

**15º Congresso Brasileiro de Polímeros  
27 a 31 de outubro de 2019**

## **ANÁLISE DA VIDA ÚTIL DE POLÍMEROS DE ULTRA ALTA MASSA MOLAR APLICADOS À PROTEÇÃO BALÍSTICA**

**Vitor H.C. Konarzewski<sup>1\*</sup>, Edson L. Fancisquetti<sup>2</sup>, Ruth M. C. Santana<sup>3</sup>**

*1,3 - LAPOL - Laboratório de Polímeros, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS  
[vitorhk@sinos.net](mailto:vitorhk@sinos.net)*

*2 - Instituto Federal do Rio Grande do Sul, Farroupilha, RS*

**Resumo:** Os coletes balísticos são fabricados com polímeros de alto desempenho, como a poliaramida ou o polietileno de ultra alta massa molar (PEUAM), conhecida comercialmente como Spectra® ou Dyneema®. Em função de legislação o tempo de validade dos coletes balísticos no Brasil é estipulado pelos fabricantes, com prazo de apenas 5 anos. Este estudo visa comparar a degradação das fibras de PEUAM provenientes de coletes com uso por cinco anos e sem uso. As amostras dos tecidos dos coletes com diferentes datas de fabricação (2004 e 2007) foram usadas neste estudo e foram expostas ao intemperismo natural por um período total de um ano (fevereiro de 2014 a fevereiro de 2015), em Porto Alegre, no sul do Brasil. As amostras foram caracterizadas por ensaios mecânicos e morfológicos, cujos resultados confirmaram a estabilidade do material. Após o envelhecimento natural, observou-se que o processo de fabricação das lâminas dos coletes na forma de blenda fornece uma proteção eficiente contra a degradação.

**Palavras-chave:** *Colete balístico, degradação, PEUAM, envelhecimento natural.*

### ***Life Analysis of Ultra-High molecular weight Polymer applied at ballistic protection***

**Abstract:** Armor vests are manufactured from high performance polymers such as polymer or ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), named commercially as Spectra® or Dyneema®. Due to Brazilian legislation, the warranty of ballistic vests in Brazil is stipulated by manufacturers, by only 5 years. This study aims to compare the degradation of PEUAM fibers from vests with use for five years and without use. Samples of fabrics from vests with different manufacturing dates (2004 and 2007) were used in this study and were exposed to natural weathering for a total period of one year (February 2014 to February 2015), in Porto Alegre, southern Brazil. Brazil. The samples were characterized by mechanical and morphological tests, whose results confirmed the stability of the material. After natural aging, it was observed that the manufacturing process of the blades of the blends provides an efficient protection against degradation.

**Keywords:** *Ballistic armor, degradation, UHMWPE, natural aging.*

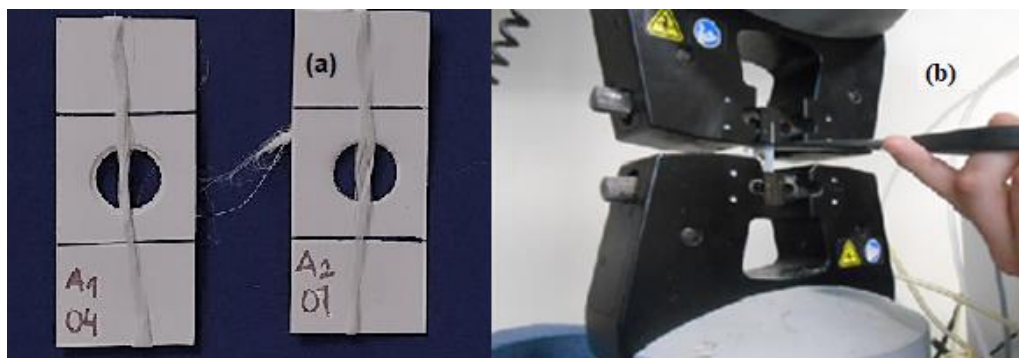
### **Introdução**

No Brasil existe um mercado potencial para uso de coletes balísticos de aproximadamente um milhão de usuários relacionados diretamente nas ações de polícia e outras atividades inerentes, cuja utilidade é incontestável tanto no meio militar como no policial [1]. O desenvolvimento de fibras leves de alto desempenho ocorreu na década de 60 e 70, tais como a poliaramida[2], assim como o polietileno de ultra alta massa molar, ou PEUAM, conhecido comercialmente por Dyneema® ou Spectra®, variando no tocante à gramatura do polímero e combinação de blendas poliméricas na busca de redução do peso do equipamento sem comprometer a proteção e ergonomia[3,4]. O PEUAM tem a massa molar mais elevada sendo utilizado como parâmetro acima de  $31 \times 10^5$ , tendo elevada resistência à abrasão, baixo coeficiente de atrito, alta resistência a impactos, baixa absorção de água e excelente resistência à degradação química, tendo uma densidade aproximada de 970 a

