



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## AValiação DOS EFEITOS DA DEGRADAÇÃO AMBIENTAL NA MORFOLOGIA DAS FIBRAS DE POLIETILENO DE ULTRA-ALTO PESO MOLECULAR (PEUAPM)

Viviane Vivas<sup>1</sup>, Marcel P. Zylberberg<sup>1</sup>, Andre Luis V. Cardoso<sup>1</sup>, Iaci M. Pereira<sup>1\*</sup>, Ricardo P. Weber<sup>2</sup>, João C. Miguez Suarez<sup>2</sup>

1 - Centro Tecnológico do Exército – CTEEx, Brasil. [iacipere@gmail.com](mailto:iacipere@gmail.com)

2 - Instituto Militar de Engenharia - IME, Rio de Janeiro – RJ

**Resumo:** Este trabalho tem como objetivo avaliar as alterações na morfologia da fibra de polietileno de ultra alto peso moleculares (UHMWPE), antes e após a exposição aos agentes ambientais. Foram analisadas as fibras produzidas por dois diferentes fabricantes. Para caracterizar a morfologia, foi empregada a técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS). Os resultados demonstram que a morfologia original das fibras de PEUAPM foi afetada pelos defeitos induzidos pela exposição aos agentes ambientais.

**Palavras-chave:** PEUAPM, saxs, fibra, degradação.

### *Evaluation of environmental degradation effects in morphology of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers.*

**Abstract:** This study aims to evaluate changes in the morphology of ultra-high molecular weight polyethylene fiber (UHMWPE), before and after exposure to environmental agents. Fibers produced by two different manufacturers were analyzed. To characterize the morphology, we used the technique of small angle x-ray scattering (SAXS). The results demonstrate that the original morphology of the fibers was UHMWPE affected by the defects caused by exposure to environmental agents.

**Keywords:** UHMWPE, saxs, fibers, degradation.

### Introdução

Fibras de alto desempenho, como as de polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM), devido as suas excelentes propriedades mecânicas, tais como alta resistência à tração, alto módulo e baixo alongamento, vêm sendo empregadas sob a forma de fios e tecidos na área de blindagens balísticas, para proteção pessoal e veicular. [1]

No entanto, dependendo da aplicação, a blindagem balística pode ser exposta a agentes ambientais como radiação UV, calor, umidade, suor, etc. Estes agentes ambientais induzem, através de reações de cisão e/ou reticulação, modificações nas cadeias macromoleculares dos polímeros que compõem a blindagem, podendo alterar a morfologia cristalina do polímero, e ocasionar a diminuição das propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, alongamento na ruptura e tenacidade do polímero), comprometendo o comportamento balístico do material e reduzindo a sua vida útil. [2–4]

Para estudo da morfologia das fibras, antes e após a exposição aos agentes ambientais, este estudo adotou a técnica de SAXS, por ser um método padrão para investigação de estruturas poliméricas orientadas.

### Experimental

#### *Exposição aos agentes ambientais*

As fibras de PEUAPM avaliadas neste trabalho foram cuidadosamente extraídas dos compósitos Spectra Shield SA-1211® (Honeywell Advanced Fibers and Composites, Colonial Heights, VA, USA) e Dyneema HB2® (DSM High Performance Fibers BV, The Netherlands),

antes e após a exposição dos mesmos aos agentes ambientais. As condições de degradação dos compósitos estão descritas na Tabela 1 abaixo:

