

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE ADESIVOS POLIMÉRICOS NA INTERFACE DYNEEMA®/ALUMINA

Código CON10-0389

Karina Ferreira Noronha, ¹[na karina@yahoo.com.br](mailto:karina@yahoo.com.br)
Cristina Moniz AraújoLopes, ¹cmoniz@iae.cta.br
Francisco Cristóvão Lourenço Melo, ¹fapri@iae.cta.br

¹Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) – CTA Praça Mal do ar Eduardo Gomes, 50, São José dos Campos - SP

Resumo: *Os compósitos híbridos polímero/cerâmica vêm sendo bastante utilizados em painéis de blindagem balística por serem materiais que possuem capacidade de absorver impactos de alta velocidade. A escolha de um adesivo adequado para unir a interface de uma cerâmica com um polímero é um dos pontos essenciais para o desenvolvimento do painel híbrido devido a sua influência no desempenho da blindagem. Neste trabalho foi realizado um estudo de adesão em materiais híbridos constituído de compósito de fibras de polietileno de ultra-alta massa molar (UHMWPE), Dyneema®, e a cerâmica alumina. Foram avaliados adesivos de natureza química distinta, a base de poliuretano, epóxi e silano. A alumina foi caracterizada por ensaios de densidade, resistência à flexão e microscopia eletrônica de varredura. A caracterização da interface adesiva foi feita através do teste de resistência ao descolamento (T-Peel) e por microscopia óptica das superfícies pós-teste. Estes testes mostraram que dos cinco adesivos avaliados, o PU filme e o epóxi apresentaram o descolamento na região entre a matriz polimérica e a camada de fibras do Dyneema®, mostrando assim afinidade com os dois materiais, polímero e cerâmica, e indicando que estes adesivos são adequados para o compósito híbrido.*

Palavras-chave : *adesão; blindagem balística; compósitos híbridos*

1. INTRODUÇÃO

A blindagem balística híbrida surgiu quando se percebeu que a utilização dos metais na composição das blindagens tornava os equipamentos de proteção muito pesados e não tão eficientes. Foi então que se decidiu utilizar a combinação de materiais diferentes em um painel de blindagem. Atualmente, as blindagens em tanques de guerra, automóveis, coletes e capacetes à prova de bala têm sido cada vez mais utilizadas diante das guerras e batalhas entre os militares e as sociedades do mundo todo.

As blindagens híbridas mais utilizadas são compostas por uma combinação de cerâmica e polímero. As principais cerâmicas balísticas são o carbeto de boro (B₄C), carbeto de silício (SiC) ou alumina (Al₂O₃), pois possuem alta resistência a temperaturas elevadas, elevada dureza e são bastante leves quando comparados às proteções metálicas.

Estas cerâmicas são as primeiras a receberem contato com o projétil em alta velocidade, porém elas são incapazes de suportar a propagação de onda causada no painel no momento do impacto, ocasionando rachaduras nas mesmas. Sendo assim, é necessária a utilização de um material dúctil, que possa absorver a energia residual dos fragmentos do projétil e da própria cerâmica, transformando a energia cinética em energia de deformação plástica (Yadav, 2003).

Os materiais capazes de absorver a energia residual são usados em uma segunda camada do painel balístico, sendo compostos por materiais poliméricos como poliéster, poliamida, aramida, polietileno e polipropileno. As fibras de aramida e as de polietileno de ultra-alta massa molar são os polímeros mais utilizados em proteções pessoais como coletes, capacetes, em blindagens de veículos e uso militar (Lopes, 2007).

O polietileno de ultra-alta massa molar, UHMWPE é um polímero com propriedades diferentes dos polietilenos convencionais. Este polietileno possui capacidade de trabalho em baixas temperaturas sem alterar suas propriedades úteis, como a resistência ao impacto e o coeficiente de abrasão (Polialden, 1998).

