



Diogo Pires Reis

**Avaliação da reutilização e/ou reciclagem do
policarbonato utilizado em blindagens
automotivas**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Orientador: Prof. José Roberto Moraes d'Almeida

Rio de Janeiro

Abril de 2014



Diogo Pires Reis

Avaliação da reutilização e/ou reciclagem do polycarbonato utilizado em blindagens automotivas

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. José Roberto Moraes d’Almeida

Orientador e Presidente

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC-Rio

Prof. Norberto Cella

Universidade Federal do Rio de Janeiro – UERJ

Dr. Marcos Henrique de Pinho Maurício

Departamento de Engenharia de Materiais – PUC Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da
PUC-Rio

Rio de Janeiro, 11 de Abril de 2014

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização do autor, do orientador e da universidade.

Diogo Pires Reis

Graduou-se em Gestão de Segurança Empresarial na Universidade Estácio de Sá em 2008. Especializou-se em Gestão Empresarial pela Fundação Getúlio Vargas em 2010. Atua no mercado de blindagens automotivas desde 2005. É responsável pelo Departamento de Blindados de uma grande empresa do ramo automotivo.

Ficha Catalográfica

Reis, Diogo Pires

Avaliação da reutilização e/ou reciclagem do policarbonato utilizado em blindagens automotivas / Diogo Pires Reis ; orientador: José Roberto Moraes d'Alemeda. – 2014.

94 f. : il. (color.) ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2014.

Inclui bibliografia

1. Engenharia de materiais – Teses. 2. Blindagens. 3. Policarbonato. 4. Materiais poliméricos. 5. Reciclagem. 6. Reutilização. I. D'Almeida, José Roberto Moraes. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. III. Título.

CDD: 620.11

Agradecimentos

Agradeço a Deus, por ter me dado o suporte necessário para nunca desistir dos meus objetivos, por mais difíceis um dia pensei que fossem.

Aos meus pais , Helio e Simone, pelo exemplo e pela referência que sempre foram para mim; pela preocupação, carinho e dedicação nos momentos certos. Aos meus irmãos, pela paciência com o irmão estudante.

À minha querida avó, Hilce, sem a qual nunca teria começado essa caminhada acadêmica.

À minha amada e eterna companheira Luciana, amiga de todas as horas, pela compreensão e por todos os fins de semana em casa para que eu pudesse estudar; por sempre ter acreditado que um dia chegaria aqui e pelas provas elaboradas e devidamente corrigidas, mesmo sem ter a mínima ideia do que é uma ligação de van der Walls.

Ao Prof. José Roberto Moraes d’Almeida, que tive a honra de ter ao meu lado como orientador, pelos incontáveis ensinamentos e por toda a dedicação ao longo deste trabalho.

Aos professores que compõem a banca, Prof. Marcos Henrique de Pinho Maurício e Prof. Norberto Cella.

Ao Prof. Carlos Hall da PUC-Rio, pela disponibilidade e orientação nos momentos necessários.

Ao Centro de Avaliações do Exército – CAEx e ao Cel. Gatti e TC Malizia, pela realização dos ensaios balísticos.

Aos meus “*brothers*” José Alex e Juliana, companheiros de estudos e presença fundamental ao meu lado nos momentos de pressão.

Aos amigos Marcos Martins, Marlon e Domingos, da CFG Vidros; Mario Luiz Zoadelli, da ATS Blindagens e José Ricardo, da Total Seg, por abrirem as portas de suas empresas para a preparação das amostras.

Aos profissionais de blindagens Carlos Roberto, Edmílson, Nicola e André, pelas horas de almoço perdidas com retiradas de policarbonato.

À técnica Rosana Gouvêa Maurício do LADEQ / UFRJ, pela realização dos ensaios de DMA.

À colega Juliana Viol do Laboratório de Fotocatálise do DEMa/PUC-Rio, pela realização dos ensaios UV/Vis.

À CAPES e à PUC-Rio pelo auxílio concedido, sem o qual esta pesquisa não poderia ter sido realizada.

Resumo

Reis, Diogo Pires; d'Almeida, José Roberto (orientador); **Avaliação da reutilização e/ou reciclagem do policarbonato utilizado em blindagens automotivas.** Rio de Janeiro, 2014. 94p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A indústria de blindagens, seja ela com finalidade civil ou militar, utiliza em seu processo produtivo diversos materiais de interesse científico. A busca por produtos cada vez mais leves e com melhor desempenho balístico tem sido tema de estudos há vários anos. No entanto, pouco se tem observado em relação à questão da preservação ambiental, seja no próprio ciclo de vida do material ou de simples condutas responsáveis por parte dos fabricantes e consumidores. Sendo assim, o objetivo desse trabalho foi avaliar a possibilidade de reutilização e/ou reciclagem do policarbonato utilizado em blindagens automotivas e arquitetônicas, observando se foram preservadas as características indispensáveis para sua finalidade original, como transmitância, resistência à tração e resistência ao impacto. Foram utilizadas amostras de policarbonato submetidas a diferentes técnicas de separação do conjunto balístico original, a fim de observar a influência da técnica de separação sobre as propriedades ópticas e mecânicas do policarbonato. Também foi avaliado o comportamento do policarbonato após repetidos ciclos de autoclavagem, já que esta técnica tem sido muito utilizada em serviços de recuperação de vidros blindados delaminados. Para avaliar os efeitos das técnicas de separação de autoclavagem, utilizaram-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, ensaio de tração, análise dinâmico-mecânica e espectroscopia no ultravioleta e no visível. Os resultados demonstraram entre os principais fatores que degradam o policarbonato podemos destacar a exposição prolongada ao ultravioleta, exposição a solventes como álcool isopropílico e acetona.

Palavras-chave

Blindagens; policarbonato; materiais poliméricos; reciclagem; reutilização.

Abstract

Reis, Diogo Pires; d'Almeida, José Roberto (Advisor). **Evaluation of reusing and/or recycling of polycarbonate used in automotive shielding.** Rio de Janeiro, 2014. 94p. MSc. Dissertation – Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The shield industry, for civil or military purposes, use in its process of production, many different materials of scientific interest. The research for lighter and better ballistic-performance products have been studied for many years. However, not much have been observed in relation to the environmental protection issue, whether it is in the own material life span or simply, the responsible behavior by manufacturers and consumers. Therefore, the goal of this work was to measure the possibilities in reuse and/or recycling of polycarbonate used in shielding for cars and architectonics, observing if the essential characteristics were preserved to its original intent, like transmittance, tensile strength and impact resistance. Polycarbonate samples were submitted to different separation techniques from the original ballistic set, in order to observe the influence of the separation technique over the optical and mechanical properties of polycarbonate. It was also measured the polycarbonate's behavior after several autoclaving cycles, since this technique has been very much used in the recovery of delaminated shields. In order to measure the autoclaving separation techniques, it was used surveillance of electronic microscopic techniques, tensile essay, mechanical- dynamic analysis and visual ultra violet radiation spectroscopy. The results have shown that among the main factors that degrade the polycarbonate it is able to highlight the long-term exposition to ultra violet radiation, exposition to isopropyl alcohol and acetone solvents.

Keywords

Shields; polycarbonate; polymer materials; recycling, reuse.

Sumário

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	OBJETIVOS	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	Vidros Balísticos	16
2.2	Delaminação	17
2.3	Polycarbonato	18
2.3.1	Efeito da radiação ultravioleta	20
2.3.2	Envelhecimento	22
2.3.3	Aspectos fractográficos	26
2.4	Efeito da reciclagem nas propriedades mecânicas e ópticas do polycarbonato	30
2.4.1	Análise dinâmico-mecânica	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1	Amostras	33
3.1.1	Métodos de remoção do polycarbonato	33
3.1.2	Descrição das amostras	34
3.2	Ensaio	37
3.2.1	Ensaio de Tração	37
3.2.2	Espectrofotometria UV/VIS	38
3.2.3	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	39
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	40
3.2.5	Ensaio balísticos	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
4.1	Ensaio de Tração	46
4.2	MEV	49
4.3	Espectrofotometria UV VIS	61

4.4	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	63
4.5	Ensaio Balístico	71
4.5.1	Velocidade do projétil	74
5	Conclusões	76
6	Referências Bibliográficas	78
	Anexo I	85
	Anexo II	87
	Anexo III	90
	Anexo IV	93
	Anexo V	94

Lista de figuras

Figura 1: Composição do vidro blindado (Site Abravidro, 2013).	16
Figura 2: Vidro blindado atingido por projétil (Adneison Severiano, G1/AM, 2013)	17
Figura 3: Vidro blindado delaminado (Site Empresa MDV, 2011)	18
Figura 4: Estrutura química do policarbonato do bisfenol A.	19
Figura 5: Espectro de absorção visível do policarbonato em função do tempo de exposição ao violeta. O aumento do tempo de exposição está indicado pela seta (Sloan e Patterson, 2005).	21
Figura 6: Variação do espectro de absorção UV/Vis em função do tempo de exposição a radiação UV (Migahed e Zidan, 2005).	22
Figura 7: Células unitárias do ferro α (ferrita) e do polietileno (Callister, 2011).	24
Figura 8: Variação do comportamento mecânico à tração do PC em função do número de ciclos de autoclavagem.	26
Figura 9: Regiões características da fratura de um polímero.	27
Figura 10: Mecanismo de formação de fibrilas (<i>craze</i>) na ponta da trinca.	28
Figura 11: Formação de fibrilas (<i>craze</i>) no polietileno.	28
Figura 12: Superfície de fratura de um PC, mostrando (a) a região lisa associado ao início da fratura, (b) a região de transição e (c) a região dos crazes.	28
Figura 13: Representação esquemática da superfície de fratura de uma amostra de tração indicando o lugar geométrico da transição da fratura lenta para a rápida e instável.	29
Figura 14: Estrias formadas na superfície de fratura de uma resina epoxi.	30
Figura 15: Análise de DMA de policarbonato.	32
Figura 16: Chapa de PC virgem.	35
Figura 17: Sequência de remoção do PC com acetona e auxílio mecânico.	36
Figura 18: Representação dos corpos de prova de tração.	38
Figura 19: Espectrofotômetro UV/VIS.	39
Figura 20: Corpo de prova colocado para o ensaio de DMA no dispositivo de flexão em 3 pontos.	40

Figura 21: Balzers SCD 050 Sputter Coater	41
Figura 22: MEV JEOL	41
Figura 23: Canhão ou provete de teste	44
Figura 24: Amostra em posição de ensaio e testemunho.	45
Figura 25: Gabarito para determinação dos alvos.	45
Figura 26: Curvas tensão-deformação dos corpos de prova de policarbonato de 1 dos 5 ensaios de cada amostra.	46
Figura 27: <i>Box-plot</i> da variação da tensão de ruptura para as 6 amostras.	48
Figura 28: Superfície de fratura do PC como recebido (Condição 1).	49
Figura 29: Topografia da região destacada na Figura 28. Não foi observado o bandejamento característico do processo de fibrilamento (Condição 1)	50
Figura 30: Estria incipiente formada pelo encontro de dois planos de propagação da trinca (Condição 1).	50
Figura 31: Superfície de fratura do PC na condição de removido com acetona (Condição 2).	51
Figura 32: Superfície irregular devido a propagação da trinca em inúmeros planos de fratura (Condição 2).	52
Figura 33: Região na borda da superfície, submetida preferencialmente a um estado de tensão plana, apresentando marcas de deformação plástica (Condição 2).	53
Figura 34: Detalhe em maior aumento da superfície de fratura. Não foi observado o bandejamento característico do processo de fibrilamento (Condição 2).	54
Figura 35: Superfície de fratura do PC totalmente delaminado (Condição 3).	55
Figura 36: Detalhe em maior aumento da superfície de fratura. Não é observado bandejamento característico do processo de fibrilamento (Condição 3).	55
Figura 37: Região da transição entre a propagação lenta e rápida de trinca. Relevo mais acentuado do que o observado no PC virgem (Condição 3).	56
Figura 38: Superfície de fratura da amostra retirada com álcool + ar comprimido (Condição 4).	57
Figura 39: Marcas parabólicas desenvolvidas na borda entre dois planos de propagação da trinca, onde prevalece um estado de tensão plana (Condição 4).	58

Figura 40: Superfície de fratura com aspecto de estilhaçamento. Comportamento frágil (Condição 5).	59
Figura 41: Aspecto das estrias formadas na junção entre dois planos de fratura. Não há formação de marcas de cisalhamento. Observa-se um degrau brusco (Condição 5).	59
Figura 42: Superfície de fratura com grande região de baixo relevo. A deformação macroscópica da seção transversal do corpo de prova também pode ser observada (→) (Condição 6).	60
Figura 43: Aspectos topográficos na borda do corpo de prova: a) marcas parabólicas com estrias bem definidas nas suas arestas; b) material repuxado.	61
Figura 44: Espectro de UV-Vis para o PC na condição de como recebido (Amostra 1).	62
Figura 45: Espectro de radiação solar (Sanary, França). (Diepens e Gijsman, 2008).	63
Figura 46: Comportamento dinâmico-mecânico do PC virgem.	64
Figura 47: Comportamento dinâmico-mecânico do PC retirado com auxílio da acetona e força mecânica (condição 2).	65
Figura 48: Comportamento dinâmico-mecânico do PC que sofreu delaminação total espontânea, (Condição 3).	66
Figura 49: Comportamento dinâmico-mecânico do PC retirado com auxílio da álcool e ar comprimido (Condição 4)	67
Figura 50: Comportamento dinâmico-mecânico do PC reautoclavado por 5 vezes (Condição 5).	67
Figura 51: Comportamento dinâmico-mecânico do PC retirado com auxílio de álcool (Condição 6)	68
Figura 52: Entrecruzamentos das curvas de E' e de E'' .	69
Figura 53: Metodologia de obtenção da largura à meia altura.	70
Figura 54: Amostra da condição 6 após os disparos.	71
Figura 55: Amostra da condição 1 após os disparos	72
Figura 56: Amostra da condição 2 após 5 disparos.	73
Figura 57: Amostra da condição 5 após disparos. Apenas no quinto impacto (central) houve penetração	74
Figura 58: Projéteis submetidos a diferentes ensaios balísticos.	75

Lista de tabelas

Tabela 1: Dados consolidados do setor de blindagem.	14
Tabela 2: Propriedades do policarbonato	20
Tabela 3: Descrição das amostras de policarbonato.	33
Tabela 4: Requisitos da norma NBR 15.000	43
Tabela 5: Propriedades mecânicas (valores médios) das amostras de policarbonato.	47
Tabela 6: Temperaturas de transição vítrea, T_g , de fusão, T_m , e de entrecruzamento, T_e .	69
Tabela 7: Parâmetros obtidos da análise dinâmico-mecânica.	69
Tabela 8: Variação da largura do pico de E'' .	70
Tabela 9: Velocidade média dos disparos e total de perfurações do PC	75

1

Introdução

Desde os tempos mais remotos o homem se preocupa com sua segurança. Homens primitivos ocupavam cavernas onde procuravam guardar seu patrimônio – o principal deles a caça – e proteger-se de predadores. Há milhares de anos, soldados já vestiam armaduras para as batalhas. Com o passar do tempo e o início das lutas por territórios e consequentes guerras entre os povos, da mesma forma que se desenvolviam armas para ataques, também havia a preocupação em desenvolver-se materiais e métodos para proteção. Ainda hoje, da mesma forma que desenvolvem-se armas cada vez mais potentes, em contrapartida surge a necessidade de desenvolver maneiras de proteger-se. Esta proteção, usualmente denominada blindagem, foi inicialmente utilizada para fins militares, quer para a proteção individual quer para a proteção de carros de combate ou de construções.

Nos últimos anos, a blindagem de veículos foi também disponibilizada para a população civil, devido ao aumento contínuo da violência; primeiramente para pessoas com alto poder aquisitivo, até chegar à classe média. O Brasil começou a comercializar veículos blindados em 1995 e das quase 400 (quatrocentas) unidades produzidas naquele ano, o mercado saltou para a produção de mais de 8 mil blindados no ano de 2012, conforme mostrado na Tabela 1 (Abrablin, 2013):

Tabela 1: Dados consolidados do setor de blindagem.

ANO	PRODUÇÃO ANUAL	ANO	PRODUÇÃO ANUAL
1995	388	2005	3206
1996	686	2006	3622
1997	1111	2007	5312
1998	1782	2008	6982
1999	2497	2009	6926
2000	3601	2010	7332
2001	4681	2011	8164
2002	4136	2012	8384
2003	3123		
2004	3045	TOTAL:	74978

Fonte: Abrablin, 2013

Além da blindagem militar e de veículos civis, o mercado nacional de blindagens também atua no segmento arquitetônico (fachadas, guaritas, portarias). Em todos os tipos de blindagem, um dos principais componentes é o vidro balístico, capaz de suportar disparos de diferentes armas e de diversos calibres.

Levando em conta apenas o número de veículos civis blindados atualmente, estima-se que haja em circulação aproximadamente 500.000 (quinhentas mil) peças de vidro blindado. Considerando os vidros inutilizados e retirados do kit de blindagem original, este número eleva-se consideravelmente. Desta forma, faz-se necessário buscar alternativas para a destinação destes vidros após o seu descarte.

Um dos materiais mais nobres que compõem o “pacote balístico” do vidro blindado é o policarbonato: polímero aderido à superfície do vidro com função de absorção de impacto e proteção contra estilhaços. O policarbonato possui impressionante combinação de propriedades, como transparência, estabilidade térmica, ductilidade, resistência ao impacto e baixa absorção de água (Oliveira, 2008).

Dentre as desvantagens do policarbonato, pode-se destacar a não biodegradabilidade, tornando-o componente significativo nos aterros sanitários (Callister, 2011). Este fato pode ser um dos grandes incentivos para o processo de reciclagem e reutilização dos materiais pela indústria de blindagem.

1.1 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo analisar a possibilidade de reciclagem e/ou reutilização do policarbonato utilizado em blindagens automotivas e arquitetônicas. Para isso foram medidas propriedades térmicas e mecânicas do policarbonato antes e após seu emprego para determinar se foram preservadas as características indispensáveis para sua finalidade original, como transmitância óptica, resistência à tração e resistência ao impacto.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Vidros Balísticos

Os vidros utilizados nos diferentes tipos de blindagens compõem a chamada “Blindagem Transparente”. Com raras exceções, são os componentes de maior peso unitário e de custo mais elevado envolvido no processo de blindagem.

Os vidros blindados são utilizados em praticamente todos os tipos de blindagens, como arquitetônicas, militares, de transporte pesado e também em automóveis leves para uso civil. A maioria destes vidros é fabricada alternando-se camadas de vidros, laminados com um filme de PVB (Polivinilbutiral) e com uma última camada de policarbonato (PC), unida por meio de PU (Poliuretano), conforme pode ser observado na Figura 1.



Figura 1: Composição do vidro blindado (Site Abravidro, 2013).