**Tabela 1** – Condições de exposição dos compósitos aos agentes ambientais

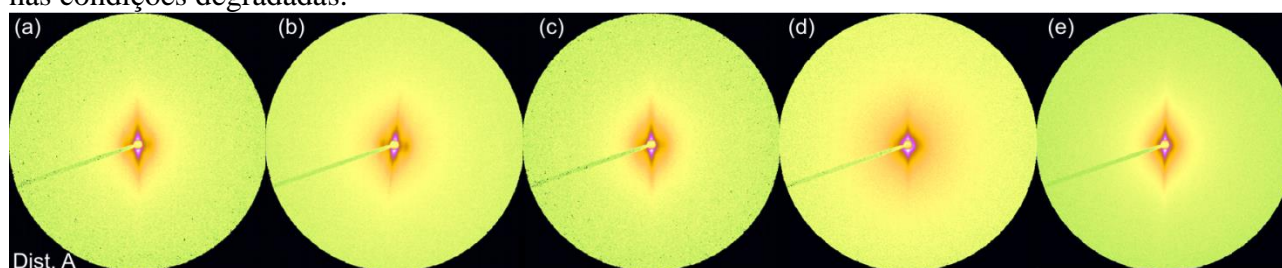
Condição	Exposição aos agentes ambientais	Material
CR	Compósito na situação “como recebido”, sem ser exposto aos agentes ambientais.	Dyneema HB2 Spectra Shield SA-1211
A	Compósito imerso em água deionizada a 50°C por 60 dias.	Dyneema HB2
B	Compósito imerso em solução salina, suor sintético preparado conforme norma ABNT NBR 12848[5], a 35°C por 60 dias.	Dyneema HB2 Spectra Shield SA-1211
C	Compósito exposto a ciclos de 8 horas de condicionamento, na temperatura de 50°C. Cada ciclo composto por 4h de exposição à radiação UV seguido por 4h de condensação de umidade (sem radiação UV). Totalizando uma exposição de 150h à radiação UV e de 150h a condensação de umidade.	Dyneema HB2 Spectra Shield SA-1211
D	Compósito exposto a ciclos de 8 horas de condicionamento, na temperatura de 50°C. Cada ciclo composto por 4h de exposição à radiação UV seguido por 4h de condensação de umidade (sem radiação UV). Totalizando uma exposição de 300h à radiação UV e de 300h a condensação de umidade.	Dyneema HB2 Spectra Shield SA-1211

### SAXS

As medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas, Brasil). O comprimento de onda do feixe de raios-X monocromatizado e colimado foi de  $\lambda = 1,5 \text{ \AA}$ . A nanoestrutura das fibras foi investigada utilizando-se o porta amostra de filme posicionado a 2132 mm de distância. A intensidade de espalhamento foi registrada usando um detector MAR-165 (165 mm de diâmetro; 2048 x 2048 pixels) para SAXS. Durante os experimentos, as fibras de UHMWPE foram posicionadas de modo que seus eixos permanecessem paralelos ao feixe de raios-X. Para fixação das fibras no porta amostra tornou-se necessário a utilização de fita adesiva de kapton®.

### Resultados e Discussão

A Fig.1 apresenta os padrões de espalhamento 2D das fibras Dyneema® na condição inicial e nas condições degradadas.



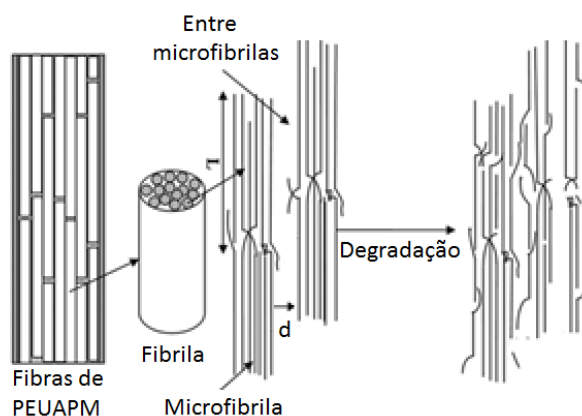
**Figura 1** – Padrões de espalhamento 2D: (a) Condição-CR, (b) Condição-A, (c) Condição-B, (d) Condição-C, (e) Condição-D

Os padrões de dispersão anisotrópicos exibidos na Fig.1 são característicos para fibras formadas por fibrilas alinhadas em uma direção preferencial. Na direção do eixo das fibras, o padrão descreve a distância repetitiva,  $L$ , entre as fibrilas. A  $90^\circ$  da direção do eixo das fibras, os padrões de dispersão são ocasionados a partir da morfologia interna, conforme representado na Fig.2.[6-7]

Para obter a intensidade de espalhamento,  $I(q)$ , em função do vetor de espalhamento,  $q$  (Eq.1), os padrões 2D, obtidos na Fig. 1, foram integrados radialmente ao longo do ângulo azimutal,  $\psi$ .

