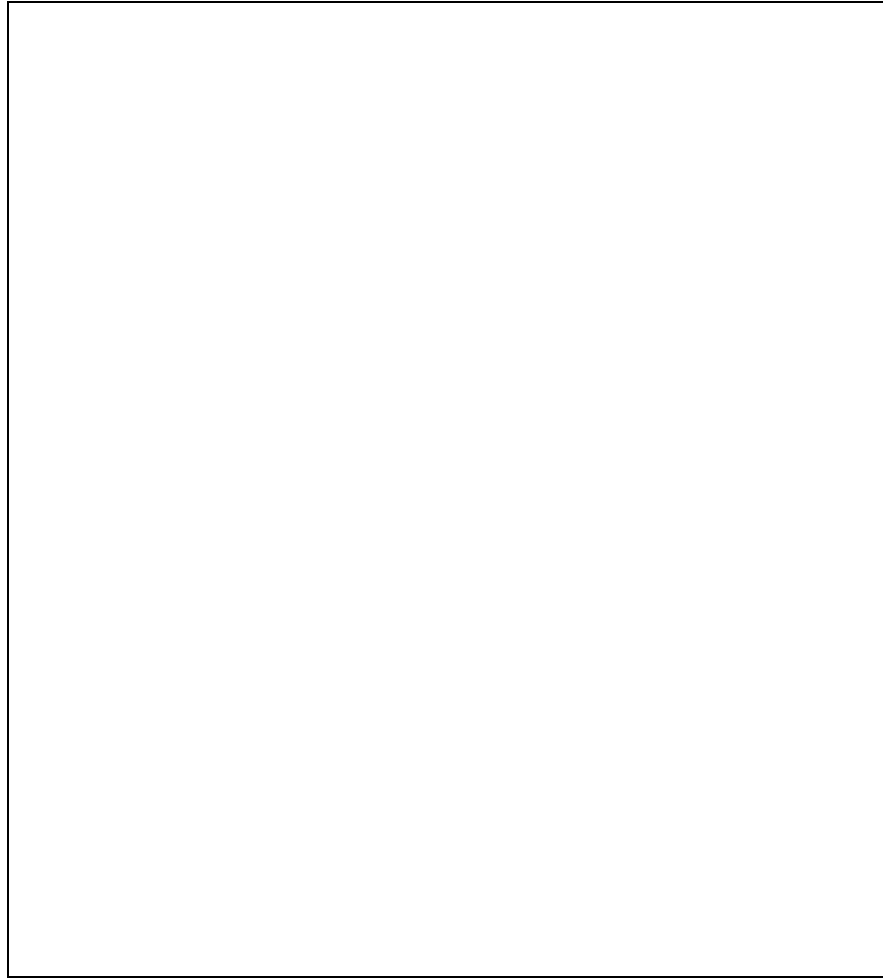


FIGURA 4.1 - Comportamento das curvas Tensão x Deformação em modelos simples de pistões e molas com duas velocidades de ensaio ( $v = d\varepsilon/dt$ )<sup>26</sup>.

O modelo C é chamado de modelo de Voigt ou Kelvin e possui a seguinte expressão para descrever o seu comportamento.

$$\sigma = v\eta + E\varepsilon \quad (4.1)$$

onde  $v$  é a velocidade de ensaio ( $d\varepsilon/dt$ ),  $\eta$  é a viscosidade do líquido no pistão e  $E$  é o módulo de elasticidade da mola. Devido à presença do pistão o valor inicial da

tensão é diferente de zero. A inclinação da curva está relacionada com o módulo da mola.

O modelo D, por sua vez, é chamado de unidade de Maxwell e pode ser descrito pela expressão :

$$\sigma = v\eta[1 - \exp(E\varepsilon/v\eta)] \quad (4.2)$$

A inclinação inicial da curva deve-se ao módulo de elasticidade, o qual é independente da velocidade de deformação nesta parte da curva que corresponde à deformação da mola. Em maiores deformações a inclinação diminui de acordo com a velocidade de sollicitação, isto se deve ao fato do pistão começar a relaxar parte da tensão.

Materiais reais possuem comportamento mais complexo do que o demonstrado por estes modelos<sup>27</sup>. Polímeros muito frágeis podem ser descritos pelo modelo A, enquanto que outros um pouco menos frágeis podem ser descritos pelo modelo D. Entretanto, nenhum dos modelos apresentados é capaz de descrever o limite de escoamento de materiais dúcteis. Por outro lado, os modelos apresentados demonstram a natureza viscoelástica dos materiais poliméricos, e assim, ajudarão na compreensão de uma série de peculiaridades do comportamento mecânico desta classe de materiais.

### **4.3 - Ensaio Dinâmico-Mecânico**

O módulo de elasticidade, dinâmico ou estático, é a mais básica de todas as propriedades mecânicas, sendo a sua utilização em aplicações estruturais bastante conhecida. Por outro lado, o amortecimento mecânico de um material nem sempre é

totalmente compreendido, embora seja, em geral, o mais sensível indicador dos movimentos moleculares, ainda que no estado sólido. Além do interesse científico por estes movimentos, deve-se ressaltar a grande importância prática na determinação do comportamento mecânico dos polímeros. Justamente por isso, o valor absoluto do amortecimento, bem como os valores de temperatura e frequência em que o pico de amortecimento surge são de considerável interesse.

O ensaio dinâmico-mecânico encontra a sua aplicação exatamente no conhecimento destas propriedades<sup>27</sup>, já que a partir delas pode-se inferir sobre a estabilidade dimensional, vida sob fadiga, tenacidade, resistência ao impacto, desgaste e coeficiente de fricção. Vale ainda notar que o amortecimento é altamente sensível a todos os tipos de transição<sup>28</sup>, processos de relaxamento<sup>29</sup>, heterogeneidades estruturais e morfologia de sistemas multifásicos, podendo ainda ser utilizado como ferramenta analítica para a medição do peso molecular, composição de copolímeros<sup>30</sup>, grau de heterogeneidade de ligações cruzadas, efeito de tratamentos térmicos na morfologia cristalina, extensão da cura em resinas termofixas<sup>31</sup> e caracterização de compósitos<sup>32</sup>. Por fim, pode-se obter, a partir deste ensaio, a curva mestre citada na Seção 3.2, estabelecendo o comportamento mecânico do material para longos tempos<sup>33,34,35</sup>.

Para a realização do ensaio dinâmico-mecânico, existe uma grande variedade de equipamentos baseados nos mais diversos princípios. No momento, para facilitar a compreensão do princípio deste ensaio, será considerado um arranjo experimental em que uma das extremidades é submetida a um deslocamento senoidal trativo, enquanto que na outra realiza-se a medição da força transmitida para uma célula de carga, a qual registrará uma onda senoidal de sollicitação. Neste tipo de experimento permite-se ainda o controle da temperatura,  $T$ , sob a qual é

realizado o ensaio. É sempre mais conveniente trabalhar com deformação e tensão, assim, teremos, respectivamente, para a deformação induzida e a tensão de resposta, as seguintes expressões<sup>27,29</sup>:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \text{sen}(wt) \quad (4.3)$$

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(wt + \delta) = \sigma_0 \text{sen}(wt) \cos \delta + \sigma_0 \cos(wt) \text{sen} \delta \quad (4.4)$$

onde  $w$  é a frequência de oscilação, e  $\delta$  é o ângulo de defasagem entre as ondas sentidas. Até aqui todos os parâmetros envolvidos são de leitura direta no experimento.

Pode-se, então definir o módulo de elasticidade complexo :

$$E_i = E' + iE'' \quad (4.5)$$

O termo  $E'$  é chamado de módulo de armazenamento e está relacionado com a energia elástica armazenada em cada ciclo, correspondendo, na verdade, ao módulo de elasticidade macroscópico do material; já  $E''$  é chamado de módulo de perda, ou amortecimento, estando relacionado com a energia viscosa dissipada sob a forma de calor em cada ciclo. O cálculo destes termos é realizado por :

$$E' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \cos \delta \quad (4.6)$$

$$E'' = (\sigma_0/\varepsilon_0) \text{sen} \delta \quad (4.7)$$

e a relação

$$\tan \delta = E''/E' \quad (4.8)$$

é chamada de fator de dissipação ou fator de amortecimento.  $\sigma_0$  é a tensão máxima em cada ciclo de oscilação, e  $\varepsilon_0$  é a deformação máxima em cada ciclo de deformação. Evidentemente todos os parâmetros são dependentes das temperatura e da frequência, por conseguinte um desses dois deverá sempre permanecer constante.

O formato típico das curvas obtidas neste tipo de ensaio é mostrado na Figura 4.2. O amortecimento é uma medida da imperfeição da elasticidade, um material com um grande pico de amortecimento, possui boa parte da energia de deformação transformada em calor; por outro lado, materiais perfeitamente elásticos não exibem amortecimento algum. Este pico de amortecimento está relacionado com o relaxamento da estrutura do polímero, de tal forma que alguns grupos e pequenas cadeias podem mover-se.

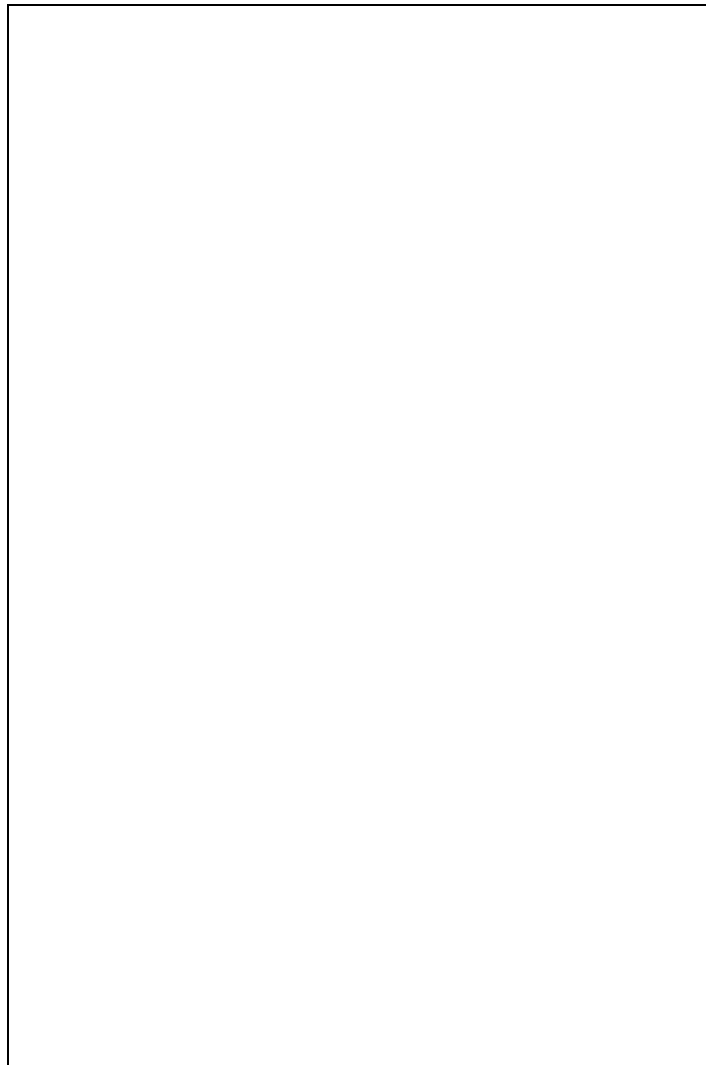


FIGURA 4.2 - Propriedades dinâmico-mecânicas da borracha natural em função da temperatura na região da transição vítrea<sup>27</sup>.

#### 4.4 - Efeito da Temperatura

O ensaio dinâmico-mecânico é muito sensível às transições descritas no Capítulo 3, apresentando uma grande vantagem sobre outras formas de ensaio por corresponder a um comportamento macroscópico do material, superando assim pequenas variações microestruturais locais. Desta forma pode-se ter uma idéia mais clara das alterações de comportamento do material estudado com a temperatura quando em serviço. A Figura 4.3 mostra o comportamento típico de um polímero quando submetido a este ensaio, no caso faz-se uso de uma borracha como exemplo devido ao seu comportamento característico, facilitando a compreensão posterior de alterações de comportamento mais sutis.

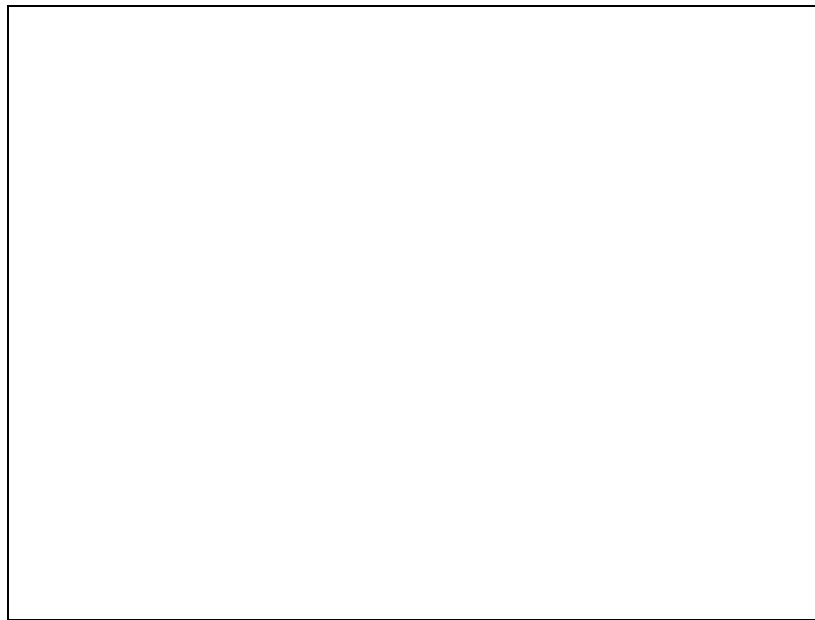


FIGURA 4.3 - 5 regiões do comportamento viscoelástico em uma borracha. O efeito da presença de regiões cristalinas é mostrado pela linha tracejada. 1 - Região



Vítrea; 2 - Região de transição vítrea; 3 - Região de platô “borrachoso”; 4 - Região de escoamento “borrachoso”; 5 - Região de escoamento líquido<sup>8</sup>.

O módulo de elasticidade abaixo da temperatura de transição vítrea permanece constante para a maioria dos polímeros. Nesta região vítrea, os movimentos moleculares estão restritos a vibrações e movimentos rotacionais de curto alcance.

Na Região 2 encontra-se a região de transição vítrea<sup>8</sup>, a qual pode ser interpretada como a ativação de movimentos moleculares coordenados de longo alcance. Enquanto entre 1 a 4 átomos da cadeia estão envolvidos nos movimentos abaixo da transição vítrea, entre 10 e 50 átomos atingem uma energia térmica suficiente para moverem-se de maneira coordenada nesta região. O pico de  $\tan \delta$  da Figura 4.2 situa a transição vítrea entre 5°C e 15°C acima da  $T_G$  medida por dilatométrica térmica diferencial (DTA). Já o máximo de  $E''$  em baixa frequências situa-se muito próximo a  $T_G$  via DTA.

A Região 3 é o patamar “borrachoso”, onde o módulo de elasticidade decresce lentamente. Nesta região, os polímeros exibem comportamento elastomérico de longo alcance, o que significa que o material pode alcançar grandes deformações elásticas, com uma relação tensão deformação não necessariamente linear. O rápido e coordenado movimento molecular é governado pelos fenômenos de reptação (movimento das cadeias de forma idêntica ao movimento de seres rastejantes) e difusão.

Num polímero cristalino a linha tracejada é seguida, apresentando uma tendência a tornar-se independente da temperatura. A altura e inclinação do patamar será governada pela estrutura cristalina presente e pelo grau de

cristalinidade. A redução da variação com a temperatura para polímeros semicristalinos deve-se ao fato dos domínios de cristalinidade funcionarem como restrições rígidas ao movimento das cadeias. Assim, o movimento coordenado de cadeias somente será possível nos domínios amorfos. Observa-se então que as porções amorfas atravessam a transição vítrea, enquanto que as porções cristalinas permanecem rígidas. O platô cristalino estende-se até que o ponto de fusão,  $T_F$ , do polímero seja alcançado, quando este torna-se líquido.

A medida que a temperatura é aumentada em polímeros amorfos, alcança-se a região de escoamento “borrachoso”. Nesta, o polímero é marcado por propriedades elastoméricas e de escoamento, dependendo da escala de tempo do experimento. Para tempos curtos, os enovelamentos físicos não estão aptos a relaxar, e o material mantém o seu comportamento elastomérico. Já para longos tempos, a grande movimentação molecular propiciada pela temperatura permite que conjuntos de cadeias movam-se de maneira coordenada.

Em temperaturas ainda mais altas, a região de escoamento líquido é alcançada e o polímero escoar prontamente. A alta energia concedida às cadeias permite a reptação através dos enovelamentos, bem como o escoamento de moléculas individuais.

#### **4.5 - Efeito da Frequência**

A Figura 4.4 mostra o efeito da variação da frequência sobre as curvas Módulo de Elasticidade x Temperatura e Amortecimento x Temperatura. O deslocamento da curva depende da frequência, do valor absoluto de  $T_G$  e do calor de ativação<sup>27</sup>.

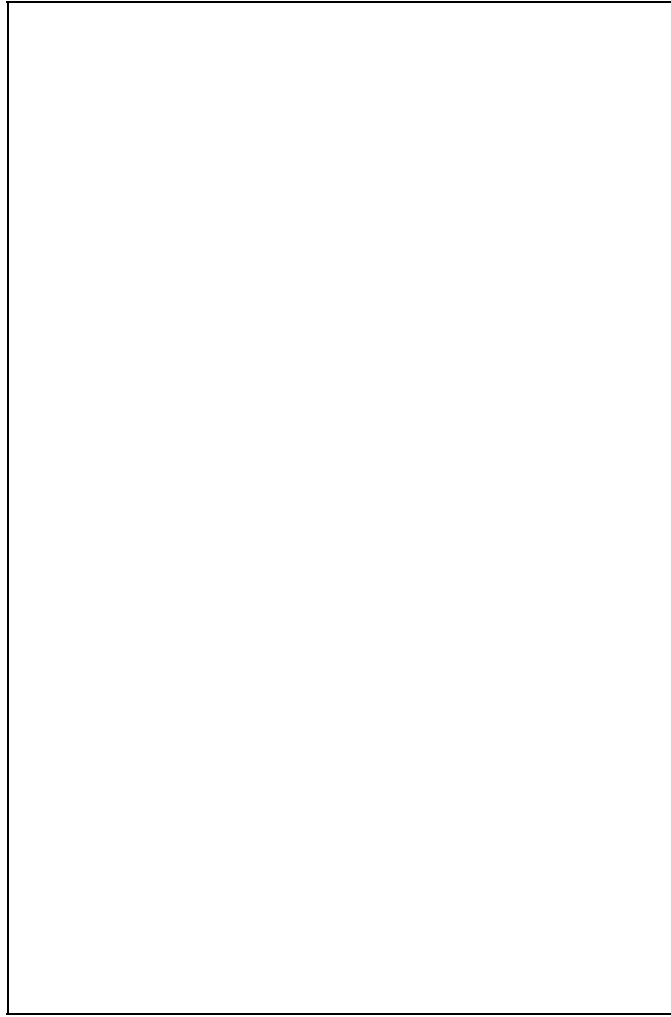


FIGURA 4.4 - O módulo e o amortecimento de um polímero amorfo típico como função da temperatura<sup>27</sup>.

#### 4.6 - Efeito do Peso Molecular

A Figura 4.5 mostra a variação do módulo de elasticidade com a temperatura para diferentes pesos moleculares. O platô existente acima de  $T_g$  deve-se ao

embaraçamento das cadeias, o que restringirá o movimento destas e será responsável pela resistência mecânica. Tal processo ocorrerá até que a temperatura seja suficientemente alta para mover uma grande fração deste “nós”, de modo a aliviar as tensões locais<sup>27</sup>, fazendo com que o polímero apresente escoamento viscoso. Já o comportamento do fator de amortecimento perante as variações de peso molecular é analisado na Figura 4.6. Nota-se que o valor do mínimo da curva diminui com o aumento do peso molecular, o que pode servir como forma de avaliação do peso molecular através da técnica de DMTA.

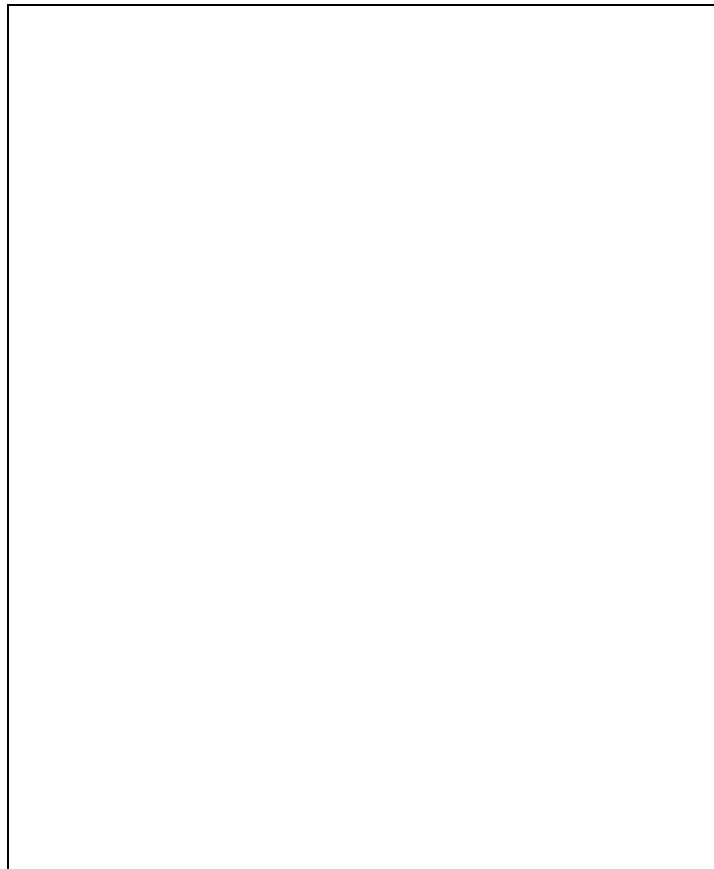


FIGURA 4.5 - Módulo Elasticidade x Temperatura de um polímero com diferentes pesos moleculares<sup>27</sup>.

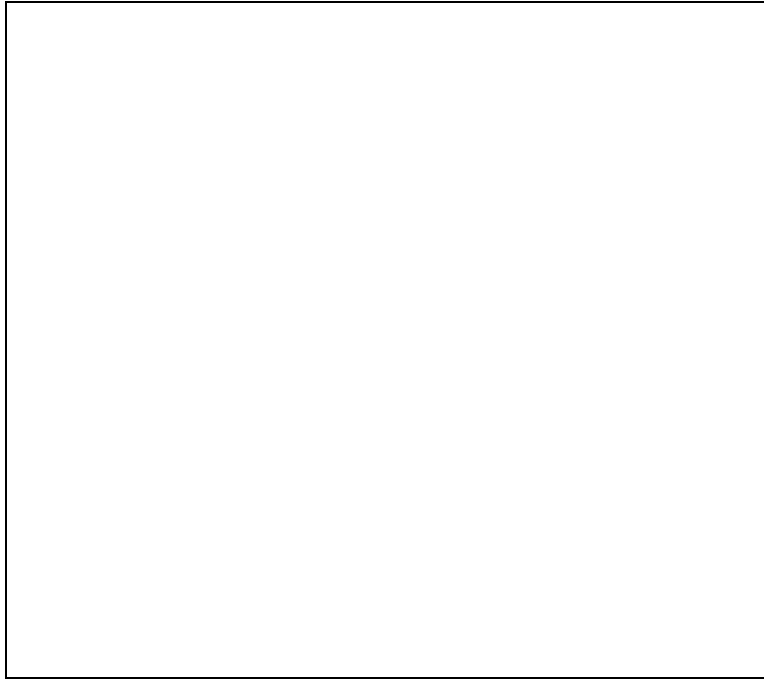


FIGURA 4.6 - Variações da curva Fator de Amortecimento x Temperatura com o peso molecular<sup>15</sup>.

#### 4.7 - Efeito da Cristalinidade

Devido ao efeito de ancoragem das cadeias e ao reforço dos cristalitos, observa-se que o módulo de elasticidade cresce rapidamente com o aumento da cristalinidade. Como uma primeira aproximação, o módulo de elasticidade pode ser relacionado com o grau de cristalinidade através da expressão<sup>26,23</sup>:

$$\log E = X_C \log E_C + (1-X_C) \log E_A \quad (4.9)$$

onde  $E_C$  é o módulo de elasticidade de um cristal puro e  $E_A$  o módulo de um polímero amorfo acima de  $T_G$ . Contudo, esta aproximação é válida somente para pequenos graus de cristalinidade e não leva em conta a morfologia dos cristais

existentes. Para graus moderados de cristalinidade, as teorias existentes para estimar o valor do módulo de elasticidade costumam fornecer valores inferiores aos observados. Tal fato deve-se, provavelmente, à continuidade de ambas as fases, amorfa e cristalina. Já para graus elevados de cristalinidade, faz-se necessária a utilização da teoria de materiais compósitos, considerando a fase amorfa como estando dispersa no material.

Geralmente, o comportamento dinâmico dos polímeros semicristalinos é mais complexo do que o dos amorfos<sup>27</sup>. Há um pico de amortecimento correspondente à transição vítrea, entretanto, a intensidade deste é reduzida pois parte do polímero encontra-se ancorada na rede cristalina. Pode-se estimar a intensidade do pico pela expressão :

$$\tan \delta = X_C (\tan \delta)_C + (1-X_C) (\tan \delta)_A \quad (4.10)$$

onde os índices a e c referem-se, respectivamente, às contribuições das fases amorfa e cristalina. Uma vez que em geral o amortecimento deve-se principalmente à fase amorfa, a equação (4.10) poderá ser aproximada por :

$$\tan \delta \cong (1-X_C) (\tan \delta)_A \quad (4.11)$$

## 5 - VOLUME LIVRE

### 5.1 - Introdução

A partir das questões discutidas na seção 3.2, um dos focos principais da pesquisa em polímeros passou a ser a quantificação da relação entre movimento molecular e volume livre. Num estágio inicial, o volume livre era considerado um conceito teórico que não podia ser medido experimentalmente. Podia apenas ser deduzido por medidas indiretas, como a medição do volume específico, ou calculado a partir de modelos teóricos como o modelamento espacial das moléculas a partir das forças de van der Waals. Esta era uma dificuldade intrínseca à tentativa de medir um volume da ordem de angstroms<sup>36</sup>.