De maneira geral, a absorção de impactos nos diferentes tipos de vidros balísticos ocorre da seguinte maneira: i) A camada de vidro externa é a primeira proteção. O impacto de um projétil é semelhante à ação de uma furadeira: o projétil chega em alta rotação e alta velocidade. Mas, como o vidro é um material abrasivo e de alta dureza, consegue desbastar e deformar ou quebrar o projétil. ii) As camadas seguintes atuam como amortecedores, reduzindo a velocidade e a

força do projétil, até paralisá-lo. Mesmo sem haver penetração, a propagação da energia provocada pelo impacto muitas vezes estilhaça a última camada de vidro. Estes estilhaços são retidos, então, na última camada, que pode ser o “*spallshield*” ou o policarbonato, conforme visto na Figura 1. Quanto maior o poder de impacto do projétil, maiores os danos ao vidro blindado. A Figura 2 mostra um vidro blindado atingido por projéteis com três diferentes calibres. Pode-se observar que o vidro suportou tanto os impactos com menor energia cinética, como o do calibre .38, com 342 Joules, quanto de alta energia, como o calibre .44 Magnum, com 1411 J.



Figura 2: Vidro blindado atingido por projétil (Adneison Severiano, G1/AM, 2013)

2.2 Delaminação

Os vidros com policarbonato possuem excelente qualidade óptica tanto em relação à transparência luminosa quanto em relação à opacidade, porém apresentam tolerância reduzida ao problema de delaminação.

Delaminação é o processo de descolamento entre a lâmina de vidro e a de policarbonato, formando bolhas internas que prejudicam tanto o aspecto estético

quanto a resistência balística do vidro. A Figura 3 mostra um vidro blindado com avançado processo de delaminação.



Figura 3: Vidro blindado delaminado (Site Empresa MDV, 2011)

O processo de delaminação ocorre em consequência dos diferentes materiais que compõem o vidro blindado possuírem propriedades físicas diversas, como por exemplo índice de dilatação e absorção de calor, entre outras. Essas diferenças entre os materiais fazem com que eles reajam de forma distinta ao serem expostos ao calor e à variações bruscas de temperatura, levando ao descolamento da camada de policarbonato.

A delaminação é um dos principais motivos de descarte de vidros blindados, embora seja possível recuperá-los pelo processo conhecido como reautoclavagem. Este processo consiste em submeter o vidro blindado delaminado à elevada temperatura e pressão, semelhante àquela usada na etapa da produção do vidro original.

2.3 Policarbonato

O policarbonato (PC) é um polímero termoplástico, ou seja, possui alta maleabilidade em altas temperaturas. Entre os materiais transparentes disponíveis, é o que possui maior capacidade de absorção de energia. Assim, hoje em dia, o policarbonato do bisfenol A (4,4'-isopropilidenodifenol) é um material de

engenharia de grande importância, devido a sua transparência óptica e excelente tenacidade; sendo o polímero escolhido quando transparência e resistência ao impacto devem ser aliadas, como nos escudos de proteção usados por forças policiais nas ações anti-distúrbios (Edwards e Waterfall, 2007). A Figura 4 mostra a estrutura química do policarbonato do bisfenol A (Soloukhin et al., 2003).

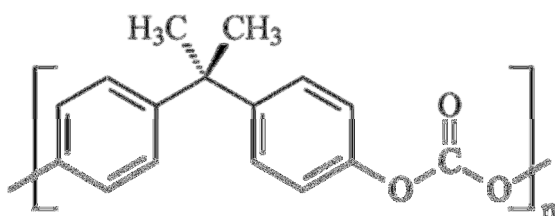


Figura 4: Estrutura química do policarbonato do bisfenol A.

Dentre as propriedades do policarbonato pode-se destacar também a boa estabilidade dimensional, resistência à chama, boa resistência ao escoamento sob carga e às intempéries (Mendes e Mano, 1999).

As propriedades do policarbonato tornaram este polímero um dos grandes responsáveis pelo avanço tecnológico alcançado pela indústria de blindagem, principalmente por permitir acentuada redução de peso, quando comparado ao vidro blindado sem policarbonato. A Tabela 2 exibe as principais propriedades do policarbonato (Plastireal, 2013).

Ao longo do tempo de uso, entretanto, as propriedades do policarbonato podem variar e, embora as alterações possam ser muitas vezes pequenas, elas podem ser indesejáveis para uma peça cujo tempo de vida projetada é de aproximadamente 5 (cinco) anos. A evolução das propriedades é particularmente sensível, quando a falha em serviço pode ser decorrente dessa variação (Soloukhin et al., 2003).

Tabela 2: Propriedades do policarbonato

Propriedades	Unidade	Método ASTM	Valores Típicos
Físicas			
Densidade	g/cm ³	D-792	1,2
Absorção de água (por 24 horas a 23°C)	%	D-570	0,23
Óptica			
Transmitância	%	D-1003	89
Índice de Refração	-	D-542	1.586
Mecânica			
Resistência à Tração (na ruptura)	MPa	D-638	78
Resistência à tração (no escoamento)	MPa	D-638	73
Módulo de tração	MPa	D-638	2300
Alongamento (na ruptura)	%	D-638	110
Resistência à Flexão	MPa	D-790	95
Módulo de flexão	MPa	D-790	2350
Resistência ao impacto IZOD	J/m	D-638	880
Dureza Rockwell	-	D-785	R120 M75
Térmica			
Coef. Linear de Dilatação Térmica (25°C)	105/°C	D-696	6,5
Coef. de Condutibilidade Térmica	mW/cm°K	C-177	2,1
Ponto Vicat (amolecimento)	°C	D-1525	140
H.D.T. (66 PSI)	°C	D-648	135
Temperatura de Termoformagem	°C	-	175-205*
Elétrica			
Resistência Dielétrica (1,6mm de espessura)	kV/mm	D-149	29
Resistividade Volumétrica	ohm.cm	D-257	>10-16
Fator de dissipação 60 HZ	-	D-150	6,6x10-4
Fator Dielétrica 106Hz	-	D-150	9,2 x 10-3
Resistência ao Arco	seg	D-495	100~120

Fonte: Site Empresa Plastireal, 2012

2.3.1 Efeito da radiação ultravioleta

Semelhante ao que ocorre em inúmeros polímeros, o policarbonato é susceptível ao envelhecimento por efeito do ultravioleta, o que pode afetar suas características ópticas. Quaisquer variações nessas características são indesejáveis

para seu emprego em vidros balísticos, pois podem causar distorções ópticas e/ou redução na transmissão de luz.

Quando exposto a ambientes úmidos e ao ultravioleta, o policarbonato apresenta um aumento na absorbância de luz na faixa de comprimento de onda visível, conforme mostrado na Figura 5 (Sloan e Patterson, 2005).

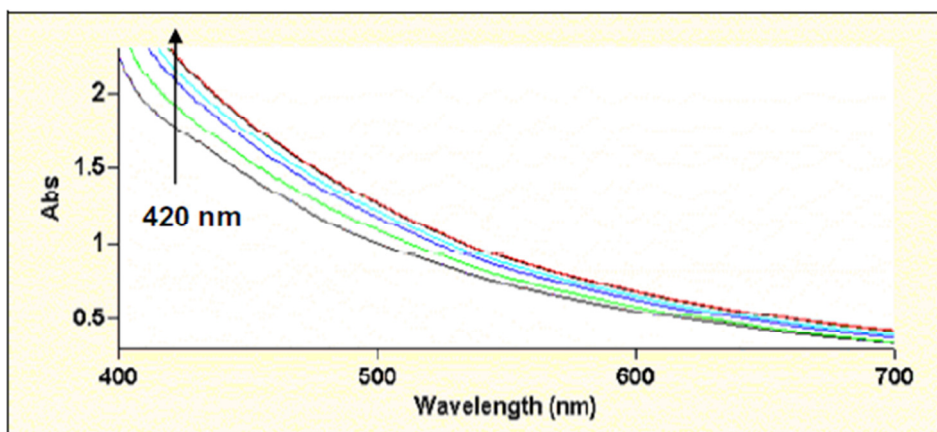


Figura 5: Espectro de absorção visível do policarbonato em função do tempo de exposição ao violeta. O aumento do tempo de exposição está indicado pela seta (Sloan e Patterson, 2005).

O alargamento da banda e as variações de intensidade entre 400 e 430 nm indicam alterações na coloração do material, que ganha um aspecto amarelado. De fato, o comprimento de onda de 420 nm corresponde à região do azul-violeta na região visível do espectro eletromagnético (Sloan e Patterson, 2005).

Essas alterações são devidas à degradação fotoquímica causada pelo UV e foram associadas a cisão das ligações carbonato, as quais acarretam cisão das cadeias poliméricas (Sloan e Patterson, 2005). A redução da massa molar, por sua vez, causa aumento na absorção da radiação UV pelo polímero (Ronkay, 2013); levando, portanto, a um efeito auto-catalítico de degradação.

É interessante ressaltar que amostras de PC expostas apenas a radiação UV também apresentaram variação na absorbância, mas em comprimentos de onda diferentes (315 e 355 nm). Entretanto, essa variação também foi associada à clivagem do grupo carbonato, que visualmente acarretou o mesmo efeito de aspecto amarelado das amostras de PC irradiadas (Migahed e Zidan, 2005). A Figura 6 mostra as alterações encontradas nos espectros de UV-Vis em função do tempo de exposição ao UV (Migahed e Zidan, 2005).

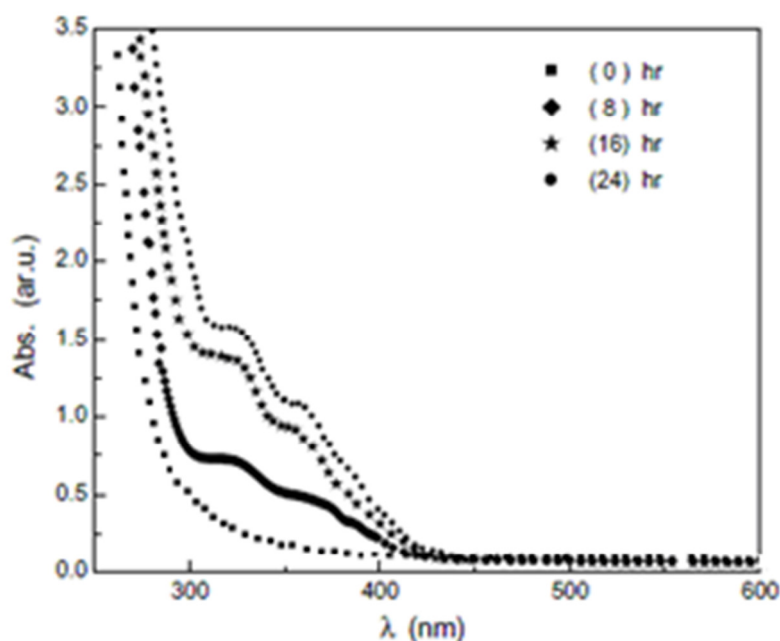


Figura 6: Variação do espectro de absorção UV/Vis em função do tempo de exposição a radiação UV (Migahed e Zidan, 2005).

2.3.2 Envelhecimento

As propriedades mecânicas e ópticas do policarbonato são suscetíveis a alterações por exposição a diversos ambientes e/ou solventes, tais como ambientes quentes (Senden et al., 2012; Kahlen et al., 2010) ou solventes como a acetona (Oliveira, 2008).

Em relação ao efeito dos solventes, a alteração das propriedades do PC pode ser explicada pelo tipo de interação intermolecular – secundária – presente entre as cadeias dos polímeros termoplásticos. Nesses polímeros, a solubilização por determinado solvente será possível quando as interações entre as moléculas do solvente e as cadeias do polímero forem mais fortes do que as interações entre as cadeias poliméricas (Oliveira, 2008). Nesse caso, as moléculas do solvente rompem as ligações de van der Waals, que unem as cadeias poliméricas e as substituem por ligações um pouco mais fortes (mas ainda de van der Waals) solvente-polímero. Ocorre, assim, uma redução do grau de interação entre as cadeias do polímero e essas ganham maior liberdade de se moverem umas em relação às outras.

Diversos efeitos podem ocorrer quando um solvente se difunde em um polímero. Pode ocorrer aumento da flexibilidade do polímero, pelo efeito plastificante causado pela redução das forças de atração intermoleculares (Rabello, 2000), mas pode ocorrer, também, a total desintegração do polímero por solubilização, se a quantidade de solvente exceder certo limite (Oliveira, 2008). Além disso, o solvente pode afetar de modo significativo a estrutura macromolecular, pois pode permitir o rearranjo das cadeias poliméricas.

Esse fato é particularmente importante para aqueles polímeros, como o PC, cuja cristalização é termodinamicamente viável, mas que em condições normais de processamento, é obtido no estado amorfo dada a sua velocidade de cristalização ser extremamente lenta, devido à rigidez de sua cadeia (Mendez e Muller, 1997).

O estado cristalino, caracterizado como sendo aquele onde átomos ou moléculas estão arranjados regularmente no espaço, é o estado de menor energia e aquele para qual todo sistema tende. A natureza macromolecular do material muitas vezes restringe os processos de cristalização, já que as cadeias poliméricas apresentam uma mobilidade restrita, o que dificulta a adequação destas em sítios espacialmente pré-estabelecidos (Oliveira, 2008). Assim, a cristalização em materiais poliméricos termoplásticos pode ocorrer – embora seja um processo mais difícil do que em materiais metálicos ou cerâmicos, devido ao grande número de átomos associados a cada célula unitária. A Figura 7 mostra, como comparação uma célula unitária para o ferro e para o polímero estruturalmente mais simples, o polietileno. Pode-se observar claramente a grande diferença de complexidade entre as duas células unitárias.

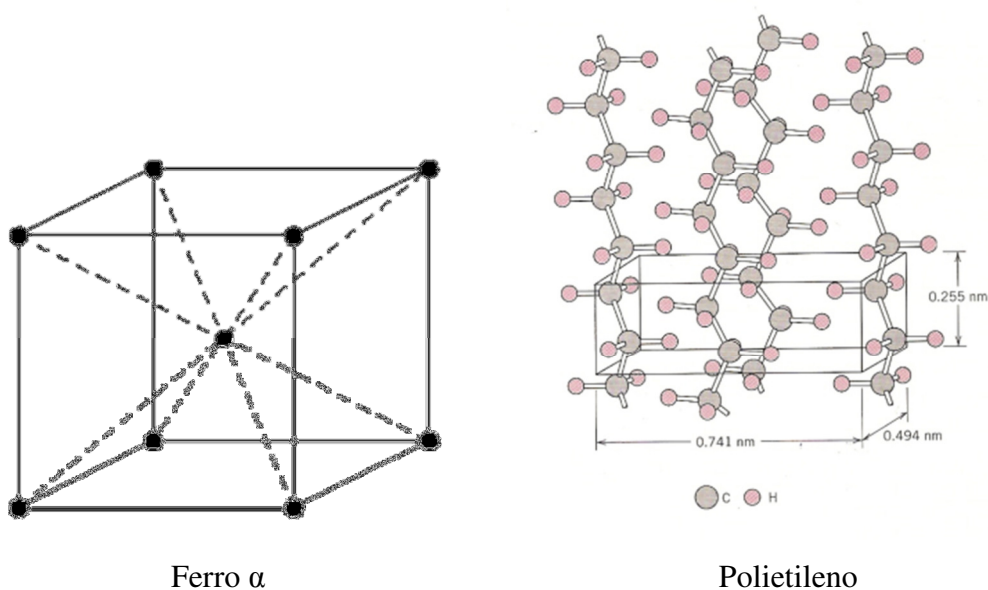


Figura 7: Células unitárias do ferro α (ferrita) e do polietileno (Callister, 2011).

Portanto, a viabilidade de haver a formação de regiões cristalinas em um polímero vai depender de diversos fatores estruturais, como a arquitetura química das cadeias poliméricas. O arranjo das cadeias deve ser regular, ou seja, os grupos químicos devem ser distribuídos espacialmente da forma mais regular possível, para permitir uma maior proximidade entre as cadeias e um maior empacotamento delas. Nesse sentido, polímeros com uma configuração regular das cadeias, apenas obtida para isômeros sindiotáticos e isotáticos, poderão ter um grau de cristalinidade maior. Polímeros atáticos, onde os grupos químicos laterais se distribuem aleatoriamente em ambos os lados da cadeia, são usualmente amorfos (Callister, 2011).

Polímeros, como por exemplo o polietileno e o poli (tetrafluoretileno), que apresentam uma arquitetura química muito simples (carbono ligado respectivamente a átomos de hidrogênio ou flúor), podem ter altos graus de cristalização. Para esses polímeros a cristalização é fácil e espontânea, mesmo mediante resfriamento brusco, e sempre haverá algum percentual de cristalinidade. Já outros polímeros, como o polipropileno (PP), podem ser amorfos ou cristalinos de acordo com as condições experimentais de obtenção e/ou processamento. A cristalinidade do PP é influenciada por sua taticidade, podendo ser semicristalino (polipropileno isotático) ou amorfo (polipropileno atático). Já os

polímeros cuja arquitetura molecular dificulta o processo de cristalização, tal como o PC, serão normalmente obtidos na forma amorfa (Oliveira, 2008).

Entre os métodos que vêm sendo descritos com o objetivo de induzir a cristalinidade em polímeros está, justamente, o emprego de solventes capazes de aumentar a mobilidade das cadeias, auxiliando consequentemente o empacotamento das mesmas. Em seu trabalho, Oliveira (2008) investigou o comportamento da interação PC-acetona. Os resultados obtidos mostraram que há cristalinidade induzida pelo vapor do solvente no policarbonato de bisfenol-A. O desempenho mecânico do PC também foi grandemente afetado e apresentou mudanças significativas, com alteração do comportamento mecânico de dúctil para frágil após a exposição ao vapor de acetona.

A rigidez das cadeias do PC afeta também o estado cristalino desse polímero. Assim, quando existe cristalinidade no PC, é possível observar múltiplas fusões, após o PC ser submetido à cristalização isotérmica. Quando cristalizado sob essas condições, o PC pode apresentar dois picos endotérmicos distintos ao ser aquecido; o que indica a presença de diferentes estruturas cristalinas ou de cristais com diferentes graus de arranjo macromolecular (Sohn, 2000; Alizadeh et al., 2001).

O envelhecimento do PC devido a exposição a ambientes quentes e úmidos também causa marcada alteração no comportamento mecânico do polímero, provocando uma grande redução no valor da deformação na ruptura. A Figura 8 mostra o efeito do envelhecimento em um policarbonato Lexan 101R (Sabic Innovative Plastics, Bergen op Zoom, the Netherlands). A ductilidade do polímero foi drasticamente reduzida após 15 ciclos de autoclave (30 minutos a 123°C + 3 minutos sob vapor, seguido de resfriamento lento até a temperatura ambiente) (Senden et al., 2012).