Um fator importante no desenvolvimento do painel balístico híbrido é a interface adesiva, responsável por unir à cerâmica e o polímero de maneira que o painel de blindagem consiga suportar impactos sucessivos reduzindo assim a ocorrência de colaterais. A eficiência de absorver impactos sucessivos e a extensão dos danos colaterais está relacionada a diversos fatores, entre eles um que tem um papel fundamental é a interface da camada frontal de cerâmica com a

camada posterior polimérica. A força de adesão entre as duas camadas, a natureza do adesivo utilizado e das interações estabelecidas, a morfologia da camada interfacial, entre outras variáveis, podem determinar a intensidade da propagação de energia residual e assim afetar os modos de fragmentação da cerâmica, a capacidade de o material resistir a um segundo impacto e o tamanho e a geometria do “calombo” resultante da deformação plástica da camada polimérica.

A boa aderência na interface depende de fatores intrínsecos à junta, tal como a sua geometria e as condições operacionais às quais a junta é submetida. Além destes fatores, a confiabilidade de uma junta depende também da presença de defeitos que podem ser causados pela umidade e rugosidade dos materiais. Testes mostram que o aumento da umidade relativa pode ser relacionado com irregularidades sobre a superfície antes da aplicação de revestimento podendo causar trincas na junção do painel (Cheeseman, 2003 e Ozdemir, 2009). Por isso, os materiais devem ser isentos de água, de possíveis impurezas e, além disso, é importante que haja uma interligação entre a estrutura química dos adesivos e dos materiais em questão para que assim seja realizada a junção perfeita no desenvolvimento do painel (Berry, 2000).

Neste tipo de painel cerâmica/polímero, os adesivos mais utilizados são os poliuretanos, os epoxídeos e os adesivos acrilatos.

Há muitas vantagens para a utilização de resina epóxi em aplicações industriais; além de suas boas propriedades mecânicas e dielétricas, possui alta processabilidade e boa resistência química e térmica (Berry, 2000). Os adesivos de poliuretanos, mais especificamente os *hot-melts*, além de possuírem alta aderência em fibras poliméricas, possuem efetiva molhabilidade na superfície do substrato e são de fácil penetração nos poros da superfície devido à sua baixa massa molar (Randall, 2002) e, sobretudo, representam uma classe de adesivos sem solvente com grande crescimento, em termos de consumo. Na sua forma convencional, são materiais termoplásticos sólidos processados pelo simples aquecimento do polímero ou mistura polimérica. Ao atingir o ponto de fusão estes adesivos *hot-melts* atingem viscosidade compatível com a aplicação. Depois de aplicado ao material o adesivo sofre um processo de resfriamento ou “cura” (Brisson, 1990).

Este trabalho teve por objetivo avaliar o desempenho de diferentes adesivos na interface do compósito híbrido alumina e Dyneema® para fins balísticos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para a preparação dos corpos de prova estão descritos na Tab. (1).

Tabela 1: Materiais utilizados na preparação dos corpos de prova

	Material	Fornecedor
Polímero	Poliétileno de ultra alta massa molar UHMWPE (Dyneema HB 26)	DSM
	Alumina CT 3000	Almatis
Cerâmica	Carbeto metil celulose	Metalpó
e aditivos	Poliacrilato de amônia	Lambra
	Álcool polivinílico	
	Silic Políuretano PU 44	Anaerobicos
	Terostat® 9360	Henkel
Adesivos	Araldite AW 106	Maxepoxi
	Poliuretano filme (PU <i>hot-melts</i>)	3M

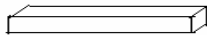

2.1. Preparação da alumina

Para a preparação da barbotina adicionou-se alumina, água destilada, carbeto metil celulose e poliacrilato de amônia em um moinho de bolas por 48h e em seguida, realizou-se a secagem da mesma em estufa a 100°C por 24h.

Após este período realizou-se a desaglomeração das partículas e a peneiração do pó. Logo após adicionou-se o álcool polivinílico como ligante, peneirou-se novamente e prensaram-se todos os corpos de prova, os quais foram submetidos uma pré-sinterização a 1000°C por 1h e uma sinterização a 1600°C por 1h.