Recentemente, tornou-se possível conhecer as dimensões e a fração de volume livre presente em um polímero através da espectroscopia de aniquilamento de pósitrons<sup>36</sup>. Desde a década de 80, esta técnica vem sendo largamente utilizada nos estudos de física de polímeros proporcionando dados experimentais que corroboram as teorias formuladas para o seu comportamento, como a descrita na Seção 3.2..

### 5.2 - Aniquilamento de Pósitrons como Forma de Quantificar o Volume Livre

A espectroscopia por aniquilamento de pósitrons (PAS) proporciona uma maneira única para obter-se informações sobre a estrutura interna do material<sup>36</sup>. Esta informação provém dos fótons de raio- $\gamma$  formados quando um pósitron é aniquilado, podendo ser obtida através da avaliação de 3 quantidades diferentes: a

correlação angular entre os raios- $\gamma$ , a distribuição de energia dos raios- $\gamma$  ou da distribuição de tempo de vida dos pósitrons. A distribuição do tamanhos de volume livre presentes nos polímeros pode ser avaliada através da distribuição destes tempos de vida<sup>24</sup>.

A maioria dos pares pósitron-elétron em sólidos e líquidos num sólido ocorrem a partir de um estado singlet (spins anti-paralelos) com a emissão de 2 fótons (raios- $\gamma$ ). Estes fótons portam a energia e o momento totais do par aniquilado. Como a energia de repouso de um elétron ou pósitron é de 0,511 MeV, a energia total dos 2 fótons é de pelo menos 1,022 MeV.

Um pósitron irradiado na matéria condensada normalmente atinge a energia térmica antes de ser aniquilado, neste caso o seu momento é negligenciado em comparação com aquele dos elétrons aniquilados (cujas energias são da ordem de alguns eV). Entretanto, o pósitron pode interagir com a vizinhança de modo a introduzir componentes de Fourier de maior grau em sua função de onda. O processo de aniquilamento é uma medida de momento proporcionando valores cujas probabilidades são dadas pela transformada de Fourier do produto da função de onda do pósitron e do elétron. Assim, quando o pósitron é confinado em um espaço reduzido, as componentes de Fourier de alto grau resultantes levam a um espectro mais amplo de valores de momento através dos pares de fótons emitidos.

A distribuição do tempo de vida dos pósitrons (PAL) antes do aniquilamento proporciona informação sobre o ambiente em que estes se encontravam. Num ambiente homogêneo, cada pósitron possui a mesma probabilidade de aniquilamento por unidade de tempo, e a distribuição dos pósitrons é expressa por um exponencial, como aquela que descreve um núcleo radioativo em decaimento.



Assim, se  $N_{P0}$  pósitrons são criados no tempo  $t=0$ , o número de pósitrons,  $N_P$ , remanescentes no tempo  $t$  é dado por<sup>36</sup>:

$$N_P = N_{P_0} e^{-t/\tau} \quad (5.1)$$

onde  $t$  é o tempo e  $\tau$  é o tempo de vida médio.

Contudo, a distribuição do tempo de vida dos pósitrons na matéria raramente segue esta descrição simples. Quando um material não é homogêneo, diferentes pósitrons podem estar em diferentes ambientes. Além disso, um pósitron pode capturar um elétron e formar um positrônio (Ps), um estado de ligação entre o elétron e o pósitron similar ao átomo de hidrogênio. O tempo de vida de um átomo Ps depende da orientação relativa do spin do pósitron e do elétron. O átomo de orto-positrônio (spins paralelos), o-Ps, pode ser aniquilado com a emissão de três fótons, sendo este um processo muito mais lento que a emissão de dois fótons por um para-positrônio (spins anti-paralelos), p-Ps. Assim o tempo de vida médio do o-Ps é de 142 ns, enquanto que o p-Ps possui um tempo de vida de apenas 125 ps. Conseqüentemente, quando positrônio e pósitrons livres estão presentes na amostra, há três ou mais populações distintas de pósitrons, sendo a distribuição do tempo de vida dos pósitrons uma soma de vários decaimentos exponenciais, cada um com seu valor característico de  $\tau$ .

O tempo de vida  $\tau$  característico do o-Ps na matéria condensada é consideravelmente menor do que aquele do vácuo<sup>36</sup>, 142 ns, devido à captura do pósitron por outros elétrons da vizinhança. Ainda assim, este tempo de vida é mais longo do que o tempo de vida dos outros pósitrons no material, já que o elétron do o-Ps constitui-se numa blindagem parcial para o pósitron em relação a spins anti-paralelos. Polímeros com grandes frações de volume livre formam um ambiente

favorável para os átomos o-Ps, os quais podem sobreviver por até 4 ns. O valor de  $\tau$ , assim com a intensidade relativa de sua componente pode fornecer informações sobre o volume livre presente no material. Os tempos de vida das demais componentes também podem ser reveladoras.

Tipicamente, observam-se quatro tempos de vida médios distintos presentes no material<sup>36</sup>,  $\tau_s$ ,  $\tau_1$ ,  $\tau_2$  e  $\tau_3$ . O tempo  $\tau_s$  corresponde ao tempo de vida da fonte, resultado dos pósitrons aniquilados antes de atingir a amostra propriamente dita, os quais são absorvidos pelo próprio invólucro da fonte de pósitrons. Por conseguinte este tempo dependerá do material utilizado para tal, podendo nem mesmo existir.  $\tau_1$  resulta do auto-aniquilamento do p-Ps e formação de espécies p-Ps-moléculas no material, cujo tempo de vida é de aproximadamente 125 ps no vácuo. Já  $\tau_2$  é fruto do aniquilamento dos pósitrons livres, pósitrons aprisionados em volumes livres e formação de espécies pósitron-moléculas, com tempo de vida em torno de 400 ps no vácuo. Por fim,  $\tau_3$ , o tempo de vida de aniquilamento por arrancamento do o-Ps a  $\tau_3$ , em geral superior a 0,5 ns. Este arrancamento é um processo de extinção, onde o pósitron do o-Ps é aniquilado por um elétron, de spin contrário, proveniente das redondezas da parede da cavidade onde este está imerso.

Devido à natureza positiva da carga do pósitron, tanto o pósitron como o positrônio são repelidos pelas regiões iônicas dos polímeros, concentrando-se nos espaços abertos como buracos, bolhas e volumes livres. Assim os fótons emitidos no processo de aniquilamento originam-se predominantemente destas regiões. A combinação desta concentração preferencial com um tempo de vida mensurável pelos aparatos eletrônicos disponíveis permite que o o-Ps seja usualmente utilizado

para avaliar volume livre em materiais poliméricos, uma vez que pode-se avaliar as suas dimensões através do tempo de vida medido.

A taxa de aniquilamento do positrônio,  $\lambda_p$ , definida como o inverso da sua vida média,  $\tau$ , pode ser calculada através da equação:

$$\lambda_p = \frac{1}{\tau} = C * \int \rho_+(r)\rho_-(r)dr \quad (5.2)$$

onde  $\rho_-(r)$  e  $\rho_+(r)$  são as densidades de elétrons e pósitrons, respectivamente, e C é uma constante de normalização relacionada com o número de elétrons envolvidos no processo de aniquilamento. Seria necessário, então, relacionar as densidades do elétron e do pósitron com as dimensões moleculares, contudo este é um problema de mecânica quântica intratável no momento. As abordagens para a solução deste problema têm sido baseadas em duas estratégias: obter a melhor  $\rho_+(r)$  possível sem dispendir grande esforço na solução de  $\rho_-(r)$ , ou obter uma equação teórica através dos dados experimentais de pósitrons disponíveis e relacioná-los com os parâmetros de vazios de volume livre, utilizando uma equação semi-empírica.

No modelo de volume livre proposto para o aniquilamento do o-Ps, considera-se que este esteja confinado em um poço de potencial esférico<sup>37</sup>. Embora o conceito de volume livre seja diferente do conceito de um buraco esférico, esta suposição é necessária para que o problema seja mais facilmente tratado. Considera-se que a partícula de o-Ps resida em uma esfera de raio  $R_0$  com uma barreira de potencial infinita. A parte radial da equação de Schrödinger para o movimento do centro de massa é dada por:

$$\Phi_{Ps} = (2\pi R_0)^{-1/2} \text{sen}(2\pi r/R_0)/r \quad 0 \leq r \leq R_0 \quad (5.3)$$

$$\Phi_{Ps} = 0 \quad r > R_o$$

O cálculo da taxa de aniquilamento requer a densidade eletrônica  $\rho_e$ . Ao invés de buscar o seu cálculo pode-se utilizar uma abordagem semi-empírica, assumindo-se uma camada eletrônica homogênea com espessura  $\Delta R = R_o - R$  dentro do poço, com a qual o positrônio interage. A probabilidade do o-Ps estar no interior desta camada é dada por:

$$P = 4\pi \int_R^{\infty} |\Phi_{Ps}|^2 r^2 dr$$

$$(5.4)$$

Este simples modelo de uma caixa esférica é mostrado esquematicamente na Figura 5.1. O tempo de vida desta espécie estará então diretamente relacionado com o raio do poço, ou do volume livre, pela expressão:

$$1/\lambda_3 = \tau_3 = (1/2)[1 - R/R_o + \text{sen}(2\pi R/R_o)/2\pi]^{-1}$$

$$(5.5)$$

onde  $\Delta R$  é um parâmetro empírico, usualmente estimado como 1,656 Å a partir de  $\tau$  observado em materiais com tamanho de buraco e cavidade conhecidos. Conhecendo-se, então, o tempo de vida médio do o-Ps, ou a sua distribuição, conhece-se o raio médio do volume livre, ou a distribuição do mesmo, ou seja, infere-se sobre o volume livre presente no material.



FIGURA 5.1 - Diagrama esquemático de um modelo quântico semi-empírico para o Ps localizado no volume livre, modelado como um buraco esférico de raio R com uma camada eletrônica de espessura  $\Delta R$ . A função de onda é mostrada esquematicamente. A área sombreada representa a superposição das densidades do pósitron e do elétron<sup>37</sup>.

### **5.3 - Métodos Experimentais para Avaliação do Volume Livre por Aniquilamento de Pósitrons**

Praticamente todos os estudos com pósitrons em matéria condensada têm sido feitos com isótopos emissores de pósitrons, usualmente  $^{22}\text{Na}$  na forma  $^{22}\text{NaCl}$ . O Sódio-22 emite pósitrons com energia de até 540 keV. Em um polímero, estes pósitrons podem penetrar até uma profundidade da ordem de 1 mm antes de atingir a energia térmica, sendo este processo denominado de termalização. Este é um processo muito rápido<sup>36</sup>, inferior a 100 ps, assim sendo, poucos pósitrons são

aniquilados em altas energias. Entretanto, na medida em que os pósitrons emitidos possuem um espectro de energias, penetram em diferentes espessuras no material. Feixes monoenergéticos podem ser produzidos quando se deseja uma determinada profundidade na amostra.

Para medidas de tempo de vida, o emissor de pósitrons é usualmente recoberto por uma fina camada, a qual absorve em torno de 1% dos pósitrons, de modo a formar um “sandwich”. A amostra a ser analisada deve ser espessa o suficiente de modo a absorver todos os pósitrons que a atingem, ou seja, em geral com espessura superior a 1mm. As fontes utilizadas são geralmente muito fracas (da ordem de  $10^5$  becquerels, alguns microcuries).

A Figura 5.2 mostra o arranjo esquemático para a medidas de tempo de vida de pósitrons. O método é baseado na detecção do raio- $\gamma$  emitido pelo núcleo atômico simultaneamente (diferença inferior a alguns  $\mu\text{s}$ ) com a emissão do pósitron. Um detetor por cintilação é empregado para detectar este fóton de alta energia (1,27 MeV para o  $^{22}\text{Na}$ ), enquanto que um segundo detetor registra o fóton proveniente da aniquilação. O intervalo de tempo entre o aparecimento dos dois fótons é igual ao tempo de vida do pósitron. A incerteza na medida deste intervalo de tempo pode ser estimada através da observação do intervalo de tempo gerado por uma fonte  $^{60}\text{Co}$ , a qual emite 2 fótons de raio- $\gamma$  quase que simultaneamente<sup>37</sup>. A largura a meia altura desta distribuição de referência pode ser da ordem de 150  $\mu\text{s}$ , o que permite uma resolução de tempos de vida médio inferior a 100  $\mu\text{s}$ .

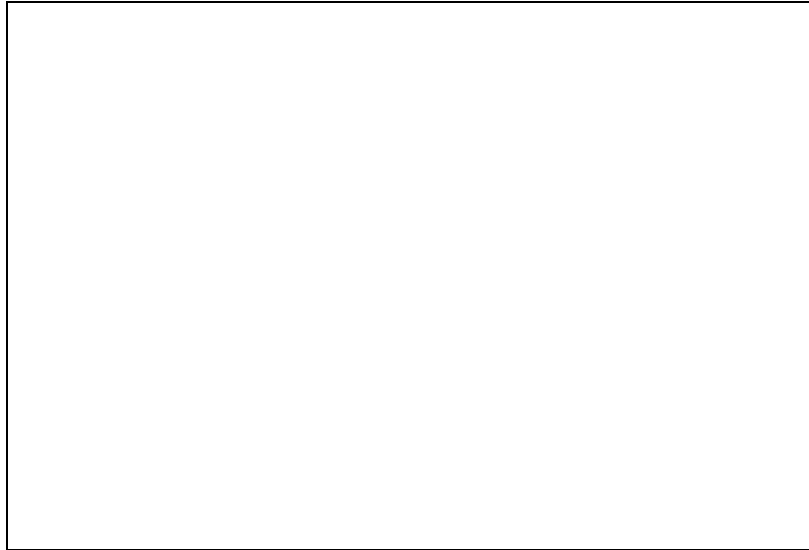


FIGURA 5.2 - Aparato para a medida de tempo de vida de pósitrons. De cada detector uma saída leva a um discriminador de fração constante (CFD - constant-fraction discriminator). Os pulsos CFD vão para o conversor tempo-amplitude (TAC - time-to-amplitude converter), cujo pulso de saída é proporcional à diferença de tempo entre os sinais dos CFDs e, conseqüentemente, ao tempo de vida dos pósitrons. Os amplificadores (AMP) e os analisadores monocanal (SCA - single-channel analyzers) são utilizados para sinalizar para o analisador multicanal (MCA - multichannel analyzer) aceitar pulsos TAC resultantes de fótons com a energia correta<sup>37</sup>.

A Figura 5.3 mostra o espectro típico de distribuição de tempo de vida obtido para um polímero através desta técnica. Este espectro pode atualmente ser analisado de duas formas distintas: análise do tempo de vida médio e análise contínua de tempo de vida. A primeira é considerada uma abordagem convencional e denominada de Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP). Em geral, os

resultados do método contínuo contêm toda informação contida na análise de tempo médio de vida, além de proporcionar o conhecimento da distribuição do tempo de vida; entretanto para realizar esta análise é necessária uma contagem de fótons muito grande, o que torna os experimentos por demais demorados.

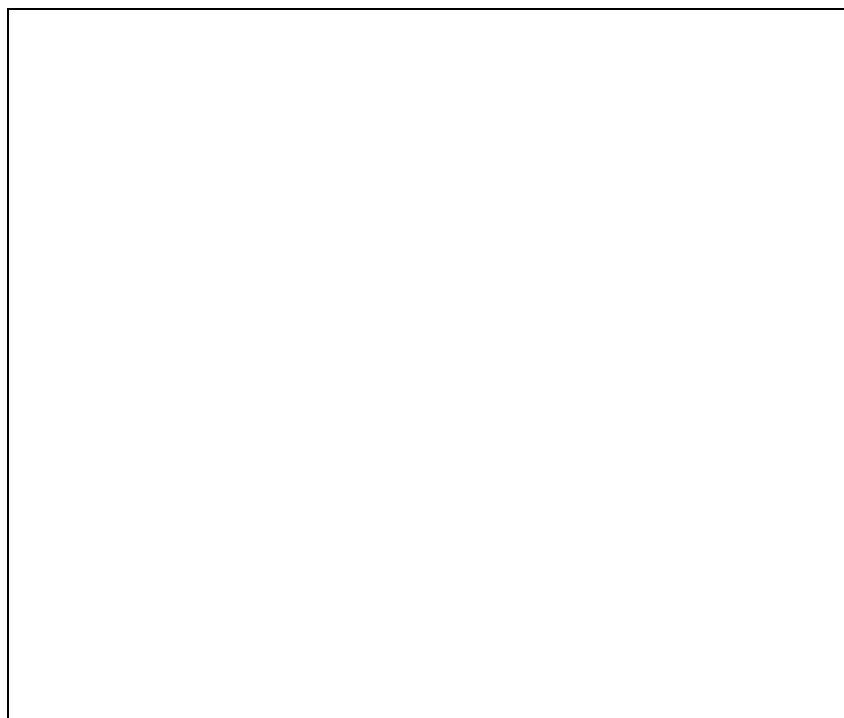


FIGURA 5.3 - Distribuição de tempo de vida da aniquilação de pósitrons em Teflon<sup>37</sup>.

Na abordagem de tempo médio de vida, a curva experimental  $y(t)$  é expressa com a expressão convoluída da função resolução dos instrumentos  $R(t)$  e de um número finito ( $n$ ) de exponenciais negativas:

$$y(t) = R(t) * \left[ N_0 \sum_1^n \alpha_i \lambda_i \exp(-\lambda_i t) + B \right] \quad (5.6)$$



$N_t$  é a contagem total normalizada, B é o “background”,  $\lambda_i$  é o inverso da *i*-ésima componente do tempo de vida ( $\tau_i$ ) e  $\alpha_i \lambda_i$  é a sua intensidade. Para analisar o espectro de forma adequada, o número de termos de decaimento (*n*) para o aniquilamento de pósitrons deve ser assumido. A resolução exata  $R(t)$  é geralmente desconhecida, sendo normalmente aproximada por uma combinação linear de funções Gaussianas. O espectro experimental é, então, ajustado pelo método dos mínimos quadrados à expressão 5.6, de modo a obter os parâmetros de ajuste  $\lambda_i$  e  $\alpha_i$ . Para realizar esta análise tem-se utilizado os programas PATFIT e POSFIT<sup>36</sup>.

Em polímeros amorfos é comum realizar-se este ajuste com 3 componentes. Pode-se, assim, encontrar o tempo  $t_0$  de início de cada decaimento exponencial, as três intensidades iniciais ( $I_1$ ,  $I_2$  e  $I_3$ ) e as três constantes de decaimento (recíprocas dos tempos médios de vida ( $\tau_1$ ,  $\tau_2$  e  $\tau_3$ )) para as funções exponenciais. Neste tipo de análise, utiliza-se um único parâmetro,  $\tau_3$ , para calcular o raio médio do volume livre através da expressão 4.5.

Por outro lado, a intensidade relativa correspondente a este tempo de vida,  $I_3$ , contém informação relativa ao número de “buracos” de volume livre presente. Desenvolveu-se uma expressão semi-empírica para determinar a fração de volume livre em um polímero<sup>36</sup>:

$$f_v = A \times V_f \times I_3$$

(5.6)

$V_f$  é o volume livre (em  $\text{Å}^3$ ) obtido a partir de  $\tau_3$ ,  $I_3$  (em %) é a intensidade relativa de o-Ps e A é um parâmetro obtido através de calibração a partir de outros parâmetros físicos, como o coeficiente específico de expansão volumétrica abaixo e

acima de  $T_G$ . Este valor costuma estar entre 0,001 e 0,002 para grande parte dos polímeros.

Na análise contínua do tempo de vida, o espectro experimental é expresso como um decaimento contínuo, da forma:

$$y(t) = R(t) * [N_t \int_0^{\infty} \lambda \alpha(\lambda) \exp(-\lambda t) d\lambda + B]$$

(5.7)

onde a função integral de decaimento do aniquilamento é simplesmente a transformada de Laplace da função densidade da probabilidade de decaimento  $\lambda \alpha(\lambda)$ . A solução exata de  $\alpha(\lambda)$  e  $\lambda$  constitui um problema matemático bastante complexo, uma vez que a função resolução não é conhecida com exatidão. Entretanto, a solução pode ser obtida se o espectro de referência de uma amostra com tempo de vida de pósitron conhecido for utilizado para a deconvolução do espectro desconhecido.

Para tal, costuma-se utilizar monocristais livre de defeitos e de alta pureza de Cu ( $\tau = 122 \text{ ps}$ ) ou Ni ( $\tau = 102 \text{ ps}$ ). A deconvolução pode ser realizada utilizando a técnica de inversão de Laplace. Para a realização desta análise tem-se utilizado o program CONTIN, desenvolvido por Provencher<sup>36</sup>. Dois importantes fatores podem afetar o resultado das análises: a estatística e a estabilidade eletrônica. Deve-se possuir contagens suficientes para este tratamento estatístico (em torno de  $10 \times 10^6$ ) e monitorar a estabilidade eletrônica cuidadosamente, desta forma, torna-se possível determinar a distribuição de volume livre.

Recentemente, severas críticas foram feitas à aplicabilidade desta forma de análise do espectro à distribuição de raios de volume livre em polímeros. Yu et ali<sup>38</sup> alegam que esta correlação traz embutida a suposição de que cada o-Ps permanece em um único buraco durante toda a sua vida. Contudo, se isto não for verdade, e

não existem argumentos fortes para tal afirmação, é possível apenas determinar a média dos tamanhos dos buracos e não a sua distribuição. Este trabalho critica ainda o uso da expressão 5.5, na medida esta foi desenvolvida para bolhas em líquidos moleculares, conseqüentemente, os únicos valores de R disponíveis para estimar  $\Delta R$  são os valores obtidos para estes líquidos.

#### **5.4 - EVMP em Polímeros Semi-cristalinos**

Apesar do grande número de aproximações envolvidas tanto nas teorias de volume livre quanto na relação entre a espectroscopia de vida média de pósitrons e os raios de volume livre, a concordância encontrada entre as distribuições teórica e experimental têm sido extremamente satisfatórias<sup>39</sup>. Esta concordância tem levado a medidas de PAL em função da temperatura<sup>40</sup>, pressão, tempo de envelhecimento<sup>41</sup> e grau de cristalinidade<sup>42</sup>. Em relação a esta última, não se tem chegado a um consenso na interpretação dos resultados.

Nakanishi et alii<sup>42</sup> realizaram estudos de EVMP em função do grau de cristalinidade em PEEK (poli-arileter-eter-cetona), o qual variou entre 1,5% a 26,5%. Neste estudo, observaram que o tempo de vida da componente  $\tau_3$  permaneceu constante e que a sua intensidade  $I_3$  variou linearmente com o grau de cristalinidade. Desta constatação, afirmaram que no PEEK semi-cristalino todo o o-Ps formado está localizado em locais de volume livre na fase amorfa. Já Shen et alii<sup>43</sup> afirmam que a componente  $\tau_2$  está associada a pósitrons na região cristalina, e  $\tau_3$  ao o-Ps na região amorfa, chegando a usar uma expressão para a avaliação da fração cristalina dada por:

$$X_c = \frac{I_2}{I_2 + I_3} \quad (5.8)$$

Por outro lado, Xie et alii<sup>44</sup> estudaram PET (poli-etileno-tereftalato) com grau de cristalinidade entre 0 e 53%, observando o mesmo comportamento de  $\tau_3$  e  $I_3$ . Contudo ao extrapolar os valores de  $I_3$  para 100% de cristalinidade, chegaram a um valor de 6%, o que implica na existência de o-Ps na fase cristalina. Neste trabalho é avaliada também a proposta de outros pesquisadores de que existem 2 componentes longas, onde a primeira,  $\tau_3$ , corresponde ao aniquilamento do o-Ps nas regiões de dobras das cadeias nas bordas das lamelas, e a segunda,  $\tau_4$ , corresponde ao aniquilamento por arrancamento do o-Ps no volume livre da fase amorfa. Avaliou-se, então, o ajuste do espectro com 3 e 4 componentes, tendo este grupo chegado a conclusão de que, se esta componente longa presente nas dobras de fato existe, está demasiado próxima da outra para permitir que o espectro de EVMP as revele de fato.

No caso específico do polipropileno, Ohko et alii<sup>45</sup>, relatam ter encontrado um melhor ajuste com 4 componentes no espectro. Assim, a componente  $\tau_2$  teria origem no aniquilamento de pósitrons aprisionados em pequenos espaços abertos como vacâncias, grupos de vacâncias e defeitos das cadeias na região cristalina. Já a componente  $\tau_3$  foi creditada ao aniquilamento do o-Ps em grandes espaços abertos, embora a origem destes ainda não tenha sido interpretada claramente. Por fim, a  $\tau_4$  atribuiu-se o aniquilamento por arrancamento do o-Ps formado no volume livre presente na fase amorfa. Outros autores<sup>46,47</sup>, têm utilizado o tradicional ajuste com três componentes para o polipropileno.

## 6 - METODOLOGIA

### 6.1 - Material Utilizado

Este trabalho foi desenvolvido a partir de uma manta de polipropileno ultra-alto orientado e de ultra-alto peso molecular (UHMW-PP) produzida pela companhia Don&Low Ltd, a qual gentilmente doou material para que esta pesquisa pudesse ser desenvolvida. O material enviado possuía a referência PT1643, tendo sido enviado em um rolo de 1,35 metros de largura contendo 50 m lineares de manta, ou 67,50m<sup>2</sup>. Por sua vez, esta manta foi confeccionada a partir de uma rafia de UHMW-PP desenvolvida pela companhia Montell Polyolefins.

A empresa Don&Low Ltd forneceu os dados referentes a uma manta de referência PT1692/MS semelhante a que foi enviada para esta pesquisa, exceto por não possuir estabilizante contra radiação ultra-violeta, os quais encontram-se relatados na Tabela 6.1.

TABELA 6.1 - Dados descritivos fornecidos pela Don&Low para a manta PT1692/MS.

Número de Fios em cada 10 cm	31
Densidade Linear da Manta	220 tex
Entrelaçamento	3/3
Cor	Cinza claro
Peso	140 g/m <sup>2</sup>
Resistência Típica a Tração	1620 N/50 mm
Alongamento Típico na Ruptura	7,3 %
Material	Poliiolefina termoplástica de alto módulo orientada
Acabamento	Extremidades seladas a quente

Segundo a Don&Low, para a obtenção de placas a partir desta manta deve-se realizar a prensagem a quente deste material sob pressões superiores a 661 kPa e temperaturas da prensa em torno de 155°C, de tal modo que o material permaneça em temperatura em torno de 135°C. Os painéis opacos deste material para blindagem, comercializados sob a marca registrada de Armodon™, têm sido fabricados pela empresa Attwater&Sons Ltd disponíveis em placas de (2,40x1,22)m com diferentes espessuras.