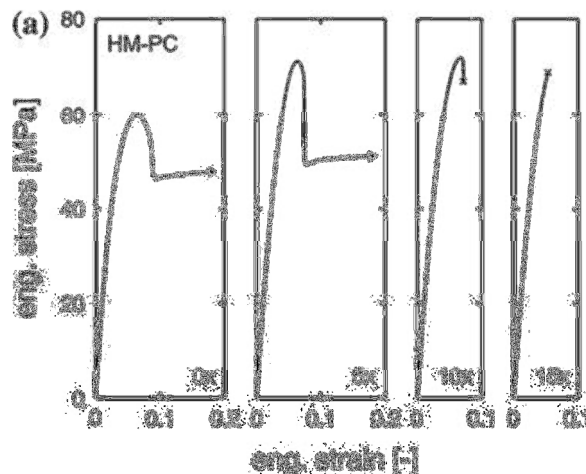


Figura 8: Variação do comportamento mecânico à tração do PC em função do número de ciclos de autoclavagem.

Além de um efeito devido a cisão de cadeias e a consequente redução na massa molar, esse comportamento também foi atribuído à formação de microcavidades que atuam como pontos de concentração de tensão (Senden et al., 2012).

2.3.3 Aspectos fractográficos

A superfície de fratura do PC quando submetido a um estado de tensão uniaxial, como no ensaio de tração, é caracterizada pela presença de três regiões de aspectos distintos, que são comuns à fratura de polímeros, a saber (Owen e Rose, 1975; Graça et al., 1989; Rabinovitch et al., 2000): uma região lisa adjacente ao ponto de iniciação da fratura; uma região de transição onde ocorre um aumento da rugosidade da superfície e uma região de propagação final, onde além do aumento do relevo, ocorre a formação de marcas, ou facetas, características do tipo de polímero. A Figura 9 ilustra esquematicamente as regiões citadas.

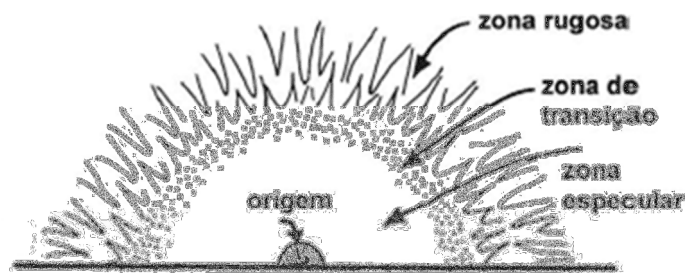


Figura 9: Regiões características da fratura de um polímero.

Para resinas termorrígidas, como as epoxi ou as poliéster, essa região final de propagação é caracterizada pela presença de marcas parabólicas ou elípticas (Graça et al., 1989). Para polímeros termoplásticos amorfos como o poli(metilmetacrilato) ou o policarbonato, a região final de propagação pode conter bandas devidas ao processo de fibrilação - também denominado *crazing* (Hull, 1970; Doyle et al., 1972; d’Almeida e Monteiro, 1995).

A Figura 10 ilustra o processo de formação das fibrilas, ou *crazes*, que ocorre pela formação de vazios na frente da trinca que avança (Callister, 2011). O rompimento das fibrilas, devido ao avanço da trinca, produz uma região com relevo, que é seguida por uma região lisa, antes da concentração de tensão associada à ponta da trinca voltar a criar vazios e fibrilas à frente da trinca, em um processo repetitivo. Esse mecanismo está mostrado na Figura 11 para o polietileno (Lu et al., 1988). A Figura 12 mostra a topografia característica gerada por esse mecanismo de avanço da trinca (Cho et al., 2005).

A zona lisa inicial está associada a um baixo valor do fator de concentração de tensão na ponta da trinca e nessa região há a propagação lenta, estável ou instável, da trinca (Owen e Rose, 1975). Após alcançar um tamanho crítico, que pode ser avaliado pelo tamanho da zona lisa, a trinca se propaga de modo rápido e instável. Para corpos de prova com seção transversal retangular, a transição da propagação lenta para a propagação rápida ocorre como mostrado esquematicamente na Figura 13 (Yamini e Young, 1979).

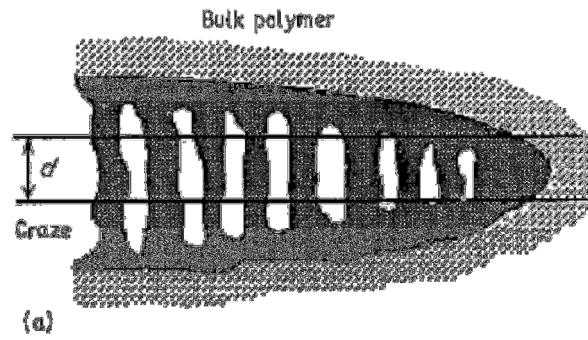


Figura 10: Mecanismo de formação de fibrilas (*craze*) na ponta da trinca.

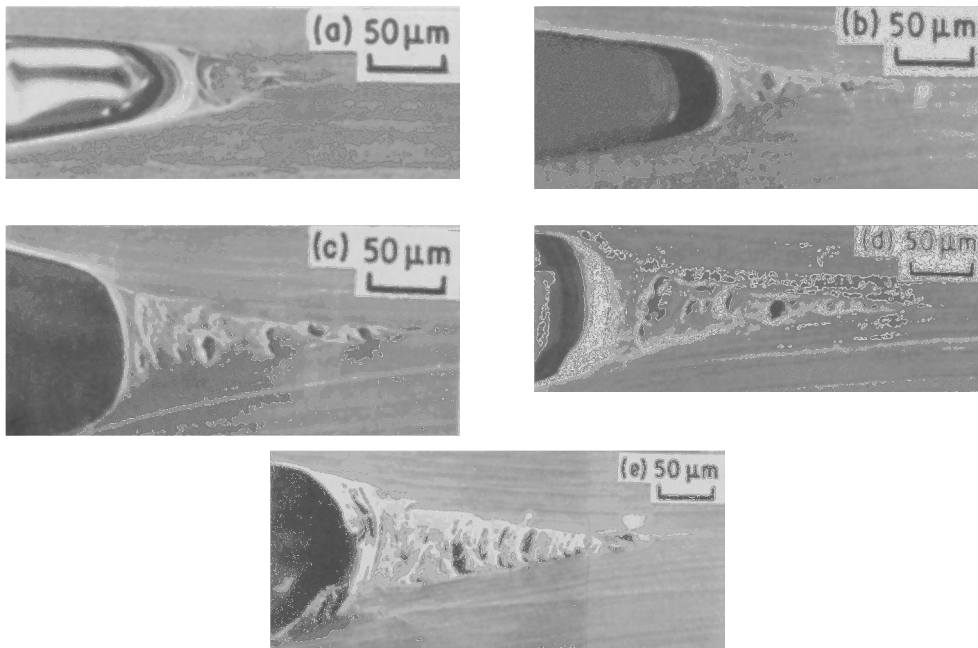


Figura 11 Formação de fibrilas (*craze*) no polietileno.

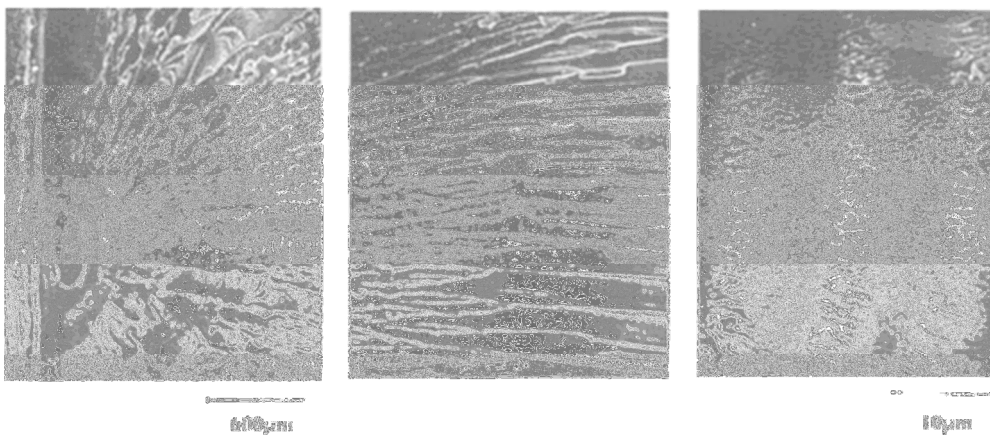


Figura 12: Superfície de fratura de um PC, mostrando (a) a região lisa associado ao início da fratura, (b) a região de transição e (c) a região dos crazes.

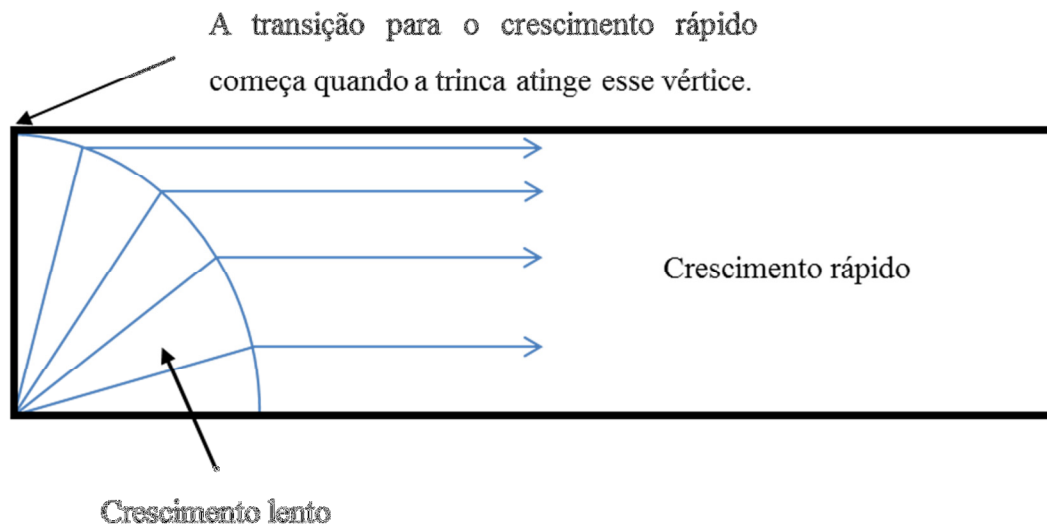


Figura 13: Representação esquemática da superfície de fratura de uma amostra de tração indicando o lugar geométrico da transição da fratura lenta para a rápida e instável.

As marcas características observadas na superfície de fratura de um polímero podem ser alteradas também em função de diversas variáveis externas, tal como o estado de tensão (Kusy et al., 1976), a temperatura (Cantwell et al, 1988) ou o do efeito de agentes externos, como por exemplo a umidade (Morgan et al., 1980; Malheiros et al., 1992). Em relação a umidade, essa causa um efeito plastificante no polímero e estrias, que são características de polímeros com maior capacidade de deformação podem ser observadas na superfície de fratura de polímeros termorrígidos (Atsuta e Turner, 1982; d’Almeida e Monteiro, 1998). A Figura 14 mostra o aspecto de uma estria na superfície de fratura de uma resina epoxi tenacificada (d’Almeida e Monteiro, 1998).

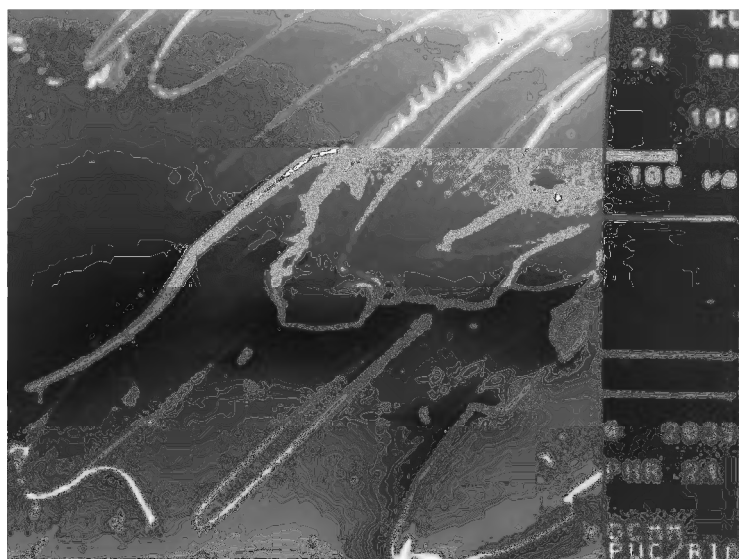


Figura 14: Estrias formadas na superfície de fratura de uma resina epoxi.

Em relação a outros efeitos externos, foi observado que a radiação UV tem um efeito grande sobre o comportamento à tração do PC. O UV atua, inicialmente, como um agente plastificante aumentando a capacidade de deformação do PC, mas para tempos de exposição maiores a ação do UV fragiliza o PC. Esse comportamento está associado a redução da massa molar do polímero, através da quebra das cadeias, com o aumento do tempo de exposição ao UV (Turton e White, 2001).

2.4 Efeito da reciclagem nas propriedades mecânicas e ópticas do policarbonato

Nos últimos anos, o crescimento da utilização de policarbonato na indústria fez aumentar a quantidade de resíduos gerados durante o processo produtivo. Paralelamente, questões ambientais, como a preocupação em buscar soluções sustentáveis, aliadas à necessidade de se promover a redução de custos nas empresas, tornaram importante a reutilização desses resíduos na própria indústria.

Recentemente se tem estudado as alterações nas propriedades físicas e mecânicas provenientes da reciclagem do policarbonato. Segundo Pérez et al. (2010), a resistência mecânica de uma amostra de PC pode ser reduzida em cerca de 30% após ser submetida a dez ciclos de reciclagem. Para um número de até 3 ciclos de reciclagem, entretanto, foi observado que as propriedades mecânicas do policarbonato, tanto à tração quanto à flexão, não são afetadas, embora uma

pequena redução na deformação na ruptura tenha sido reportada (Chrysostomou e Hashemi, 1996). Essa alteração, bem como um pequeno aumento no índice de fluidez, foi atribuída à redução na massa molar do polímero, devido à redução no comprimento das cadeias poliméricas. Um comportamento frágil do policarbonato já havia sido reportado em situações nas quais a massa molar do polímero era baixa (Lewis et al., 2004).

Assim, conforme analisado por Ronkay (2013), o ideal é manter a composição em 80% de material virgem e 20% de material reciclado, evitando-se perdas significativas em termos de propriedades.

2.4.1 Análise dinâmico-mecânica

A análise dinâmico-mecânica (DMA) pode ser empregada para avaliar o efeito do envelhecimento e/ou da reciclagem sobre as características de um material polimérico (Shelby et al., 2001). Dentre os parâmetros que podem ser analisados usando-se o DMA destaca-se a temperatura de transição vítrea (T_g), que pode ser determinada usando os picos referentes ao módulo de armazenamento E' e ao módulo de perda E'' , além do referente à $\tan \delta$ (Menard, 1999). Aspectos mais fundamentais da estrutura macromolecular também podem ser analisados por DMA, tais como a mobilidade local das cadeias/segmentos de cadeia, a qual está correlacionada ao volume livre, ao empacotamento das cadeias e à flexibilidade e relaxações cooperativas entre as cadeias.

Assim, variações nos valores dos módulos de armazenamento, E' , e de perda, E'' , com o envelhecimento, também podem ser relacionadas às alterações na estrutura macromolecular do polímero. Um menor valor de E' foi correlacionado a um estado com menor orientação entre as cadeias, o que favorece maior mobilidade relativa entre elas (Shelby et al., 2001). Por outro lado, foi observado que o valor de E'' diminui e, também, a largura do pico de E'' diminui com o aumento do tempo de envelhecimento em uma temperatura de 118°C (Laot et al., 2003). A redução da largura do pico de E'' foi atribuída a uma redução do volume livre devido ao envelhecimento. A redução do volume livre devido ao envelhecimento em temperatura elevada, mas abaixo de T_g , também foi reportada por Cangialosi et al. (2003).

A Figura 15 mostra o comportamento dinâmico-mecânico de uma amostra de PC não envelhecida (McCourt e Nurse, 2004). Na faixa de temperatura analisada é observado apenas o pico α na curva do módulo de perda, E'' , pois o pico devido a transição β ocorre a cerca de -100°C (Shelby et al., 2001).

A curva do módulo de armazenamento, E' , mostra uma queda contínua com o aumento de temperatura e o ponto de cruzamento entre as curvas de E' e de E'' ocorre em torno de 160°C , conforme assinalado na Figura 15. Esse comportamento é característico para o PC, nessa faixa de temperaturas, e também está reportado por outros autores (Gabor, et al., 2012).

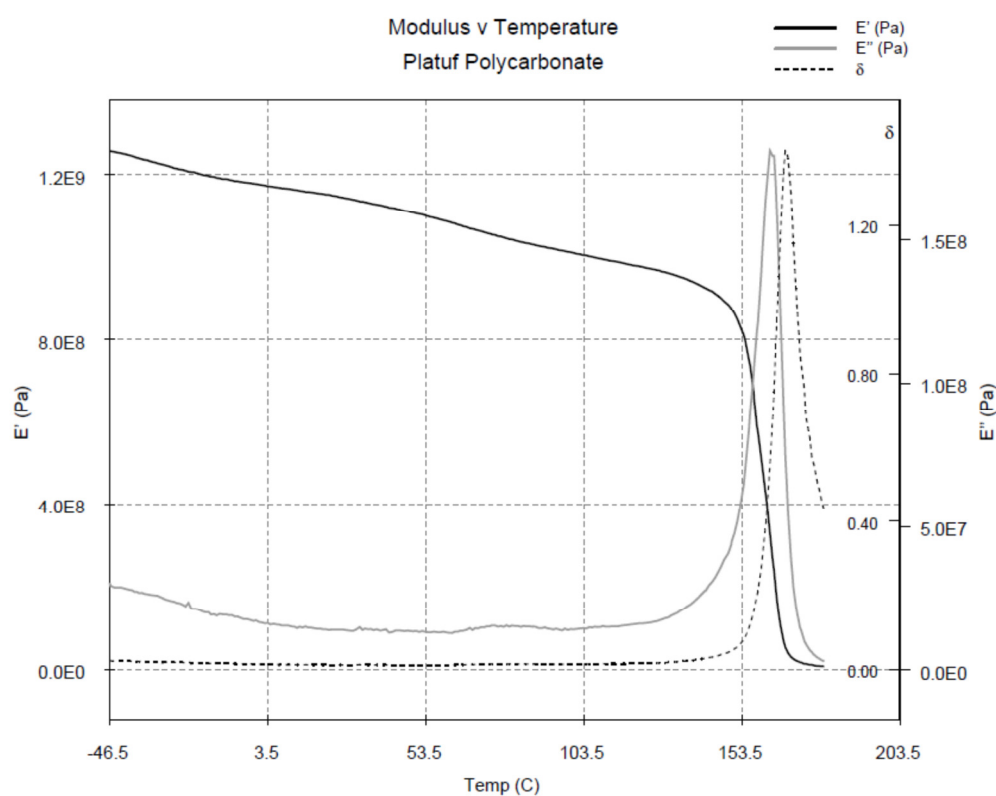


Figura 15: Análise de DMA de policarbonato.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Amostras

Foram preparadas amostras de policarbonato virgem e de 05 (cinco) diferentes condições de uso para serem submetidas aos ensaios de caracterização. Cada condição de uso permite avaliar os resultados em função de situações reais de emprego do pacote balístico, os quais, em seguida, foram comparados com o policarbonato virgem.