Foram preparados corpos de prova com duas diferentes geometrias, como descrito na Tab. (2).

Tabela 2: Dimensões e geometria dos corpos de prova cerâmicos

Corpo de prova	Dimensões (mm) (comprimento/largura/espessura)	Ilustração
Barra	39 / 5,9 / 5,0	
Placas retangulares	90 / 50 / 4,7	

2.2. Preparação dos corpos de prova híbridos

Os corpos de prova poliméricos foram preparados a partir de três camadas de compósito de fibras de polietileno de ultra alta massa molar (Dyneema®) prensadas a uma temperatura de 130°C por 20 min e em seguida foram cortadas com dimensões de 2,5x15 cm.

Os corpos de prova híbridos foram montados utilizando a cerâmica alumina, o Dyneema® e os adesivos. Os adesivos de silano, PU siloc e epóxi foram colados sob vácuo com pressão de aproximadamente 10 MPa. O adesivo epóxi com alumina foi preparado misturando-se aproximadamente 3% de alumina em massa e em seguida as amostras foram coladas também sob vácuo.

O adesivo PU filme foi colado com a ajuda de uma prensa, a temperatura de 110° C e pressão de 30 MPa.

A Fig. (1) mostra um esquema da montagem do corpo de prova híbrido e a Tab. (3) representa a composição desses corpos de prova.

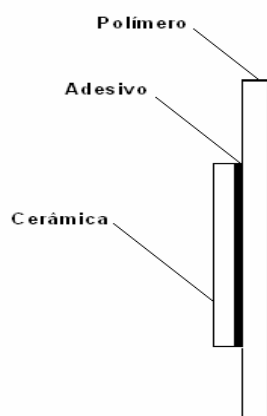


Figura 1: Esquema do corpo de prova híbrido utilizado no ensaio de adesão.

Tabela 3: Composição dos corpos de prova

Amostra	Cerâmica	Adesivo	Polímero
Grupo 1	Alumina	Silano	Dyneema®
Grupo 2	Alumina	PU(filme)	Dyneema®
Grupo 3	Alumina	Epóxi	Dyneema®
Grupo 4	Alumina	Epóxi com alumina	Dyneema®
Grupo 5	Alumina	PU siloc	Dyneema®

2.3 Caracterização da alumina

2.3.1 Massa específica

Para o ensaio de massa específica foi utilizada a técnica baseada no princípio de Arquimedes, onde a densidade é calculada pelas medidas do peso seco e peso imerso em água da amostra.

2.3.2 Ensaio de resistência à flexão

Foi utilizado um equipamento universal de ensaios Instron, modelo 4301, com célula de carga de 5 kN e velocidade de ensaio de 0,5 mm/min. Após o ensaio determinou-se a tensão de ruptura do ensaio de flexão e aplicou-se a Estatística de Weibull, pois a mesma permite avaliar a variação dos resultados em torno da média.

2.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise morfológica da alumina foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca LEO, modelo 435 VPI. A análise foi feita na superfície polida a qual sofreu ataque térmico a temperatura de 1300° C por 5 min e em seguida recoberta com ouro.

2.4. Teste de adesão

O teste de adesão (T-PEEL) foi realizado para medir a resistência ao descolamento dos adesivos. Foi utilizado o equipamento universal de ensaio ZWICK 1474 pelo método de ensaio PI / PPM- 131, com temperatura de ensaio de 23°C, umidade relativa de 41% e com velocidade constante de 12,5 mm/min. Neste ensaio variou-se o adesivo da interface polímero/cerâmica.

A força adesiva foi calculada de acordo com a norma ASTM D6862-04. Os dados discrepantes obtidos foram eliminados pelo uso da estatística do teste Q.