A empresa Don&Low forneceu ainda dados referentes ao produto Armodon™, os quais são reproduzidos na Tabela 6.2. Além destas, a empresa recomenda que o corte deste material deve ser feito com serra tico-tico dotada de lâmina de aço rápido e que a furação seja feita com brocas também de aço rápido. É informado ainda que não são produzidas partículas irritantes quando do trabalho mecânico

sobre este material, sendo advertida contudo a conveniência do uso de óculos de proteção quando de sua realização. Os laminados de polipropileno são ditos inertes e não irritantes ao organismo humano. Quanto à inflamabilidade, é esclarecido que os painéis de Armodon<sup>®</sup> são projetados para serem encapsulados, na medida em que, ao serem aquecidos, a decomposição começará à 300°C, com a fusão ocorrendo entre 165 e 170°C. A citada empresa afirma ainda que todos os materiais utilizados na confecção destes painéis são 100% recicláveis.

TABELA 6.2 - Dados relativos às propriedades físicas e estruturais dos painéis Armodon<sup>®</sup> fornecidos pela empresa Don&Low.

Densidade	0,85 g/cm <sup>3</sup>
Módulo de Elasticidade em Tensão	1,8 GPa
Módulo de Elasticidade em Compressão	725 MPa no mesmo plano do laminado 1.200 MPa perpendicular ao laminado
Limite de Resistência a Compressão	33,5 MPa no plano do laminado 270 MPa perpendicular ao laminado
Tensão de Flambagem	25 MPa
Módulo de Elasticidade em Flexão	6,5 MPa
Limite de Resistência a Tração	200MPa
Deformação na Ruptura	10%
Energia de Ruptura em Charpy à 23°C	90 kJ/m <sup>2</sup>
Energia de Ruptura em Charpy à -40°C	100 kJ/m <sup>2</sup>
Absorção de Água à 23°C em 24 h	0,28% de aumento de peso

Quanto ao comportamento balístico dos painéis de Armodon, a empresa Don&Low apresentou os resultados satisfatórios destes frente às munições apresentadas na Tabela 6.3. O citado fabricante recomenda ainda que para o caso da colagem destes painéis a placas cerâmicas seja utilizado o adesivo Mydrin® Type 27335 ou Moduline® da Shell.

TABELA 6.3 - Dados relativos aos ensaios balísticos dos painéis Armodon□ realizados pela empresa Don&Low. Nenhum dos projetis atravessou os citados painéis.

Espessura Nominal (mm)	Arma	Munição	Velocidade de Impacto (m/s)	Distância (m)	Número de Disparos
11	Rifle calibre 12 (cano 12)	2,5 pol No.6 11/4 oz.	370	1	2
16,5	Pistola 9mm	9mm Mk2Z Std	390	3	3
16.5	Uzi	Samson 9mm Para 115grn.	425	3	3
20	Pistola .357 Magnum	Remington .357 magnum 158 grn.	435	3	3
24	Pistola 44 Magnum	Remington .44 magnum 240 gr	456	3	3



## 6.2 - Confeção das Placas de Polipropileno

As placas de polipropileno foram confeccionadas a partir da manta de fibras de UHMW-PP. Cortou-se esta manta em quadrados de (18x18)cm, os quais foram cuidadosamente dispostos na matriz mostrada na Figura 6.1, de tal modo que as fibras individuais não permanecessem desalinhadas. Tal cuidado fez-se necessário devido à baixa coesão das fibras da manta dispostas em um ângulo de 90° entre si, o que tornou necessária a utilização de fita Durex<sup>®</sup> nas bordas do quadrado para mantê-las em posição. Esta fita somente era retirada durante a disposição final da manta na matriz. Cada placa foi prensada com 60 camadas de manta.



FIGURA 6.1 - Matriz utilizada na compactação das placas de polipropileno.

Terminada a disposição das camadas no interior da matriz e disposto o punção superior, o conjunto, composto de matriz e camadas de manta, era levado

até a prensa quente mostrada na Figura 6.2. O monitoramento da temperatura era realizado mediante termopares inseridos na matriz, a partir desta leitura variava-se a corrente através de um Variac. Este arranjo permitiu o controle da temperatura com precisão de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . Partindo-se da prensa já pré-aquecida na temperatura de prensagem, introduzia-se então o conjunto, tendo-se utilizado as temperaturas de 135, 150, 165 e  $185^{\circ}\text{C}$ . Aplicava-se, então, uma pressão de 3MPa ao conjunto. O tempo de prensagem foi contado a partir do momento em que conseguia-se estabilizar a temperatura no nível desejado, o que demorava em torno de 10 minutos após a introdução do conjunto. O tempo de prensagem utilizado foi de 30 minutos, após este período realizou-se o resfriamento em 3 diferentes vias: lentamente sob pressão, ao ar e em água. Ao longo deste trabalho será utilizada a seguinte nomenclatura para a descrição das placas:

- Prensagem a  $135^{\circ}\text{C}$  e resfriamento em água - P135AG;
- Prensagem a  $135^{\circ}\text{C}$  e resfriamento em ao ar - P135AR;
- Prensagem a  $135^{\circ}\text{C}$  e resfriamento lento na prensa - P135RL;
- Prensagem a  $150^{\circ}\text{C}$  e resfriamento em água - P150AG;
- Prensagem a  $150^{\circ}\text{C}$  e resfriamento ao ar - P150AR;
- Prensagem a  $150^{\circ}\text{C}$  e resfriamento lento na prensa - P150RL;
- Prensagem a  $165^{\circ}\text{C}$  e resfriamento em água - P165AG;
- Prensagem a  $165^{\circ}\text{C}$  e resfriamento ao ar - P165AR;
- Prensagem a  $165^{\circ}\text{C}$  e resfriamento lento na prensa - P165RL;
- Prensagem a  $185^{\circ}\text{C}$  e resfriamento lento na prensa - P185RL;

FIGURA 6.2 - Foto mostrando o aparato utilizado na prensagem.

A Figura 6.3 mostra o aspecto das placas produzidas segundo esta metodologia experimental.

FIGURA 6.3 - Foto mostrando o aspecto da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente.

A escolha da pressão de 3 MPa para a prensagem das placas teve por motivação básica o atendimento à recomendação da Don&Low no sentido de utilizar pressões superiores à 661 kPa, como citado na seção anterior. A pressão escolhida correspondeu à máxima carga que podia ser mantida na prensa hidráulica por longos tempos. Houve ainda um estágio exploratório inicial onde pequenas placas foram prensadas sob diferentes pressões à 150°C e as placas eram avaliadas segundo a adesão entre as camadas; tendo os melhores resultados sido obtidos nesta faixa de pressão.

### **6.3 - Determinação da Densidade**

Para a determinação da densidade, realizou-se a pesagem das amostras a seco e imersas em heptano. Fez-se uso para tal de uma balança de precisão Mettler com precisão de 0,00001 g. A pesagem da amostra imersa foi realizada pendurando-se a amostra em um fio de arame e imergindo-se o conjunto em heptano, cuja densidade é de 0,684g/cm<sup>3</sup>. Utilizando o fio sem a amostra como tara, foi possível obter o peso da amostra imersa. Donde, calculou-se a densidade aparente através da expressão:

$$\rho = \frac{M_{AR}}{M_{AR} - M_I} \rho_{Hep} \quad (6.1)$$

onde  $\rho$  é a densidade aparente do material,  $M_{AR}$  é o peso a seco das amostras,  $M_I$  é o peso da amostra imerso em heptano e  $\rho_{Hep}$  é a densidade do Heptano. Foram utilizadas 3 amostras para cada medida de densidade aparente. Vale notar que esta metodologia corresponde àquela proposta pela norma ASTM D792-91<sup>48</sup> para a determinação da densidade de plásticos por deslocamento de líquido.

#### **6.4 – Análise Termogravimétrica**

A análise termogravimétrica foi realizada em um equipamento Perkin-Elmer STA 1500H pertencente a Pontifícia Universidade Católica (PUC) e gentilmente disponibilizado para este trabalho. Pesou-se inicialmente 13,400mg de fibras de UHMW-PP, a seguir este material foi disposto em um cadinho. Este conjunto foi levado ao equipamento, no qual pode-se realizar o acompanhamento da variação da massa presente no cadinho em função da temperatura à qual o material é

submetido. O objetivo deste ensaio era verificar a temperatura de início de degradação do material, bem como a existência de resíduos ao final desta.

## 6.5 – Espectroscopia de Vida Média de Póstrons

A Espectroscopia de Vida Média de Póstrons (EVMP) tornou-se possível no Brasil graças aos esforços do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), o qual gentilmente possibilitou a realização de medidas com o material estudado em suas instalações.

As medidas foram realizadas à 25°C utilizando um sistema convencional de coincidência rápido-rápido de marca ORTEC, o qual determina o intervalo de tempo entre o fóton gama de 1,28 MeV, emitido simultaneamente ao póstron pelo radioisótopo  $^{22}\text{Na}$ , e o fóton de 511 keV de aniquilação do póstron. A resolução temporal do espectrômetro é de 280 ps, obtida a partir de um analisador multicanal com 1024 canais<sup>49</sup>. O aparato experimental utilizado segue, em linhas gerais, o esquema mostrado na Figura 4.3.

Fontes de póstrons com atividade de aproximadamente  $4,0 \times 10^5$  Bq foram preparadas através da deposição de uma solução de  $^{22}\text{NaCl}$  em um filme fino de Kapton (7,5  $\mu\text{m}$ ). A área ocupada pelas gotas de solução era de aproximadamente 1 mm de raio. Após a secagem da solução, esta era coberta por outro filme fino de Kapton. Este conjunto era selado com dois pedaços de fita adesiva de Kapton com um furo de 5 mm de raio. Cada fonte produzida tinha o seu fator de correção determinado através da utilização de um material com componente longa de vida do póstron,  $\tau_3$  conhecida. Assim, o espectro resultante da fonte com Dpm-Al era

analisado com a mesma metodologia descrita a seguir, sabendo-se que apenas 3 componentes estavam presentes e que  $\tau_3$  possuía um valor de 2,200 ns.

Amostras de (23x23)mm e 9mm de espessura de cada uma das condições de processamento foram colocadas em cada lado da fonte. A Figura 6.4 mostra esquematicamente o conjunto formado pelas fontes fabricadas e as amostras analisadas; o espaçamento mostrado constitui apenas um artifício para melhor visualização. Em torno de  $1 \times 10^6$  contagens foram acumuladas para cada medida. Os espectros obtidos foram resolvidos com o auxílio do programa POSITRONFIT, de autoria de Kirkegaard, Eldrup e Mogensen, o qual corresponde à implementação da metodologia descrita na Seção 5.3. Foram utilizadas 3 e 4 componentes, de forma a determinar qual a interpretação mais adequada para o material em questão.



FIGURA 6.4 - Arranjo esquemático da fonte de Kapton e das amostras analisadas por espectroscopia de aniquilamento de pósitrons (EVMP).

## 6.6 - Análise Térmica

As análises térmicas foram realizadas em um calorímetro de varredura diferencial (DSC – differential scanning calorimeter) Perkin-Elmer DSC 7, pertencente à Pontifícia Universidade Católica (PUC) e gentilmente disponibilizado para este trabalho. Para tal foram cortadas amostras das placas prensadas com peso em torno de 10 mg, de modo que pudessem ser adequadamente acomodadas nos cadinhos de Alumínio próprios para este ensaio. A fibra original foi cortada em pequenos pedaços e empilhada no cadinho até que se atingisse um peso também em torno de 10 mg. Estando o material acomodado, foi utilizada uma pequena prensa manual de modo a garantir o fechamento do conjunto cadinho e tampa. O Argônio foi utilizado como gás de purga.

As corridas foram realizadas na faixa de 30 até 220°C sob taxas de aquecimento e resfriamento de 10, 15, 20 e 25° C/min, tendo-se captado 5.000 pontos em cada corrida. A motivação para esta variação de taxas de aquecimento foi a possibilidade de diferenciar as transições termicamente ativadas, as quais são deslocadas com a variação das taxas de aquecimento e resfriamento.

Uma vez obtidos os gráficos de Fluxo de Calor x Temperatura, buscou-se caracterizar as temperaturas de transição presentes. As temperaturas de fusão e cristalização foram respectivamente caracterizadas através do maior e do menor valor de fluxo de calor encontrado nos picos formados nas curvas de fusão e cristalização. Já a transição anterior à fusão observada no ciclo de aquecimento foi caracterizada através da inflexão da curva derivada nesta região. Subtraiu-se, então a linha base das curvas e calculou-se a área sob os picos de fusão, visando-se obter o calor por unidade de massa necessário para esta transição. Informação esta que possibilita a obtenção da cristalinidade via DSC através da divisão deste valor pela



quantidade de calor por unidade de massa necessária à fusão de um cristal perfeito infinito de polipropileno, estimada em  $137\text{J/g}^4$ .

## 6.7 - Difração de Raios-X

O espectros de difração de raios-X foram obtidos em um goniômetro Siemens D 5000 pertencente à Pontifícia Universidade Católica (PUC) e gentilmente tornado disponível para a realização deste trabalho. A fonte utilizada foi  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,541838 \text{ \AA}$ ). Os dados foram coletados através da contagem de 4s em cada passo de  $0,02^\circ$  em  $2\theta$ . Todas as amostras prensadas a quente foram analisadas, tendo os corpos consistido de blocos com 25 mm de comprimento, 12 mm de largura e 5 mm de espessura, os quais tiveram a superfície onde os raios-X incidiram preparadas com lixas d'água de SiC nas malhas 220, 320, 400 e 600. Não se realizou o polimento das amostras, pois eventualmente o material para tal permanecia impregnado nas camadas superficiais, principalmente nos corpos prensados a temperatura de  $135^\circ\text{C}$ , alterando significativamente os espectros obtidos. O ângulo  $2\theta$  foi coberto de 5 a  $37^\circ$ .

Já os as fibras de UHMW-PP foram coladas com fita Durex diretamente sobre o porta-amostras após cuidadoso alinhamento das mesmas. Foram obtidos espectros com as fibras alinhadas com o eixo de goniômetro e perpendicular ao mesmo. Neste caso o ângulo de  $2\theta$  coberto foi de 5 a  $90^\circ$ .

A partir destes espectros, tomou-se inicialmente os ângulos de Bragg correspondentes aos picos de difração observados, destes ângulos calculou-se as distâncias interplanares através da Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta_B \quad (6.2)$$

onde  $n$  é a ordem da reflexão,  $\lambda$  o comprimento de onda,  $\theta_B$  o ângulo de Bragg e  $d$  a distância interplanar. Foi possível, assim, determinar a rede cristalina através da comparação com os espaçamentos dos planos de cada fase possível para o polipropileno.

Determinou-se, então a largura dos picos através da fórmula de Scherrer:

$$L = \frac{0,9\lambda}{FWHM * \cos \theta_B} \quad (6.3)$$

onde  $L$  corresponde à espessura do cristalito e FWHM (full width half magnitude) é a largura à meia altura do pico de difração.

Para a determinação da fração cristalina utilizou-se a metodologia proposta por Murthy e Minor<sup>6</sup>, assim foram ajustadas gaussianas à base dos picos de difração, de forma à estimar o espalhamento amorfo. Uma linha reta foi utilizada como linha base correspondente ao ruído de fundo. A seguir, outras curvas gaussianas foram ajustadas aos picos de difração, sendo estas devidas à parte cristalina da amostra. Estes ajustes foram realizados no “Peak Fitting Module” do software Origin 4.1<sup>®</sup>. Para o cálculo da fração cristalina dividiu-se a área sob os picos pela soma das áreas correspondentes ao espalhamento amorfo e cristalino.

## 6.8 - Ensaio Dinâmico-Mecânico

Os ensaios dinâmico-mecânicos<sup>50,51</sup> foram realizados em um equipamento em um equipamento universal da Polymer Labs, modelo MkII, pertencente à Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) e gentilmente disponibilizado para as análises deste trabalho. Os corpos utilizados foram pequenas barras com medidas

em torno de (80x11x3)mm, os quais foram posicionados em um suporte dual para ensaio de flexão. A frequência de oscilação imposta foi de 1Hz com deformação de 4%. Para o controle da temperatura utilizou-se um dispositivo combinado com capacidade para trabalhar na faixa de -140°C até 300°C.

Inicialmente, alguns corpos foram levados até -100°C e aquecidos sob oscilação até 150°C, a uma taxa de 1°C/min, até 150°C. Como foi observado que não havia ocorrido nenhuma transição até 0°C, optou-se por limitar a temperatura inferior em -30°C. Acima de 130°C, o módulo de elasticidade caía muito, impedindo que a deformação pudesse ser mantida em torno de 4%. Logo, esta temperatura foi estabelecida como limite superior do ensaio.

## **6.9 - Ensaio de Tração**

Inicialmente, tinha-se por intenção avaliar a resistência à flexão do material compactado nas várias condições. Para tanto confeccionou-se corpos de prova em concordância com a norma ASTM D790-91<sup>52</sup> para propriedades em flexão de plásticos. Assim, durante a fabricação dos corpos buscou-se atingir 4,8 mm de espessura, 13 mm de largura e 102 mm de comprimento, de tal sorte a obter uma relação L/b do espaço entre os apoios verticais (L=76mm) e espessura (b) em torno de 16. O ensaio em 3 pontos dos corpos prensados foi realizado, contudo não ocorreu a fratura do material, tendo o mesmo dobrado sem demonstrar sinais de falha. Quando tal fato ocorre, a norma recomenda que seja realizado o ensaio de flexão em 4 pontos, o qual, embora tenha sido levado a cabo, também não levou à fratura dos corpos. Como em grandes deformações começa a ocorrer deslizamento nos apoios, além de não mais estarem satisfeitas as condições clássicas para o

cálculo de tensões na viga, optou-se por não proceder à avaliação mecânica do material segundo este ensaio.

A alternativa encontrada foi realizar o ensaio de tração nos corpos inicialmente confeccionados para o ensaio de flexão, mesmo sabendo que o ensaio não seria normalizado e que existem graves problemas na fixação destes às garras. Os ensaios de tração foram realizados em uma Máquina de Ensaio Universal MTS 810 hidráulica, controlada por um Microconsole MTS 458.20 pertencente ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IPD) do Centro Tecnológico do Exército (CETEX). Esta máquina não dispunha de garras revestidas de borracha indicadas para o ensaio de materiais poliméricos. Tornou-se necessário então testar várias formas de fixação dos corpos de prova, tendo-se basicamente utilizado garras planas recartilhadas e garras planas revestidas de surfalloy, as quais foram pressionadas, sob diferentes pressões, diretamente sobre o corpo de prova, sobre lixa 320 mesh colada ao material, sobre placas finas de Alumínio coladas ao material, sobre pedaços de borracha justapostos aos corpos. A solução que se mostrou mais eficiente, quanto à ausência de deslizamento do material em relação às garras, foi a utilização das garras recartilhadas diretamente sobre os corpos de prova com uma pressão de 3 MPa aplicadas às mesmas. Foram realizados 2 ensaios para cada condição de prensagem.

Os ensaios de tração foram realizados a uma taxa constante de 1mm/min, tendo este prosseguido até alguns instantes após a caracterização da resistência máxima do material.

Foram também realizados ensaios de tração nas fibras de UHMW-PP originais. Estes ensaios foram realizados em uma Máquina de Ensaio Universal EMIC pertencente ao Instituto Militar de Engenharia. As fibras foram fixadas através

de acessório próprio para o ensaio de fibras. Os ensaios foram realizados à taxa de 1mm/min com célula de carga de 1 ton.

### **6.10 - Ensaio Charpy**

Os corpos de prova para avaliação da resistência ao impacto foram confeccionados segundo a norma ASTM D256-93a<sup>53</sup>, a qual estabelece os métodos indicados para a determinação da resistência ao impacto por pêndulo de corpos de plástico entalhados. Seguindo esta norma, escolheu-se como medidas para os corpos, aquelas mostradas na Figura 6.5. Como pode-se observar, não existe um compromisso quanto à espessura do corpo de prova, mas o comprimento à frente do entalho possui uma medida fixa, implicando numa largura de 12,70 mm dos corpos. Como a espessura das placas produzidas era de 9mm, foi necessário posicionar o corpo de tal forma que o entalhe ficasse perpendicular ao plano das camadas de manta de UHMW-PP.

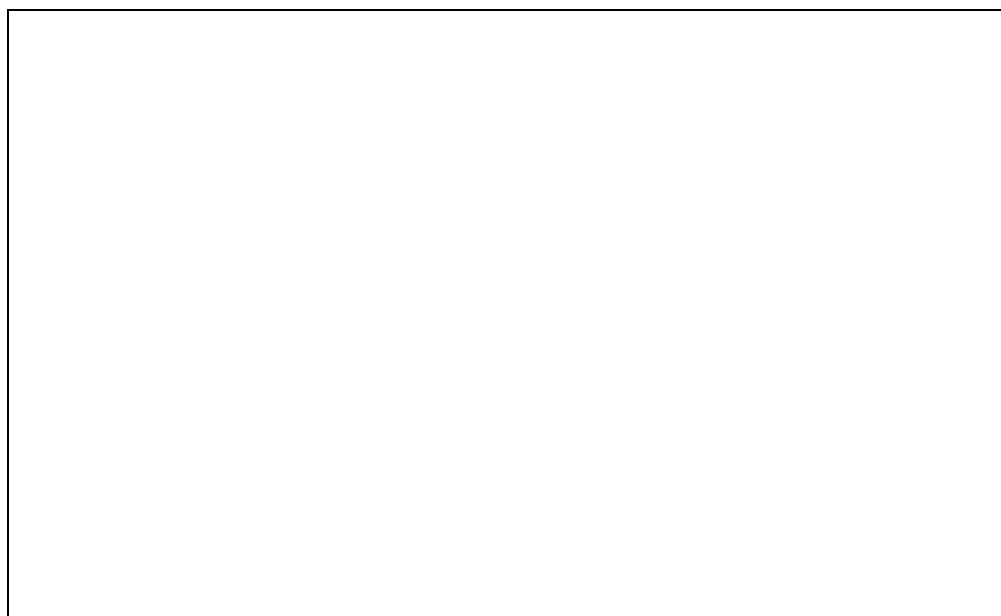


FIGURA 6.5 - Dimensões do corpo de prova de viga simples, do tipo Charpy, para teste de impacto<sup>53</sup>.

Para a confecção destes corpos, inicialmente cortou-se os corpos com uma serra-fita, a seguir estes foram levados a uma fresadora, tendo-se chegado, neste ponto, a 1mm acima das medidas especificadas. O acabamento final das superfícies trabalhadas foi realizado em lixas d'água de granulometria 400 e 600 mesh. As superfícies sobre as quais exerceu-se a pressão de compactação não foram alteradas, como preconiza a citada norma.

Os ensaios de impacto foram realizados em um pêndulo de marca Wolpert tipo PW 30/15 pertencente ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento (IPD) do Centro Tecnológico do Exército (CETEX). A posição inicial do pêndulo correspondia a um ângulo de 160° com relação à posição de repouso, o que, segundo a aferição realizada o leva a uma velocidade de 5,5 m/s no momento do impacto. Apenas os corpos compactados a 150°C e resfriados lentamente foram submetidos a este ensaio.

Utilizou-se o número mínimo de 4 corpos preconizado pela norma para cada condição de ensaio, tendo-se realizado o ensaio à temperatura ambiente, após 2 horas à -40° C (imersão em uma mistura de nitrogênio líquido e álcool) e após 2 horas à -145° C (imersão em nitrogênio líquido). A motivação básica para a realização destes ensaios em baixas temperaturas foi de estabelecer a existência de fragilidade nestas condições, como resultado de uma possível transição dúctil-frágil associada à transição vítrea. Os corpos fraturados durante o ensaio foram cuidadosamente guardados para posterior análise da superfície de fratura no microscópio eletrônico de varredura.

## **6.11 - Ensaio Balístico**

Os ensaios balísticos foram realizados em um túnel balístico do Campo de Provas da Marambaia. Duas placas de 9mm cada de espessura foram fixadas mecanicamente a um suporte a distância de 5 metros do provete, perfazendo 18mm de material como alvo. A velocidade dos projetis foi medida com uma Barreira Óptica AVL B470 acoplada a um Processador de Sinais AVL B212.

Foram realizados 2 disparos com munição 9mm CBC comercial à temperatura ambiente e 3 disparos após 2 horas em um freezer à  $-15^{\circ}\text{C}$ . A realização do ensaio balístico à baixa temperatura teve por intuito eliminar dúvidas sobre a existência de fragilidade nestas condições, já que, em alguns casos, uma transição dúctil-frágil está associada à transição vítrea, situada em torno de  $5^{\circ}\text{C}$ .

## **6.12 - Microscopia Eletrônica de Varredura**

Utilizou-se o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) para analisar as fraturas provenientes dos ensaio de impacto de Charpy, ensaio de tração e do ensaio balístico. Para tal fez-se uso do equipamento Jeol JSM-5800LV do Instituto Militar de Engenharia. Todos os corpos observados tiveram ouro depositado sobre as superfícies a serem observadas. Esta deposição foi realizada em um equipamento FC9496 Balzers. O arco de plasma aberto para esta deposição foi aberto com 0,1 mbar de argônio submetido à uma tensão de 220V e 35mA de corrente, após vácuo de 0,01 mbar. O tempo de deposição foi de 3,5 minutos.

Inicialmente algumas fitas foram rasgadas manualmente, de modo que fosse possível observar o seu interior. As superfícies de fratura provenientes dos ensaios de tração e impacto Charpy foram mantidas exatamente como originadas pelo ensaio. Já para as originárias do ensaio balístico, foi necessário cortar as placas impactadas pelos projetis, de modo a expor as áreas afetadas pelos mesmos. Este corte foi realizado com um disco diamantado em baixa rotação (200 rpm). Posteriormente ao corte foi necessário limpar as superfícies, o que foi feito através da imersão em detergente, seguida de lavagem em água e álcool.



## 7 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

### 7.1 - Densidade

As medidas de densidade seguiram a metodologia experimental descrita na seção 6.3; os valores assim obtidos encontram-se expostos na Tabela 7.1

TABELA 7.1 - Densidades obtidas por deslocamento do heptano. Erro experimental na medida de  $\rho$ :  $\pm 0,010 \text{ g/cm}^3$ .

Amostra	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
P135AG	0,828
P135AR	0,831
P135RL	0,838
P150AG	0,847
P150AR	0,841
P150RL	0,858
P165AG	0,862
P165AR	0,865
P165RL	0,872
P185RL	0,878

Pode-se observar neste gráfico o aumento da densidade dos corpos em função do aumento da temperatura de compactação.

## **7.2 - Análise Termogravimétrica**

Através da análise termogravimétrica foi possível observar que a degradação do material teve início em uma temperatura de 232,08°C e terminou em 395,52°C. Ao final do ensaio restavam 0,3mg (2,25% da massa inicial) de um pó branco. Diante deste fato, levou-se quantidades maiores deste material ao forno mufla, onde deixou-se o material queimar por 30 minutos à 400°C. Procedeu-se, então, a identificação do material por difração de raios-X. Esta análise revelou tratar-se de  $\text{CaCO}_3$ .