As seis condições estão listadas na Tabela 3 e serão definidas em detalhe no item 3.1.2.

Tabela 3: Descrição das amostras de policarbonato.

Amostra	Descrição	Tempo de uso	Solvente ^a	Força mecânica ^b
Condição 1	PC virgem	-	-	-
Condição 2	PC usado	32 meses	Sim	Sim
Condição 3	PC usado	36 meses	Não	Não
Condição 4	PC usado	36 meses	Sim	Sim
Condição 5	PC usado	125 meses	Sim	Sim
Condição 6	PC usado	36 meses	Sim	Não

a: uso de solvente para remoção do PC do pacote balístico;

b: uso de força mecânica para remoção do PC do pacote balístico.

3.1.1 Métodos de remoção do policarbonato

Tanto o processo de reciclagem quanto o de reutilização do policarbonato se iniciam com a retirada do material de um vidro blindado inutilizado. A origem deste vidro pode ser um vidro trincado, no qual a face externa (vidro) foi danificada e a parte interna (PC) continua intacta, ou até mesmo um vidro delaminado que não obteve boa recuperação.

As amostras de PC utilizadas visaram gerar resultados que permitissem entender as mudanças que ocorrem no polycarbonato em diferentes estágios de utilização. Estas mudanças ocorrem em função do tempo de utilização do vidro balístico e de condições de uso, tais como excessiva exposição ao sol e mudanças bruscas de temperatura; além de alterações em função do processo pelo qual o PC é retirado do pacote balístico.

Os processos utilizados para retirada do material foram os mesmos empregados pelas empresas de recuperação de vidros blindados.

Durante o processo de recuperação dos vidros blindados, essas empresas especializadas utilizam métodos que afetem o menos possível as propriedades do PC/PU, visando reduzir custos com eventuais substituições de componentes.

São utilizados principalmente o álcool isopropílico (IPA SG 5050) e solução à base de acetona (50%), corante vermelho CI 26100 e álcool.

A acetona é utilizada sobre o PU, facilitando a remoção do PC. Porém, essa técnica altera significativamente as propriedades ópticas do PC. Por este motivo, as fábricas que realizam o processo de recuperação de vidros blindados delaminados descartam o uso desse produto.

A aplicação de álcool isopropílico com auxílio de seringa, é o método mais utilizado para remover o PC do pacote balístico. Este método se mostra bastante apropriado, uma vez que permite a retirada rápida e com o menor dano possível aos componentes.

3.1.2 Descrição das amostras

Amostra 1

Polycarbonato (PC) virgem. Chapa de polycarbonato sem uso e da mesma procedência que o polycarbonato das Amostras 2 a 6. A Figura 16 mostra uma chapa de PC usada nesse trabalho.

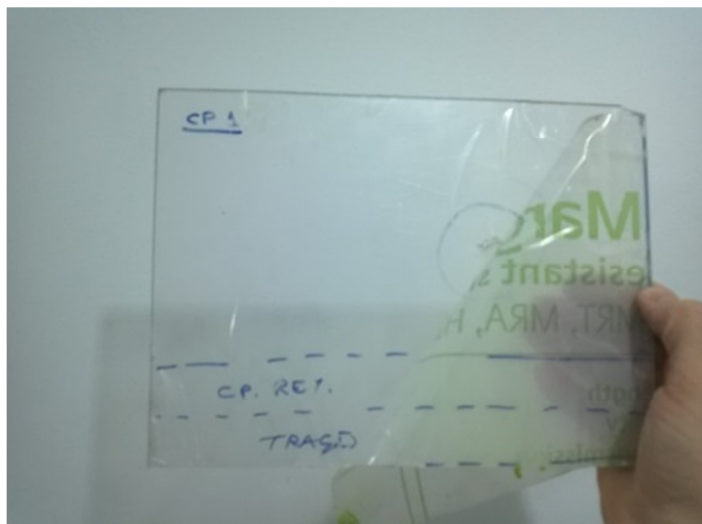


Figura 16: Chapa de PC virgem.

Amostra 2

Amostra retirada de vidro blindado sem delaminação, no qual o policarbonato se encontrava totalmente aderido ao pacote balístico.

Para remoção do policarbonato foi utilizada solução de acetona (50%), corante vermelho CI 26100 e álcool, além do auxílio de força mecânica, aplicada nas extremidades do pacote balístico do vidro blindado. Na medida em que havia o descolamento do material, repetia-se a aplicação da solução de acetona na fresta entre o PC e o vidro e, em seguida, nova força era aplicada, conforme mostrado na Figura 17.

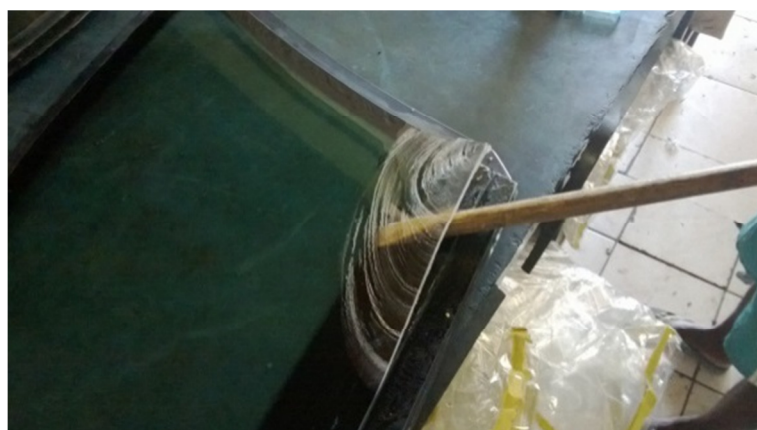




Figura 17: Sequência de remoção do PC com acetona e auxílio mecânico.

Amostra 3

Amostra de policarbonato de vidro blindado em acelerado processo de delaminação. O material encontrava-se totalmente descolado do pacote balístico. O processo de retirada não utilizou nenhum tipo auxílio. Apenas foi necessário romper a borda de acabamento, para que o mesmo se soltasse por completo.

Amostra 4

Amostra retirada de pacote balístico sem delaminação, no qual o policarbonato se encontrava totalmente aderido ao pacote balístico.

A remoção do PC do pacote balístico foi feita com auxílio de álcool isopropílico (IPA SG 5050) combinado com exposição a ar comprimido. O processo de retirada do PC foi semelhante ao da amostra número 2, porém antes de cada nova injeção de álcool a amostra foi submetida à exposição de ar-comprimido na fresta durante 10 minutos à temperatura ambiente.

Amostra 5

Amostra de vidro em estado moderado de delaminação, submetido a 5 (cinco) ciclos consecutivos de autoclavagem (temperatura: 110°C; pressão: 5 bar). Em geral, um vidro blindado em condições reais de utilização é submetido a aproximadamente 2 (dois) ciclos de autoclavagem em sua vida útil. Após exposição à quantidade excessiva de processos de recuperação, será possível avaliar se todas as propriedades foram preservadas. Ao final do ciclo de recuperação, o material já encontrava-se novamente aderido ao pacote balístico, tendo sido retirado de modo semelhante ao da amostra 4.

Amostra 6

Amostra retirada de vidro blindado sem delaminação e sem auxílio de força mecânica.

Foi utilizado álcool isopropílico (IPA SG 5050), sem auxílio de força mecânica para retirada do PC. Neste processo, após pequena raspagem nas laterais do pacote balístico, o álcool foi injetado entre a camada de PU e PC com o auxílio de uma seringa. Após aproximadamente 20 minutos, o suporte colocado entre as camadas era reposicionado e repetia-se a injeção de álcool.

3.2 Ensaios

As propriedades das diferentes amostras de policarbonato foram determinadas por ensaios de tração, espectrofotometria UV-Vis e análise dinâmico-mecânica (DMA). As características fractográficas das amostras ensaiadas à tração foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.2.1 Ensaio de Tração

O ensaio de tração é usado para determinar diversas propriedades mecânicas dos materiais. Ele consiste na aplicação de uma carga de tração uniaxial crescente em um corpo de prova normalizado até a ruptura. Mede-se o valor da força e do alongamento a cada instante, gerando uma curva carga-deslocamento, que é normalizada em uma curva tensão-deformação.

A curva tensão-deformação (σ - ϵ) permite a determinação de parâmetros como: módulo de elasticidade, limite de escoamento, limite de resistência, tensão de ruptura, deformação na ruptura e tenacidade do material.

Nesse trabalho foram utilizados 30 (trinta) corpos de prova, conforme ASTM D638, sendo 5 para cada uma das condições apresentadas. Todos os corpos de prova utilizados tinham 62 mm de comprimento e cerca de 18 mm de comprimento na seção reduzida (comprimento útil). A representação esquemática dos corpos de prova usados está mostrada na Figura 18. As dimensões de todos os corpos de prova ensaiados estão listadas no Anexo I.



Figura 18: Representação dos corpos de prova de tração.

3.2.2 Espectrofotometria UV/VIS

A espectroscopia UV/VIS utiliza radiação eletromagnética na faixa do visível e do ultravioleta (UV) próximo; tipicamente com comprimentos de onda entre 200 a 800 nm (Callister, 2011).

O instrumento usado na espectroscopia UV/VIS é chamado de espectrofotômetro. Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. Então, a luz UV e/ou visível em um certo comprimento de onda (ou em uma faixa de comprimentos de ondas) é incidida na amostra. O espectrofotômetro mede o quanto de luz foi absorvida pela amostra. A razão entre a intensidade da luz transmitida passar pela amostra (I) e a intensidade da luz incidente na amostra (I_0) define a transmitância da amostra (ou seja, $T = I/I_0$), que normalmente é expressa em porcentagem ($T\%$).

Nos ensaios realizados no presente trabalho foi utilizado o espectrofotômetro UV-Vis, modelo Agilent 8453, Figura 19. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Fotocatálise do DEMa, PUC-Rio, à temperatura ambiente, com comprimentos de onda de 200-800 nm. Foi realizada uma medida para cada corpo de prova das 6 condições.

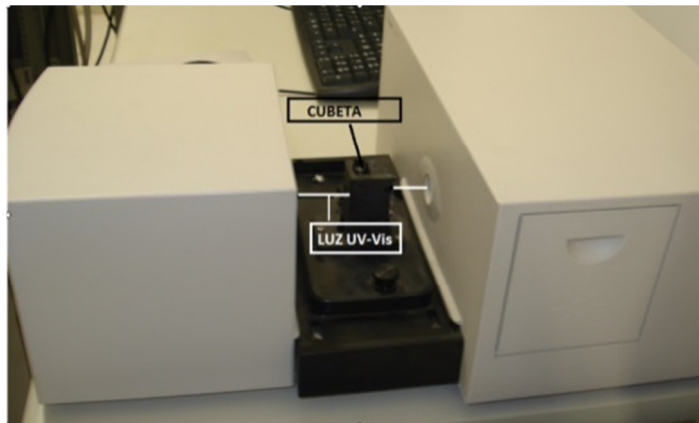


Figura 19: Espectrofotômetro UV/VIS.

3.2.3 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

Também conhecido como DMTA (análise termodinâmico-mecânica), esse ensaio fornece informações a respeito do comportamento viscoelástico do sistema polimérico, separando-o em duas componentes:

- Elástica (módulo de armazenamento, E').
- Viscosa (módulo de perda, E'').

A análise dinâmico-mecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida ou a tensão resultante. Esta resposta pode ser em função de uma variação da frequência de oscilação ou da temperatura (Lucas et al., 2001).

Neste estudo foram utilizados 18 corpos de prova, 3 para cada uma das condições apresentadas. Esses corpos de prova, de formato retangular, tinham 20 mm de comprimento, 6 mm de largura e as espessuras das chapas originais (como listado no Anexo I). O modo de carregamento usado foi de flexão em três pontos. A Figura 20 mostra um corpo de prova posicionado no dispositivo de ensaio.



Figura 20: Corpo de prova colocado para o ensaio de DMA no dispositivo de flexão em 3 pontos.

As amostras foram submetidas à força estática de 550 mN e força dinâmica de 500 mN, em amplitude de 0,2 à 2,0. As temperaturas variaram 0°C à 170°C, com aumento de 3°C/min, com exceção da amostra 1, que variou de - 20°C à 250°C, com a mesma variação de 3°C/min. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Análises Térmicas da Escola de Química da UFRJ em um equipamento da marca Perkin-Elmer, modelo DMA 7e.

3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

O MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) é uma ferramenta de investigação que tem grande utilidade para a análise da fratura de materiais. A superfície da amostra a ser examinada é varrida com um feixe de elétrons, e os elétrons secundários ou retroespalhados, são coletados em um detetor apropriado e então, uma imagem é exibida, na mesma taxa de varredura, em um monitor. A imagem na tela, que pode ser capturada e armazenada, apresenta as características da superfície da amostra.

A superfície pode ou não estar polida e atacada quimicamente, porém deve ser condutora de eletricidade; um revestimento condutor muito fino deve ser aplicado sobre materiais não-condutores.

Para o presente estudo, por se tratar de material polimérico, foi necessário metalizar os corpos de prova. Usou-se ouro, que foi depositado pelo processo de “*sputtering*” usando o equipamento Balzers SCD 050 Sputter Coater, Figura 21.

As análises foram realizadas empregando-se uma voltagem de 15-20 kV usando o microscópio JEOL, modelo JSM 6510LV (Figura 22), do Laboratório de Microscopia Eletrônica do DEMa, PUC-Rio.

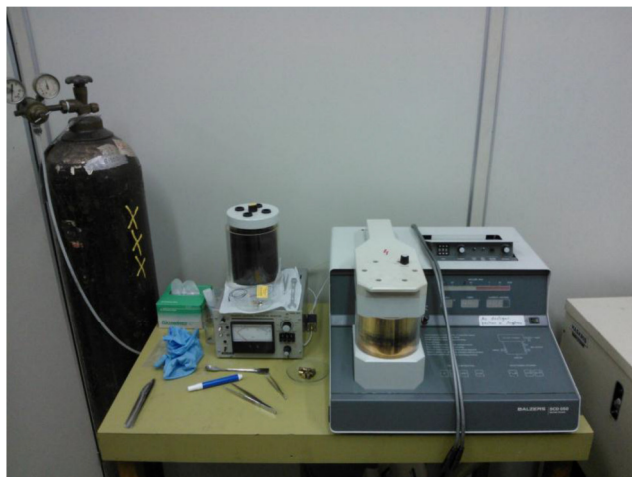


Figura 21: Balzers SCD 050 Sputter Coater



Figura 22: MEV JEOL

3.2.5 Ensaios balísticos

Foram realizados ensaios balísticos em 04 (quatro) das amostras pesquisadas, com o objetivo de verificar o comportamento destas em situações semelhantes a condições de uso reais.

As amostras utilizadas foram aquelas que apresentaram maiores variações nas propriedades à tração, além do PC virgem, que serviu como condição de controle. Foram elas:

- . Condição 1 – PC virgem
- . Condição 2 – PC retirado com auxílio de acetona e força mecânica
- . Condição 5 – PC autoclavado 5(cinco) vezes
- . Condição 6 – PC retirado do pacote balístico com auxílio de álcool

A quantidade de disparos, velocidade e massa dos projéteis, assim como a distância entre eles obedeceu aos requisitos da norma NBR 15.000, que classifica as blindagens para impactos balísticos e fixa seus critérios de avaliação, conforme mostrado na Tabela 4.

Tabela 4: Requisitos da norma NBR 15.000

NBR-15.000	NÍVEIS DE PROTEÇÃO BALÍSTICA					
	NÍVEL I	NÍVEL II-A	NÍVEL II	NÍVEL III-A	NÍVEL III	NÍVEL IV
ARMAMENTO						
MUNICÃO	.22 LRHV	9mm FMJ	9mm FMJ	9mm FMJ	7,62 x 51FMJ (.308 - Winchester)	.30 - 06AP
Distância do alvo	5 m	5 m	5 m	5 m	15 m	15 m
Massa do Projétil (g)	2,6 ± 0,1	8,0 ± 0,1	8,0 ± 0,1	8,0 ± 0,1	9,8 ± 0,1	10,8 ± 0,1 8
Velocidade (m/s)	320 ± 10	332 ± 12	358 ± 15	426 ± 15	838 ± 15	868 ± 15
ARMAMENTO						
MUNICÃO	.38 Special RN	357 Magnum JSP	357 Magnum JSP	.44 Magnum SWC GC	5,56 x 45 Ball - SS92 (PA-1)	
Distância do alvo	5 m	5 m	5 m	5 m	15 m	
Massa do Projétil (g)	10,2 ± 0,1	10,2 ± 0,1	10,2 ± 0,1	15,6 ± 0,1	3,5 ± 0,1	
Velocidade (m/s)	254 ± 15	381 ± 12	425 ± 15	426 ± 15	990 ± 15	

Os ensaios foram realizados no CAEx (Centro de Avaliações do Exército) na Marambaia, na Linha IV de testes (armamento leve), no túnel de 100m. Conforme determina a NBR 15.000, as avaliações de anteparos balísticos devem ser realizadas em condições ideais de distância, velocidade e ângulo de impacto e em função disto não utilizam-se pistolas ou revólveres convencionais e sim um canhão de teste, conforme mostrado na Figura 23.

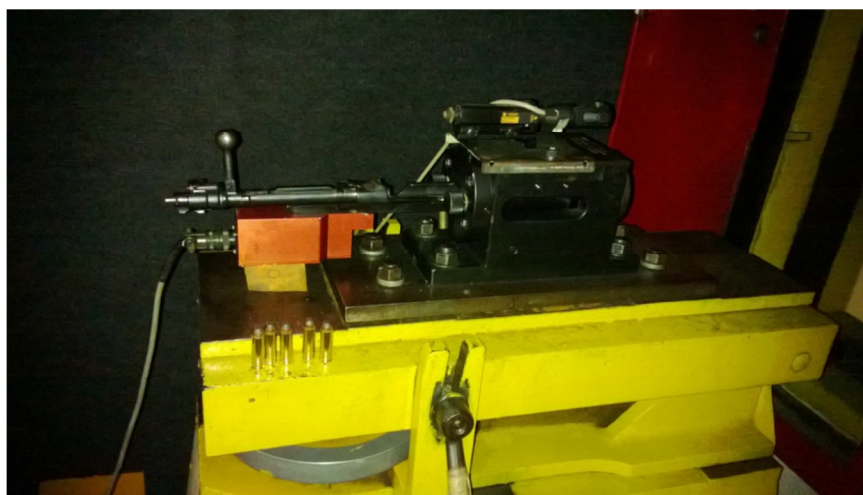


Figura 23: Canhão ou provete de teste

Cada uma das amostras foi submetida a cinco disparos de projéteis calibre 44 Magnum. A velocidade de todos os disparos foi registrada e encontra-se detalhada no Anexo V.