Após o ensaio de adesão, as superfícies do polímero e da cerâmica também foram analisadas por microscopia óptica, utilizando um estereoscópio Zeiss Stemi SV-II, com um aumento de 6x.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Massa específica

A Tab. (2) representa o resultado na análise de massa específica volumétrica, porosidade aparente e da absorção de água.

Tabela 2: Dados da massa específica, porosidade e absorção de água da alumina obtida pelo princípio de Arquimedes

Massa específica volumétrica (g/cm ³)	Porosidade Aparente (%)	Absorção de água (%)
3,90	0,42	0,55

A partir da massa específica teórica da alumina que é de 3,98 g/cm³ (Kingery, 1976) pode-se calcular a massa específica das amostras de barra, onde se obteve um valor de 98%, ou seja, a alumina utilizada em todas as amostras encontra-se com massa específica bem próxima dos padrões ideais.

3.2. Teste de Flexão

A partir da Estatística de Weibull obtêm-se valores da tensão média de resistência, σ_{50} que é definida como sendo aquela na qual a probabilidade de ruptura é de 50% e é também o valor geralmente reportado na literatura como sendo a medida de resistência da amostra ensaiada (Neto, 1990). Além disso, observa-se também que o módulo de Weibull (m) que representa o espalhamento dos valores da tensão de fratura obtido nos ensaios de flexão em 4 pontos. O gráfico da Estatística de Weibull mostra que todos os corpos de prova obtiveram uma tensão de ruptura bem próxima da linha de tendência o que faz com que aumente o módulo de Weibull. Este coeficiente m é adimensional e fornece uma avaliação de homogeneidade do material e, conseqüentemente, da dispersão de seus valores de resistência e de sua confiabilidade. Quanto menor for esta constante, mais próxima da unidade estará à probabilidade F, tornando o material susceptível a

falhas em uma vasta faixa de tensão. Já para valores elevados do parâmetro, a probabilidade de falha torna-se unitária apenas em um estreito intervalo em torno de σ_0 . Assim, quanto maior for o m , maior é a confiabilidade da cerâmica, pois a dispersão das tensões de ruptura medidas é menor (Kingery, 1976).

Observam-se na Tab. (3) os valores de tensão de ruptura da alumina, o módulo de Weibull (m) e a média do desvio padrão dos corpos de prova ensaiados.

Tabela 3: Resultados da Estatística de Weibull

σ Zero (MPa)	σ 50% (MPa)	Desvio Padrão (σ)	m
255,67	265,41	30,90	9,8

(σ) tensão de ruptura, (σ 50%) tensão de ruptura 50% e (m) módulo de Weibull

Os valores apresentados na Tab. (3) estão condizentes com os valores encontrados na literatura (Neto, 1990), sendo σ Zero 342 MPa, o desvio padrão (σ) 43 e o módulo de Weibull igual a 9,2.

3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura

A Fig. (2) apresenta uma imagem realizada no microscópio eletrônico de varredura da cerâmica alumina com aumento de 4000x.

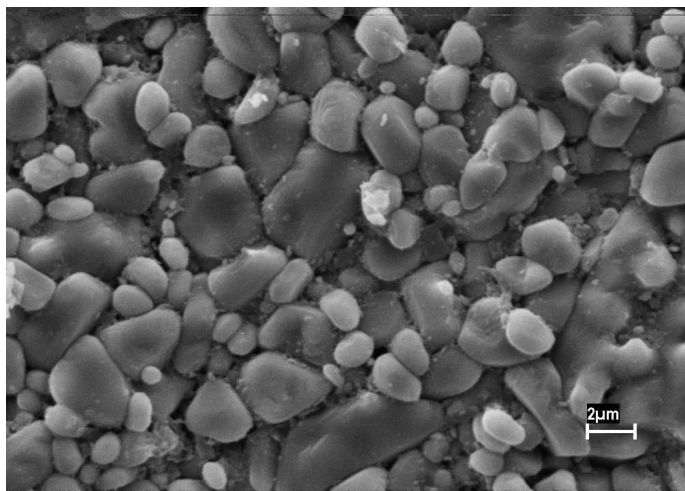


Figura 2: Microestrutura da superfície polida e recoberta com ouro da alumina com aumento de 4000 x.