## **7.3 - Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons**

Os espectros de EVMP apresentaram o perfil típico correspondente à análise de substâncias com componentes longas de decaimento, formato semelhante ao mostrado na Figura 5.3. Através da metodologia apresentada na seção 5.3, ajustou-se exponenciais a este espectro, de modo a quantificar as componentes envolvidas na sua formação. Como existe ainda certa controvérsia quanto ao número de componentes a serem ajustadas, e principalmente qual a interpretação de cada uma, procurou-se ajustar 3 e 4 componentes ao espectro, com e sem a fixação da componente mais curta. Os parâmetros utilizados para avaliá-los foram:

- Variância do ajuste - deve ficar em torno de 1;
- Desvio padrão de cada tempo de decaimento - deve ser o mais baixo possível;

- Desvio padrão das intensidades de cada componente - deve ser o mais baixo possível.

Conforme discussão a ser apresentada no capítulo seguinte, optou-se por utilizar apenas os dados provenientes do ajuste com 3 componentes livres. A Tabela 7.2 apresenta os valores obtidos para as várias amostras.

TABELA 7.2 - Dados extraídos da deconvolução do espectro de EVMP com 3 componentes livres. Erro experimentais: em  $\tau_3$  e  $\tau_2$  de  $\pm 0,050\eta s$ , em  $I_3$  e  $I_2$  de  $\pm 2\%$ .

Amostras	$\tau_3$ ( $\eta s$ )	$\tau_2$ ( $\eta s$ )	$I_3$ (%)	$I_2$ (%)
P135AG	2,12	0,43	28	45
P135AR	2,09	0,39	28	49
P135RL	2,12	0,41	28	49
P150AG	2,12	0,40	28	49
P150AR	2,22	0,43	27	47
P150RL	2,14	0,43	27	47
P165AG	2,18	0,43	27	47
P165AG	2,07	0,39	28	49
P165RL	2,14	0,40	27	51
P185RL	2,18	0,42	27	46

Pode-se, agora, a partir dos dados da Tabela 7.2, inferir sobre algumas propriedades microestruturais do material estudado. Tomando-se uma estimativa da espessura da camada eletrônica no interior do volume livre,  $\Delta R = R_o - R$ , citada na seção 5.2, como possuindo um valor de  $1,656 \text{ \AA}$ , pode-se calcular o raio do volume

livre presente no material por meio da expressão 5.5. Através da equação 5.6 pode-se, por sua vez calcular a fração de volume livre presente; na ausência de dados adequados para calibração considerou-se o parâmetro A como 0,001. E fazendo uso da expressão 5.8 pode-se estimar a cristalinidade. Todos estes dados encontram-se resumidos na Tabela 7.3.

TABELA 7.3 - Parâmetros microestruturais extraídos do EVMP. Erros experimentais: em R de  $\pm 0,050\%$ , em f de  $\pm 1\%$  e em  $X_C$  de  $\pm 6\%$ .

Amostras	Raio do Volume Livre R ( $\square$ )	Fração de Volume Livre f (%)	Cristalinidade(EVM P) $X_C$ (%)
P135AG	4,62	12	62
P135AR	4,59	12	56
P135RL	4,61	11	64
P150AG	4,61	12	64
P150AR	4,70	12	64
P150RL	4,63	11	64
P165AG	4,66	11	64
P165AG	4,57	11	63
P165RL	4,63	11	65
P185RL	4,67	11	63

#### 7.4 - Análise Térmica

Devido ao grande número de corridas de DSC realizadas, apenas as curvas relativas à taxa de aquecimento de 25°C/min serão apresentadas na íntegra. As Figuras 7.1 a 7.4 mostram as curvas de DSC obtidas para amostras retiradas das placas prensadas.

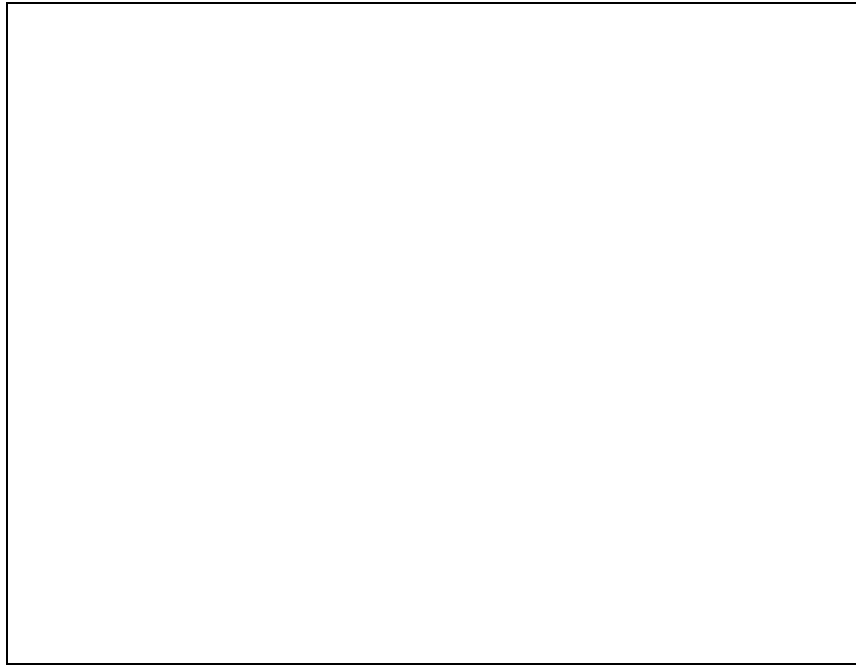


FIGURA 7.1 - Curvas de DSC à taxa de aquecimento de 15°C/min de amostras retiradas das placas resfriadas a quente.

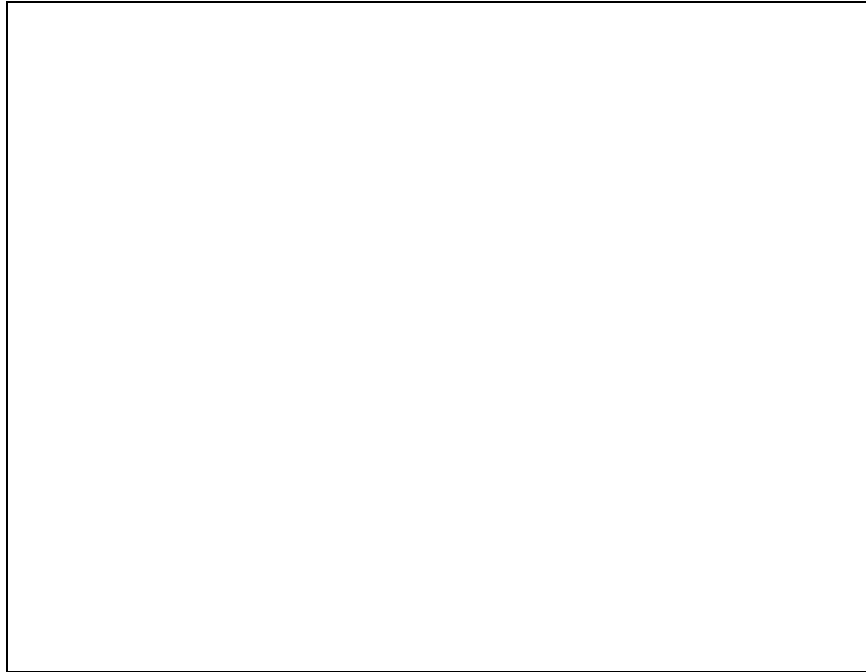


FIGURA 7.2 - Curvas de DSC à taxa de aquecimento de 15°C/min de amostras retiradas das placas prensadas à temperatura de 135°C.

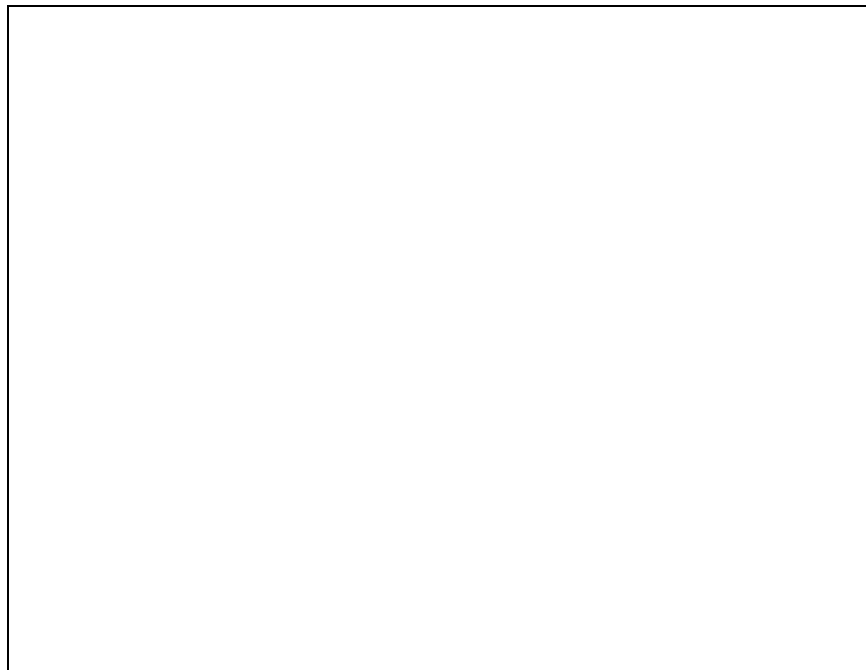


FIGURA 7.3 - Curvas de DSC à taxa de aquecimento de 15°C/min de amostras retiradas das placas prensadas à temperatura de 150°C.

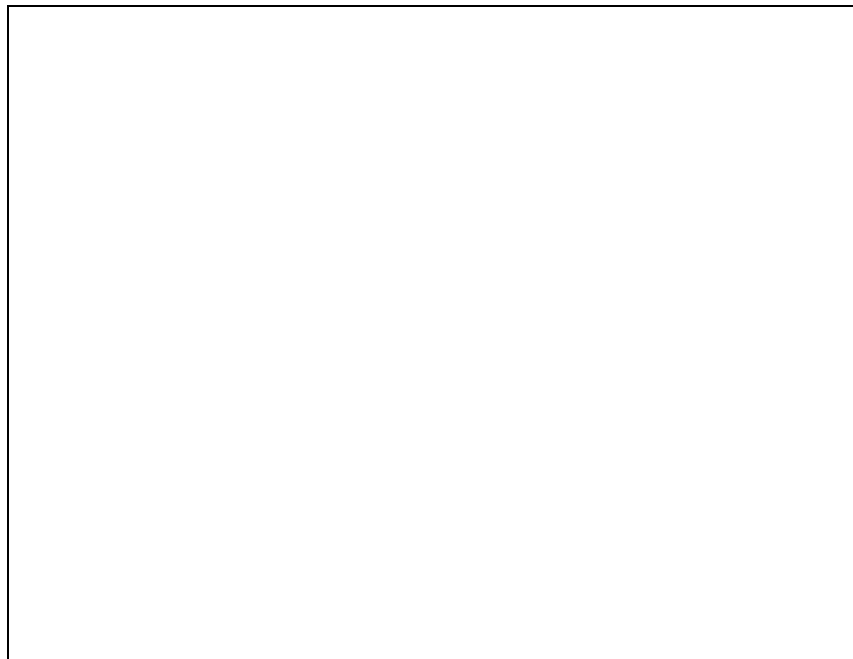


FIGURA 7.4 - Curvas de DSC à taxa de aquecimento de 15°C/min de amostras retiradas das placas prensadas à temperatura de 165°C.

As curvas de resfriamento não apresentaram alterações significativas em função do processamento termomecânico. São apresentadas na Figura 7.5 as curvas referentes à placa P150RL sob diferentes taxas de resfriamento.



FIGURA 7.5 - Curvas de resfriamento em DSC referentes à amostra P150RL nas taxas de resfriamento de 10, 15, 20 e 25°C/min.

Já as varreduras de aquecimento e resfriamento realizadas nas fibras de UHMW-PP originais são mostradas, respectivamente, nas Figuras 7.6 e 7.7.





FIGURA 7.6 - Curvas de aquecimento em DSC referentes às fibras de UHMW-PP originais nas taxas de 10, 15, 20 e 25°C/min.



FIGURA 7.7 - Curvas de resfriamento em DSC referentes às fibras de UHMW-PP originais nas taxas de 10, 15, 20 e 25°C/min.

Como descrito na seção 6.6, determinou-se os picos relativos à fusão e calculou-se a área sob os mesmos onde estimou-se a cristalinidade, além disso a transição anterior à fusão foi determinada através da derivada das curvas. Os dados extraídos destas curvas encontram-se resumidos nas Tabela 7.4 a 7.7, separados por taxa de variação da temperatura.

TABELA 7.4 - Resultados extraídos das curvas de DSC com taxa de 10°C/min de variação da temperatura. Erros experimentais: em  $T_F$  e  $T_{int}$  de  $\pm 0,1$  °C, em  $\Delta H_F$  e  $\Delta H_C$  de  $\pm 0,1$  J/g e em  $X_c$  de  $\pm 1\%$ .

Amostr as	Taxa (°C/min)	$T_F$ (°C)	$\Delta H_F$ (J/g)	$X_c$ DSC (%)	$\Delta H_C$ (J/g)	$T_{int}$ (°C)
Fibra	10	176,0	76,3	56	-71,3	111,3
P135A G	10	174,7	83,9	61	-77,1	103,1
P135A R	10	173,6	-	-	-79,3	110,2
P135RL	10	174,1	84,8	62	-79,2	112,1
P150A G	10	174,0	94,4	69	-78,2	112,1
P150A R	10	170,0	68,8	50	-77,7	11,2
P150RL	10	178,0	91,1	66	-78,8	113,5
P165A G	10	173,7	76,9	56	-78,7	111,5
P165A R	10	176,5	86,1	63	-75,1	-
P165RL	10	176,3	78,0	57	-77,0	111,3
P185RL	10	172,0	56,7	41	-77,6	113,1

TABELA 7.5 - Resultados extraídos das curvas de DSC com taxa de 15°C/min de variação da temperatura. Erros experimentais: em  $T_F$  e  $T_{int}$  de  $\pm 0,1$  °C, em  $\Delta H_F$  e  $\Delta H_C$  de  $\pm 0,1$  J/g e em  $X_c$  de  $\pm 1\%$ .

Amostr as	Taxa (°C/min)	$T_F$ (°C)	$\Delta H_F$ (J/g)	$X_c$ DSC (%)	$\Delta H_C$ (J/g)	$T_{int}$ (°C)
Fibra	15	172,6	87,9	64	-74,9	110,5
P135A G	15	173,5	63,1	46	-66,9	112,5
P135A R	15	175,2	73,1	53	-77,8	112,2
P135RL	15	174,7	77,4	57	-75,9	115,7
P150A G	15	180,6	67,9	50	-76,4	113,3
P150A R	15	177,9	79,2	58	-75,6	112,8
P150RL	15	182,5	76,6	56	-74,7	-
P165A G	15	170,3	74,4	54	-76,6	112,6
P165A R	15	175,6	83,2	61	-74,6	113,5
P165RL	15	172,3	76,4	56	-77,8	113,3
P185RL	15	179,5	63,3	46	-77,5	115,6

TABELA 7.6 - Resultados extraídos das curvas de DSC com taxa de 20°C/min de variação da temperatura. Erros experimentais: em  $T_F$  e  $T_{int}$  de  $\pm 0,1$  °C, em  $\Delta H_F$  e  $\Delta H_C$  de  $\pm 0,1$  J/g e em  $X_c$  de  $\pm 1\%$ .

Amostr as	Taxa (°C/min)	$T_F$ (°C)	$\Delta H_F$ (J/g)	$X_c$ DSC (%)	$\Delta H_C$ (J/g)	$T_{int}$ (°C)
Fibra	20	173,6	84,9	62	-73,5	111,8
P135A G	20	181,4	-	-	-	112,5
P135A R	20	171,0	85,3	62	-74,2	111,5
P135RL	20	171,4	79,8	58	-76,2	111,9
P150A G	20	182,9	80,0	58	-82,1	117,6
P150A R	20	181,1	74,3	54	-77,1	114,7
P150RL	20	185,1	79,8	58	-73,0	116,3
P165A G	20	187,7	77,4	57	-81,8	117,9
P165A R	20	182,7	63,3	46	-71,4	113,8
P165RL	20	186,8	57,3	42	-74,7	-
P185RL	20	178,6	63,5	46	-74,9	118,2

TABELA 7.7 - Resultados extraídos das curvas de DSC com taxa de 25°C/min de variação da temperatura. Erros experimentais: em  $T_F$  e  $T_{int}$  de  $\pm 0,1$  °C, em  $\Delta H_F$  e  $\Delta H_C$  de  $\pm 0,1$  J/g e em  $X_c$  de  $\pm 1\%$ .

Amostr as	Taxa (°C/min)	$T_F$ (°C)	$\Delta H_F$ (J/g)	$X_c$ DSC (%)	$\Delta H_C$ (J/g)	$T_{int}$ (°C)
Fibra	25	176,1	91,4	67	-83,2	112,8
P135A G	25	190,6	79,7	58	-84,6	118,8
P135A R	25	179,6	83,0	61	-71,7	115,9
P135RL	25	179,7	77,5	57	-83,7	117,4
P150A G	25	186,7	83,1	61	-83,9	116,1
P150A R	25	180,5	88,5	65	-83,9	117,7
P150RL	25	179,6	81,2	59	-70,7	117,3
P165A G	25	180,0	74,0	54	-74,0	102,3
P165A R	25	181,3	74,2	54	-82,8	114,8
P165RL	25	180,3	84,6	62	-80,9	-
P185RL	25	189,5	80,0	58	-71,8	120,2

No intuito de dirimir dúvidas quanto à presença de gradientes de cristalinidade advindos do tratamento termomecânico, retirou-se amostras de diferentes profundidades do material e realizou-se varreduras de DSC a 20°C/min de variação da temperatura. Os resultados desta análise são mostrados na Tabela 7.8.

TABELA 7.8 - Dados provenientes de varreduras de DSC à 20°C/min em amostras retiradas da placa P150RL em diferentes profundidades. Erros experimentais: em  $T_F$  de  $\pm 0,1$  °C, em  $\Delta H_F$  e  $\Delta H_C$  de  $\pm 0,1$  J/g e em  $X_C$  de  $\pm 1\%$ .

Profundidade (mm)	$T_F$ (°C)	$\Delta H_F$ (J/g)	$X_C$ DSC (%)	$\Delta H_C$ (J/g)
0	173,1	79,3	54	-68,5
1	176,6	71,7	52	69,9
2	174,4	75,0	55	-75,7
3	175,8	69,8	51	72,0
4	175,9	75,9	55	70,8
5	182,5	75,9	55	71,8
6	172,1	73,8	54	79,7

## 7.5 - Difração de Raios-X

Os espectros de difração obtidos para as fibras de UHMW-PP originais nas direções longitudinal e transversal são mostrados na Figura 7.8. Pode-se observar que não houve deslocamento no posicionamento dos picos, embora uma diferença significativa na intensidade de raios-X difratados faça-se presente. A identificação dos picos foi realizada a partir da comparação com os ângulos de Bragg teóricos

gerados a partir da difração da radiação de uma fonte de Cobre ( $\lambda_{\text{Cu K}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ )  
uma rede monoclinica com os seguintes parâmetros:  $a = 6,65 \text{ \AA}$ ,  $b = 20,96 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,50 \text{ \AA}$   
e  $\beta = 99,33^\circ$ .



FIGURA 7.8 - Espectros de difração obtidos para as fibras de UHMW-PP nas direções longitudinal e transversal.

A partir destes espectros obteve-se os valores das distâncias interplanares, os quais permitiram a identificação dos planos cristalinos responsáveis por cada pico de difração segundo a lei de Bragg. Para os 3 picos de maior intensidade, foram estabelecidas as intensidades relativas e as larguras a meia altura dos picos, o que através da fórmula de Scherrer permitiu estimar a espessuras dos domínios cristalinos. A Tabela 7.9 mostra estes dados.



TABELA 7.9 - Dados extraídos diretamente dos espectros de raios-X das fibras de UHMW-PP nas direções longitudinal e transversal ao feixe incidente. Erros experimentais: em  $2\theta$  de  $\pm 0,01^\circ$ , em  $d$  de  $\pm 0,01\text{\AA}$ , em  $I_R$  de  $\pm 1\%$ , em FWHM de  $\pm 0,01^\circ$  e em  $L$  de  $\pm 0,01\text{\AA}$ .

Fibra de UHMW-PP Longitudinal					
Plano	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I_R$ (%)	FWHM( $^\circ$ )	$L$ ( $\text{\AA}$ )
110	14,06	6,29	100	0,53	151,60
040	17,00	5,21	53,61	0,79	101,42
130	18,62	4,76	47,29	0,79	101,65
Fibra de UHMW-PP Transversal					
Plano	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I_R$ (%)	FWHM( $^\circ$ )	$L$ ( $\text{\AA}$ )
110	14,15	6,25	100	0,60	134,32
040	17,03	5,20	64,56	0,71	112,66
130	18,59	4,77	59,90	0,87	92,21

O espectros obtidos para as amostras compactadas são mostrados nas Figuras de 7.9 a 7.11, agrupados por temperatura de prensagem. Nestes, pode-se notar não ter havido deslocamento dos picos, embora uma diferença significativa das intensidades difratadas possa ser constatada. O espectro obtido para a amostra P185RL e mostrado na Figura 7.12 é bastante diverso dos demais quanto aos picos de difração mais intensos e à baixa intensidade difratada em relação aos demais.

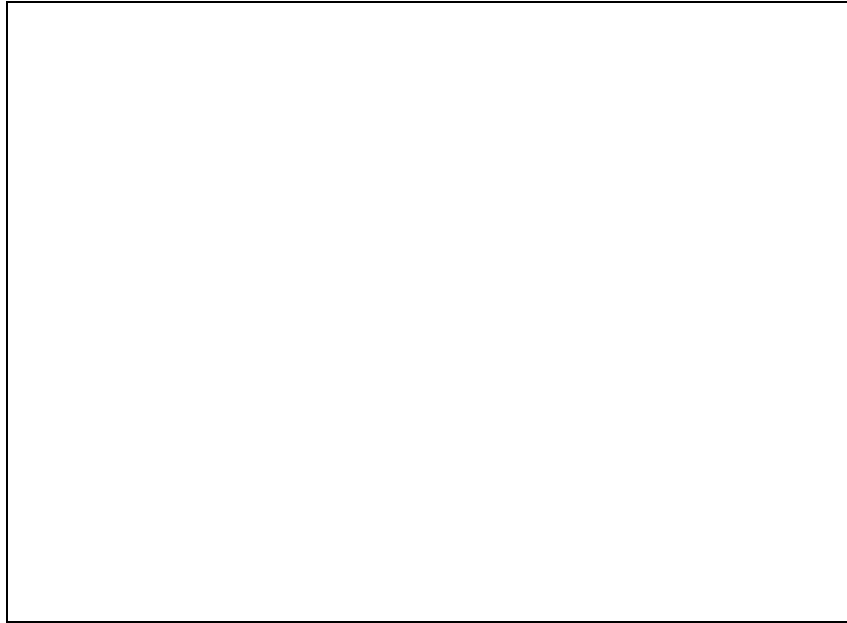


FIGURA 7.9 - Espectros de difração das amostras prensadas a temperatura de 135°C.

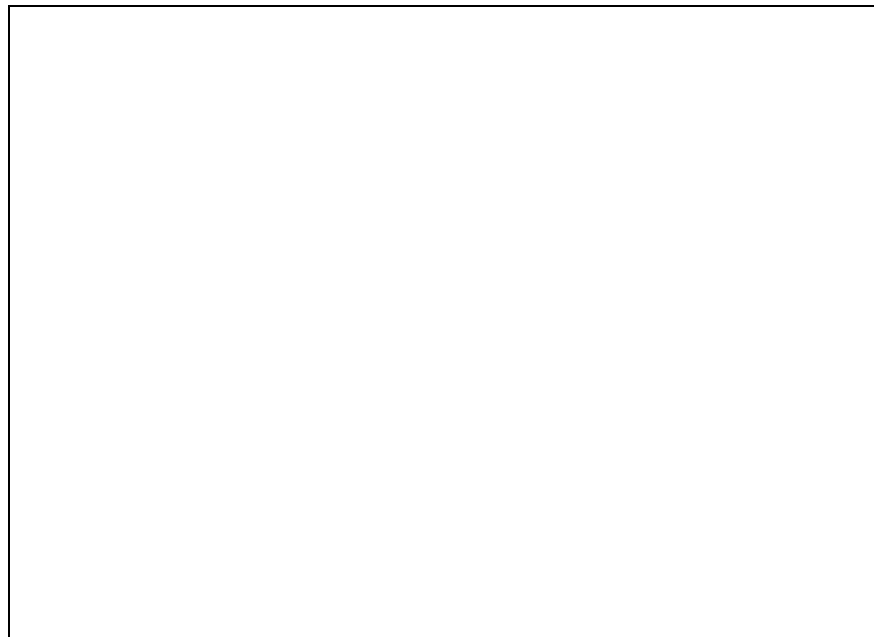


FIGURA 7.10 - Espectros de difração das amostras prensadas a temperatura de 150°C.

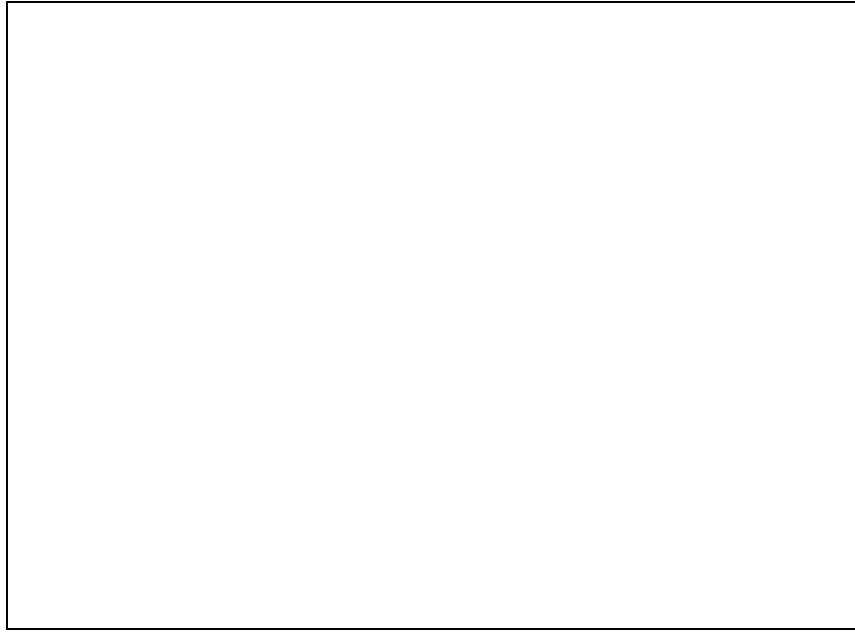


FIGURA 7.11 - Espectros de difração das amostras prensadas a temperatura de 165°C.