Além da penetração dos projéteis nos vidros balísticos, os ensaios para vidros utilizados em veículos blindados também avalia a geração e propagação de estilhaços que podem ser lesivos aos usuários destes veículos. Esta avaliação é feita com a utilização de uma folha de papel alumínio (usualmente denominada testemunho) que é colocada em estrutura própria atrás da amostra a ser testada. A Figura 24 ilustra a amostra da condição 1 em posição de teste, os alvos para os disparos conforme gabarito da NBR 15.000 e o testemunho posicionado atrás da peça.



Figura 24: Amostra em posição de ensaio e testemunho.

A ordem dos disparos também obedece a referida norma. São efetuados quatro disparos em sentido horário, cada um em um vértice de um quadrado e um último central. A fixação dos alvos é feita utilizando-se um gabarito, conforme mostrado na Figura 25.



Figura 25: Gabarito para determinação dos alvos.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaio de Tração

A Figura 26 mostra as curvas tensão-deformação típicas obtidas dos ensaios de tração dos corpos de prova de polycarbonato das 6 condições analisadas.

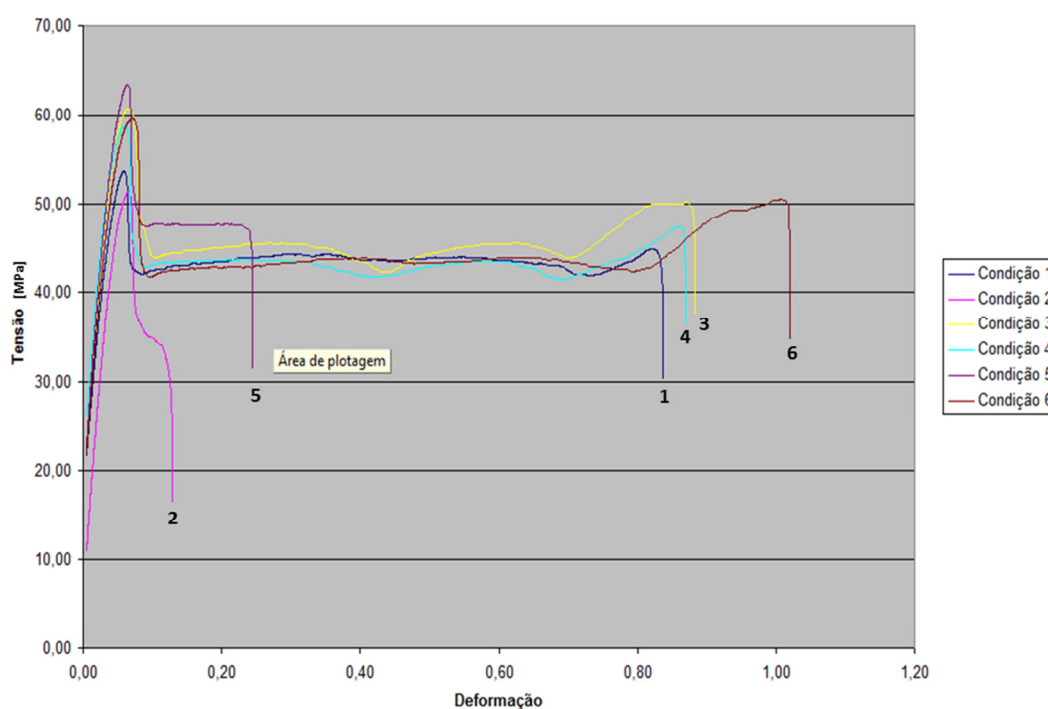


Figura 26: Curvas tensão-deformação dos corpos de prova de polycarbonato de 1 dos 5 ensaios de cada amostra.

Pode-se observar inicialmente que a deformação na ruptura, ϵ_r , dos corpos de prova das amostras 2 (remoção com acetona) e 5 (remoção com álcool + reautoclavagem) foram bem inferiores ($\epsilon_r < 0,4$) em relação as demais condições ($0,80 < \epsilon_r < 1,10$). Isso implica que esses processamentos fragilizaram o polycarbonato.

De fato, o efeito fragilizante tanto da acetona como da temperatura sobre o comportamento mecânico do polycarbonato é reportado na literatura. Para um

policarbonato comercial (Makrolon 3103, Bayer) quedas de até 80% no valor da deformação na ruptura foram observadas após envelhecimento em temperaturas da ordem de grandeza (ou seja, entre 120°C a 140°C) da temperatura usada no processo de reautoclavagem (110°C) (Kahlen et al., 2010). Em relação ao efeito da acetona resultados experimentais indicam uma completa transição dúctil-frágil quando diferentes tipos de policarbonato (Makrolon 3108, Makrolon 2458, Makrolon 2858, Bayer) são submetidos a contato com acetona (Oliveira, 2008). Esse efeito foi associado ao aumento do grau de cristalinidade do polímero.

A Tabela 5 mostra os valores médios da tensão do limite de escoamento (σ_y), da tensão de ruptura (σ_r) e da deformação de ruptura (ϵ_r) das amostras ensaiadas. Os dados referentes a todos os corpos de prova estão listados no Anexo II.

Além do efeito já descrito em relação à deformação na ruptura pode-se ver que a acetona foi também o meio que mais afetou o comportamento mecânico do policarbonato, quando se analisam as tensões de escoamento e de ruptura em tração. Porém, apenas a tensão de ruptura mostra uma variação estatisticamente significativa em relação ao valor das propriedades do policarbonato virgem, bem como em relação às outras condições experimentais. O *box-plot* mostrado na Figura 27 mostra claramente esse padrão de comportamento.

Tabela 5: Propriedades mecânicas (valores médios) das amostras de policarbonato.

Amostra	σ_y , Mpa	σ_r , Mpa	ϵ_r , %
Condição 1	56,0 ± 4,1	46,2 ± 6,8	0,69 ± 0,35
Condição 2	52,8 ± 5,8	33,6 ± 4,8	0,16 ± 0,07
Condição 3	61,0 ± 2,1	51,2 ± 1,3	0,86 ± 0,05
Condição 4	59,2 ± 2,2	46,0 ± 2,9	0,54 ± 0,34
Condição 5	64,4 ± 1,8	47,6 ± 2,9	0,37 ± 0,29
Condição 6	60,2 ± 3,4	47,6 ± 3,3	0,85 ± 0,18

Diversos autores têm, entretanto, usado a deformação de ruptura como um critério para caracterizar o envelhecimento de polímeros (Guseva and Lichtblau, 2005; Kahlen et al., 2010). Frequentemente, uma redução de 50% em relação ao valor do polímero não envelhecido é usada como um padrão para decisão se

houve ou não uma degradação acelerada. Com base nesse critério fica claro que tanto o uso de acetona quanto o número excessivo de reautoclavagem causam degradação no policarbonato. Para essas duas condições obteve-se que $\epsilon_2 / \epsilon_1 = 0,23$ e $\epsilon_5 / \epsilon_1 = 0,53$, onde ϵ_1 , ϵ_2 e ϵ_5 são, respectivamente, as deformações na ruptura médias correspondentes às amostras 1, 2 e 5; sendo a amostra 1 a condição do policarbonato “como recebido”, ou seja, sem qualquer processamento/tratamento.

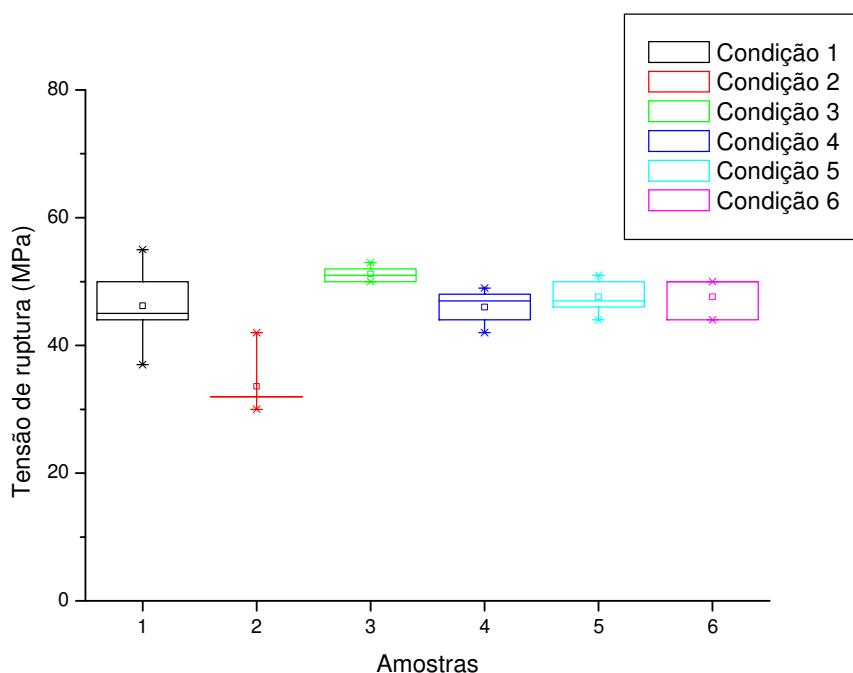


Figura 27: *Box-plot* da variação da tensão de ruptura para as 6 amostras.

É interessante observar, também, que efeitos de envelhecimento devido a exposição do policarbonato a óleos lubrificantes ou devido a hidrólise pela exposição a ambientes úmidos e em temperaturas entre 63-93°C foram associados à redução da massa molar e houve queda da ductilidade antes de se observar qualquer variação na resistência à tração (Gardner e Martin, 1979; Edwards e Waterfall, 2007). O mesmo tipo de comportamento foi obtido nesse trabalho, conforme mostram os dados na Tabela 5.

A redução da capacidade de deformação do policarbonato após as operações de reautoclavagem apresenta um aspecto prático importante, pois ensaios de tração realizados em amostras de PC após ensaio balístico mostram que

há uma redução na ductilidade do material, quando as velocidades de impacto são maiores do que 58 m/s (Edwards e Waterfall, 2007). Assim, se o policarbonato já estiver fragilizado, um impacto que causaria apenas uma moesa no PC, pode vir a causar o estilhaçamento total do mesmo, comprometendo inteiramente sua proteção balística.

4.2 MEV

As superfícies de fratura dos corpos de prova fraturados em tração foram analisadas no microscópio de varredura. As amostras selecionadas para essa análise foram aquelas que apresentaram o comportamento que mais se aproximou dos valores médios obtidos nos ensaios de tração.

A Figura 28 mostra o aspecto geral da amostra de policarbonato como recebido (condição 1). Pode-se observar uma grande região de relevo baixo, associada ao crescimento lento da trinca – conforme descrito na Figura 9 – e também que há uma estricção incipiente do corpo de prova. Esse último aspecto está associado a falta de paralelismo das arestas da seção transversal observado na Figura 28. Ambos os aspectos citados indicam que o policarbonato na condição de como recebido, apresenta certa capacidade de deformação, embora incipiente.

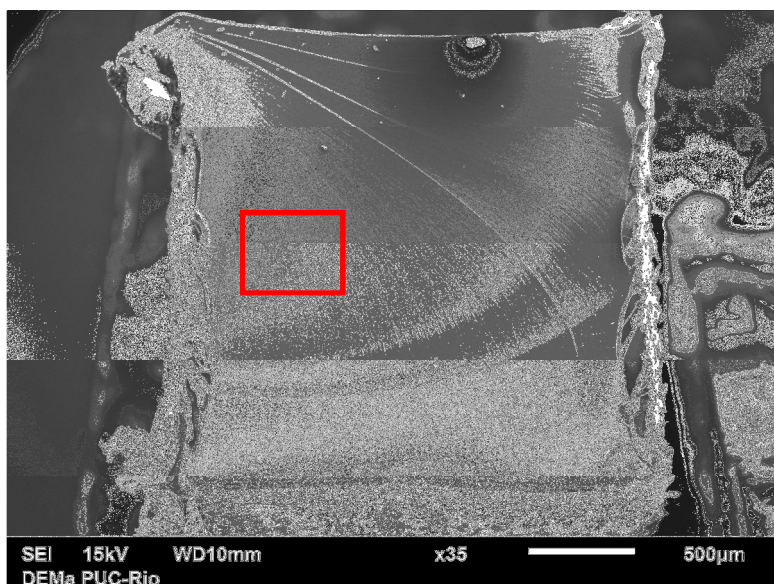


Figura 28: Superfície de fratura do PC como recebido (Condição 1).

As marcas topográficas observadas na superfície de fratura não mostraram a presença de fibrilamento, Figura 29. O relevo observado é característico da denominada zona de transição (Graça et al., 1989; Rabinovitch et al., 2000). Foram observadas apenas algumas estrias incipientes (Atsuta e Turner, 1982), conforme mostrado na Figura 30, que indicam a pequena capacidade de deformação do PC, conforme indicado pelo valor $0,69 \pm 0,35$ da deformação na ruptura, Tabela 5.

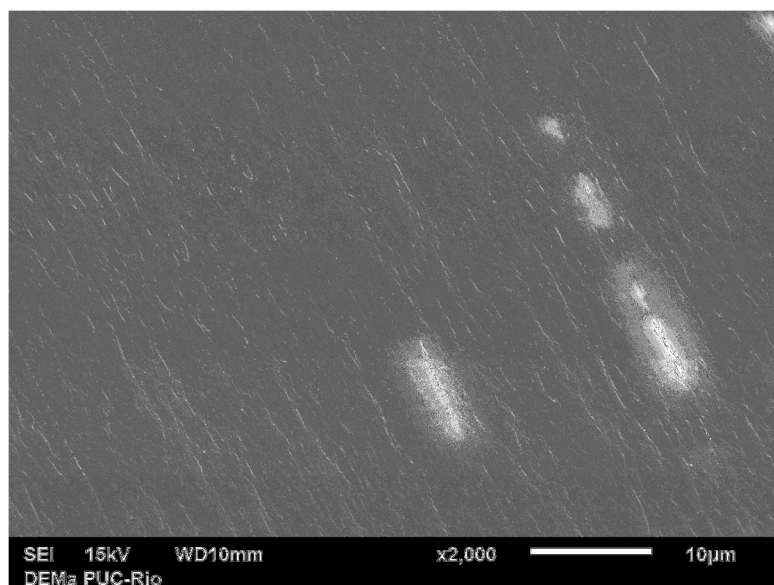


Figura 29: Topografia da região destacada na Figura 28. Não foi observado o bandejamento característico do processo de fibrilamento (Condição 1)

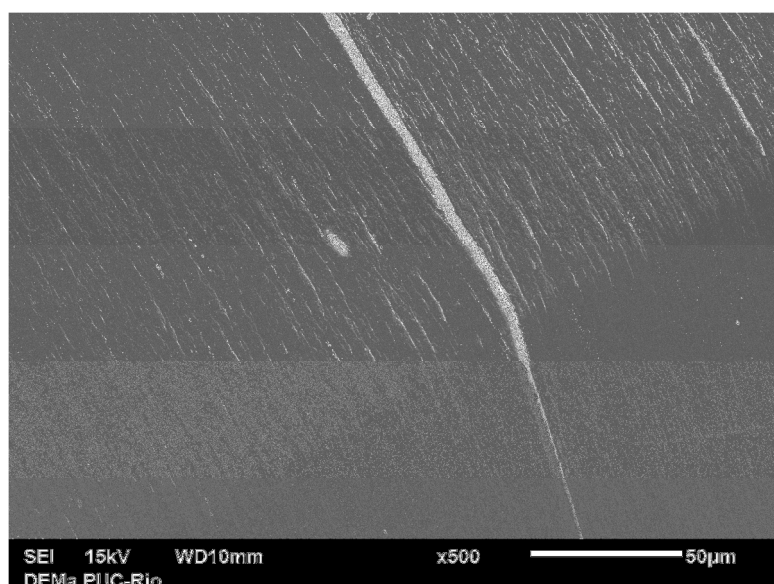


Figura 30 Estria incipiente formada pelo encontro de dois planos de propagação da trinca (Condição 1).

A Figura 31 mostra o aspecto geral da superfície de fratura da amostra removida com acetona (condição 2). Observa-se que a superfície de fratura apresenta aspecto muito diferente daquele do material virgem. A região lisa, associada ao crescimento lento da trinca é muito pequena, conforme assinalado na figura, e é uma indicação clara da fragilidade desse material. A propagação instável da trinca ao final da zona lisa ocorreu em inúmeros planos, havendo estilhaçamento do corpo de prova. A Figura 32 mostra em detalhe essa transição entre planos de propagação ao final da zona lisa inicial. A propagação em diversos planos, com estilhaçamento do material é associada a materiais com baixa capacidade de deformação (Graça et al., 1989), o que concorda com o baixo valor da deformação na ruptura listado na Tabela 5.

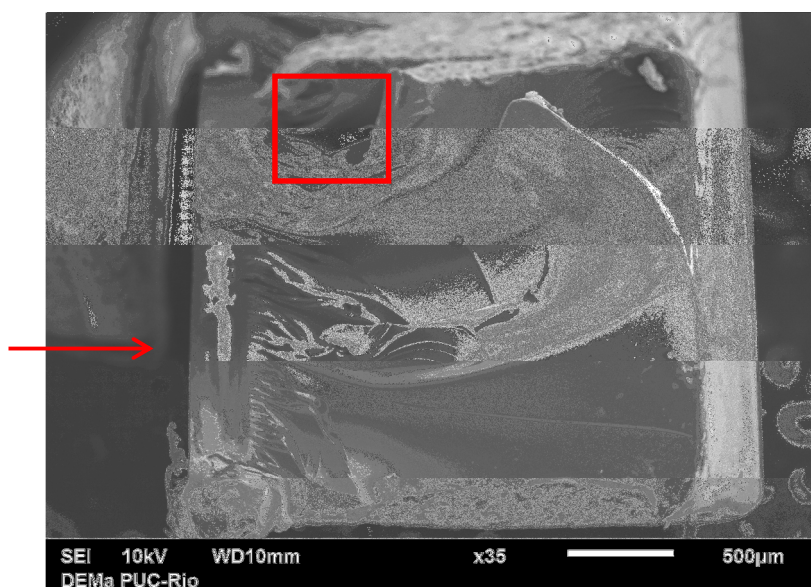


Figura 31: Superfície de fratura do PC na condição de removido com acetona (Condição 2).