Na Fig. (2) observam-se diferentes tamanhos de grãos. Os grãos menores são responsáveis pelas elevadas propriedades mecânicas, já os grãos maiores são importantes no impacto balístico uma vez que os mesmos funcionam como ferramentas de corte, usinando o projétil e fazendo com que haja perda de massa e conseqüentemente de energia (Gonçalves, 2000).

3.3. Teste de Adesão

A Fig. (3) mostra os resultados obtidos no teste de adesão das amostras utilizando Dyneema® e alumina. Pode-se observar que todas as amostras apresentaram resultados aproximadamente iguais, levando-se também em consideração o desvio padrão de cada uma delas.

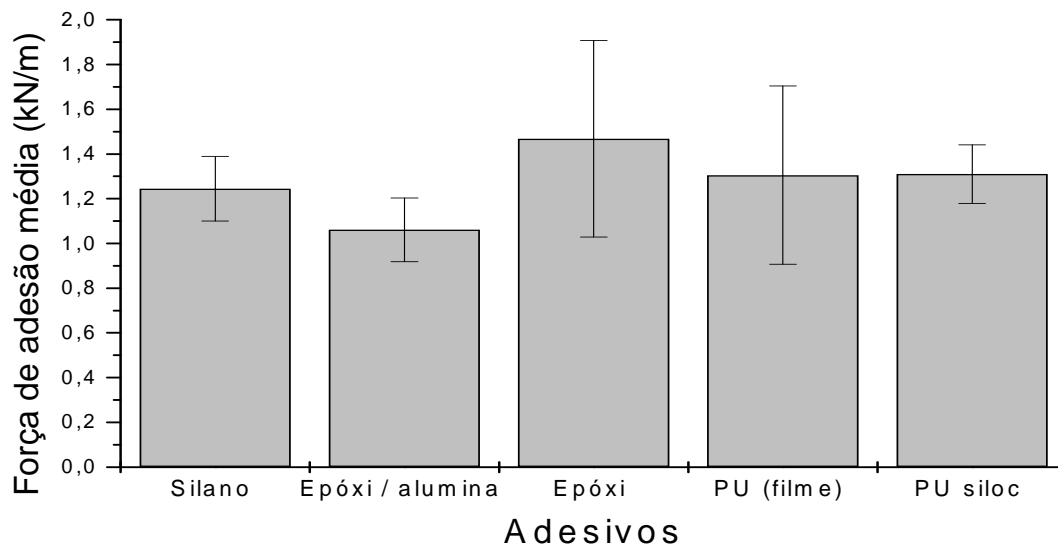


Figura 3: Resistência ao desprendimento do compósito alumina / Dyneema® preparados com os diferentes adesivos.

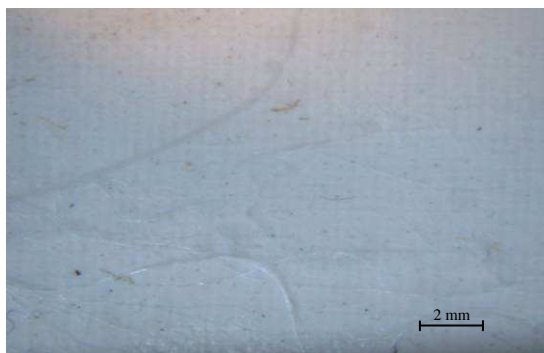
As Fig. (4) e (5) apresentam imagens das superfícies da alumina e do Dyneema® após o ensaio de desprendimento. Com as imagens é possível complementar o entendimento dos resultados do ensaio do T-PEEL.