FIGURA 7.12 - Espectro de difração da amostra prensadas nas temperaturas de 135, 150, 165 e 185°C e resfriadas lentamente.

São mostrados nas Tabela 7.10 a 7.13 os dados obtidos a partir dos espectros mostrados acima relativas, respectivamente, às amostras prensadas nas temperaturas de 135, 150, 165 e 185°C.

TABELA 7.10 - Dados extraídos dos espectros das amostras prensadas à 135°C. Erros experimentais: em  $2\theta$  de  $\pm 0,01^\circ$ , em  $d$  de  $\pm 0,01\text{\AA}$ , em  $I_R$  de  $\pm 1\%$ , em FWHM de  $\pm 0,01^\circ$  e em  $L$  de  $\pm 0,01\text{\AA}$ .

P135AG					
Plano	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I_R$ (%)	FWHM( $^\circ$ )	$L$ ( $\text{\AA}$ )
110	14,12	6,27	100	0,59	136,14
040	17,04	5,20	66,37	0,65	123,21
130	18,56	4,78	63,33	0,81	99,38
P135AR					
Plano	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I_R$ (%)	FWHM( $^\circ$ )	$L$ ( $\text{\AA}$ )
110	14,14	6,26	100	0,67	120,02
040	17,04	5,20	69,02	0,76	105,28
130	18,62	4,76	65,60	0,76	105,65
P135RL					
Plano	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I_R$ (%)	FWHM( $^\circ$ )	$L$ ( $\text{\AA}$ )
110	14,14	6,26	100	0,58	138,02
040	16,98	5,22	68,47	0,86	93,62
130	18,56	4,78	63,86	0,86	93,82

TABELA 7.11 - Dados extraídos dos espectros das amostras prensadas à 150°C. Erros experimentais: em  $2\theta$  de  $\pm 0,01^\circ$ , em  $d$  de  $\pm 0,01\text{\AA}$ , em  $I_R$  de  $\pm 1\%$ , em FWHM de  $\pm 0,01^\circ$  e em  $L$  de  $\pm 0,01\text{\AA}$ .

P150AG					
Plano	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d(\text{\AA})$	$I_R(\%)$	FWHM( $^\circ$ )	$L(\text{\AA})$
110	14,10	6,28	100	0,67	120,01
040	16,96	5,22	67,73	0,76	105,27
130	18,56	4,78	61,66	0,86	93,82
P150AR					
Plano	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d(\text{\AA})$	$I_R(\%)$	FWHM( $^\circ$ )	$L(\text{\AA})$
110	14,12	6,27	100	0,76	105,05
040	16,98	5,22	68,10	0,76	105,41
130	18,62	4,76	62,80	0,86	93,83
P150RL					
Plano	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d(\text{\AA})$	$I_R(\%)$	FWHM( $^\circ$ )	$L(\text{\AA})$
110	14,12	6,27	100	0,67	120,02
040	17,00	5,21	72,46	0,76	105,41
130	18,62	4,76	68,68	0,86	93,83

TABELA 7.12 - Dados extraídos dos espectros das amostras prensadas à 165°C. Erros experimentais: em  $2\theta$  de  $\pm 0,01^\circ$ , em  $d$  de  $\pm 0,01\text{\AA}$ , em  $I_R$  de  $\pm 1\%$ , em FWHM de  $\pm 0,01^\circ$  e em  $L$  de  $\pm 0,01\text{\AA}$ .

P165AG					
Plano	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d(\text{\AA})$	$I_R(\%)$	FWHM( $^\circ$ )	$L(\text{\AA})$
110	14,14	6,26	100	0,67	120,02
040	16,98	5,22	70,24	0,76	105,41
130	18,64	4,76	67,51	0,86	93,83
P165AR					
Plano	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d(\text{\AA})$	$I_R(\%)$	FWHM( $^\circ$ )	$L(\text{\AA})$
110	14,14	6,26	100	0,67	120,02
040	17,00	5,21	66,84	0,76	105,41
130	18,62	4,76	62,76	0,86	93,83
P165RL					
Plano	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d(\text{\AA})$	$I_R(\%)$	FWHM( $^\circ$ )	$L(\text{\AA})$
110	14,14	6,26	100	0,57	139,95
040	17,04	5,20	67,73	0,76	105,28
130	18,64	4,76	64,15	0,76	105,65

TABELA 7.13 - Dados extraídos dos espectros das amostras prensadas à 185°C. Erros experimentais: em  $2\theta$  de  $\pm 0,01^\circ$ , em  $d$  de  $\pm 0,01\text{\AA}$ , em  $I_R$  de  $\pm 1\%$ , em FWHM de  $\pm 0,01^\circ$  e em  $L$  de  $\pm 0,01\text{\AA}$ .

P185RL					
Plano	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$d$ ( $\text{\AA}$ )	$I_R$ (%)	FWHM ( $^\circ$ )	$L$ ( $\text{\AA}$ )
110	14,12	6,27	82,68	0,57	139,95
040	16,92	5,24	100	0,43	187,22
130	18,62	4,76	66,87	0,67	120,70
111	21,22	4,18	69,59	0,48	170,16
041	21,96	4,04	72,15	0,52	155,33

Utilizando a metodologia descrita na Seção 6.7, estimou-se a cristalinidade presente nas amostras a partir dos espectros corrigidos para o fator de polarização e traçados em função do espaço recíproco; os valores resultantes encontram-se dispostos na Tabela 7.14.

TABELA 7.14 - Cristalinidade via difração de raio-X através da relação entre picos cristalinos e amorfos ajustados ao espectro.

Amostra	X <sub>C</sub> DRX (%)
Fibra UHMW-PP Long.	61
Fibra UHMW-PP Trans.	66
P135AG	72
P135AR	70
P135RL	66
P150AG	77
P150AR	69
P150RL	67
P165AG	68
P165AR	69
P165RL	72
P185RL	55

## 7.6 - Ensaio Dinâmico-Mecânico

O ensaio dinâmico-mecânico proporcionou as curvas do módulo de armazenamento (módulo de elasticidade macroscópico),  $E'$ , do módulo de amortecimento,  $E''$ , e do fator de amortecimento,  $\tan \delta$ , em função da temperatura. A Figura 7.13 mostra o comportamento típico das curvas  $\text{Log } E' \times T$  e  $\text{Log } E'' \times T$ , no caso exemplificado pela curva relativa à amostra prensada à 150°C e resfriada



lentamente. Todas as amostras mostraram este comportamento típico, exceto a amostra prensada à 185°C, que tem o seu gráfico mostrado na Figura 7.14.

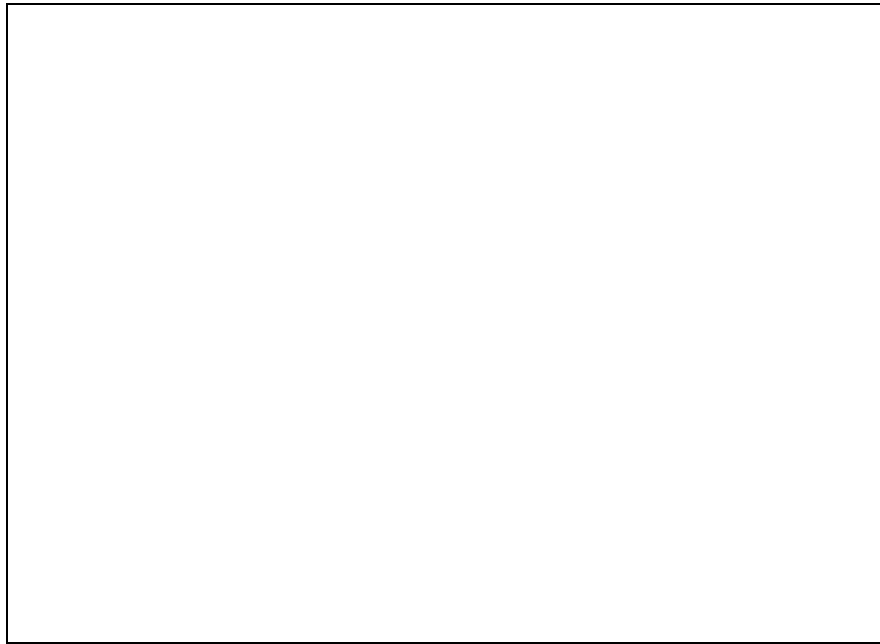


FIGURA 7.13 - Curvas Log E' x T e Log E'' x T para uma amostra da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente.



FIGURA 7.14 - Curvas Log E' x T e Log E'' x T para uma amostra da placa prensada a 185°C e resfriada lentamente.

As curvas de  $\text{Tan } \delta \times T$  serão agrupadas segundo a temperatura de prensagem, estando dispostas nas Figuras 7.16 a 7.18 as curvas relativas às temperaturas de prensagem de 135, 150 e 165°C.

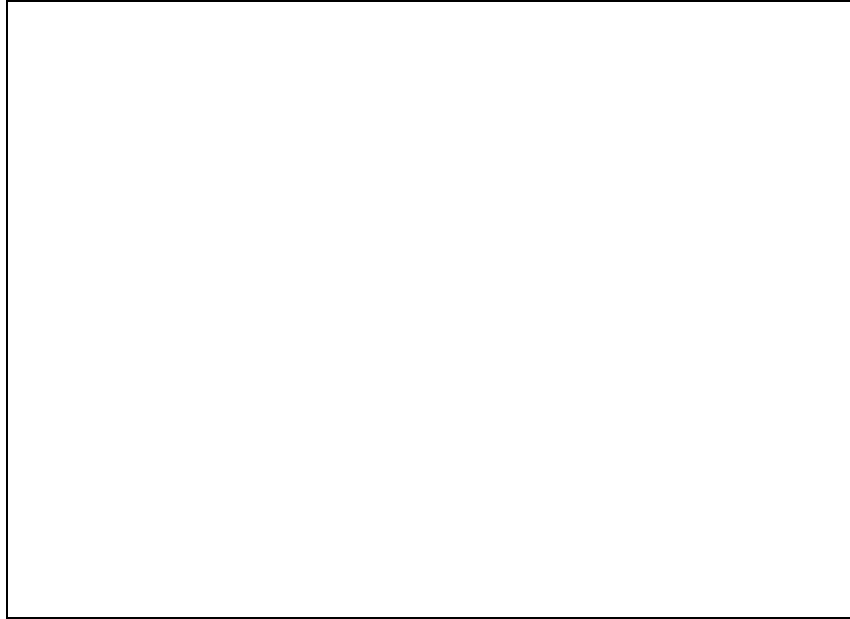


FIGURA 7.15 - Curvas  $\text{Tan } \delta \times T$  para os corpos prensados à 135°C com as seguintes condições de resfriamento: resfriado ao ar (P135AR), resfriado em água (P135AG) e resfriado lentamente (P135RL).

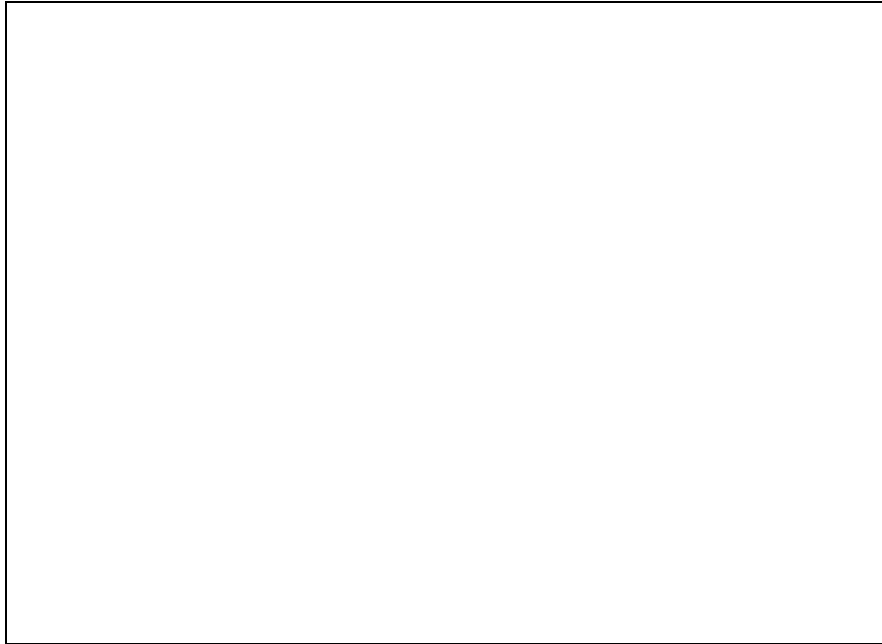


FIGURA 7.16 - Curvas  $\text{Tan } \delta \times T$  para os corpos prensados à  $150^{\circ}\text{C}$  com as seguintes condições de resfriamento: resfriado ao ar (P150AR), resfriado em água (P150AG) e resfriado lentamente (P150RL).

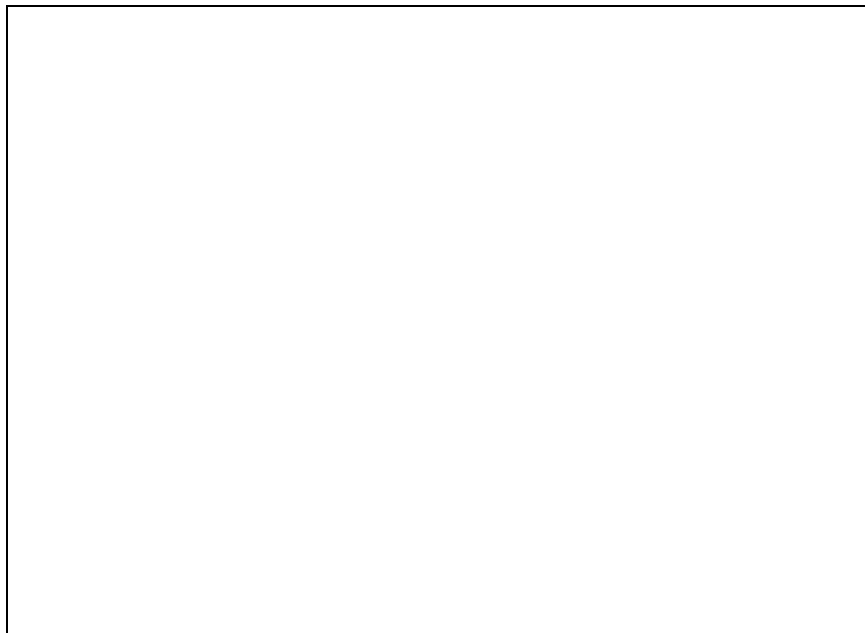


FIGURA 7.17 - Curvas  $\text{Tan } \delta \times T$  para os corpos prensados à 165°C com as seguintes condições de resfriamento: resfriado ao ar (P165AR), resfriado em água (P165AG) e resfriado lentamente (P165RL).

Na Figura 7.18 são mostradas as curvas correspondentes aos corpos prensados à 135, 150, 165 e 185°C, todos resfriados lentamente.

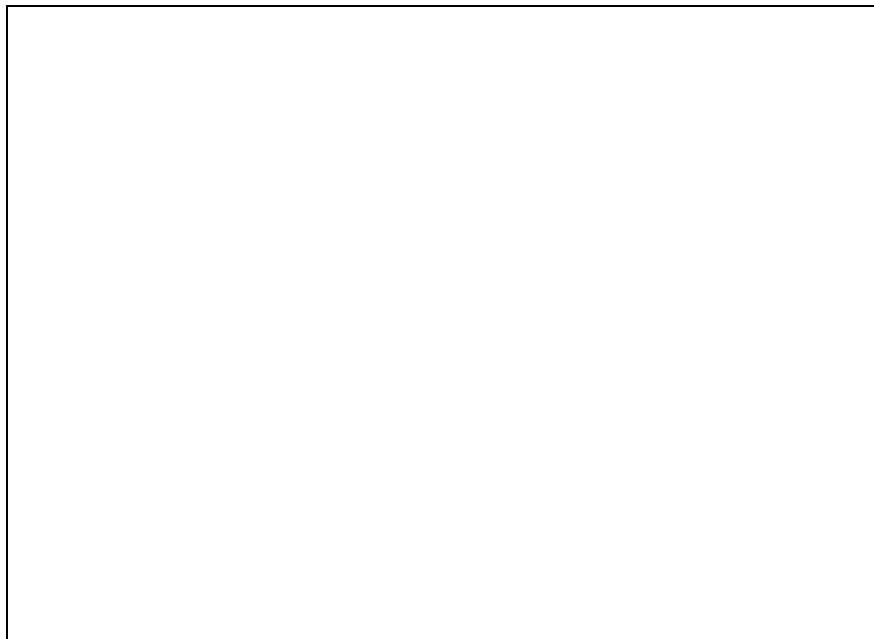


FIGURA 7.18 - Curvas  $\text{Tan } \delta \times T$  para os corpos resfriados lentamente e prensados nas temperaturas de 135°C (P135RL), 150°C (P150RL), 165°C (P165RL) e 185°C (P185RL).

O critério utilizado para o estabelecimento das temperaturas de transição foi o máximo do módulo de amortecimento, as quais encontram-se, por sua vez agrupadas na Tabela 7.15. Pode-se observar nos gráficos a presença de basicamente duas transições, uma em torno de 8°C e em torno de 80°C. Em alguns

corpos a faixa de temperatura foi mais ampla, buscando transições em temperaturas mais a baixas, como no caso da curva  $\text{Tan } \delta \times T$  para o corpo prensado à 150°C e resfriado ao ar, mostrado na Figura 7.19. Vale notar que esta segunda transição torna-se muito larga na amostra P185RL, não sendo possível identificar uma temperatura que a caracterize.

TABELA 7.15 - Temperaturas de transição determinadas via ensaio dinâmico-mecânico.

Amostra	1ª Temperatura de Transição (°C)	2ª Temperatura de Transição (°C)
P135AG	8,91	71,89
P135AR	5,64	73,14
P135RL	6,82	76,63
P150AG	8,80	77,37
P150AR	5,96	80,74
P150RL	9,65	81,22
P165AG	8,46	78,51
P165AR	8,60	80,05
P165RL	7,09	81,75
P185RL	14,89	-

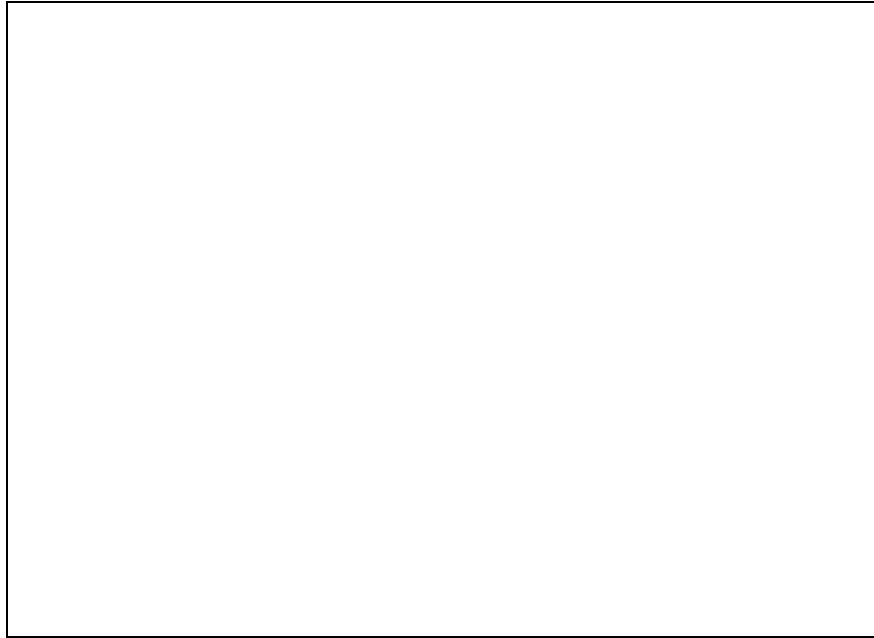


FIGURA 7.19 - Curva  $\text{Tan } \delta \times T$  para o corpo prensado à  $150^{\circ}\text{C}$  e resfriado ao ar (P150AR) na faixa de  $-100^{\circ}\text{C}$  a  $150^{\circ}\text{C}$ .

### **7.7- Ensaio de Tração**

A curva Tensão x Deformação resultante do ensaio das fibras de UHMW-PP originais tinha o aspecto típico mostrado na Figura 7.20, não tendo esta curva variado significativamente com as taxas de deformação empregadas. A tensão máxima alcançada ficou em torno de  $458\text{MPa}$  a uma deformação de 20%. Como esperado, as curvas não apresentaram um módulo de elasticidade linear, logo este foi estimado através da divisão da tensão máxima pela deformação alcançada neste ponto, chegando-se a valores entre 3 e  $4\text{GPa}$ . A tensão máxima de resistência mostrou-se sempre associada ao rompimento de um conjunto de fibrilas dentro da fita. A fratura desta ocorreu como se um feixe de cordas de violão estivesse sendo ensaiado, a seção resistente diminuindo até que o último feixe de fibrilas rompesse.



FIGURA 7.20 - Formato típico das curvas Tensão x Deformação obtidas para a fibra de UHMW-PP. Velocidade de solitação de 3mm/min.

Na maior parte dos ensaios de tração realizados nos corpos prensados a falha ocorreu na porção no interior das garras, entretanto tal falha era caracterizada não pelo deslizamento do corpo em relação às garras, mas pelo deslizamento das camadas superficiais do material em relação às camadas mais interiores. A Figura 7.21 mostra o aspecto desta falha.

FIGURA 7.21 - Foto do corpo de prova de tração da placa P150RL. A falha correspondeu ao deslizamento das camadas superficiais em relação às interiores.

Apenas os corpos de prova referentes à placa P185RL apresentaram fratura na seção útil; um dos quais é mostrado na Figura 7.22.



FIGURA 7.22 - Foto da fratura em tração de um corpo de prova prensado a 185°C e resfriado lentamente, P185RL, ocorrida na seção útil do material.

O formato típico das curvas Tensão x Deformação obtidas é mostrado na Figura 7.23, onde pode-se observar que, mesmo após o início do deslizamento das camadas superficiais, o material mantinha alguma resistência residual. O final da curva corresponde, na verdade, ao escape do material das garras, não ocorrendo fratura de fato.



FIGURA 7.23 - Curva Tensão x Deformação de um corpo de prova da placa P165AG, prensada a 165°C e resfriada em água.

Os dados extraídos dos ensaios de tração são mostrados na Tabela 7.16; o módulo de elasticidade é válido apenas para deformações inferiores a 1%, pois acima deste valor a curva perde a linearidade.

TABELA 7.16 - Dados obtidos a partir dos ensaios de tração. Erros experimentais:  $\pm 0,01$  MPa no limite de resistência,  $\pm 0,05$  na deformação e  $\pm 0,5$  GPa no módulo de elasticidade.

Amostra	Limite de Resistência (MPa)	Deformação no Limite de Resistência (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
P135AG	95,70	2,84	4,03
P135AR	85,85	2,58	4,03
P135RL	81,85	2,17	4,07
P150AG	125,24	4,06	3,60
P150AR	124,44	4,07	3,50
P150RL	120,85	3,59	3,48
P165AG	103,48	5,06	2,47
P165AR	136,50	4,40	3,67
P165RL	112,60	3,60	3,35
P185RL	16,60	0,58	3,19

### 7.8 - Ensaio de Charpy

Os resultados provenientes do ensaio de Charpy são mostrados na Tabela 7.17.

TABELA 7.17 - Resultados dos ensaios de Charpy realizados à temperatura ambiente (25°C), -40°C e -145°C; os corpos de prova foram retirados de uma placa prensada a 150°C e resfriada lentamente. Erros experimentais:  $\pm 1$  J na energia absorvida e  $\pm 1$  kJ/m<sup>2</sup> na energia por área de seção resistente.

Temperatura (°C)	Energia Absorvida (J)	Energia/Área Resistente (kJ/m <sup>2</sup> )	Observações
25	38	429	fratura total
25	36	393	fratura total
25	54	585	fratura parcial
25	54	592	fratura parcial
-40	74	808	não fraturou
-40	76	837	não fraturou
-40	80	872	não fraturou
-40	66	718	não fraturou
-145	44	488	fratura total
-145	36	393	fratura total
-145	34	368	fratura total
-145	40	440	fratura total

As Figuras 7.24 a 7.26 mostram os aspectos macroscópicos dos danos causados aos corpos de prova.

FIGURA 7.24 - Aspecto macroscópico da fratura por impacto Charpy à temperatura ambiente de uma amostra proveniente da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente.

FIGURA 7.25 - Aspecto macroscópico do dano causado pelo pêndulo no ensaio Charpy a  $-40^{\circ}\text{C}$  de uma amostra proveniente da placa prensada a  $150^{\circ}\text{C}$  e resfriada lentamente.

FIGURA 7.26 - Aspecto macroscópico da fratura por impacto Charpy a  $-145^{\circ}\text{C}$  de uma amostra proveniente da placa prensada a  $150^{\circ}\text{C}$  e resfriada lentamente.

## 7.9 - Ensaio Balístico

Os impactos balísticos de munição 9mm contra 2 placas prensadas a  $150^{\circ}\text{C}$  e resfriadas lentamente com 9mm de espessura justapostas. Estes ensaios, os quais foram realizados à temperatura ambiente e a  $-10^{\circ}\text{C}$ , têm seus resultados relatados na Tabela 7.18.

TABELA 7.18 - Resultados dos ensaios balísticos à temperatura ambiente ( $25^{\circ}\text{C}$ ) e à  $-10^{\circ}\text{C}$  em placas prensadas a  $150^{\circ}\text{C}$  e resfriadas lentamente.

Temperatura da Placa ( $^{\circ}\text{C}$ )	Velocidade do Projétil (m/s)	Resultado
28	390,10	O projétil perfurou a 1 <sup>a</sup> placa, parando na interface com a 2 <sup>a</sup>
28	375,16	Parou na 1 <sup>a</sup> placa
-10	356,26	Parou na 1 <sup>a</sup> placa
-10	345,50	Parou na 1 <sup>a</sup> placa
-10	419,57	O projétil perfurou a 1 <sup>a</sup> placa, parando na interface com a 2 <sup>a</sup>

A Figura 7.27 mostra os pontos de entrada dos projetis na placa submetida ao ensaio balístico à temperatura ambiente. Já a Figura 7.28 mostra a face posterior da primeira das duas placas.