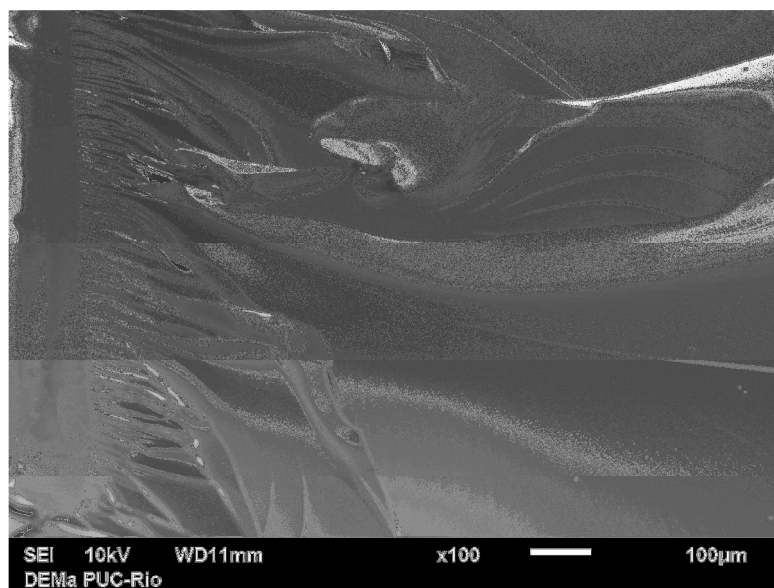


Figura 32: Superfície irregular devido a propagação da trinca em inúmeros planos de fratura (Condição 2).

Embora a superfície de fratura dessa amostra seja, no seu todo, característica de uma fratura frágil, alguns aspectos topográficos observados destacam bastante bem a colocação de que as marcas observadas na superfície de fratura podem variar em função do estado de tensão imposto. A região marcada com um quadrado na Figura 31 está mostrada em maior aumento na Figura 33. Pode-se observar nessa figura marcas características de deformação plástica, inclusive com uma estria bem destacada da superfície de fratura, o que não é observado no restante da superfície. Porém, observando-se a posição dessa região em relação à seção transversal da amostra verifica-se que a mesma está próxima a borda da amostra. Como a trinca se propagou a partir da região assinalada pela seta na Figura 31, essa região próxima a borda se encontrava no momento da fratura em uma condição preferencialmente de tensão plana, favorecendo assim os possíveis mecanismos de deformação plástica no polímero (Dowling, 1993).

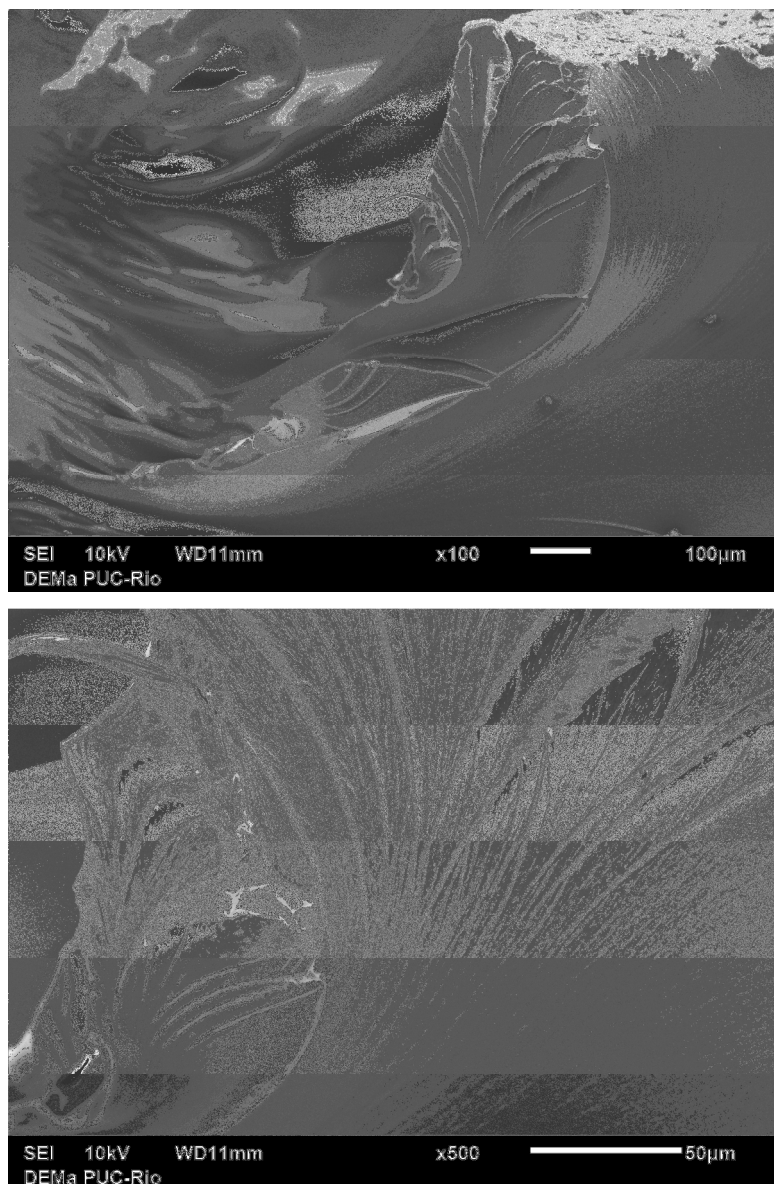


Figura 33: Região na borda da superfície, submetida preferencialmente a um estado de tensão plana, apresentando marcas de deformação plástica (Condição 2).

A análise em maior aumento da superfície de fratura também não revelou a presença do bandejamento característico de fibrilamento, Figura 34. Nesse caso a ausência desse tipo de processo de fratura seria esperado, pois o material apresentou um comportamento frágil, conforme já discutido.

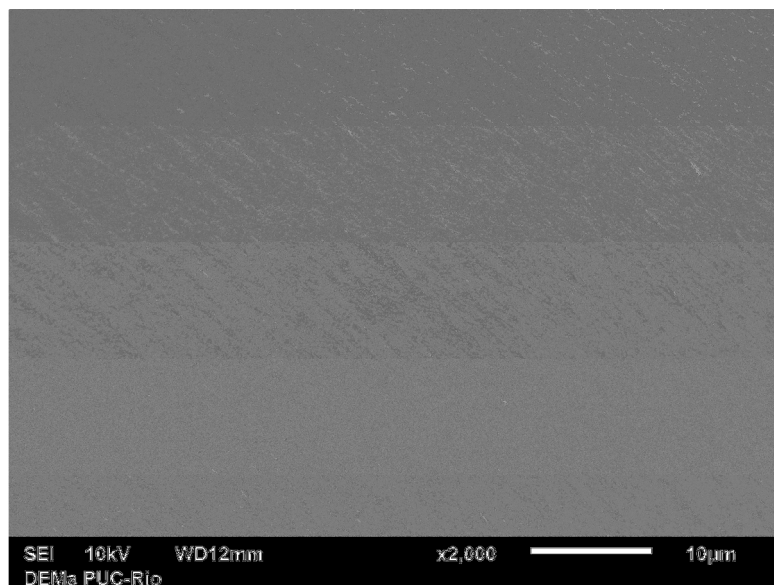


Figura 34: Detalhe em maior aumento da superfície de fratura. Não foi observado o bandeamento característico do processo de fibrilamento (Condição 2).

A superfície de fratura do PC que já se encontrava totalmente descolado do pacote balístico (Condição 3) mostra aspectos semelhantes ao do PC virgem, Figuras 35 a 37. Na Figura 35 observa-se estricção incipiente e uma grande região de baixo relevo; aspectos semelhantes aos observados na Figura 28. Sob maior aumento (Figura 36) também pode ser observado que não ocorreu fibrilamento. A maior diferença encontrada entre a superfície de fratura dessa amostra, que havia apresentado delaminação após 36 meses de emprego (Tabela 3), foi observada na transição entre a propagação lenta e rápida da trinca. Comparando-se as Figuras 30 e 37, observa-se um aumento de relevo acentuado para a amostra delaminada, com o aumento do número de estrias. Esse comportamento pode estar relacionado a maior capacidade de deformação dessa amostra em relação ao PC virgem como indica o valor da deformação na ruptura (Tabela 5).

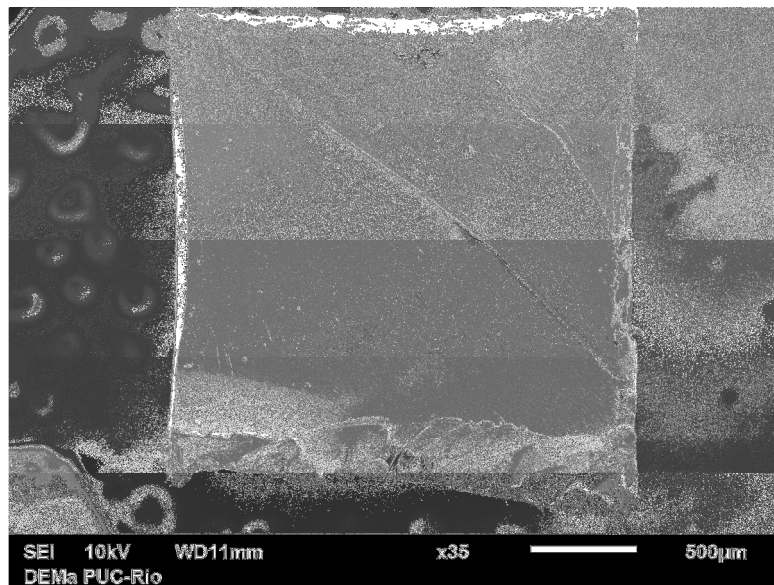


Figura 35: Superfície de fratura do PC totalmente delaminado (Condição 3).

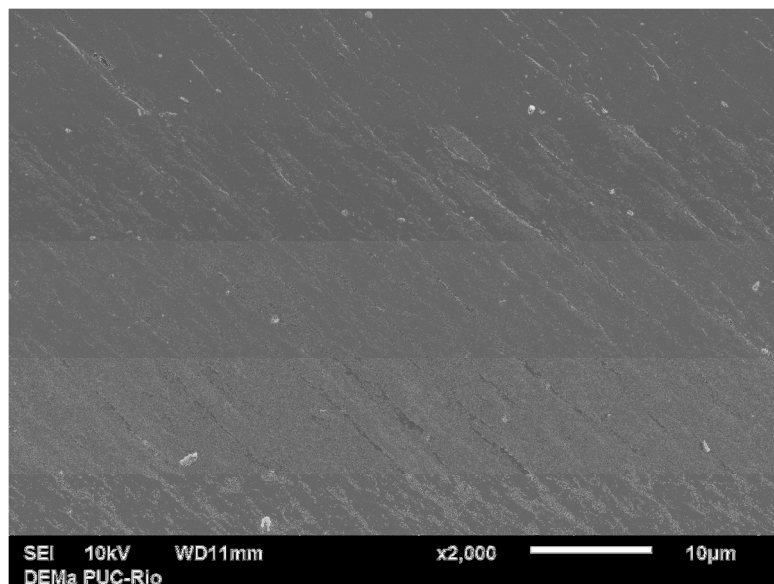


Figura 36: Detalhe em maior aumento da superfície de fratura. Não é observado bandeamento característico do processo de fibrilamento (Condição 3).

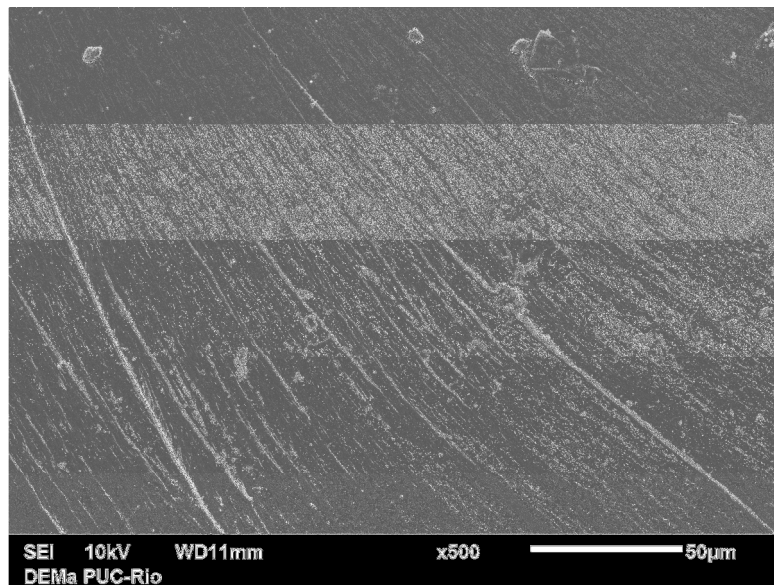


Figura 37: Região da transição entre a propagação lenta e rápida de trinca. Relevo mais acentuado do que o observado no PC virgem (Condição 3).

A superfície de fratura do PC submetido a condição 4 (remoção com álcool e ar comprimido) mostra características intermediárias entre as fraturas das amostras com maior capacidade de deformação (Condições 1 e 3) e aquela com menor capacidade de deformação (Condição 2). Conforme mostrado na Figura 38, existe uma grande região de relevo baixo, cuja fronteira está assinalada na figura, seguida de uma região com o aspecto de estilhaçamento. Esse comportamento intermediário concorda com os dados do ensaio de tração mostrados na Tabela 5, que indicam que a deformação na ruptura dessa amostra é intermediária entre as outras condições já analisadas.

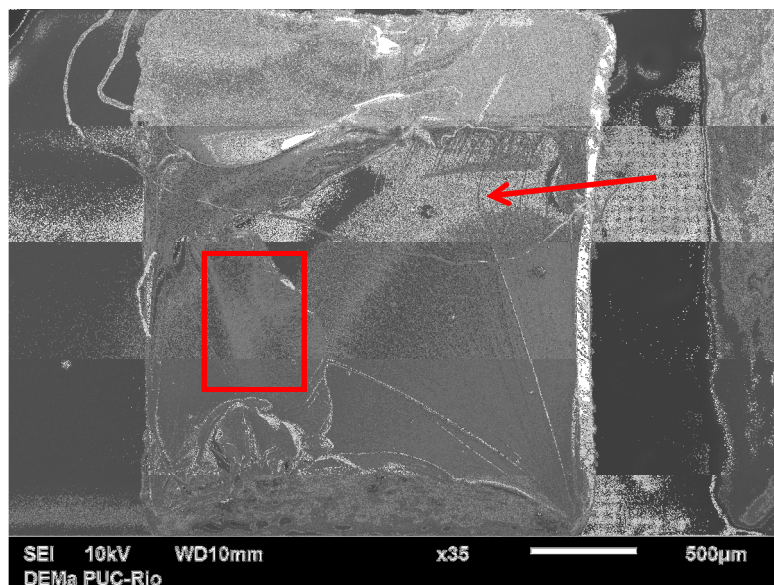


Figura 38: Superfície de fratura da amostra retirada com álcool + ar comprimido (Condição 4).

O resultado obtido indica que o modo de extração usado pode estar fragilizando o PC, possivelmente devido a uma interação com o álcool. Embora o uso de álcool seja recomendado na prática das empresas que operam com vidros blindados, conforme colocado no item 3.1.1, os resultados mostraram que pode haver alteração das propriedades do material removido dessa maneira. Uma possível explicação seria a interação do álcool com algum aditivo, como um plastificante. Entretanto, não é comum o emprego de plastificantes no PC.

A Figura 39 mostra a borda da região entre planos de fratura, destacada na Figura 38. Novamente é possível verificar que em regiões onde deve haver prevalência de um estado de tensão plana, marcas características de um polímero com maior capacidade de deformação podem ser observadas. Nessa caso se observam marcas parabólicas bem definidas. Nessa amostra também não foram observadas marcas de bandejamento características do processo de fibrilamento.

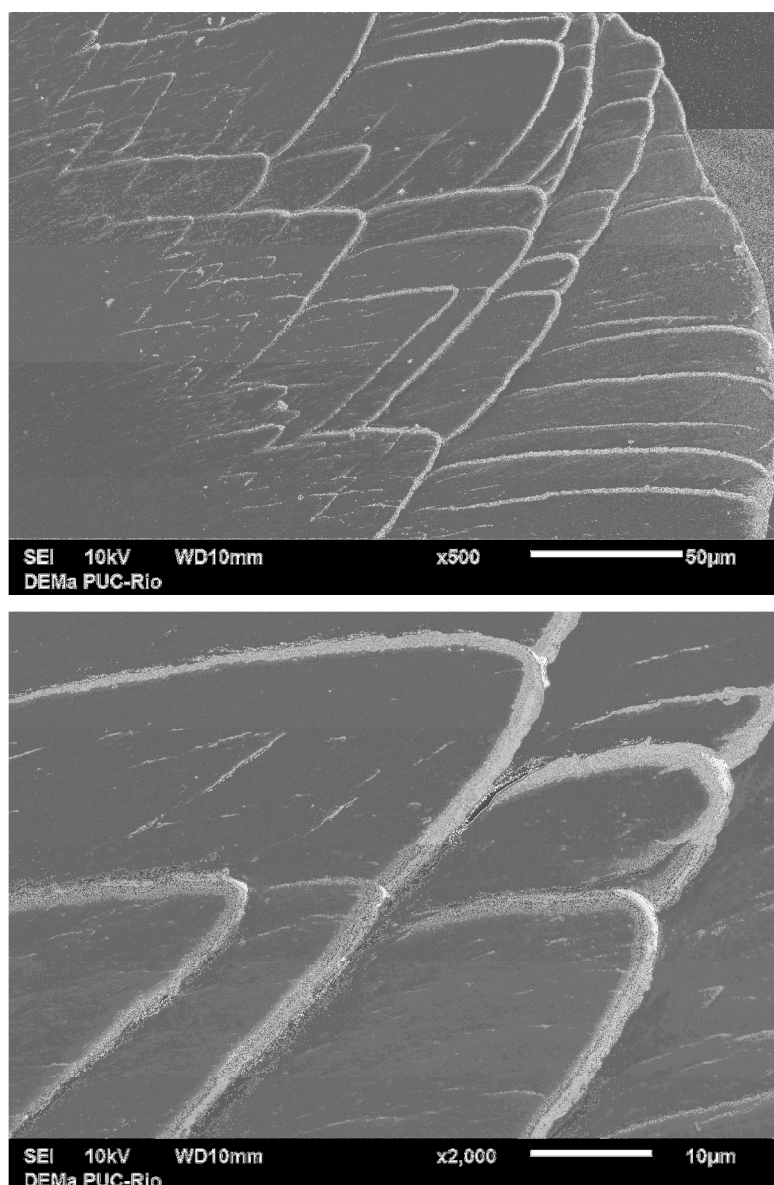


Figura 39: Marcas parabólicas desenvolvidas na borda entre dois planos de propagação da trinca, onde prevalece um estado de tensão plana (Condição 4).

A Figura 40 mostra a superfície de fratura de uma amostra da condição 5, que foi submetida a 5 reautoclavagens e que havia sido usada por 125 meses. Além disso, o PC foi retirado do pacote balístico usando o mesmo procedimento da condição 4. Esse conjunto de situações (5 operações de reautoclavagem + envelhecimento por UV + uso de álcool) acarretam no aumento da fragilidade do material, como revela a topografia da superfície de fratura. Além disso, como já destacado na revisão bibliográfica, ciclos de autoclavagem reduzem a ductilidade do polímero (Senden et al., 2012), bem como a exposição à radiação UV (Turton e White 2001). Os dados obtidos para a deformação na ruptura do ensaio de tração

(Tabela 5) corroboram que essa amostra teve suas propriedades degradadas em função de um número excessivo de reautoclavagens.