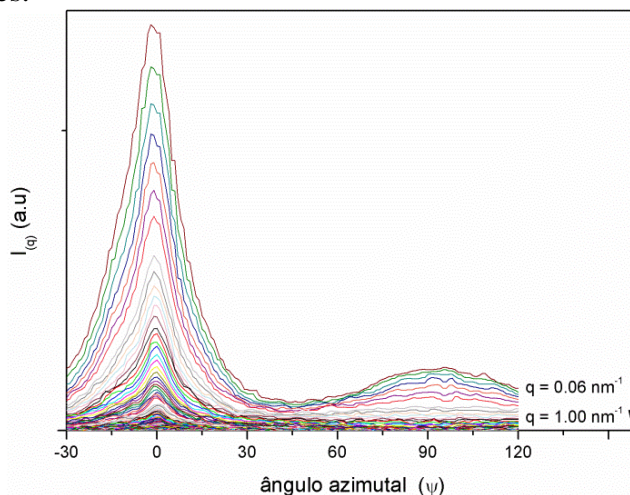
$$q = (4\pi/\lambda)\sin\theta \quad (1)$$

Sendo  $\theta$  a metade do ângulo de espalhamento.



**Figura 2** – Esquema da organização das fibras, fibrilas e microfibrilas no PEUAPM[7].

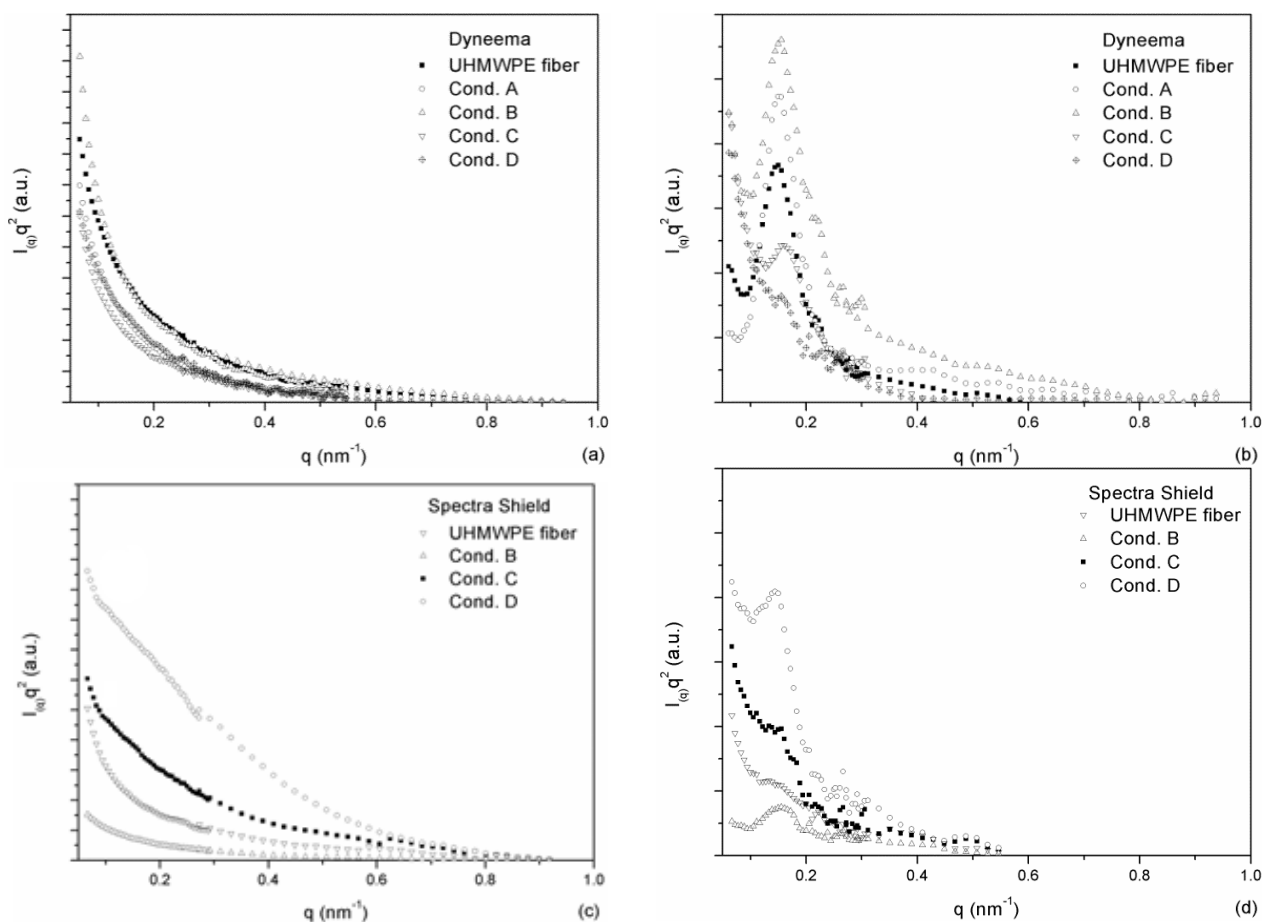
A Fig. 3 apresenta a intensidade de espalhamento em função do ângulo azimutal para as amostras não degradada. Os resultados representam a média de três amostras não degradadas obtidas em capturas independentes.