FIGURA 7.27 - Foto mostrando os pontos de entrada dos projetis na placa P150RL, prensada a 150°C e resfriada lentamente, testada em ensaio balístico à temperatura ambiente.



FIGURA 7.28 - Foto mostrando a face posterior da placa P150RL testada em ensaio balístico a temperatura ambiente.

Da mesma forma, a Figura 7.29 mostra os pontos de entrada dos projéteis na placa submetida ao ensaio balístico à temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ . Já a Figura 7.30 mostra a face posterior da primeira das duas placas. Pode-se observar a região de delaminação gerada pela onda de choque refletida pela superfície livre, como uma zona esbranquiçada na superfície oposta ao ponto de entrada do projétil. Esta placa foi cortada de tal modo que fosse possível observar detalhadamente a superfície de fratura gerada pelo impacto do projétil. Fotos deste seccionamento são apresentadas nas Figuras 7.32 a 7.34 correspondentes aos pontos de impacto 1, 2 e 3, respectivamente. Nestas, nota-se a existência de uma região de delaminação no ponto de parada do projétil.

FIGURA 7.29 - Foto mostrando os pontos de entrada dos projetis na placa P150RL, prensada a 150°C e resfriada lentamente, testada em ensaio balístico à temperatura ambiente. Nesta encontram-se assinalados os impactos 1, 2 e 3.

FIGURA 7.30 - Foto mostrando a face posterior da placa P150RL testada em ensaio balístico a temperatura ambiente.

FIGURA 7.31 - Seção do ponto de impacto 1 da placa P150RL testada em ensaio balístico à temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ .

FIGURA 7.32 - Seção do ponto de impacto 2 da placa P150RL testada em ensaio balístico à temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ .

FIGURA 7.33 - Seção do ponto de impacto 3 da placa P150RL testada em ensaio balístico à temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ .

#### **7.10 - Microscopia Eletrônica de Varredura**

A microscopia eletrônica de varredura revelou vários aspectos interessantes sobre as superfícies de fraturas obtidas durante os ensaios mecânicos. As Figuras 7.34 e 7.35 mostram imagens obtidas a partir das fitas de UHMW-PP rasgadas manualmente. Nestas pode-se observar que as fitas são compostas, na verdade de um aglomerado de fibras e que existe um filme cobrindo a fita para manter a sua integridade. Mesmo as fibras mais espessas são compostas de outras ainda mais finas, como foi possível notar devido ao rasgamento, pois finas fibras parecem ter sido expostas devido à deformação.

FIGURA 7.34 - Fita de UHMW-PP rasgada manualmente observada em perfil com aumento de 350x (MEV).

FIGURA 7.35 - Fita de UHMW-PP rasgada manualmente observada de topo com aumento de 220x (MEV).

Nas Figuras 7.36 e 7.37 pode-se observar o efeito da garra recartilhada sobre o corpo de prova de tração P150RL, prensado a 150°C e resfriado lentamente.

Pode-se notar que pequenas trincas são geradas ao redor do ponto central de contato; nestas, várias fitas encontram-se fraturadas. Já as Figuras 7.38 a 7.40 apresentam detalhes da região do corpo de prova onde ocorreu o deslizamento entre camadas. Parece surgir um emaranhado de fibras fruto da deformação plástica durante o ensaio.

FIGURA 7.36 - Ponto de aplicação de pressão da garra recartilhada sobre o corpo de prova durante o ensaio de tração. Amostra proveniente da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente, P150RL. Aumento de 55x (MEV).

FIGURA 7.37 - Detalhe da micrografia anterior, relativa ao efeito da garra recartilhada sobre o corpo de ensaio de tração. Aumento de 400x (MEV).



FIGURA 7.38 - Região onde inicia o deslizamento das camadas superiores de um corpo de prova da placa P150RL em contato com a garra durante o ensaio de tração. Aumento de 45x (MEV).

FIGURA 7.39 - Detalhe de uma região da interface entre a camada que deslocou e o restante do corpo, um pouco mais acima em relação à região anterior. Aumento de 45x (MEV).

FIGURA 7.40 - Detalhe de uma fibra do emaranhado mostrado na figura anterior. Aumento de 1.200x (MEV).

Já na fratura do corpo compactado a 185°C, P185RL, a fratura ocorreu dentro da seção útil do material. Pode-se observar, através das Figuras 7.41 e 7.42 que apesar não se encontrar mais resquícios do formato original das fitas, as fibras permanecem organizadas em feixes. Nota-se, uma vez mais a ocorrência de deformação plásticas das fibras, gerando emaranhados de fibras.

FIGURA 7.41 - Superfície de fratura do corpo de prova de tração retirado da placa prensada a 185°C e resfriada lentamente. Aumento de 47x (MEV).

FIGURA 7.42 - Extremidade da fratura do corpo de prova mostrado na figura anterior, retirado da placa prensada a 185°C e resfriada lentamente . Aumento de 80x (MEV).

Observa-se também, na fratura por ensaio Charpy à temperatura ambiente, a ocorrência de deformação plástica, embora em menor grau do que nos ensaios de tração. As Figuras 7.43 e 7.44 mostram a superfície de fratura de uma amostra da placa compactada a 150°C e resfriada lentamente, P150RL.

FIGURA 7.43 - Interface entre o entalhe do corpo de prova de ensaio Charpy, retirado da placa prensada a 150°C e resfriado lentamente, e o início da superfície de fratura. Aumento de 50x (MEV).

FIGURA 7.44 - Superfície de fratura por ensaio Charpy de um corpo de prova, retirado da placa prensada a 150°C e resfriado lentamente. Aumento de 50x (MEV).

FIGURA 7.45 - Ponta de uma das fibras mostradas na figura anterior. Aumento de 5.500x (MEV).

Ao observar-se a superfície de fratura gerada por ensaio Charpy a -140°C de um corpo de prova retirado da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente, P150RL, procurou-se analisar alguns dos feixes de fibras mostrados na Figura 7.27. As Figuras 7.47 a 7.49 mostram estas regiões. Não se observa aqui nenhum

emaranhado de fibras, o que indica a não ocorrência de deformações plásticas significativas.

FIGURA 7.46 - Superfície de um feixe de fibras da superfície de fratura gerada pelo ensaio Charpy a  $-145^{\circ}\text{C}$  em um corpo de prova retirado da placa prensada a  $150^{\circ}\text{C}$  e resfriada lentamente, P150RL. Aumento de 650x (MEV).

FIGURA 7.47 - Região um pouco mais à frente do mesmo feixe de fibras mostrado na figura anterior, relativo à superfície de fratura de um corpo de prova proveniente da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente. Aumento de 650x (MEV).



FIGURA 7.48 - Ponta da fibra após a última bifurcação do feixe mostrado na figura anterior, relativo à superfície de fratura de um corpo de prova proveniente da placa prensada a 150°C e resfriada lentamente. Aumento de 3.300x (MEV).

A placa anterior do conjunto submetido a ensaio balístico a -10°C foi cortada para que se pudesse observar os efeitos causados pela passagem do projétil. No ponto de impacto 3, mostrado na Figura 7.29, o projétil atravessou a primeira placa parando apenas na segunda. As Figuras 7.49 a 7.53 mostram alguns aspectos da superfície de fratura gerada. De modo geral pode-se observar, no trecho inicial do percurso do projétil na placa, um aspecto de fratura por cisalhamento, como mostrado nas Figuras 7.49 e 7.50. Ao longo de toda a superfície de fratura pode-se notar o descolamento entre as fitas mostrado na Figura 7.51, permanecendo sempre algumas fibras de ligação entre estas. No trecho final do percurso do projétil, observa-se a existência de vários emaranhados de fibras, indicando a deformação plástica em tração das mesmas. Deve ressaltar que alguns emaranhados também foram observados nos trechos iniciais da perfuração embora fossem muito mais difíceis de encontrar.

FIGURA 7.49 - Aspecto típico das fitas posicionadas no trecho inicial do percurso do projétil pela placa. Aumento de 1.200x (MEV).

FIGURA 7.50 - Aspecto de uma fibra fraturada em cisalhamento no trecho médio do caminho do projétil na placa. Aumento de 85x. (MEV).

FIGURA 7.51 - Aspecto do descolamento entre as fitas durante o impacto ao longo de todo o percurso do projétil. Aumento de 80x (MEV).

FIGURA 7.52 - Emaranhado de fibras observado na porção final do projétil pela placa. Aumento de 60x (MEV).

FIGURA 7.53 - Detalhe do emaranhado de fibras mostrado na figura anterior. Aumento de 550x (MEV).

O aspecto geral das superfícies de fratura nos impactos 1 e 2, onde os projéteis foram contidos pela primeira placa, foram bastante semelhantes ao obtido

para o impacto 3 e entre si. Ao longo de praticamente toda a superfície de fratura observam-se fitas fraturadas em cisalhamento, como mostrado nas Figuras 7.54 e 7.55. No trecho anterior à delaminação, pode-se notar o surgimento de emaranhados de fibras, como exposto na Figura 7.56. A delaminação em si, mostrada na Figura 7.57, apresenta aspecto muito semelhante ao do descolamento entre fitas apresentado na Figura 7.51. Este descolamento entre fita continua presente nestes impactos embora com menor intensidade, como demonstra a Figura 7.58.

FIGURA 7.54 - Aspecto do trecho inicial do percurso do projétil do impacto 1 na placa à temperatura de  $-10^{\circ}\text{C}$ . Aumento de 50x (MEV).

FIGURA 7.55 - Detalhe do aspecto da fratura de uma fibra no trecho mediano do percurso do projétil na placa. Aumento 150x (MEV).

FIGURA 7.56 - Emaranhado de fibras observado no trecho final do percurso do projétil na placa, pouco antes da região de delaminação. Aumento de 120x (MEV).

FIGURA 7.57 - Detalhe da região de delaminação. Aumento de 370x (MEV)

FIGURA 7.58 - Aspecto do descolamento entre as fitas e de seu cisalhamento no percurso do impacto 2. Aumento de 95x (MEV).



## 8 - DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

### 8.1 - Dos Resultados da Compactação e da Relação com a Densidade

A partir dos dados apresentados na Tabela 7.1, construiu-se a Figura 8.1, onde pode-se observar um aumento da densidade em função da temperatura de compactação utilizada; nota-se ainda que o resfriamento lento levou a densidades ligeiramente superiores às outras formas de resfriamento. Apesar da rigidez das placas produzidas e da ausência de poros observáveis a olho nu ou em microscópio óptico, os valores de densidade obtidos, entre 0,828 e 0,878 g/cm<sup>3</sup>, são, em alguns casos, inferiores à densidade normalmente utilizada como referência para a parte amorfa do polipropileno<sup>23</sup>, 0,856 g/cm<sup>3</sup>. Tal fato, além de impedir o cálculo da cristalinidade via densidade, leva a suspeitas sobre a presença de poros ou bolhas no material, os quais, entretanto não são observáveis a olho nu ou em microscopia óptica.

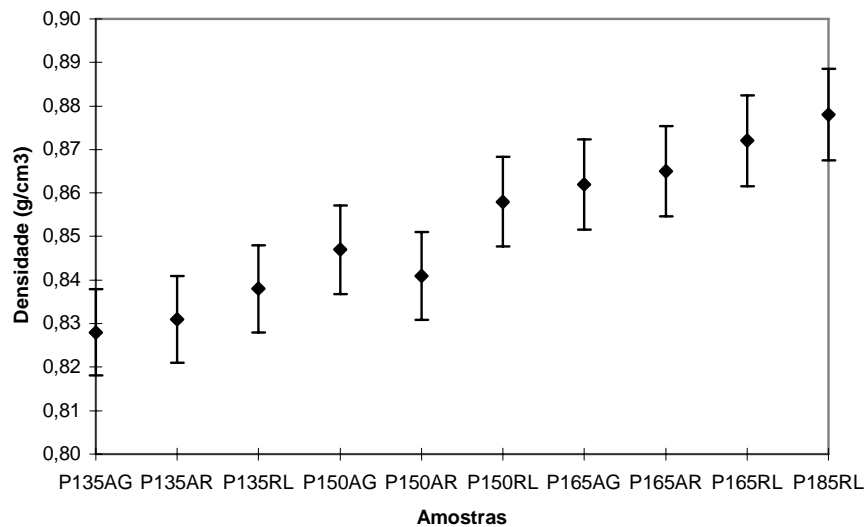


FIGURA 8.1 - Densidades obtidas por deslocamento do heptano.

Da observação visual das placas após a compactação a quente, pode-se constatar uma menor união das camadas quando prensadas a 135°C, sendo possível separar as camadas manualmente depois das placas prensadas, embora tal característica também fosse observada nas amostras enviadas pela empresa Attwater. Para a temperatura de 165°C, o aproveitamento das placas processadas foi de 50%, pois as camadas de manta deslizavam entre si tornando a placa final enrugada. Já para a temperatura de 185°C, o material apresentava-se no estado líquido escoando por entre os anéis da matriz. Na temperatura de 150°C não ocorreu problema algum de escoamento ou deslizamento entre as camadas, tendo as placas mostrado-se plenamente consolidadas.

## 8.2 - Do Volume Livre Obtido via EVMP

A deconvolução dos espectros de EVMP com 4 componentes distintas, como proposto por Ohko et alii<sup>45</sup>, além de questionável quanto às atribuições físicas de cada componente, não apresentou bons ajustes para o polímero em questão. A inconsistência de tais ajustes revelou-se por 3 motivos básicos:

- Alto desvio padrão das intensidades ajustadas em algumas amostras;
- As intensidades de  $\tau_3$  ou  $\tau_4$  em algumas amostras apresentaram intensidades inferiores à 5%;
- As componentes  $\tau_3$  e  $\tau_4$  em algumas amostras tinham valores próximos demais para serem distinguíveis pelo arranjo experimental empregado.

Assim, o ajuste com 3 componentes livres mostrou os melhores resultados quanto a variância do ajuste e o desvio padrão das componentes, tendo os valores ajustados para os tempos e intensidades das exponenciais permanecido dentro de limites razoáveis. Os valores obtidos para a componente longa, de 2,072-2,217 $\eta$ s, são comparáveis aos obtidos por Jean e Deng<sup>46</sup>, em torno de 2,250 $\eta$ s, e por Uedono<sup>47</sup> et alli, havendo ambos realizado os seus ajustes com 3 componentes. As intensidades de  $\tau_3$  nas amostras analisadas foram de 10 a 15% superiores às relatadas nestas referências, o que revela uma maior fração de volume livre presente nas processadas ao longo deste trabalho.

As Figura 8.2 a 8.5 apresentam, respectivamente, as variações de  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ ,  $I_2$ , e  $I_3$  com o tratamento termomecânico realizado. Observando-os, nota-se que  $\tau_2$  e  $\tau_3$  não apresentam variações significativas, enquanto suas intensidades variam significativamente de uma amostra para a outra, embora não seja possível caracterizar alterações destas em função da temperatura ou do método de resfriamento.

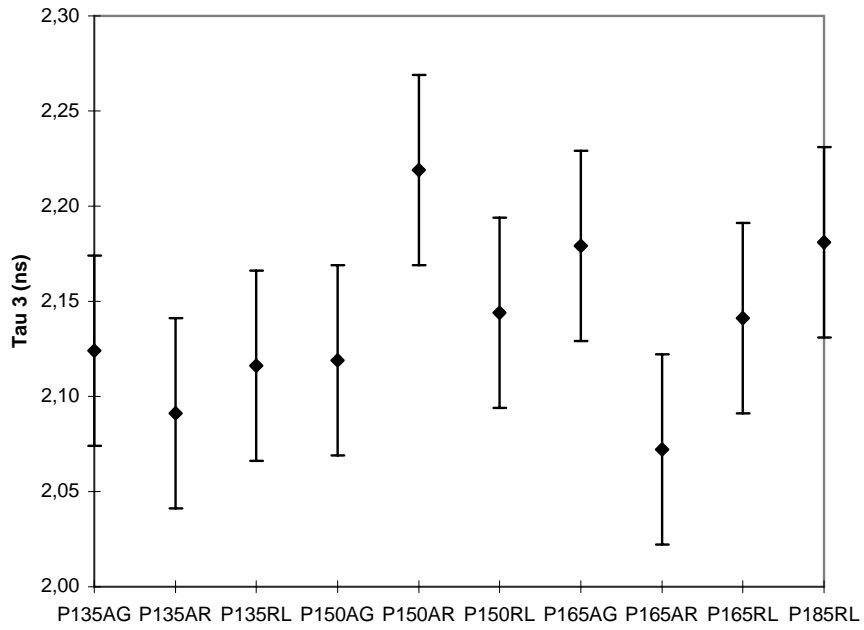


FIGURA 8.2 - Variação da componente  $\tau_3$  com os tratamentos termomecânicos realizados.

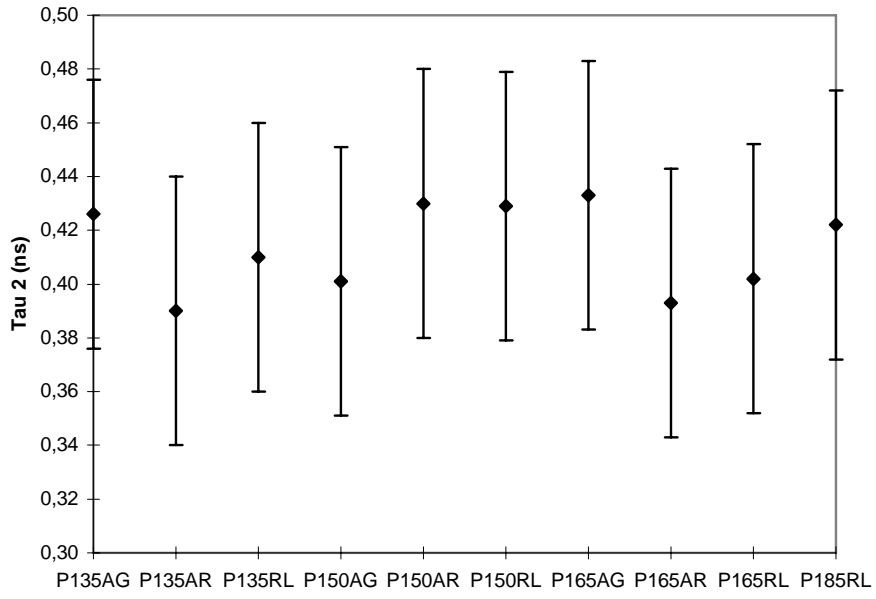


FIGURA 8.3 - Variação da componente  $\tau_2$  com os tratamentos termomecânicos realizados.

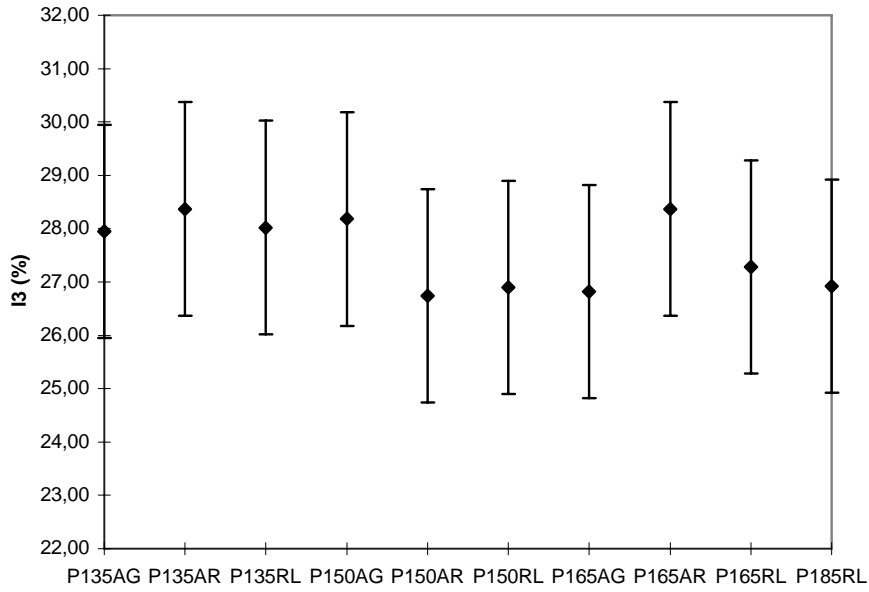


FIGURA 8.4 - Variação da intensidade  $I_3$  da componente  $\tau_3$  com os tratamentos termomecânicos realizados.

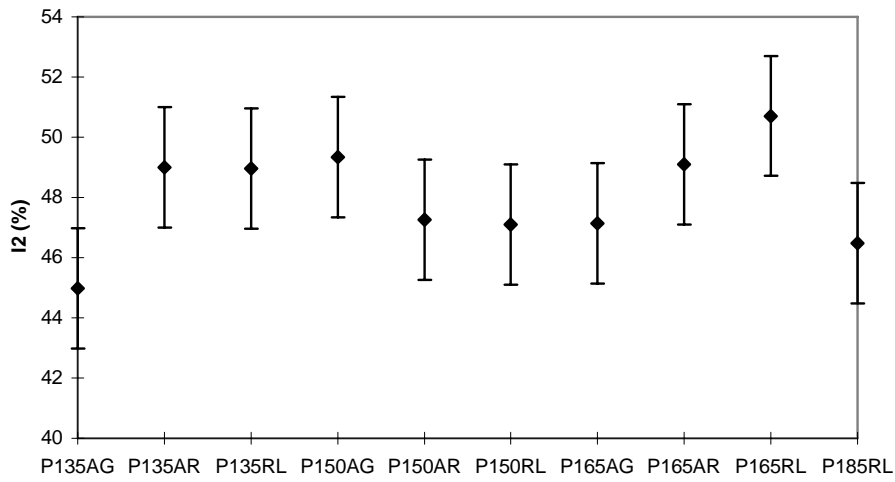


FIGURA 8.5 - Variação da intensidade  $I_2$  da componente  $\tau_2$  com os tratamentos termomecânicos realizados.

Surpreendentemente, a expressão 5.8, que proporciona a cristalinidade via EVMP a partir da suposição de que somente a região amorfa apresenta volumes livres capazes de capturar pósitrons, estimou valores de cristalinidade compatíveis com os demais métodos utilizados, na medida em que se leve em conta a imprecisão contida em cada um. A Tabela 8.1, apresentada na Seção 8.4, mostra a comparação da cristalinidade através das diversas metodologias. Assim segundo a EVMP a amostra P150RL, tomada aqui como exemplo, apresenta 64% de cristalinidade, em torno de 11,50% de volume livre na parte amorfa, os quais podem ser aproximados por esferas com raio médio de 4,6  $\mu$ .

### **8.3 - Das Transições no UHMW-PP**

Como discutido na Seção 3.4, existe ainda alguma incerteza quanto à real natureza física das transições no polipropileno. Nas análises realizadas neste trabalho parecem existir três diferentes transições na faixa entre -130°C até 220°C, localizadas em torno de 5°C, 110°C e 180°C. Desta última pode-se afirmar com segurança tratar-se da temperatura de fusão, as outras duas merecem um tratamento mais cuidadoso.

Após 180°C, o material encontra-se no estado líquido, o seu pico exotérmico correspondente à fusão apresentou, na maior parte dos casos, múltiplos picos, ou presença de ombros à esquerda e à direita. Como discutido por Kim et al<sup>24</sup>, a presença destes múltiplos picos pode ter duas causas básicas: processo de fusão irreversível de cristalitos metaestáveis ou a existência de mais de uma fase cristalina. Esta última hipótese é afastada em face do difratograma de raios-X revelar apenas a presença da fase  $\alpha$ . A origem destes múltiplos picos seria, então, a

ocorrência de recristalização durante a fusão. Por conseguinte, durante esta transição, novos cristalitos recém formados ainda estão em crescimento, o que consiste uma explicação razoável para a existência de múltiplos picos e ombros em sua curva de DSC. Tais picos refletem o momento em que o processo de fusão predomina sobre o crescimento dos cristalitos. Deve-se considerar, contudo, a possibilidade de que estes múltiplos picos devam-se à contração do material durante a fusão. A única forma de eliminar esta dúvida seria a realização de DSC com arranjos experimentais que impeçam a movimentação das fibras<sup>54</sup>.

A validade da avaliação da cristalinidade via DSC fica, conseqüentemente, comprometida devido à complexidade dos processos envolvidos. Apenas através de DSC modulado<sup>55</sup> seria possível separar efetivamente as componentes devido à fusão e à recristalização. As cristalinidades obtidas para as amostras tratadas ficaram em torno de 60% com grande variação entre as amostras, a cristalinidade via DSC também encontra-se exposta na Tabela 8.1. Uma das explicações possíveis para esta oscilação reside na dificuldade de definir o início e o fim do pico de fusão em alguns casos, pois este eventualmente apresentou-se superposto à transição anterior à fusão. Outra possibilidade é que as placas apresentem uma variação local da cristalinidade e, devido ao reduzido tamanho das amostras de DSC, não seja possível revelar o comportamento médio da placa.

Ainda no que tange ao pico exotérmico de fusão, vale observar as curvas referentes às fibras sem tratamento, Figura 7.7. Nos picos de fusão mostrados nesta figura, a presença de múltiplos picos não é tão evidente. É possível que a grande proximidade destes picos nas fibras somente permita a sua discriminação em baixas taxas de aquecimento. Contudo, a sua suavidade parece indicar que o tratamento termomecânico realizado levou a alterações na estrutura cristalina do polímero,



dando origem a uma maior quantidade de cristalitos metaestáveis. Contudo, não é possível distinguir de forma clara uma relação entre os picos de fusão e os tratamentos termomecânicos realizados.

O fato das curvas de resfriamento das amostras prensadas sob diferentes condições serem todas muito semelhantes demonstra que a fusão elimina os efeitos dos tratamentos termomecânicos sobre a estrutura do polímero, o que somente pode ser possível se, após a fusão, o polímero apresentar grande liberdade de movimentação para as moléculas. A grande fluidez apresentada pela massa líquida formada confirma esta mobilidade.

Pode-se notar ainda que os picos referentes às amostras retiradas das placas P185RL mostraram-se sempre mais largos e com menor altura que os demais. Revela-se, assim, uma menor cristalinidade e uma maior quantidade de cristalitos metaestáveis.

Ainda na Figura 7.7 pode-se notar que os picos de fusão parecem deslocar-se para maiores temperaturas com o aumento da taxa de aquecimento, indicando tratar-se de um processo termicamente ativado, como esperado para a fusão. Já na Figura 7.8 correspondente ao processo de cristalização observa-se, de forma muito mais clara, o efeito do aumento das taxas deslocando os picos para menores temperaturas.