A Figura 41 mostra a presença de estrias, mas com pouca ou nenhuma marca de deformação (Atsuta e Turner, 1992). Novamente esse aspecto é característico de um material com menor capacidade de deformação.

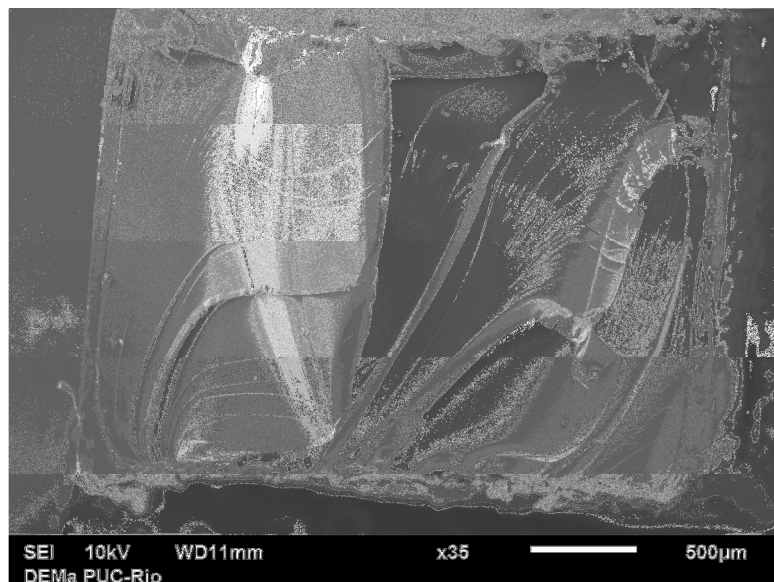


Figura 40: Superfície de fratura com aspecto de estilhaçamento. Comportamento frágil (Condição 5).

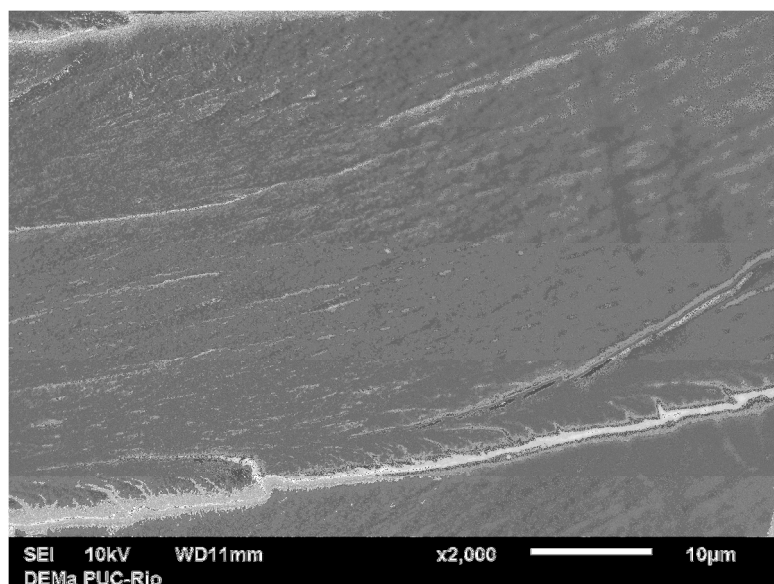


Figura 41: Aspecto das estrias formadas na junção entre dois planos de fratura. Não há formação de marcas de cisalhamento. Observa-se um degrau brusco (Condição 5).

Conforme listado na Tabela 5 a amostra na Condição 6 também apresenta uma maior capacidade de deformação. Assim, os aspectos topográficos observados na sua superfície de fratura são semelhantes aos observados para as amostras 1 (como recebida) e 3 (delaminado naturalmente), conforme mostrado na Figura 42.

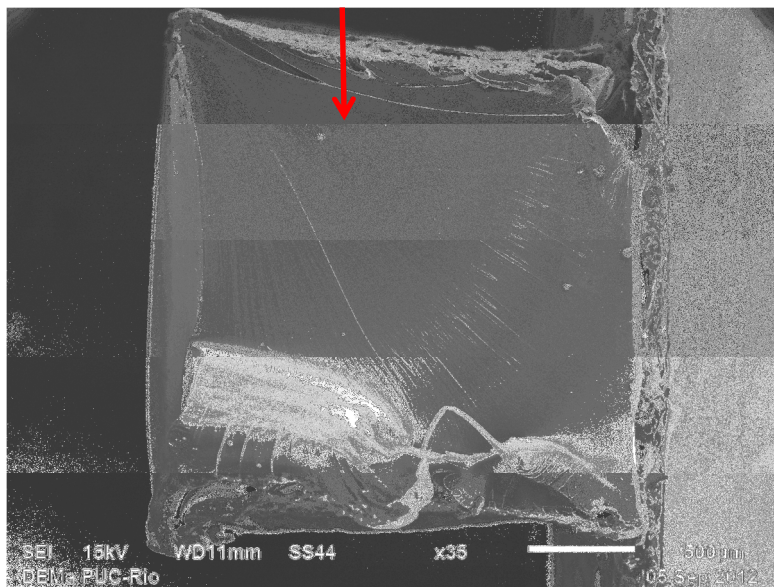
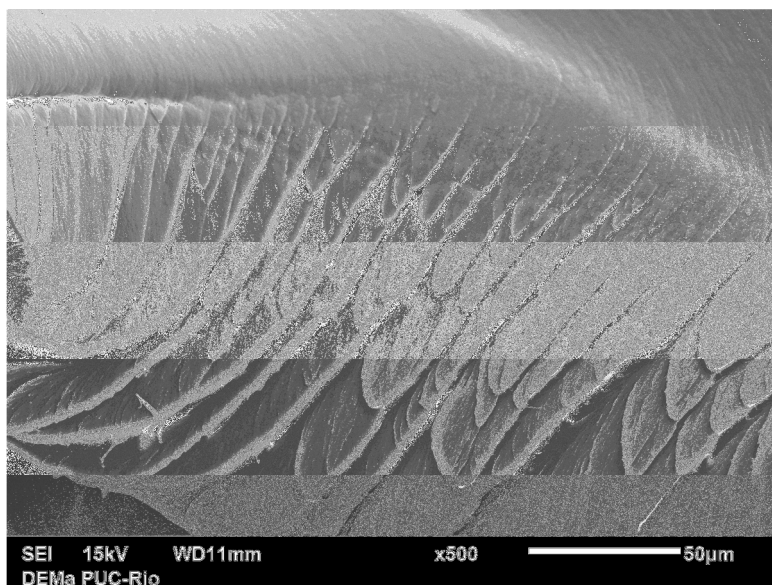
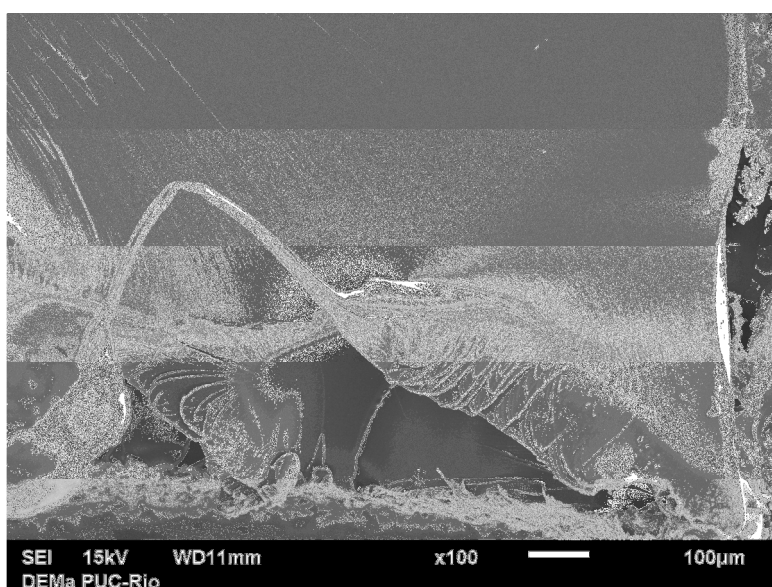


Figura 42: Superfície de fratura com grande região de baixo relevo. A deformação macroscópica da seção transversal do corpo de prova também pode ser observada (→) (Condição 6).

Também podem ser observados na superfície de fratura aspectos, já relatados, referentes à presença de marcas de deformação mais acentuadas em regiões preferencialmente sob estado de tensão plana. Esses aspectos topográficos podem ser observados na Figura 43, onde se observam marcas parabólicas com estrias bem definidas (Figura 43a) e, mesmo, uma região com material repuxado (Figura 43b), semelhante a fratura de polímeros com grande capacidade de deformação, como o polietileno.



(a)



(b)

Figura 43: Aspectos topográficos na borda do corpo de prova: a) marcas parabólicas com estrias bem definidas nas suas arestas; b) material repuxado.

4.3 Espectrofotometria UV VIS

Os resultados dos ensaios de espectrofotometria UV-Vis para o polycarbonato virgem (condição 1) estão mostrados na Figura 44. Os espectros obtidos para todas as condições experimentais foram bem semelhantes e estão mostrados no Anexo III. Existem duas características comuns e importantes que podem ser observadas nesses espectros. A primeira característica está relacionada

a absorbância na região entre 300 e 400 nm. Conforme mostrado na Figura 6, o PC é transparente a radiação eletromagnética nesta faixa de comprimento de onda, havendo absorbância apenas abaixo de 300 nm (Migahed e Zidan, 2005; Diepens e Gijsman, 2008). Os resultados obtidos indicam que o PC comercial aqui analisado contém aditivos estabilizadores, denominados absorvedores de UV.

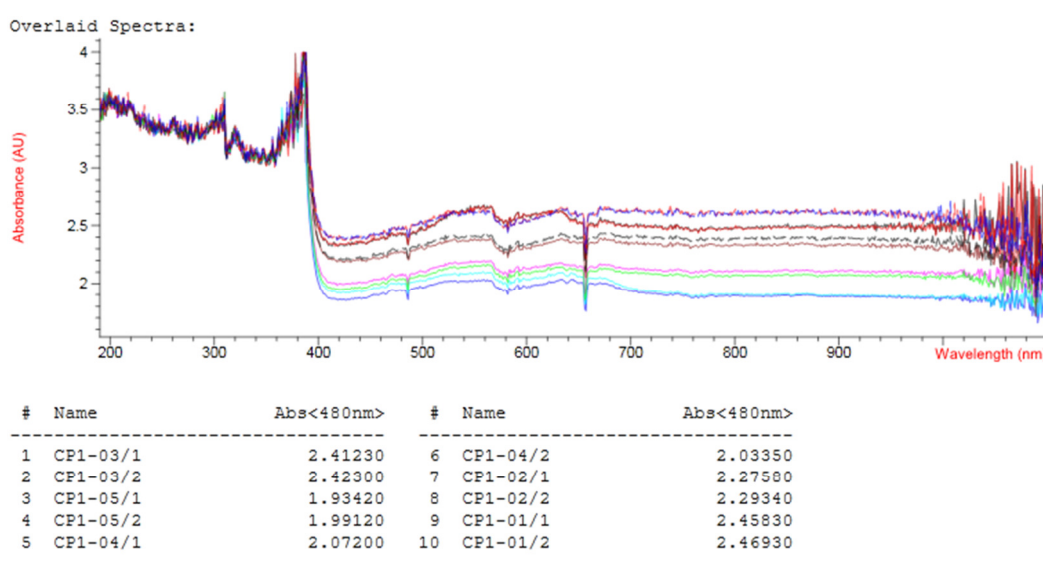


Figura 44: Espectro de UV-Vis para o PC na condição de como recebido (Amostra 1).

De fato, os aditivos absorvedores de UV possuem uma alta capacidade de absorção seletiva na faixa de comprimentos de onda entre 290 nm e 400 nm (Diepens e Gijsman, 2010), pois é nessa faixa que ocorre a maior intensidade de comprimentos de onda da radiação solar na região do UV, conforme mostrado na Figura 45 (Diepens e Gijsman, 2008). Assim, os resultados mostrados na Figura 44 e no Anexo III indicam que o PC comercial usado nesse trabalho contém esse tipo de aditivo, que para ser eficiente para seu emprego em polímeros transparentes deve também ser incolor e não espalhar qualquer porção do espectro visível (Ann, 2011).

Vários tipos de aditivos absorvedores de UV são disponíveis comercialmente tais como hidroxibenzofenona, (hidroxifenil)benzotriazole e aminas estereologicamente impedidas ou HALS (*hindered amine light stabilizers*). A estrutura química de alguns desses compostos está mostrada no Anexo IV. Normalmente a informação sobre o tipo de composto usado é uma

informação sigilosa dos fabricantes e não foi possível descobrir qual o tipo de aditivo usado no PC comercial usado nesse trabalho.

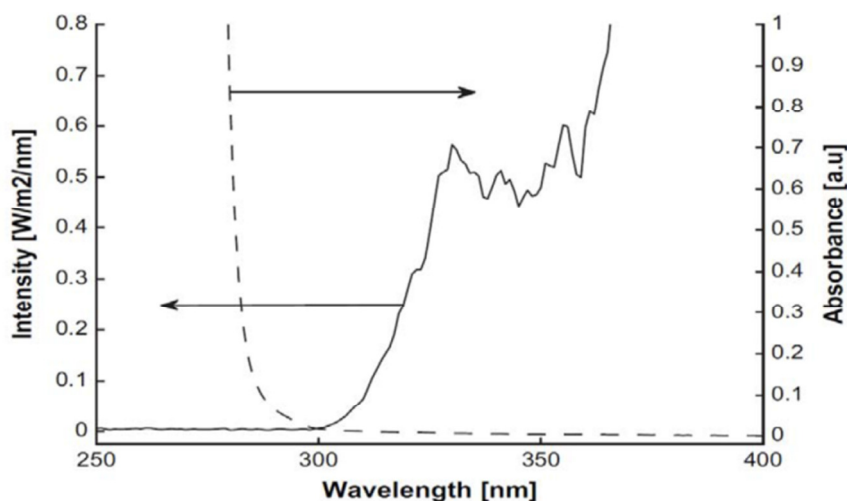


Figura 45: Espectro de radiação solar (Sanary, França). (Diepens e Gijsman, 2008).

4.4 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

O comportamento dinâmico-mecânico do policarbonato virgem está mostrado na Figura 46. Pode-se observar na curva de $\tan\delta$ a presença de dois picos. A temperatura de 146,7°C corresponde à temperatura de transição vítrea, resultado que concorda com dados da literatura, obtidos por DSC (Oliveira, 2008; Soloukhin et al., 2003). O segundo pico, localizado a 163,1°C pode ser devido a fusão de regiões cristalinas, porém a temperatura é baixa em relação ao citado na literatura para amostras de policarbonato com cristalinidade induzida (Oliveira, 2008). Assim, a origem desse pico não foi totalmente esclarecida, mas poderia indicar a presença de cristais com muitos defeitos, tendo em vista que múltiplas fusões são reportadas na literatura para o policarbonato, mesmo sob condições de cristalização isotérmica (Sohn, 2000; Alizadeh et al., 2001).

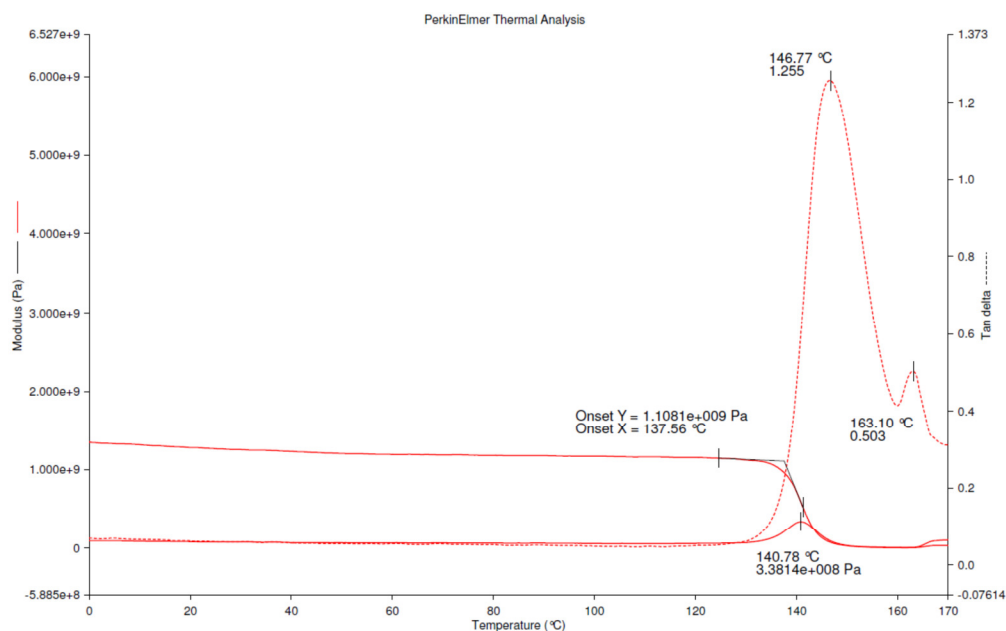


Figura 46: Comportamento dinâmico-mecânico do PC virgem.

Na Figura 46, o valor obtido para o módulo de armazenamento concorda com valores reportados na literatura (Gabor, et al., 2012). O ponto de entrecruzamento entre E' e E'' ocorre, entretanto, em uma temperatura – em torno de 143°C – inferior aquele comumente citado na literatura (~180°C).

Os resultados obtidos para as amostras do PC usado – condições 2 a 6 – estão mostrados nas Figuras 47 a 51. Nas Tabelas 6 e 7 estão listados valores, obtidos em pontos e/ou temperaturas relevantes, para os diversos parâmetros obtidos do ensaio dinâmico-mecânico. Verifica-se, a partir dessas figuras e dos resultados mostrados nas tabelas, que o módulo de armazenamento é menor para as amostras usadas que para o PC virgem, tanto na temperatura ambiente, 25°C, quanto a 100°C. Esse comportamento é consistente com a redução da massa molar atribuída à exposição ao UV, que ocorreu durante a vida útil dessas amostras, e a observação de que o UV atua, inicialmente, como um agente plastificante e aumenta a capacidade de deformação do PC (Ronkay, 2013; Turton e White 2001).

A análise das curvas do módulo de armazenamento para as diversas amostras mostra, ainda, a presença de tensões residuais elevadas para a condição 3. O alívio dessas tensões durante o aquecimento da amostra no ensaio dinâmico-mecânico resulta na elevação do valor de E' imediatamente antes da queda que ocorre quando a temperatura se aproxima de T_g (Menard, 1999). Pode-se observar

ainda que também haviam tensões residuais nas amostras 2, 4 e 5, mas que elas são bem menores do que as presentes na amostra 3. A presença dessas tensões residuais é a responsável pelos maiores valores de E' a 100°C em relação aos valores à temperatura ambiente para as amostras das condições 2, 3, 4 e 5. A presença de tensões residuais tão elevadas na amostra 3, pode ter sido responsável pela delaminação total ocorrida nesse pacote balístico.