980 Kg/m<sup>3</sup>, podendo flutuar sobre a água com ampla utilização para proteção balística[5,6]. Na confecção dos coletes os fios são entrelaçados num tecido, ou dispostos em lâminas com as fibras dispostas de forma paralela e calandradas. A montagem baseia-se em multicamadas de forma que, no momento do impacto do projétil, a energia que ele possui seja transferida para o painel por meio de fricção, absorção e dissipação das ondas de choque evitando a perfuração[7,8]. Independente da origem do material para confecção dos coletes balísticos, o prazo de validade dos coletes no Brasil é estipulado a partir da fabricação em cinco anos, sendo que a legislação determina a destruição do material por picotamento ou incineração após prazo teórico de vencimento[9]. Este estudo tem como objetivo comparar o grau de degradação de fibras de polietileno de ultra alta massa molar (PEUAM) utilizadas como matéria prima para fabricação de coletes balísticos com diferentes datas de fabricação e uso, a fim de possibilitar estabelecer o real ciclo de degradação do produto. A caracterização inicial dos materiais visa determinar a velocidade de degradação por exposição natural ao tempo ao longo de um ano, avaliando a influência do meio, comparando com amostras sem exposição à intempérie.

## Experimental

As amostras de PEUAM foram oriundas dos coletes balísticos da Brigada Militar, vencidos há mais de cinco anos. As fibras possuíam aproximadamente 1550 dtex (Dyn07n - colete sem uso) e Dyn04u (cujo colete foi utilizado normalmente por cinco anos). Os coletes foram preservados em local interno sem variação de umidade e luz desde 2010. Os tecidos foram recortados em tamanho 100 mm x 100 mm, a partir da primeira camada de proteção do colete, sendo expostos em ambiente natural entre fevereiro de 2014 e fevereiro de 2015, no Município de Porto Alegre. A cada dois meses foi retirada uma amostra, cujo método adotado foi através da ASTM D1435-13. Os testes foram realizados entre 2016 e 2017. Foi adotada a norma D3822M-14 para o ensaio de tração em função da limitação do tamanho das amostras, usando-se a máquina de ensaios universal INSTRON 3382 (Fig. 1). Para as amostras dos coletes foram utilizados fios com comprimento de 100 mm e velocidade do teste de 5 mm/min. As fibras foram coladas numa base de papel, com gramatura de 180g/m<sup>2</sup>, medindo 2 x 5 mm, sendo vazada ao centro. Depois de fixadas foram realizados cortes laterais no centro da base, ficando somente a fibra submetida à tração[10].

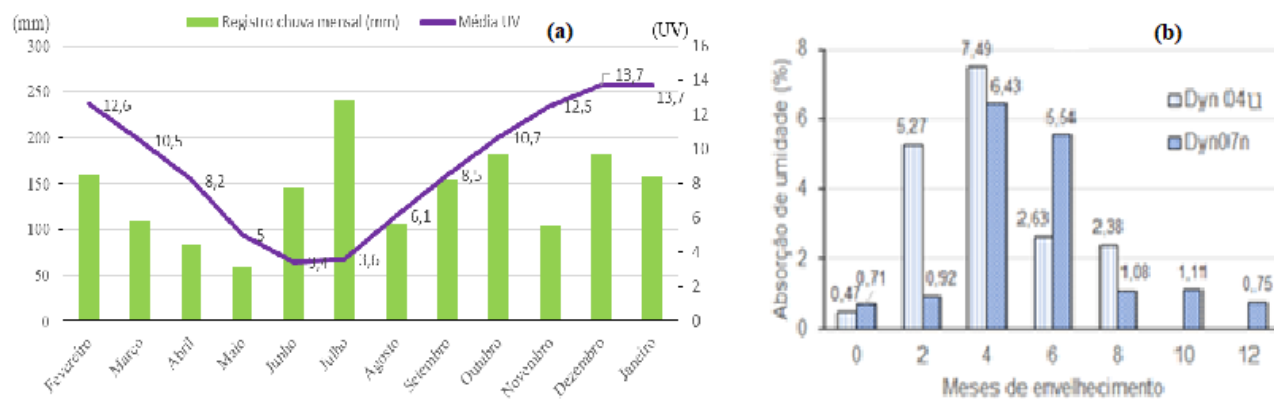


**Figura 1** - Amostra de PEUAM e corpos de provas utilizados em teste de tração.

A espectroscopia de infravermelho por refletância total atenuada (FTIR-ATR) foi realizada no espectrofotômetro Perkin Elmer e software versão spectrum 10.03.06, na faixa compreendida entre 600 e 4000 cm<sup>-1</sup>. A análise morfológica foi realizada por MEV, com ampliação de 1000 vezes no equipamento marca JOEL modelo 6060 e tensão de aceleração de 2 kV. Para o cálculo dos diâmetros de fibras de PEUAM utilizou-se uma escala de 50 microns e baseando-se na imagem dividida em áreas iguais contendo uma quantidade significativa de fibras para análise. Dentro de cada área, contou-se a quantidade de fibras, se obtendo o diâmetro das mesmas pela média.