Nas amostras prensadas à quente, torna-se mais difícil perceber as variações em função da taxa de aquecimento, devido à imperfeição dos picos de fusão. Por outro lado, nas curvas de resfriamento, a sensibilidade à esta variação das taxas é equivalente à apresentada pelas fibras puras, mostrada na Figura 8.6.

A transição anterior à fusão, a qual ocorre em temperaturas em torno de 110°C via DSC, parece ter o seu início insensível à variação da taxa de aquecimento

e ao processamento realizado. Tal fato revela não ser este um processo termicamente ativado. O seu formato quando ampliado, como na Figura 8.6, mostra muita semelhança com aquele proposto por Alberola et al<sup>23</sup>, cuja curva foi reproduzida na Figura 3.2. Entretanto, os picos aqui encontrados parecem muito mais alargados e dotados de menor intensidade. Não foi possível observar no presente trabalho uma variação do vale correspondente à temperatura  $T_2$  da mencionada Figura 3.2.



FIGURA 8.6 - Ampliação da curva de aquecimento (taxa de 25°C/min) em DSC relativa à fibra original de UHMW-PP na região da transição de desordem cristalina.

Parece razoável a explicação, para a transição em questão, de que uma ligeira elevação acima da linha base deva-se à fusão de pequenos cristalitos metaestáveis, proporcionando maior mobilidade à parte amorfa que, então, pode dar origem a pequenos domínios orientados, talvez cristalinos. Para compensar a

diminuição da entropia, resultante desta orientação, faz-se necessário um decréscimo de entalpia, gerando a depressão em relação à linha base. Somente um cuidadoso estudo da variação do espectro de raio-X com a temperatura poderia garantir a ocorrência efetiva do processo supracitado.

A relação desta transição com a parte amorfa pode ser confirmada pela presença de um largo pico de relaxamento em temperaturas em torno de 78°C via DMTA. Na medida em que o amortecimento é atribuído principalmente ao movimento relativo das cadeias na parte amorfa, a existência de um pico de relaxamento na mesma faixa de temperatura correspondente à transição observada em DSC, leva à conclusão sobre a participação ativa desta fase na transição em questão.

Pode-se dizer, então, que esta corresponde principalmente a um fenômeno de ordenamento das cadeias da parte amorfa. É interessante notar que, para temperaturas de prensagem a partir de 150°C, o pico de  $\tan \delta$  parece misturar-se com o início do decaimento das propriedades mecânicas devido à fusão. Isto pode revelar que, nestas temperaturas, o ordenamento da parte amorfa pode já ter ocorrido durante a prensagem a quente. Contribui para esta afirmação o fato das curvas relativas às placas P165RL e P150RL apresentarem picos de  $\tan \delta$  menos distintos do que os relativos às amostras resfriadas em água e ao ar. Deve-se ainda notar que a mostra P185RL não apresenta vestígios desta transição de ordenamento amorfo, o que parece revelar a ausência de cristalitos metaestáveis.

O pico observado via DMTA em temperaturas em torno de 8°C tem sido interpretado como a  $T_G$  principal do polipropileno, contudo não se observou uma queda tão acentuada do módulo de armazenamento,  $E'$ , quanto à relatada pelo trabalho de Alberola et alii<sup>23</sup> e reproduzida na Figura 8.7. As cristalinidades

presentes no artigo citado são iguais ou superiores às do UHMW-PP; a diferença de comportamento deve, então, estar associada ao grande peso molecular do polímero avaliado no presente trabalho ou ao alto ordenamento da parte amorfa. Esta última hipótese justifica ainda a baixa intensidade da transição de ordenamento amorfo em comparação com o trabalho supracitado. Foi a presença desta transição o principal motivador para os ensaios de impacto sob baixas temperaturas, na medida em que uma transição dúctil-frágil associada a esta transição poderia limitar as aplicações deste material.

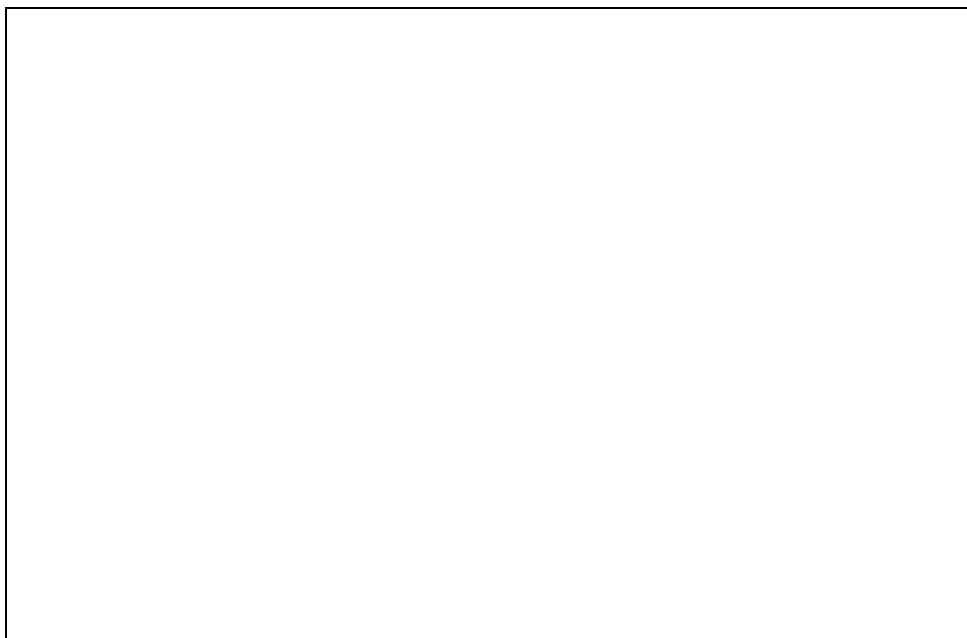


FIGURA 8.7 - Curvas (a)  $\text{Log } E' \times T$  e (b)  $\text{tan } \delta \times T$  para o polipropileno isotático de baixo peso molecular obtida em DMTA a 10 Hz por Alberola et alli<sup>23</sup>.

#### 8.4 - Da Estrutura Cristalina

Os espectros de difração de raios-X revelaram a presença exclusiva da fase  $\alpha$  na estrutura cristalina tanto da fibra de UHMW-PP como dos corpos compactados à

quente. A observação dos espectros provenientes das fibras sem tratamento mostraram um espectro de intensidade muito baixa, fruto do fato de somente uma camada de fibra ter sido disposta para análise para evitar problemas de desalinhamento entre as camadas. Pode-se notar uma grande diferença entre os espectros das fibras dispostas longitudinalmente e transversalmente ao eixo do equipamento, o que já revela a alta orientação da fibra. Apesar desta diferença de intensidade, os picos presentes são rigorosamente os mesmos.

Nos corpos compactados em temperaturas inferiores à temperatura de fusão, os espectros apresentam os mesmos picos de difração presentes, mantendo intensidades relativas bastante semelhantes. As espessuras das lamelas cristalinas, avaliadas a partir da largura à meia altura dos picos, não apresentam variações significativas em função do tratamento termomecânico, permanecendo em torno de 120 Å. As larguras dos picos a meia altura e, conseqüentemente, as espessuras das lamelas são coerentes com os valores relatados por Perez<sup>4</sup>. Os picos (111) e (121) praticamente desaparecem nas amostras compactadas, ganhando intensidade, por outro lado, o pico (131). Já o espectro referente à amostra P185RL apresenta os picos relativos aos planos (111) e (041) muito intensos. Todas estas alterações nas intensidades dos planos difratados parecem indicar alterações na morfologia e orientação dos cristalitos.

Na análise da morfologia dos cristalitos, tem-se feito uso do interessante artifício de construir o elipsóide de forma para analisar a anisotropia dos tamanhos dos cristalitos<sup>4, 15</sup>. Estes elipsóides são mostrados na Figura 8.8, construída a partir dos dados provenientes da Tabela 7.9 a 7.13. Para tal, tomou-se o tamanho estimado dos cristalitos a partir das larguras de cada um dos três principais picos de difração, (110), (130) e (040). Calcula-se, então o ângulo entre os planos e traça-se

um gráfico Dimensão do Cristalito x Ângulo, em coordenadas polares. Aos pontos obtidos, pode-se ajustar elipses correspondentes à forma presumida dos cristalitos. Pode-se observar através desta que os tratamentos termomecânicos realizados não alteraram significativamente a forma dos cristalitos, exceto para a amostra prensada à 185°C.

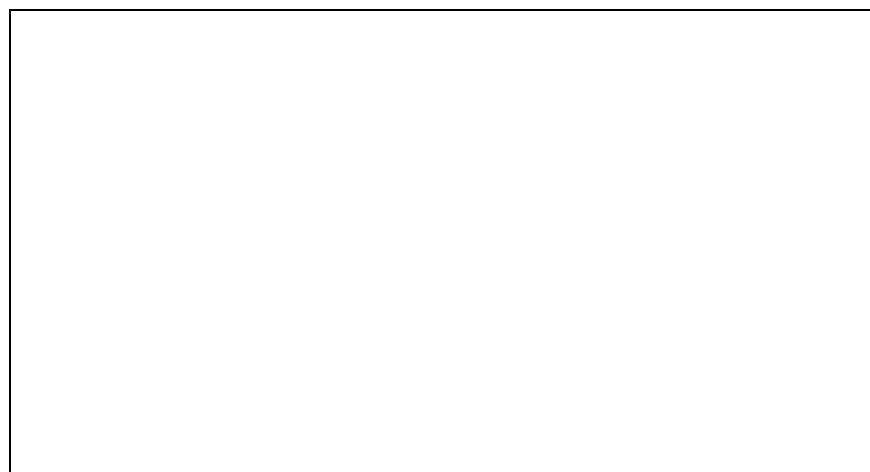


FIGURA 8.8 - Elipsóide de forma da fibra de UHMW-PP, com os espectros obtidos longitudinalmente e transversalmente, e das amostras prensadas nas temperaturas de 135, 150, 165 e 185°C, todas resfriadas lentamente.

A cristalinidade estimada via DRX mostrou-se coerente com as estimativas provenientes dos demais métodos, DSC e EVMP. A cristalinidade das amostras compactadas manteve-se em torno de 65%, mostrando que, embora o tratamento termomecânico seja responsável pelo surgimento de cristalitos metaestáveis e pela alteração de sua morfologia, a cristalinidade permanece relativamente constante, exceção feita à amostra P185RL, como seria de se esperar, que apresenta cristalinidade inferior às demais.

A Tabela 8.1 apresenta a comparação entre a cristalinidade obtida pelas diferentes técnicas empregadas para a sua avaliação. Pode-se observar que os valores de cristalinidade podem variar em até 15%, variando entre 54 a 77% segundo o método utilizado, tendo a difração de raio-X proporcionado as mais altas estimativas para esta cristalinidade. Vale notar que, com exceção da análise de DSC, os espectros obtidos são altamente reproduzíveis. Como mencionado na Seção 2.3, nenhum método é capaz de estabelecer valores absolutos de cristalinidade, devendo estes serem tomados apenas como estimativas correspondentes a determinada metodologia de análise.

TABELA 8.1 - Comparação da cristalinidade obtida por DSC à taxa de 25°C/min, espectroscopia de aniquilamento de pósitrons (EVMP) e difração de raio-X (DRX).

Amostra	X <sub>c</sub> DSC	X <sub>c</sub> EVMP	X <sub>c</sub> DRX
Fibra UHMW-PP	67	–	66
P135AG	58	62	72
P135AR	61	56	70
P135RL	57	64	66
P150AG	61	64	77
P150AR	65	64	69
P150RL	59	64	67
P165AG	54	64	68
P165AR	54	63	69
P165RL	62	65	72
P185RL	58	63	55

### 8.5 -Do Comportamento Mecânico

Os melhores resultados no ensaio de tração foram obtidos com as temperatura de 150 e 165°C. O fato da falha ter ocorrido sempre por deslizamento entre as camadas revela que o fator predominante para o comportamento em tração é a união entre as camadas. A resistência muito inferior dos corpos compactados em relação à fibra de UHMW-PP, 450MPa para 120MPa, juntamente com a reduzida ductilidade, 18% para a fibra contra 3% para o corpo compactado, confirma este



fato. O módulo de elasticidade, por outro lado, permanece dentro da mesma ordem de grandeza, as variações sendo fruto do ajuste de um módulo de elasticidade a uma curva que, de fato, não é linear.

Vale notar, contudo, que o uso de garras inadequadas para o ensaio do material, provavelmente levou à obtenção de resultados de resistência máxima inferiores à realidade. Tal conclusão provém da observação das Figuras 7.37 e 7.38, as quais atestam que a simples pressão das garras contra o material já causou danos ao mesmo. Devido a este problema, os resultados provenientes deste ensaio devem ser tratados apenas qualitativamente.

A deformação plástica durante estes ensaios pode ser confirmada pela presença de emaranhados de fibras, fruto da ocorrência de deformações superiores à capacidade de recuperação elástica das fibras. Um destes emaranhados foi mostrado na Figura 7.40. A observação deste tipo de alongamento das fibras mostrou-se útil à compreensão das superfícies de fratura provenientes dos demais ensaios.

O corpos prensados à temperatura de 185°C apresentaram resistência muito inferior aos demais, o que revela os efeitos sobre o comportamento mecânico da perda de ordenamento cristalino e amorfo. A observação nas Figuras 7.42 e 7.43 mostra que, embora não sendo possível distinguir as fitas originais visualmente nestes corpos, as fibras permanecem organizadas em feixes. As principais alterações responsáveis pela queda do desempenho mecânico parecem, assim, ter ocorrido a nível microscópico, como revelado por exemplo por seu espectro de difração de raio-X apresentado na Figura 7.13.

Quanto ao ensaio de Charpy, a ocorrência de dobramento dos corpos de prova ressalta a inadequabilidade deste para avaliação das propriedades dinâmicas

deste material. Entretanto algumas informações interessantes podem ser retiradas deste ensaio. A alta energia de ruptura encontrada nos ensaios realizados, cerca de 4 vezes superior à relatada pela empresa Attwater, deve ser resultado da diferente orientação dos corpos de prova utilizados no presente trabalho. Como citado na Seção 6.10, de modo a aproveitar a espessura das placas compactadas e respeitar a norma ASTM D256-93<sup>53</sup>, confeccionou-se corpos de provas onde o sentido de propagação da trinca é paralelo ao plano da fibra, enquanto os ensaios realizados pela citada empresa devem ter tido o sentido de propagação perpendicular ao plano da fibra.

O fato mais interessante surgido a partir destes ensaios é a manutenção da resistência ao impacto em baixas temperaturas no mesmo nível da temperatura ambiente, média de  $411\text{kJ/m}^2$  a  $25^\circ\text{C}$  contra  $421\text{kJ/m}^2$  a  $-145^\circ\text{C}$ . Os resultados relatados pela Attwater também dão conta de um pequeno aumento da resistência para temperaturas de  $-40^\circ\text{C}$ . Devido ao dobramento dos corpos os dados referentes a esta última temperatura obtidos neste trabalho não devem ser levados em consideração.

A gradativa mudança do aspecto macroscópico da fratura suscita interesse. A comparação entre as fotos mostradas nas Figuras 7.25 e 7.26 mostra que, em baixas temperaturas, o comprimento das fibras expostas na superfície de fratura é muito maior. A observação das respectivas superfícies de fratura, Figuras 7.44 a 7.49, mostra que à temperatura ambiente surgiram os mesmos emaranhados de fibras observados para o ensaio de tração, indicando a ocorrência de deformação plástica. Já a  $-140^\circ\text{C}$ , observa-se uma longa sucessão de separações das fibras em outras cada vez menores, não tendo-se observado a presença de emaranhados de fibras. Ao que tudo indica, a baixa temperatura parece diminuir a coesão entre as

fibrilas que compõem a fibra. Entretanto, os processos são equivalentes em termos de dissipação de energia, visto que a resistência ao impacto não apresenta grandes alterações. A observação da ponta de fibras fraturadas mostrada nas Figuras 7.46 e 7.49 mostra que a fratura final das fibrilas permanece dúctil.

A realização de ensaios balísticos à baixa temperatura não revelou o surgimento de fragilidade. Logo, este material mantém-se adequado a aplicações balísticas sob estas condições, apesar de estar abaixo de  $T_G$ .

A análise das superfícies de fratura geradas pela passagem do projétil, Figuras 7.50 a 7.59, indica ocorrência da seguinte sequência de modos de falha: cisalhamento, tração e delaminação. A observação destas superfícies de fratura no MEV mostrou a existência de raros emaranhados de fibras nos trechos iniciais do percurso do projétil na placa, o que indica a ausência de esforços de tração, ou de tempo para a ocorrência de deformação plástica significativa. Já a presença destes emaranhados nos trechos finais do percurso, apontam para a falha sob tração.

O ponto onde o projétil é bloqueado corresponde ao surgimento de uma superfície de delaminação, ou seja, ao descolamento entre as camadas em uma grande área. Este é um defeito típico de materiais compósitos ou laminados submetidos a impacto balístico<sup>56,57</sup>, sendo o principal responsável pela dispersão da energia da onda de choque nestes materiais. O aspecto desta superfície (Figura 7.58) mostra semelhanças com as micrografia da Figuras 7.52, atestando o descolamento entre as camadas. Ao que tudo indica, esta união entre as camadas é realizada pela camada de filme existente sobre as fibras, Figura 7.36.

Durante o impacto balístico, uma onda de choque compressiva é gerada no material. Esta, ao alcançar a extremidade livre oposta, é parcialmente refletida como uma onda de choque trativa. Ao mesmo tempo, uma onda trativa semelhante a esta

pode ser encontrada no projétil. O encontro destas duas ondas trativas dá origem à superfície de delaminação no contato entre o projétil e o material que sofre o impacto. Já o descolamento observado no meio do percurso do projétil, parece indicar que a passagem desta onda de choque trativa gera o descolamento entre as camadas ao longo do seu percurso. Esta parece ainda ser a origem do embraquecimento da placa em uma região ao redor do ponto de impacto, como pode ser notado nas Figura 7.29 e 7.31.

## 9 - CONCLUSÕES E PROPOSTAS

### 9.1 - Conclusões

Durante a execução deste trabalho conseguiu-se produzir placas rígidas a partir de uma manta de polipropileno de ultra alto peso molecular (UHMW-PP). Para alcançar este objetivo fez-se uso de uma prensa hidráulica a quente, tendo-se utilizado três diferentes temperaturas: 135°C, 150°C e 165°C; testou-se também três diferentes formas de resfriamento: em água, ao ar e resfriamento lento na prensa. Foram ainda prensadas placas a uma temperatura de 185°C, seguido de resfriamento lento, com o intuito de comparar os efeitos da fusão sobre os diversos ensaios realizados. As pressões utilizadas durante a prensagem foram sempre de 3MPa. A densidade obtida para este material ficou em torno de 0,856 g/cm<sup>3</sup>.

A temperatura de 150°C mostrou-se mais adequada ao processamento deste material. A temperatura de 135°C não houve boa adesão entre as camadas, como constatado pelo ensaio de tração. Já à 165°C, apesar das propriedades mostrarem-se equivalentes à temperatura de 150°C, foi muito mais difícil controlar o processo de prensagem devido à grande propensão ao deslizamento entre as camadas. Não se observou efeitos significativos no que tange à forma de resfriamento.

As temperaturas de transição identificadas neste material situam-se nas temperaturas de 5°C, 80°C e 180°C. A primeira destas considerou-se como a transição vítrea principal do material, embora os seus efeitos sobre o módulo de elasticidade não sejam muito grandes. Tal fato parece não levar a uma transição dúctil-frágil nesta temperatura, permitindo o emprego deste material em baixas temperaturas.

Já a transição localizada em 80°C, via DMTA, e 110°C, via DSC, parece dever-se a uma transição de desordem cristalina, onde pequenos cristalitos metaestáveis são dissolvidos e recristalizados. Esta transição parece não ter um efeito determinante sobre o módulo de elasticidade. Contudo a partir de 100°C, este começa a apresentar uma acentuada queda devido à aproximação da fusão. Dependendo da aplicação desejada, esta pode ser considerada como a temperatura limite de emprego.

Este material apresenta múltiplos picos endotérmicos durante a fusão, os quais, ao que tudo indica, devem-se ao processo de recristalização que ocorre concomitantemente com a fusão em si. O pico de fusão situa-se em torno de 180°C. Em torno de 230°C, este material entra em combustão espontânea, degradando-se até que somente reste pó de CaCO<sub>3</sub>. Esta determinação da temperatura de fusão e degradação das placas de UHMW-PP mostra-se muito importante quanto a pretensões de emprego na indústria aeroespacial.

Determinou-se a cristalinidade presente via calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise do espectro de difração de raios-X e espectroscopia de aniquilamento de pósitrons (EVMP), chegando-se a um valor médio de 65% de cristalinidade. Estes cristalitos apresentam grande orientação, como observado pela comparação entre os espectros longitudinal e transversal da fibra de UHMW-PP. Através do EVMP foi possível determinar a fração de volume livre presente, tendo esta ficado em torno de 11,50%. O volume livre pode ainda ser aproximado como constituído por esferas de 4,6  $\mu$  de raio.

O módulo de elasticidade em tração das placas produzidas manteve-se em torno de 4 GPa, enquanto que a sua tensão máxima de resistência ficou em torno de

120 MPa. As fibras de UHMW-PP também apresentaram módulo em torno de 4 GPa e uma resistência à tração em torno de 450 MPa.

Alguns ensaios balísticos iniciais foram realizados à temperatura ambiente, 28°C, e a -10°C, nos quais 18mm deste material resistiram a impactos de munição 9mm. Não foi observada fragilidade deste material em baixa temperatura, embora o material estivesse abaixo da transição vítrea. Os modos de falha observados foram fratura por cisalhamento, fratura em tração e delaminação.

Conclui-se, então, que a baixa densidade deste material, associada ao bom comportamento balístico levam a acreditar que o UHMW-PP possua um futuro promissor como material balístico para temperaturas inferiores a 100°C. Sua excelente resistência ao impacto, aliada à ausência de alterações significativas do comportamento mecânico em baixas temperaturas, boa moldabilidade devido à queda do módulo de elasticidade acima de 100°C e ao fato de tratar-se de um material reciclável, tornam o leque de aplicações possíveis muito amplo.

## **9.2 - Propostas para Trabalhos Futuros**

Durante a realização deste trabalho, surgiram várias propostas para posterior investigação. Na medida em que o UHMW-PP é um material novo, sua pesquisa constitui um campo fértil.

Como a aplicação final constitui a principal motivação para a existência de um material, a combinação de placas de UHMW-PP com placas de cerâmica, ou outro material dotado de alta dureza, para proteção contra munições de alta velocidade,

surge como um imperativo. A simulação de seu comportamento dinâmico também parece interessante, na medida em que seria mais fácil propor novos arranjos de conjugados para as aplicações em questão. Ainda no campo de aplicação balístico seria recomendável realizar ensaios de impacto desde temperaturas muito baixas, de forma a identificar a presença de alguma transição dúctil frágil.

Na verdade, este material não tem as suas aplicações limitadas à área de blindagens, mas a qualquer tipo de aplicação onde se busque um termoplástico com grande resistência química e a solventes e que seja dotado de elevadas propriedades mecânicas específicas. Justamente devido a esta possibilidade de aplicação em outros campos, a curva mestre de fluência deveria ser obtida para que se conheça o seu comportamento para longos tempos de solitação. Esta determinação pode ser feita através do ensaio dinâmico-mecânico (DMTA) em múltiplas frequências. De passagem, existem questões abertas acerca da validade dos fatores de deslocamento para polímeros altamente cristalinos. O DMTA da fibra de UHMW-PP poderia levar ao conhecimento mais puro das transições envolvidas, ou seja, sem a influência dos tratamentos térmicos para a consolidação em placas.

Do ponto de vista teórico, parece interessante acompanhar a variação do volume livre com a temperatura, não só visando o estabelecimento da transição vítrea via EVMP, mas principalmente para observar o comportamento através da transição de desordem cristalina. Se os mecanismos normalmente propostos para esta transição estiverem corretos, a fase amorfa sofre consideráveis alterações na faixa em torno de 100°C. Consequentemente, espera-se uma oscilação do volume livre neste campo de temperatura.

O mesmo estudo com variação da temperatura pode ser proposto para à difração de raios-X, levando também a um conhecimento mais detalhado da



transição de desordem cristalina. Por sinal, a verificação da existência de uma fase amorfa ordenada pode ser conseguida através da combinação de espectroscopia Raman e infra-vermelho. A variação da temperatura durante a realização destes ensaios pode constituir uma palavra final acerca da transição de desordem cristalina.

Ainda no campo cristalino, estudos de raios-X em baixo ângulo podem levar a um dimensionamento mais preciso dos cristalitos e da paracristalinidade na interface com a região amorfa. A combinação deste tipo de análise com observações no microscópio eletrônico de transmissão pode ser elucidativa quanto à organização microestrutural.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 – SAVAGE, G. M., *Fabric and Fibre Reinforced Laminate Armour*s, Metals and Materials, Maio, **1989**, p. 285-290.
- 2 – CHAVES, G. Q. & BUARQUE, E. N., *Fabricação, Caracterização e Ensaio balístico de Placas Cerâmicas para Blindagem Composta*, Projeto de Fim de Curso, Instituto Militar de Engenharia, **1996**.
- 3 – MANO, E. B., *Introdução a Polímeros*, Ed. Edgard Blücher, São Paulo, Brasil, **1985**.
- 4 – PÉREZ, C. A. C. *Estudos Cristalográficos de Polipropileno por Difração de Raio-X*, Tese de Mestrado, Centro de Pesquisas Físicas (CBPF), **1993**.
- 5 – PUNT, J. P., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Ed. John Wiley&Sons, New York, Vol. 4, **1981**, p. 464-530.
- 6 – COWIE, J. M. G., *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, Ed. Chapman and Hall, New York, **1991**.
- 7 – NATTA, G. & CORRADINI, P., *Structure and Properties of Isotactic Polypropylene*, **1960**, Suplemento al Volume XV, Serie X del Nuovo Cimento, 1o Trimestre, p. 40-51.
- 8 – SPERLING, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1986**, p. 122-165.
- 9 – *Encyclopedia of Polymer Science and Technology - Plastics, Resins, Fibers*, Vol. 4, **1987**, p. 449-540.
- 10 – WILCHINSKY, Z. W., *X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science*, Ed. John Wiley & Sons, New York, **1962**, p. 137-199.