**Figura 3** – Intensidade de espalhamento em função do ângulo azimutal.

$I_{(q)}$  apresenta, na direção das fibras, intensidade máxima, estabelecida como direção meridiano, ou seja,  $\psi = 0^\circ$ . Na Fig. 3 também é possível visualizar uma distorção na raia de difração transversal a direção das fibras, sentido equatorial,  $\psi = 90^\circ$ . Pode-se observar acentuado ruído em  $q > 0.3 \text{ nm}^{-1}$ , parte desse ruído deve-se principalmente a subtração do espalhamento do background, no caso presente kapton<sup>®</sup>. Para trabalhos futuros, devido ao erro imposto, o kapton<sup>®</sup> será preterido como sistema de fixação.

A Fig. 4 apresenta, para os sistemas estudados,  $I_{(q)}q^2$  versus  $q$  (correção de Lorentz) na direção de maior intensidade, e para  $\psi = 90^\circ$ .



**Figura 4** – Correção de Lorentz: (a) Meridiano Dyneema<sup>®</sup>, (b) Equador Dyneema<sup>®</sup>, (c) Meridiano Spectra Shield<sup>®</sup>, e (d) Equador Spectra Shield<sup>®</sup>.

Na Fig.4(a) e Fig.4(c), a ausência de um pico de segunda ordem em  $q \approx 0.4 \text{ nm}^{-1}$  indica a presença de fibras com módulo de elasticidade superior a 28 GPa[6]. Na Fig. 4, empregando-se a Lei de Bragg, estimou-se o valor da distancia repetitiva das fibrilas,  $L$  (Eq.2), e das microfibrilas,  $d$ . A Tabela 2 e 3 apresentam estes resultados.

$$L \approx \frac{2\pi}{q_{max}} \quad (2)$$

onde  $q_{max}$  é o valor de máxima intensidade.