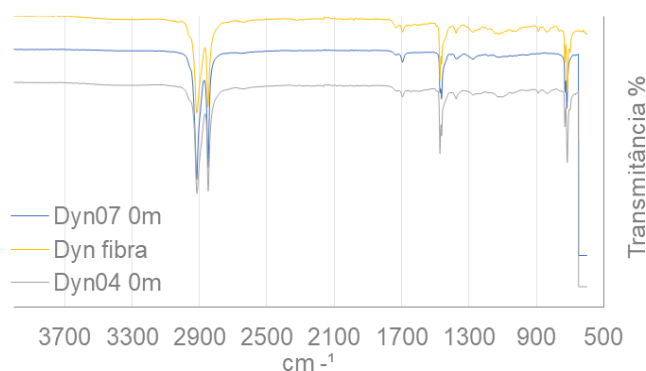
## Resultados e Discussão

Conforme a Fig. 2-a, os índices de radiação UV foram severos ao longo do ano, estando próximos do máximo, não só no período do verão como no outono, os quais podem influenciar diretamente na degradação fotoquímica, cuja energia permite o rompimento das energias de ligação dos átomos de carbono. O período de precipitação ao longo de um ano apresentou índices altos, especialmente entre o 5º e 10º mês, podendo ter influenciado diretamente na absorção de umidade das amostras.



**Figura 2 -** (a) condições climáticas no período avaliado e (b) absorção de umidade nas amostras

A ação do intemperismo sobre a amostra separou as camadas externas, expondo as fibras de PEUAM. Conforme a Fig. 2-a, o período de exposição às chuvas acima da média pode ter contribuído para a degradação, do polímero atingindo um pico de precipitação aos seis meses de exposição. Os resultados de absorção da umidade das fibras de PEUAM (Fig. 2-b) no início da exposição à intempérie mostra que a amostra Dyn 04 absorveu  $0,47 \pm 0,06\%$  e Dyn 07 absorveu  $0,71 \pm 0,07\%$ . As diferenças de absorção de umidade foram reduzidas ao longo de 12 meses, sendo que o aumento da absorção nos meses intermediários ocorreu principalmente em função do tipo de construção das lâminas em forma de blendas, com polietileno de baixa densidade sobre as fibras de PEUAM. Este efeito pode ser observado nos primeiros meses, tanto na amostra Dyn04u quanto na Dyn07n. A Fig. 3 apresenta os espectros de amostras Dyn 04u, Dyn 07n, comparando-se com padrão de amostra Dyn.



**Figura 3 -** Espectros de FTIR das amostras de PEUAM Dyn04u, Dyn07n e Dyn Fibra no tempo zero

Os espectros de amostras iniciais apresentados na Fig. 3 não mostraram mudanças significativas entre elas indicando que a proteção fornecida pela capa dos coletes ao longo de mais de 10 anos apresentou uma barreira eficaz[5]. Tais resultados podem indicar que os mecanismos de cisão e reticulação das cadeias macromoleculares, que ocorrem com a exposição do PEUAM à degradação natural não foram encontrados com esta metodologia nas amostras. Na Tabela 2 são apresentados os resultados do ensaio de tração das fibras provenientes de coletes confeccionados com PEUAM.

**Tabela 2:** Propriedades mecânicas do PEUAM antes e após exposição ao intemperismo natural

Exposição (Meses)	Tenacidade (mN/dtex)		Elongação até Ruptura (%)	
	Dyn04u	Dyn07n	Dyn04u	Dyn07n
0	144,4 ± 23,95	145,1 ± 20,2	10	9
2	174,3 ± 37,29	209,3 ± 24,16	6	6
4	166,6 ± 12,59	209,4 ± 18,49	6	6
6	159,2 ± 19,99	214,3 ± 29,95	7	6
8	165,4 ± 23,62	138,1 ± 30,18	6	4
10	-*	126,1 ± 20,98	-*	4
12	-*	128,3 ± 24,54	-*	5

\*Amostras inviabilizadas

A exposição das amostras ao longo de 12 meses, produziu uma pequena perda de tenacidade das amostras, assim como uma redução da capacidade de alongamento até a ruptura mas notório na amostra Dyn07n, que nunca tinha sido utilizada e estava preservada, ao passo que as amostras Dyn04u foram utilizadas normalmente por 5 anos. Tal perda é compatível com a pesquisa de Padovani[6], ao verificar o comportamento do PEUAM em câmara de envelhecimento, indicando pouca perda de tenacidade ao longo de um período de envelhecimento artificial. A Fig.4 apresenta a imagem em da lâmina de PEUAM (a), da fibra após 12 meses(b), MEV das amostras Dyn04u (c) e Dyn07n (d), ampliadas 1000 vezes.