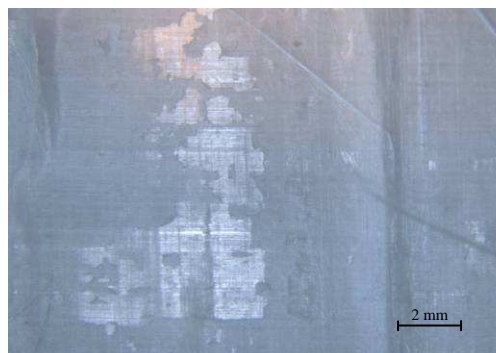
(A) Alumina/ PU filme



(B) Dyneema®/ PU filme



(C) Alumina/ PU siloc



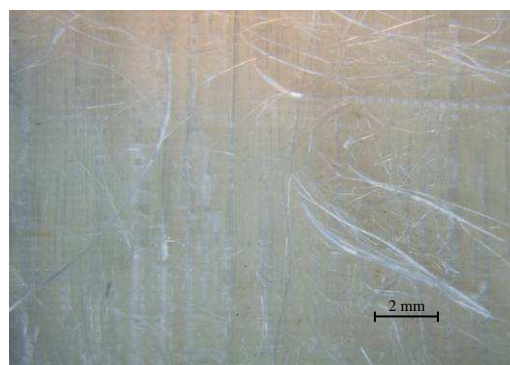
(D) Alumina/ PU siloc

Figura 4: Imagens das superfícies de Dyneema® e de alumina, com os adesivos a base de poliuretanos, após o desprendimento.

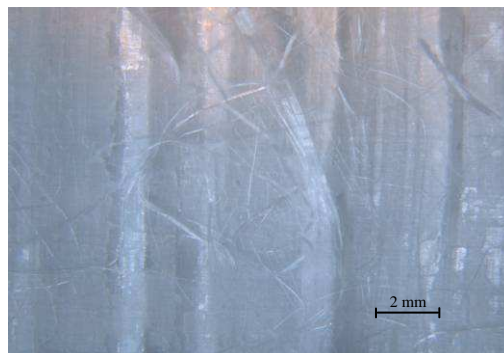
Os dados da Fig. (3) mostram que os dois adesivos a base de PU tiveram praticamente a mesma força média de desprendimento em torno de 1,3 kN/m o que significa que os adesivos que contém poliuretanos em sua composição possuem afinidade com as superfícies de alumina e ao ao Dyneema® ; porém os desvios padrão dos mesmos foram bem diferentes, isto se dá devido à região que se ocorreu o desprendimento. Nas imagens (A) e (B) nota-se que o desprendimento ocorreu entre a matriz polimérica e a camada de fibras do Dyneema®, indicando que a força de coesão

entre as camadas do compósito polimérico é menor do que a adesão interfacial alumina/UHMWPE. Isto explica o fato do alto desvio padrão encontrado no ensaio T PEEL. Já nas imagens (C) e (D) nota-se que o desprendimento ocorreu entre o adesivo e a camada polimérica, sendo assim observa-se que o adesivo PU siloc é menos adequado para a junção Dyneema® que o adesivo PU filme.

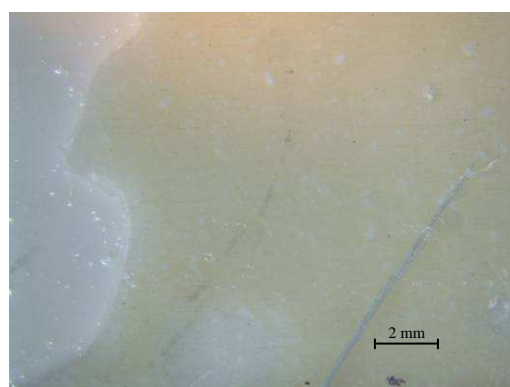
Na Fig. (5) observam-se as imagens dos compósitos híbridos preparados com os adesivos epóxi, epóxi com alumina e a base de silano.