**Tabela 2** – Resultados de SAXS - Meridiano.

	Cond. CR	Cond. A	Cond. B	Cond. C	Cond. D
	Dyneema <sup>®</sup>				
$q$ máx. ( $\text{nm}^{-1}$ )	0.066	0.066	0.066	0.066	0.066
$L$ (nm)	94.86	94.86	94.86	94.86	94.86
	Spectra Shield <sup>®</sup>				
$q$ máx. ( $\text{nm}^{-1}$ )	0.066	–	0.066	0.066	0.066
$L$ (nm)	94.86	–	94.86	94.86	94.86

Na Tabela 2 observa-se que  $L$  não foi alterado após a exposição aos agentes ambientais, indicando que a ordenação da estrutura fibrilar permanece a mesma.

**Tabela 3** – Resultados de SAXS - Equador.

	Cond. CR	Cond. A	Cond. B	Cond. C	Cond. D
Dyneema <sup>®</sup>					
$q$ máx. (nm <sup>-1</sup> )	0.150	0.150	0.155	0.172	0.172
$d$ (nm)	41.97	41.97	40.47	36.54	36.54
Spectra Shield <sup>®</sup>					
$q$ máx. (nm <sup>-1</sup> )	0.155		0.155	0.155	0.150
$d$ (nm)	40.47		40.47	40.47	41.97

Na Tabela 3, direção equatorial, para as fibras Dyneema<sup>®</sup>, a distância  $d$  das microfibrilas diminuiu para as condições de degradação mais severas: B, C e D. Para as fibras Spectra Shield<sup>®</sup>, somente a condição D apresentou alteração na distância  $d$ . Estes resultados indicam que, na presença de degradação severa, a morfologia fibrilar interna e a interface filamentos/ar tornam-se mais desorganizadas e emaranhadas, comprometendo as propriedades nessa direção. Alguns pesquisadores acreditam que a distância  $d$  entre as interfaces das fibrilas diminui com o envelhecimento devido ao relaxamento das cadeias [7].

### Conclusões

Em função dos resultados obtidos nos ensaios de caracterização pode-se concluir que os tempos de exposição aos agentes ambientais deste estudo não foram suficientes para alterar o período longo ( $L$ ) das fibrilas, porém foram suficientes para alterar as distâncias  $d$  entre as fibrilas, com exceção da condição A. Dentre os agentes ambientais estudados, a radiação UV foi o agente ambiental que mais degradou as fibras de UHMWPE, produzindo alterações macromoleculares mais severas. Não é indicada a utilização do Kapton<sup>®</sup> como sistema de fixação das fibras, pois se observou que a subtração do espalhamento do mesmo (background) gerou muitos ruídos.

### Agradecimentos

Os autores agradecem ao LNLS, pelo financiamento da pesquisa e uso das instalações, e a empresa BCA Têxtil Ltda (São José dos Campos, SP), pela doação do material Dyneema HB2<sup>®</sup>.

### Referências Bibliográficas

1. L. Wagner in *Lightweight ballistic composites: military and law-enforcement applications*. A. Bhatnagar, Ed.; Woodhead Publishing, Cambridge England, 2006.
2. A. L. S. Alves, L. F. C. Nascimento, e J. C. M. Suarez *Polym. Test.* 2005, 24, 1, 104.
3. M. N. Collins, E. Dalton, B. Schaller, J. J. Leahy, e C. Birkinshaw *Polym. Test.* 2012, 31, 5, 629.
4. V. Vivas, M. B. G. de Souto, e J. C. M. Suarez *Science and Engineering of Composite Materials.* 2007, 14, 1.
5. ABNT NBR 12848, Couro – Preparo de soluções sintética de suor para ensaio, Rio de Janeiro, BR, 1998.
6. V. M. Litvinov, J. Xu, C. Melian, D. E. Demco, M. Möller, e J. Simmelink *Macromolecules.* 2011, 44, 23, 9254.
7. C.-S. Li, M.-S. Zhan, X.-C. Huang, e H. Zhou *Polym. Test.* 2012, 31, 7, 938.