- 11 – JIANG, H., ADAMS, W. W. & EBY, R. K., *Materials Science and Technology - A Comprehensive Treatment*, UCH. Publ., Cap. 13, P. 600-652..
- 12 – BERNAL, I., HAMILTON, W. C. & RICCI, J. S., *Symmetry – A Stereoscopic Guide for Chemists*, Ed. W. H. Freeman and Company, S. Francisco, **1972**.
- 13 – KAKUDO, M. & KASAI, N., *X-Ray Diffraction by Polymers*, Elsevier Publishing Company, New York, **1972**.
- 14 – MURTHY, N. S. & MINOR, H., *General Procedure for Evaluating Amorphous Scattering and Crystallinity from X-Ray Diffraction Scans of Semicrystalline Polymers*, *Polymer*, **1990**, Vol. 31, p.996-1002.
- 15 – PEREIRA, R. A., *Estudo Cristalográfico dos Polietilenos de Alta e Baixa Densidade por Difração de Raio-X a Altos Ângulos*, Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas (IMA), **1997**.
- 16 – HINDELEH, A. M. & JOHNSON, D. J., *Peak Resolution and X-Ray Crystallinity Determination in Heat-Treated Cellulose Triacetate*, *Polymer*, **1972**, Vol. 13, p. 27-32.
- 17 – FONTAINE, F., LEDENT, J., GROENINCKX, G. e REYNAERS, H., *Morphology and Melting Behaviour of Semi-Crystalline Poly(ethylene terephthalate): 3 - Quantification of Crystal Perfection and Crystallinity*, *Polymer*, **1982**, Vol. 23, p. 185-191.
- 18 – POLIZZI, S., FAGHERAZZI, G., BENEDETTI, A. & BATTAGLIARIN, M., *Crystallinity of Polymers by X-Ray Diffraction: a New Fitting Approach*, *European Polymer Journal*, **1991**, Vol. 27, N. 1, p. 85-87.
- 19 – JENKINS, A. D., *Polymer Science – A Materials Science Handbook*, Ed. North-Holland Publ. Comp., Londres, **1972**.

- 20 – STEVENS, J. R., & EDWARDS, M. J., *The Lifetimes and Intensities of Positron States in Several Solid Polymers as an Indication of Structure*, Journal of Polymer Science Part C, **1970**, N. 30, p. 297-304.
- 21 – TANT, M. R., CONNELL, J. W. & McMANUS, H. L. N., *High-Temperature Properties and Applications of Polymeric Materials*, ACS Symposium Series, Washington, **1995**, p. 63-80.
- 22 – WUNDERLICH, B., *Thermal Analysis*, Ed. Academic Press, San Diego, **1990**.
- 23 – ALBEROLA, M., FUGIER, M., PETIT, D. & FILLON, B., *Microstructure of Quenched and Annealed Films of Isotactic Polypropylene*, Journal of Materials Science, **1995**, Vol. 30, p. 1187-1195.
- 24 – KIM, Y. C., AHN, W. & KIM, C. Y., *A Study on Multiple Melting of Isotactic Polypropylene*, Polymer Engineering and Science, **1997**, Vol. 37, N. 6, p. 1003-1011.
- 25 – ANDREASSEN, E. GROSTAD, K., MYHRE, O. J., BRAATHEN, M. D., HINRICHSEN, E. L., SYRE, A. M. V. & LOVGREN, T. B., *Melting Behavior of Polypropylene Fibers Studied by Differential Scanning Calorimetry*, Journal of Applied Polymer Science, **1995**, Vol. 57, p. 1075-1084.
- 26 – NIELSEN, L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. I, Ed., Marcel Dekker, New York, **1974**.
- 27 – NIELSEN, L.E., *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Vol. II, Ed., Marcel Dekker, New York, **1974**.
- 28 – FOREMAN, J. A., LUNDGREN, C. J. e GILL, P. S., *Measurement of the Physical Properties of Engineering Thermoplastics Using Thermal Analysis*, Thermal Analysis & Rheology, TA Instruments.

- 29 – RIBELLES, J. L. G., PRADAS. M. M., ESTELLÉS. J. M., DUEÑAS, J. M. M. & COLOMER, F. R., *Relaxation Spectra of Polymer Composites: the Main Relaxation in Poly(methyl acrylate) Reinforced with Continuous Kevlar Aramid Fibres*, *Plastics, Rubber and Composites Processing and Application*, **1992**, Vol. 18, p. 169-179.
- 30 – HAGE, E. Jr. & BRETAS, R. E. S., *Análise Dinâmico-Mecânica de Sistemas Conjugados*, Relatório Interno, UFSCar.
- 31 – BLAINE, R. L. & LOFTHOUSE, M. G., *Cure of Epoxy Laminates by Dynamic Mechanical Analysis*, Thermal Analysis - Application Brief, TA-65.
- 32 – SICHINA, W. J., *Characterization of Thermoplastics/Carbon Fiber Composites by Thermal Analysis*, Thermal Analysis - Application Brief, TA-94.
- 33 - TA Instruments, *Application of Time-Temperature Superposition Principles to DMA*, Thermal Analysis & Rheology - Thermal Analysis Application Brief, TA144
- 34 – HAN, C. D. & KIM, J. K., *On the Use of Time-Temperature Superposition in Multicomponent/Multiphase polymer Systems*, *Polymer*, **1993**, 34, 12, 2533-2539.
- 35 – HERMIDA, E. B. & POVOLO, F., *Analytical-Numerical Procedure to Determine if a Set of Experimental Curves Can Be Superimposed to Form a Master Curve*, *Polymer Journal*, **1994**, 26, 9, 981-992.
- 36 – JEAN, Y. C., NATO Advanced Research Workshop - *Advances with Positron Spectroscopy of Solids and Surfaces*, **1993**, p. 563-580.
- 37 – McGERVEY, J. D., *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Ed. John Wiley&Sons, New York, Vol. 13, **1981**, p. 305-312.
- 38 – YU, Z., McGERVEY, J. D., JAMIESON, A. M. & SIMHA, R., *Can Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy Measure the Free Volume Hole Size Distribution in Amorphous Polymers?*, *Macromolecules*, **1995**, Vol. 28, p. 6268-6272.

- 39 – LIU, J., DENG, Q. & JEAN, Y. C., *Free Volume Distributions of Polystyrene Probed by Positron Annihilation: Comparison with Free Volume Theories*, *Macromolecules*, **1993**, Vol. 26, p. 7149-7155.
- 40 – JEAN, Y. C., SANDRECZKI, T. C. & AMES, D. P., *Positronium Annihilation in Amine-Cured Epoxy Polymers*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1986**, Vol. 24, p. 1247-1258.
- 41 – KOBAYASHI, Y., ZHENG, W., MEYER, E. F., McGERVEY, JAMIESON, A. M. & SIMHA, R., *Free Volume and Physical Aging of Poly(vinyl acetate) Studied by Positron Annihilation*, *Macromolecules*, **1989**, Vol. 22, p. 2302-2306.
- 42 – NAKANISHI, H., JEAN, Y. C., SMITH, E. G. & SANDRECZKI, T. C., *Positronium Formation at Free Volume Sites in the Amorphous Regions of Semicrystalline PEEK*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1989**, Vol. 27, p. 1419-1424.
- 43 – SHEN, S., LOU, J., CHENG, J, HONG, K., ZHU, Q. & ZHOU, X., *Studies on Free-Volume Change in Annealed Ultra-High Molecular Weight Polyethylene by the Positron Annihilation Technique*, *Physica Status Solidus*, **1995**, Vol. 147, p.447-452.
- 44 – XIE, L., GIDLEY, D. W., HRISTOV, H. A. & YEE, A. F., *Positronium Formation in Semicrystalline Poly(ethylene Terephthalate)*, *Polymer*, **1994**, Vol. 31, n. 1, p. 14-17.
- 45 – OHKO, Y., UEDONO, A. & UJIHIRA, Y., *Thermal Variation of Free-Volumes Size Distribution in Polypropylenes. Probed by Positron Annihilation Lifetime Technique*, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, **1995**, Vol. 33, 1183-1190.

- 46 – JEAN, Y. C. & DENG, Q., *Direct Measurement of Free-Volume Hole Distributions in Polymers by Using a Positronium Probe*, Journal of Polymer Science: PartB, **1992**, Vol. 30, p. 1359-1364.
- 47 – UEDONO, KAWANO, T., TANIGAWA, S., BAN, M., KYOTO, M. & UOZUMI, T., *Transition and Relaxation Process of Polyethylene, Polypropylene, and Polystyrene Studied by Positron Annihilation*, Journal of Polymer Science part B: Polymer Physics, **1997**, Vol 35, p. 1601-1609.
- 48 – American Society for Testing Materials, *Standard Test Methods for Determining the Density of Materials by Dislocation of Liquids*, D792-91, **1991**.
- 49 – PORTO, A. O., MAGALHÃES, W. F. & SILVA, G. G., *Determinação do Raio do Volume Livre em Poli(óxidos de etileno) Através da Sonda Pósitron*, p. 1231-1234.
- 50 – American Society for Testing Materials (ASTM), *Standard Test Method for Measuring the Dynamic Mechanical Properties of Plastics Using a Dual Cantiler Beam*, D 5418-95a, **1995**.
- 51 – American Society for Testing Materials, *Standard Test Methods for Determining and Reporting Dyanmic Mechanical Properties of Plastics*, D 4065-95, **1995**.
- 52 – American Society for Testing Materials, *Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electricla Insulating Materials*, D790-91, **1991**.
- 53 – American Society for Testing Materials, *Standard Test Methods for Determining the Pendulum Impact Resistence of Notched Specimens of Plastics*, D256-93a, **1993**.

- 54 – XIAO, C., ZHANG, Y., AN, S. & JIA, G., *Investigation on the Thermal Behaviors and Mechanical Properties of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene (UHMW-PE) Fibers*, Journal of Applied Polymer Science, **1996**, Vol. 59, p.931-935.
- 55 – CHANEY, R. D., SAUERBRUNN, S., CROWE, B. & READING, M., *Modulated Differential Scanning Calorimetry*, Thermal Analysis & Rheology, TA Instruments, p. 32-37.
- 56 – COSTA JUNIOR, A. M., *Resistência de Materiais Compósitos ao Impacto Balístico*, Teste de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia (IME), **1996**.
- 57 – COSTA JUNIOR, A. M. & THAUMATURGO, C., *Shock Waves on Glass Reinforced Polymer*, Journal of Materials Science Letters, **1997**, Vol. 16, p. 1980-1982.



**ANEXO**

**RESULTADOS DOS AJUSTES DE ESPECTROSCOPIA DE VIDA MÉDIA DE**

**PÓSITRONS**

São apresentados aqui os resultados dos ajustes realizados ao espectro de aniquilamento de pósitrons. Foram tentados ajustes de 4 componentes livres, 3 componentes livres e uma fixa, 3 componentes livres, e 2 componentes livres e uma fixa.

Nas Tabelas de A.1 a A.10 são apresentados os resultados dos ajustes com 4 componentes livres.

Tabela A.1 - Resultado do ajuste com 4 componentes livres ao espectro da amostra P135AG.

Amostra	Componente			
P135AG	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,248	0,634	0,259	0,029
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,053	0,086	0,029	0,020
Intensidade relativa I (%)	25,17	22,30	33,98	18,56
Desvio padrão SD(I)	1,00	4,45	4,92	1,38
Variância do ajuste	0,971			
Probabilidade em Excesso (%)	65,92			

Tabela A.2 - Resultado do ajuste com 4 componentes livres ao espectro da amostra P135AR.

Amostra	Componente			
P135AR	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,382	0,985	0,321	0,035
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,126	0,207	0,016	0,013
Intensidade relativa I (%)	21,77	13,75	44,30	20,17
Desvio padrão SD(I)	2,81	1,61	2,30	0,87
Variância do ajuste	1,038			
Probabilidade em Excesso (%)	75,73			

Tabela A.3 - Resultado do ajuste com 4 componentes livres ao espectro da amostra P135RL.

Amostra	Componente			
P135RL	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	3,223	1,717	0,381	0,072
Desvio padrão SD( $\tau$ )	1,633	0,367	0,014	0,011
Intensidade relativa I (%)	7,70	22,88	48,25	21,16
Desvio padrão SD(I)	11,50	10,59	0,87	1,05
Variância do ajuste	0,950			
Probabilidade em Excesso (%)	0,34			

Tabela A.4 - Resultado do ajuste com 4 componentes livres ao espectro da amostra P150AG.

Amostra	Componente			
P150AG	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,282	0,711	0,295	0,024
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,065	0,133	0,025	0,019
Intensidade relativa I (%)	24,58	17,05	38,61	19,77
Desvio padrão SD(I)	1,30	4,13	5,28	1,55
Variância do ajuste	1,193			
Probabilidade em Excesso (%)	0,34			

Tabela A.5 - Resultado do ajuste com 4 componentes livres ao espectro da amostra P150AR.

Amostra	Componente			
P150AR	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,292	0,544	0,236	0,028
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,043	0,059	0,038	0,025
Intensidade relativa I (%)	25,17	29,05	28,92	16,86
Desvio padrão SD(I)	0,67	5,94	5,97	1,60
Variância do ajuste	1,058			
Probabilidade em Excesso (%)	20,82			

Tabela A.6 - Resultado do ajuste com 4 componentes livres ao espectro da amostra P150RL.

Amostra	Componente			
	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P150RL				
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,216	0,534	0,222	0,001
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,041	0,050	0,030	0,658
Intensidade relativa I (%)	25,11	28,89	26,63	19,37
Desvio padrão SD(I)	7,21	33,18	79,42	119,40
Variância do ajuste	1,134			
Probabilidade em Excesso (%)	2,97			

Tabela A.7 - Resultado do ajuste com 4 componentes livres ao espectro da amostra P165AG.

Amostra	Componente			
P165AG	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,286	0,578	0,236	0,000
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,045	0,051	0,024	60,806
Intensidade relativa I (%)	24,42	26,70	25,78	23,10
Desvio padrão SD(I)	649,46	2808,42	6641,52	10099,39
Variância do ajuste	1,072			
Probabilidade em Excesso (%)	15,64			



Tabela A.8 - Resultado do ajuste com 4 componentes livres ao espectro da amostra P165AR.

Amostra	Componente			
P165AR	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,234	0,854	0,330	0,053
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,101	0,293	0,027	0,014
Intensidade relativa I (%)	24,43	11,37	44,99	19,21
Desvio padrão SD(I)	2,62	3,16	4,17	1,19
Variância do ajuste	0,961			
Probabilidade em Excesso (%)	70,70			

Tabela A.9 - Resultado do ajuste com 4 componentes livres ao espectro da amostra P165RL.

Amostra	Componente			
P165RL	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,209	0,562	0,307	0,053
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,053	0,193	0,080	0,018
Intensidade relativa I (%)	25,84	20,46	35,08	18,63
Desvio padrão SD(I)	1,05	20,91	20,14	1,96
Variância do ajuste	1,073			
Probabilidade em Excesso (%)	15,20			

Tabela A.10 - Resultado do ajuste com 4 componentes livres ao espectro da amostra P185RL.

Amostra	Componente			
	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P185RL				
Tempo de vida ( $\eta s$ )	2,319	0,663	0,275	0,037
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,054	0,095	0,026	0,016
Intensidade relativa I (%)	24,11	20,11	37,80	17,98
Desvio padrão SD(I)	0,96	4,35	4,51	1,09
Variância do ajuste	0,891			
Probabilidade em Excesso (%)	93,75			

Já as Tabelas de A.11 a A.20 apresentam o resultado do ajuste de 4 componentes com a componente  $\tau_1$ , correspondente a vida do p-Ps, fixa e com um valor de 0,125 $\eta s$ .

Tabela A.11 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P135AG.

Amostra	Componente			
	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P135AG				
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,391	1,272	0,415	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,335	0,736	0,025	-
Intensidade relativa I (%)	20,91	9,92	41,10	28,07
Desvio padrão SD(I)	10,34	7,73	2,54	1,17
Variância do ajuste	1,028			
Probabilidade em Excesso (%)	34,76			

Tabela A.12 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P135AR.

Amostra	Componente			
	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P135AR				
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	3,819	1,863	0,410	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	2,915	0,283	0,012	-
Intensidade relativa I (%)	4,51	24,94	44,46	26,10
Desvio padrão SD(I)	7,86	7,25	0,77	0,94
Variância do ajuste	1,141			
Probabilidade em Excesso (%)	2,40			

Tabela A.13 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P135RL.

Amostra	Componente			
	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P135RL				
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	7,575	2,029	0,433	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	20,25	0,169	0,012	-
Intensidade relativa I (%)	1,79	26,99	45,02	26,20
Desvio padrão SD(I)	0,80	1,50	1,06	0,95
Variância do ajuste	1,004			
Probabilidade em Excesso (%)	47,62			

Tabela A.14 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P150AG.

Amostra	Componente			
	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P150AG				
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,931	1,742	0,410	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	1,534	0,562	0,014	-
Intensidade relativa I (%)	9,57	19,97	45,70	24,76
Desvio padrão SD(I)	19,11	18,04	1,01	1,00
Variância do ajuste	1,268			
Probabilidade em Excesso (%)	0,01			

Tabela A.15 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P150AR.

Amostra	Componente			
	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P150AR				
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,286	0,670	0,400	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,072	0,621	0,101	-
Intensidade relativa I (%)	25,40	9,97	38,13	26,50
Desvio padrão SD(I)	1,61	30,24	30,17	1,81
Variância do ajuste	1,112			
Probabilidade em Excesso (%)	5,84			



Tabela A.16 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P150RL.

Amostra	Componente			
	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P150RL				
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	3,812	1,885	0,419	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	3,464	0,334	0,13	-
Intensidade relativa I (%)	4,30	24,26	45,42	26,01-
Desvio padrão SD(I)	9,17	8,50	0,82	0,96
Variância do ajuste	1,168			
Probabilidade em Excesso (%)	0,91			

Tabela A.17 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P165AG.

Amostra	Componente			
P165AG	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,557	1,499	0,438	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,650	0,910	0,020	-
Intensidade relativa I (%)	17,24	11,41	43,20	28,15
Desvio padrão SD(I)	17,60	15,59	1,87	0,98
Variância do ajuste	1,154			
Probabilidade em Excesso (%)	1,55			

Tabela A.18 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P165AR.

Amostra	Componente			
	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P165AR				
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	4,148	1,966	0,416	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	7,310	0,301	0,13	-
Intensidade relativa I (%)	2,30	26,43	45,16	26,10
Desvio padrão SD(I)	8,25	7,76	0,78	0,96
Variância do ajuste	1,018			
Probabilidade em Excesso (%)	40,00			

Tabela A.19 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P165RL.

Amostra	Componente			
	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P165RL				
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,114	2,182	0,434	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	3167,463	126,365	0,16	-
Intensidade relativa I (%)	1,01	25,61	47,56	25,82
Desvio padrão SD(I)	93911,50	93912,93	1,26	1,04
Variância do ajuste	1,123			
Probabilidade em Excesso (%)	4,18			

Tabela A.20 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P185RL.

Amostra	Componente			
	$\tau_4$	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P185RL				
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,407	1,155	0,404	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,209	0,585	0,023	-
Intensidade relativa I (%)	21,71	8,64	42,59	27,07
Desvio padrão SD(I)	5,77	3,35	2,68	1,15
Variância do ajuste	0,953			
Probabilidade em Excesso (%)	74,74			

A seguir, nas Tabelas de A.21 a A.30 são apresentados os resultados dos ajustes realizados com 3 componentes livres.

Tabela A.21 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres ao espectro da amostra P135AG.

Amostra	Componente		
P135AG	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,124	0,426	0,108
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,025	0,011	0,008
Intensidade relativa I (%)	27,95	44,98	27,06
Desvio padrão SD(I)	0,39	1,06	1,25
Variância do ajuste	1,033		
Probabilidade em Excesso (%)	31,92		

Tabela A.22 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres ao espectro da amostra P135AR.

Amostra	Componente		
P135AR	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,091	0,390	0,077
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,021	0,007	0,008
Intensidade relativa I (%)	28,37	48,99	22,64
Desvio padrão SD(I)	0,31	0,66	0,78
Variância do ajuste	1,128		
Probabilidade em Excesso (%)	3,56		

Tabela A.23 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres ao espectro da amostra P135RL.

Amostra	Componente		
P135RL	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,116	0,410	0,085
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,025	0,009	0,009
Intensidade relativa I (%)	28,02	48,97	23,01
Desvio padrão SD(I)	0,38	0,79	0,95
Variância do ajuste	0,979		
Probabilidade em Excesso (%)	61,50		



Tabela A.24 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres ao espectro da amostra P150AG.

Amostra	Componente		
P150AG	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,119	0,401	0,084
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,023	0,008	0,009
Intensidade relativa I (%)	28,18	49,34	22,47
Desvio padrão SD(I)	0,34	0,75	0,89
Variância do ajuste	1,269		
Probabilidade em Excesso (%)	0,01		

Tabela A.25 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres ao espectro da amostra P150AR.

Amostra	Componente		
P150AR	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,217	0,430	0,111
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,027	0,010	0,009
Intensidade relativa I (%)	26,74	47,26	26,00
Desvio padrão SD(I)	0,36	1,08	1,26
Variância do ajuste	1,112		
Probabilidade em Excesso (%)	5,81		

Tabela A.26 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres ao espectro da amostra P150RL.

Amostra	Componente		
P150RL	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,144	0,429	0,117
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,027	0,012	0,009
Intensidade relativa I (%)	26,90	47,09	26,01
Desvio padrão SD(I)	0,39	1,26	1,47
Variância do ajuste	1,185		
Probabilidade em Excesso (%)	0,47		

Tabela A.27 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres ao espectro da amostra P165AG.

Amostra	Componente		
P165AG	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,179	0,433	0,099
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,026	0,010	0,008
Intensidade relativa I (%)	26,82	47,13	26,06
Desvio padrão SD(I)	0,37	0,84	1,01
Variância do ajuste	1,152		
Probabilidade em Excesso (%)	1,65		

Tabela A.28 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres ao espectro da amostra P165AR.

Amostra	Componente		
P165AR	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,072	0,393	0,084
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,023	0,009	0,009
Intensidade relativa I (%)	28,37	49,10	22,53
Desvio padrão SD(I)	0,35	0,82	0,98
Variância do ajuste	0,994		
Probabilidade em Excesso (%)	53,39		

Tabela A.29 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres ao espectro da amostra P165RL.

Amostra	Componente		
P165RL	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,141	0,402	0,082
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,025	0,008	0,010
Intensidade relativa I (%)	27,28	50,71	22,01
Desvio padrão SD(I)	0,35	0,77	0,91
Variância do ajuste	1,087		
Probabilidade em Excesso (%)	11,16		

Tabela A.30 - Resultado do ajuste com 3 componentes livres ao espectro da amostra P185RL.

Amostra	Componente		
	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P185RL			
Tempo de vida ( $\eta s$ )	2,181	0,422	0,110
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,024	0,010	0,008
Intensidade relativa I (%)	26,92	46,48	26,60
Desvio padrão SD(I)	0,33	1,03	1,20
Variância do ajuste	0,967		
Probabilidade em Excesso (%)	67,69		

Por fim, são mostrados os resultados dos ajustes com 2 componentes livres e com a componente correspondente ao p-Ps,  $\tau_1$ , fixa e igual a  $0,125\eta s$  nas Tabelas de A31 a A.40.

Tabela A.31 - Resultado do ajuste com 2 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P135AG.

Amostra	Componente		
	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P135AR			
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,147	0,447	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,025	0,08	-
Intensidade relativa I (%)	27,52	42,98	29,50
Desvio padrão SD(I)	0,38	0,61	0,73
Variância do ajuste	1,038		
Probabilidade em Excesso (%)	29,76		



Tabela A.32 - Resultado do ajuste com 2 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P135AR.

Amostra	Componente		
	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P135AR			
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,139	0,430	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,023	0,007	-
Intensidade relativa I (%)	27,50	45,18	27,32
Desvio padrão SD(I)	0,34	0,63	0,74
Variância do ajuste	1,167		
Probabilidade em Excesso (%)	0,93		

Tabela A.33 - Resultado do ajuste com 2 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P135RL.

Amostra	Componente		
P135RL	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,156	0,444	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,027	0,008	-
Intensidade relativa I (%)	27,29	45,75	26,96
Desvio padrão SD(I)	0,39	0,66	0,78
Variância do ajuste	1,013		
Probabilidade em Excesso (%)	42,61		

Tabela A.34 - Resultado do ajuste com 2 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P150AG.

Amostra	Componente		
	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P150AG			
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,161	0,435	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,024	0,007	-
Intensidade relativa I (%)	27,42	45,99	26,59
Desvio padrão SD(I)	0,35	0,65	0,76
Variância do ajuste	1,292		
Probabilidade em Excesso (%)	0,00		

Tabela A.35 - Resultado do ajuste com 2 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P150AR.

Amostra	Componente		
	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P150AR			
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,234	0,445	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,026	0,007	-
Intensidade relativa I (%)	26,44	45,68	27,88
Desvio padrão SD(I)	0,34	0,62	0,73
Variância do ajuste	1,113		
Probabilidade em Excesso (%)	5,62		

Tabela A.36 - Resultado do ajuste com 2 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P150RL.

Amostra	Componente		
P150RL	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,154	0,436	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,026	0,008	-
Intensidade relativa I (%)	26,73	46,16	27,11
Desvio padrão SD(I)	0,36	0,65	0,77
Variância do ajuste	1,183		
Probabilidade em Excesso (%)	0,50		

Tabela A.37 - Resultado do ajuste com 2 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P165AG.

Amostra	Componente		
P165AG	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,215	0,462	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,027	0,008	-
Intensidade relativa I (%)	26,20	44,59	29,21
Desvio padrão SD(I)	0,36	0,57	0,67
Variância do ajuste	1,165		
Probabilidade em Excesso (%)	1,00		

Tabela A.38 - Resultado do ajuste com 2 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P165AR.

Amostra	Componente		
	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P165AR			
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,110	0,426	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,024	0,008	-
Intensidade relativa I (%)	27,67	45,58	26,76
Desvio padrão SD(I)	0,37	0,69	0,82
Variância do ajuste	1,022		
Probabilidade em Excesso (%)	37,72		

Tabela A.39 - Resultado do ajuste com 2 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P165RL.

Amostra	Componente		
P165RL	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,179	0,434	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,027	0,008	-
Intensidade relativa I (%)	26,61	47,56	25,83
Desvio padrão SD(I)	0,37	0,70	0,83
Variância do ajuste	1,117		
Probabilidade em Excesso (%)	4,95		



Tabela A.40 - Resultado do ajuste com 2 componentes livres e uma fixa ao espectro da amostra P185RL.

Amostra	Componente		
	$\tau_3$	$\tau_2$	$\tau_1$
P185RL			
Tempo de vida ( $\eta_s$ )	2,200	0,438	0,125
Desvio padrão SD( $\tau$ )	0,023	0,007	-
Intensidade relativa I (%)	26,58	44,68	28,74
Desvio padrão SD(I)	0,31	0,57	0,68
Variância do ajuste	0,971		
Probabilidade em Excesso (%)	65,92		