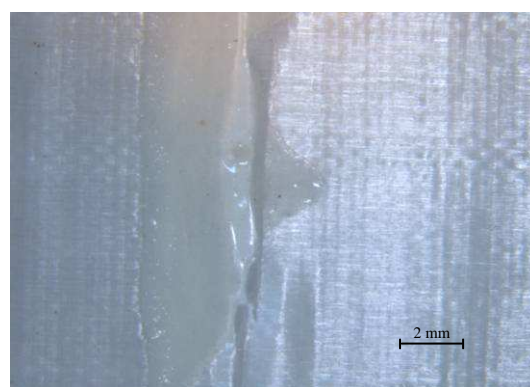
(A) alumina/ epóxi



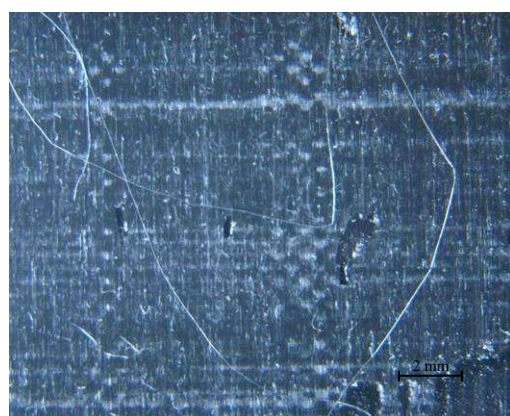
(B) Dyneema®/ epóxi



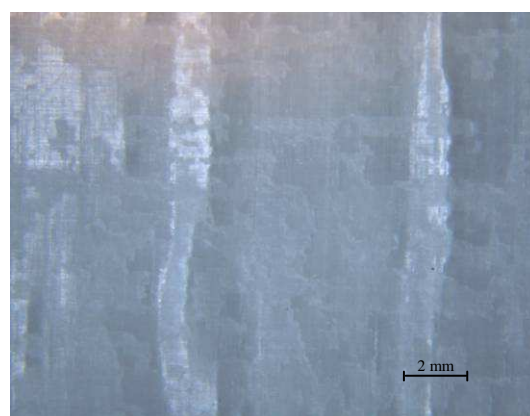
(C) alumina/ epóxi com alumina



(D) Dyneema®/ epóxi com alumina



(E) alumina/ silano



(F) Dyneema®/ silano

Figura 5: Imagens das Amostras de Dyneema® / alumina, com os adesivos a base de epóxi e de silano após o desprendimento.

Comparando os adesivos da Fig. (5), o ensaio de desprendimento o adesivo epóxi resultou em um desvio padrão superior, enquanto que os outros apresentaram desvios menores e bastante similares, o que indica que este adesivo possui grande afinidade com a superfície da alumina e do Dyneema®. A análise das imagens da Fig. (5A) e (5B), onde se utilizou o adesivo epóxi, mostra que o desprendimento ocorreu entre a matriz polimérica e a camada de fibras do Dyneema® enquanto que para os adesivos de epóxi com alumina e silano, conforme pode ser observado nas Fig. (5C) a

(5F), o descolamento ocorreu entre o adesivo e a camada polimérica, de forma que poucas fibras do polímero puderam ser observadas na superfície da alumina.

4. CONCLUSÃO

Os corpos de prova cerâmicos apresentaram alta densificação e elevada dureza, propriedades estas que são importantes para cerâmicas balísticas. Além disso, o módulo de Weibull encontrado demonstrou a homogeneidade da alumina.

O teste de adesão permitiu constatar que os adesivos utilizados na composição Dyneema® / alumina tiveram resultados de resistência ao descolamento bem próximos entre si considerando o desvio padrão, entretanto, os adesivos de epóxi e PU filme demonstraram grande afinidade com a alumina e com o Dyneema®, conforme pode ser visualizado na análise de superfície pós-ensaio. Pode ser constatado que os adesivos epóxi e PU filme apresentaram descolamento na região entre a matriz polimérica e a camada de fibras do Dyneema®, resultando na delaminação do compósito enquanto que os adesivos epóxi com alumina, silano e PU siloc tiveram o descolamento na região da interface alumina/Dyneema®, sendo que o adesivo ficou preferencialmente aderido na cerâmica. Este resultado indica que o adesivo epóxi com alumina e silano possuem grande afinidade com a cerâmica, porém apresentam pouca afinidade com o Dyneema®, sendo assim estes adesivos não são indicados para a adesão deste compósito.