**Figura 4** – Imagem de lâmina PEUAM (a), da fibra envelhecida (b), micrografia das amostras de Dyn04u (c) e Dyn07n (d)

Após o exame em MEV, foram medidos os diâmetros das fibras a fim de avaliar se ocorreu alteração de diâmetro ao longo do processo de degradação. O resultado é apresentado na tabela 3 a seguir.

**Tabela 3** - Diâmetro de fibras de PEUAM ao longo de um ano de envelhecimento

Meses	PEUAM	
	Dyn04u (µm)	Dyn07n (µm)
<b>0</b>	17,62 ±0,5	17,97 ±0,81
<b>4</b>	17,74 ±0,45	17,98 ±0,82
<b>8</b>	17,80 ±0,36	17,81 ±0,35
<b>12</b>	-	18,31 ±0,37

Observa-se pouca variação do diâmetro da fibra de *Dyneema*® das amostras do ano de 2004 de coletes utilizados por cinco anos contínuos e das amostras de coletes de 2007, sem uso. A avaliação da morfologia indica que inicialmente as amostras das fibras mantém sua estabilidade, mesmo passados cinco anos de uso, para as fibras de Dyn 04u, sem maiores diferenças morfológicas comparando-se às fibras de Dyn07n. Mesmo considerando-se a degradação em 12 meses, a variação do diâmetro das fibras foi baixa, próxima a 2%.

## Conclusões

Resultados deste estudo mostrou que a forma de construção de um colete, o método de confecção de suas lâminas e as condições climáticas podem influenciar nas perdas do desempenho mecânico das amostras expostas. As maiores frequências de precipitações do período podem ter facilitado o aparecimento de stress-cracking na blenda que compões o colete de PEUAM da fibra. Os resultados obtidos para amostras iniciais de poliamida não apresentaram perdas acentuadas de propriedades mecânicas das fibras de PEUAM, tampouco diferenças significativas do diâmetro das amostras iniciais, fato que reforça a orientação dos fabricantes de coletes de manter a proteção da fibra à exposição da luz com armazenagem de painéis balísticos de forma adequada, longe da incidência da luz e umidade excessiva. Mesmo sob uma exposição severa à intempérie, onde os picos de incidência de radiação U.V. foram extremos em boa parte do ano com exposição contínua à chuva, calor e sol, as amostras apresentaram uma boa estabilidade, muito além dos cinco anos de garantia dos coletes balísticos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao LAPOL-UFRGS, à Brigada Militar do Estado do Rio Grande do Sul e ao IFSUL – Farroupilha.

## Referências

1. M. A. Pereira, Polietileno de ultra alto peso molecular como material de base cósmica para blindagens da radiação em aplicações aeroespaciais, Instituto. tecnológico Aeronáutica, p. 184, 2013.
2. C. de G. e E. Estratégicos, "*Materiais Avançados no Brasil 2010-2022*". Brasília, 2010.
3. S. M. Kurtz, *Uhmwpe Biomaterials Handbook*. 2009.
4. T. G. Zhang, S. S. Satapathy, L. R. Vargas-Gonzalez, and S. M. Walsh, "Ballistic impact response of Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene (UHMWPE)," *Compos. Struct.*, vol. 133, pp. 191–201, Dec. 2015.
5. V. Vivas, Influência da degradação ambiental no comportamento mecânico e balístico de compósitos produzidos com fibra de polietileno de ultra alto peso molecular. Instituto Militar de Engenharia, 2013.
6. M. Padovani, J. H. Meulman, and D. Louwers, Effect of real aging on ballistic articles made of Dyneema ® UD. *Pass 2012*, no. 1, pp. 1–10, 2012.
7. G. V. Galdino, Avaliação do efeito do reprocessamento do polietileno de ultra alto peso molecular sobre suas propriedades mecânicas, térmicas e morfológicas, 2014.
8. Shaktivesh, N. S. Nair, C. V. Sesha Kumar, and N. K. Naik, Ballistic impact performance of composite targets. *Mater. Des.*, vol. 51, pp. 833–846, 2013.
9. C. N. de Oliveira, Validade dos Coletes Balísticos, Porto Alegre, 2008.
10. V. Agopyan and L. A. de C. Motta, Caracterização de Fibras Curtas Empregadas na Construção Civil, *Bol. Técnico da Esc. Politécnica da USP Dep.*, p. 23, 2007.