Além disso, é possível correlacionar a região do descolamento com o desvio padrão dos resultados, ou seja, rompimentos que ocorrem na interface implicam em desvios menores devido à maior homogeneidade da falha.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FINEP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

6. REFERÊNCIAS

Berry, N.G. e D'almeida, J.M., 2000, "Efeito da Presença de Defeitos no Comportamento Mecânico de Juntas Coladas carbono epóxi". Tese de mestrado da PUC, Rio de Janeiro.

Brison, H.F., 1990 "Adhesives and selants". Engineered Materials Handbook, Ed. ASM international, Vol. 3, pp. 73-75.

Cheeseman, B.A; Bogetti, T.A., 2003, "Ballistic impact into fabric and compliant composite laminates". Composites structures 61 pp. 161-173.

Gower, H.L; Cronin, D.S; Plumtree, A., 2008, "Ballistic impact response of laminated composite panels". International Journal of Impact Engineering 35 pp.1000–1008.

Gonçalves, D. P., 2000, "Análise e investigação de impactos em blindagem composta cerâmica/metal"; Dissertação de mestrado do Instituto tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, Brasil, 109 p.

Kingery, W. D., 1976, "Introduction to ceramics"; New York, John Wiley & Sons, 788 p.

Lopes, Cristina M. A.; Gonçalves, Diniz P.; Melo, Francisco C.L., 2007, "Resistência balística de compósitos poliméricos laminados". In: 9º Congresso Brasileiro de polímeros.

Neto, P. F., 1990, "Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de Flexão"; Tese de Mestrado da Universidade federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, 12p.

Ozdemir, T; Hizioglu.S; Malkocoglu,A., 2009, "Influence of relative humidity on surface quality and adhesion strength of coated medium density berboard (MDF) panels" Materials and Design 30, pp. 2543–2546.

Polialden Petroquímica S. A., 1998, "Resistência Química"– Boletim Técnico 4.04.

Randall, D.; Lee, S., 2002, "The polyurethanes book," Nova York. Ed. Wiley, pp. 387-388.

Yadav, S.; Ravichandran, G., 2003, "Penetration resistance of laminated ceramic/polymer structures". International Journal of Impact Engineering 28, pp. 557–574.

7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

EVALUATION OF PERFORMANCE OF POLYMERIC ADHESIVES IN THE DYNEEMA®/ALUMINA INTERFACE

Karina Ferreira Noronha, ¹[na_karina@vahoo.com.br](mailto:karina@vahoo.com.br)
Cristina Moniz AraújoLopes, ¹cmoniz@iae.cta.br
Francisco Cristóvão Lourenço Melo, ¹fapri@iae.cta.br

¹ Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço (IAE) – CTA Praça Mal do ar Eduardo Gomes, 50, São José dos Campos - SP

Abstract: Hybrid ceramic/polymer armor has been widely used for ballistic protection due to its absorption capacity for high speed impacts. The proper adhesive used to bond ceramic into polymer is one of the major issues for hybrid armor. This work presents an adhesion study between alumina (ceramic) and ultra high molecular weight polyethylene fiber composite with polymeric matrix (polymer), called Dyneema®. Adhesives of different chemical nature, based on polyurethane, epoxy and silane were used. Alumina was characterized by density, bending test and SEM. T-Peel test was performed for the adhesives evaluation and the surfaces after test were examined by optical microscopy. These tests showed that among the five adhesives evaluated PU film and epoxy presented peel region between the polymer matrix and the fiber layer of Dyneema® showing affinity with both materials, polymer and ceramic, indicating that these adhesives are suitable for the hybrid composite.

Keywords : *adhesion; ballistic resistance; hybrid composites*