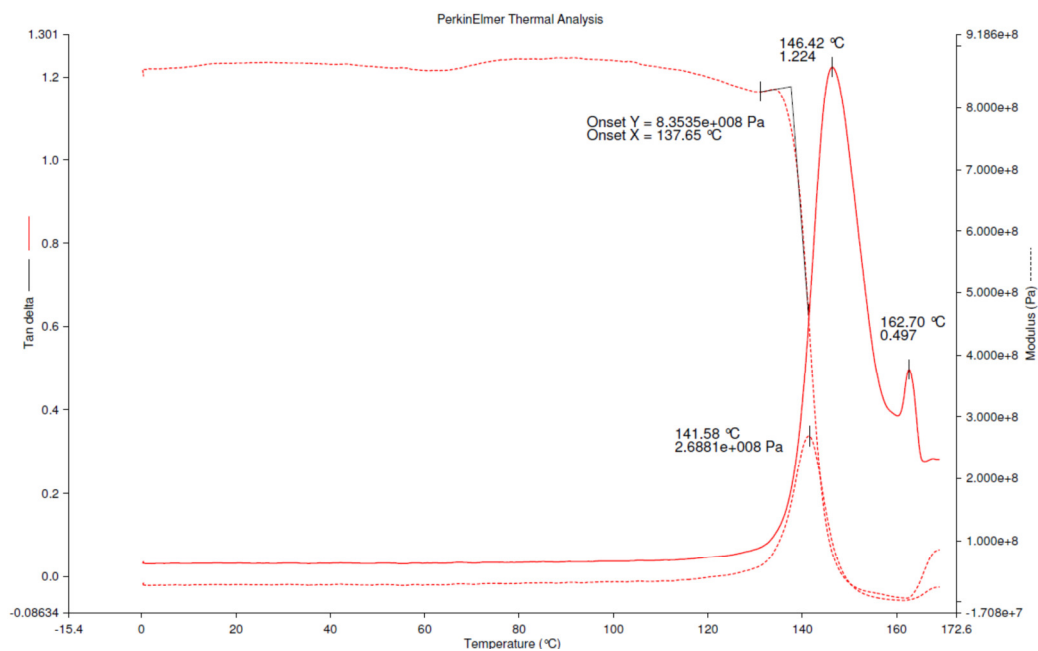


Figura 47: Comportamento dinâmico-mecânico do PC retirado com auxílio da acetona e força mecânica (condição 2).

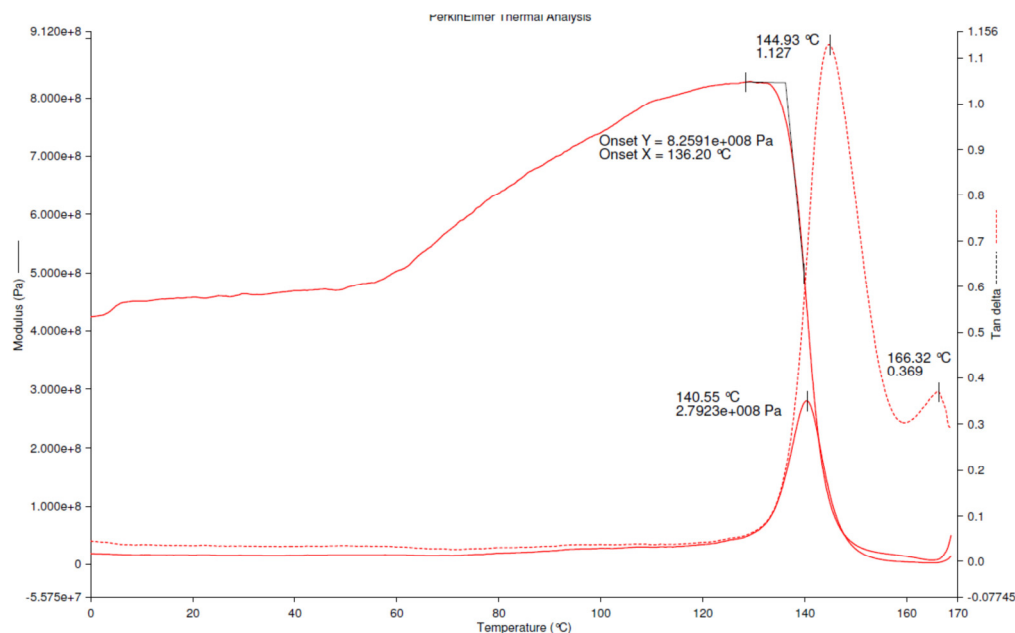


Figura 48: Comportamento dinâmico-mecânico do PC que sofreu delaminação total espontânea, (Condição 3).

A exposição do PC às condições de trabalho durante a sua vida útil e, também, aos diferentes processos da sua remoção do pacote balístico não alterou, entretanto, a temperatura de transição vítrea. Porém, o pico de alta temperatura, que foi atribuído à fusão de um possível domínio cristalino, apresentou ligeira variação em função da condição de envelhecimento da amostra, conforme listado na Tabela 6. Como apresentado na revisão bibliográfica, a arquitetura molecular dificulta o processo de cristalização do PC (Oliveira, 2008). Assim sendo, pode-se esperar que pequenas alterações no processo de fabricação podem induzir variações na morfologia dos cristais sendo nucleados, gerando cristais com diferentes graus de arranjo macromolecular conforme constatado por Sohn (2000) e por Alizadeh (2001). Essa análise parece corroborar a hipótese de que esse segundo pico na curva da $\tan\delta$ pode ser associado a fusão de regiões cristalinas.

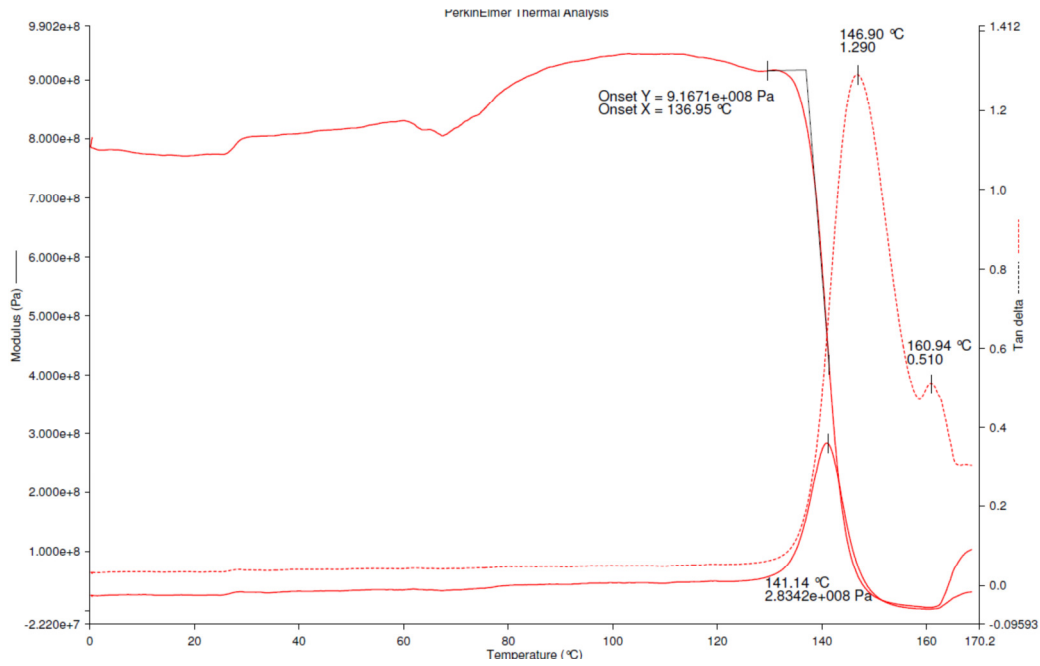


Figura 49: Comportamento dinâmico-mecânico do PC retirado com auxílio da álcool e ar comprimido (Condição 4)

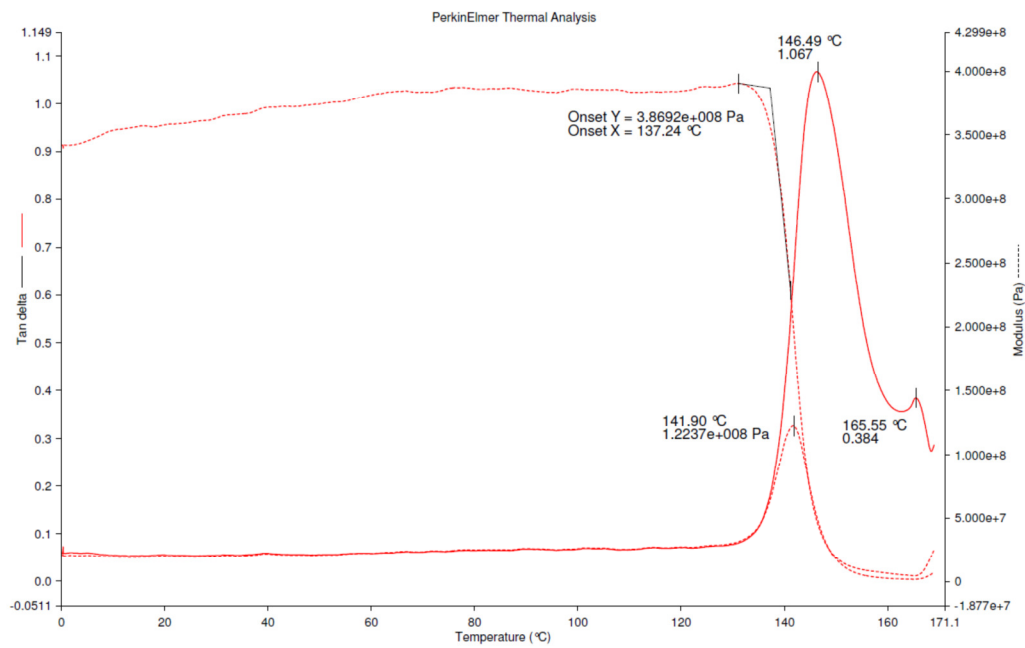


Figura 50: Comportamento dinâmico-mecânico do PC reautoclavado por 5 vezes (Condição 5).

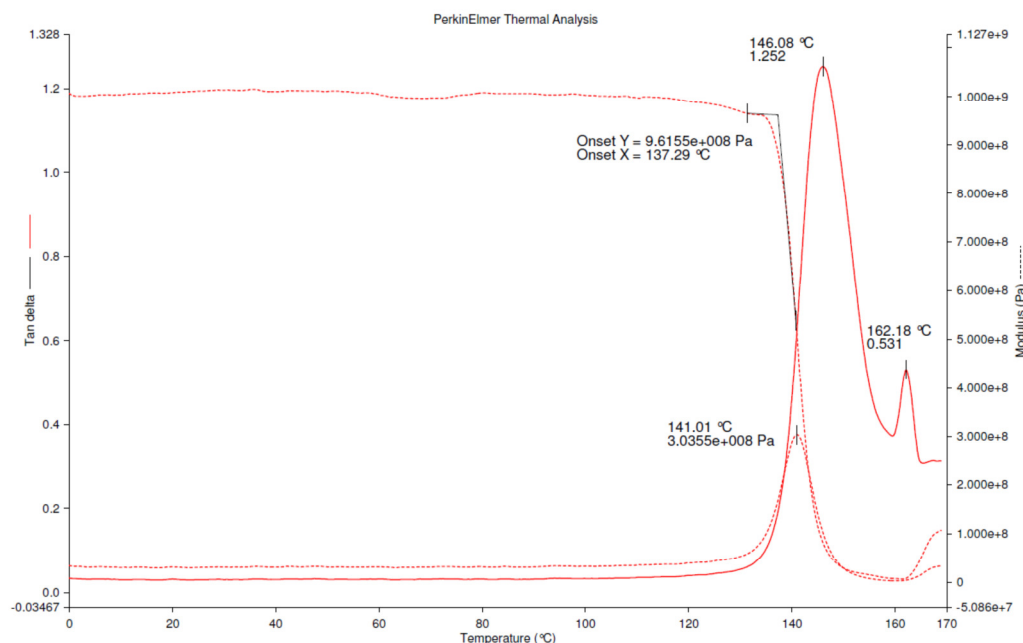


Figura 51: Comportamento dinâmico-mecânico do PC retirado com auxílio de álcool (Condição 6)

Não foi possível estabelecer uma correlação entre os valores das temperaturas de entrecruzamento e o comportamento geral das amostras de PC. Conforme pode ser observado na Tabela 6, houve aumento de T_e apenas para as amostras 5 e 6, que tiveram comportamento mecânico bem diferente (Tabela 5) e também, tempos de usos diferentes (Tabela 2). De fato, observando em detalhe a região em que E' e E'' se entrecruzam pode ser observado que há pelo menos dois pontos de entrecruzamento nas amostras analisadas conforme mostrado na Figura 52. Não foi encontrada uma discussão detalhada desse comportamento na literatura, que fica aqui reportado, e que é responsável pelo fato de a 160°C , portanto acima de T_g (Tabela 6) serem observados valores de E' superiores a E'' , conforme está listado na Tabela 7. Está sendo suposto aqui que esse comportamento está sendo influenciado pela presença das regiões cristalinas reportadas anteriormente.

Tabela 6: Temperaturas de transição vítrea, Tg, de fusão, Tm, e de entrecruzamento, Te.

Condição	Tg, °C	Tm, °C	Te, °C
1	146,8	163,1	143,3
2	146,4	162,7	143,8
3	144,9	166,3	142,7
4	146,9	160,9	143,5
5	146,5	165,6	148,8
6	146,1	162,8	149,8

Tabela 7: Parâmetros obtidos da análise dinâmico-mecânica.

Condição	E' (25°C), Pa	E' (100°C), Pa	E' (160°C), Pa	E'' (160°C), Pa
1	$1,27 \times 10^9$	$1,17 \times 10^9$	$6,80 \times 10^6$	$2,82 \times 10^6$
2	$8,74 \times 10^8$	$8,77 \times 10^8$	$7,83 \times 10^6$	$3,03 \times 10^6$
3	$4,60 \times 10^8$	$7,40 \times 10^8$	$1,40 \times 10^7$	$4,25 \times 10^6$
4	$7,74 \times 10^8$	$9,41 \times 10^8$	$5,51 \times 10^6$	$2,73 \times 10^6$
5	$3,60 \times 10^8$	$3,86 \times 10^8$	$6,39 \times 10^6$	$2,40 \times 10^6$
6	$1,01 \times 10^9$	$1,00 \times 10^9$	$7,40 \times 10^6$	$2,82 \times 10^6$

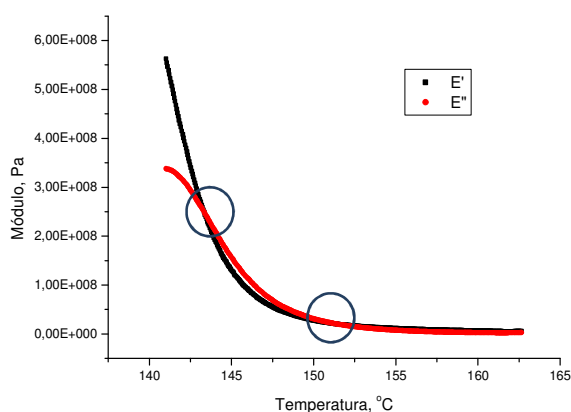


Figura 52: Entrecruzamentos das curvas de E' e de E''.

A Tabela 8 mostra a largura do pico de E'' para as amostras ensaiadas. Conforme descrito na literatura (Weisstein, 1999), a largura do pico foi determinada tomando-se como base a distância entre os pontos x_1 e x_2 ,

determinados através da interseção da curva e a linha correspondente à metade da altura de pico nos respectivos pontos, conforme mostrado na Figura 53. Os valores na Tabela 8 não apresentaram uma correlação direta entre os diferentes tipos de envelhecimento aos quais as amostras foram submetidas. A bibliografia cita que largura do pico de E'' diminui com o aumento do tempo de envelhecimento (Laot et al., 2003, Cangialosi et al. (2003), porém os resultados mostram que apenas para a condição 6 houve redução desse valor.

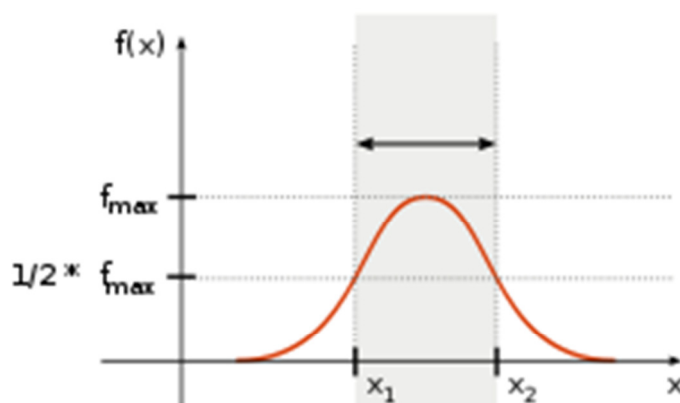


Figura 53: Metodologia de obtenção da largura à meia altura.

Tabela 8: Variação da largura do pico de E'' .

Amostra	Largura do pico
Condição 1	8,24
Condição 2	8,51
Condição 3	8,69
Condição 4	8,29
Condição 5	8,65
Condição 6	7,87

Por outro lado, foi observado que o valor de E'' diminui e, também, a largura do pico de E'' diminui com o aumento do tempo de envelhecimento em uma temperatura de 118°C (Laot et al., 2003). A redução da largura do pico de E'' foi atribuída a uma redução do volume livre devido ao envelhecimento. A redução

do volume livre devido ao envelhecimento em temperatura elevada, mas abaixo de T_g , também foi reportada por Cangialosi et al. (2003).

4.5 Ensaios Balísticos

Através dos ensaios balísticos realizados foi possível avaliar o comportamento do PC quando submetido à alta taxa de deformação.

A diferença de comportamento do PC em relação a diferentes taxas de deformação é observada principalmente na amostra da condição 6, no qual os resultados do ensaio de tração, com baixa taxa de deformação, revelaram que as propriedades mecânicas foram preservadas, enquanto no ensaio balístico, com alta taxa de deformação devido à velocidade do projétil, o polímero apresentou fratura frágil em quatro dos cinco impactos recebidos, conforme mostrado na Figura 54. Este comportamento revela que as propriedades do PC quanto exposto ao álcool isopropílico são afetadas, no entanto essas alterações apenas são percebidas com altas taxas de deformação.



Figura 54: Amostra da condição 6 após os disparos.

A mostra da condição 1 apresentou apenas uma perfuração, no último disparo, conforme mostrado a Figura 55. Esse resultado não era esperado pois os vidros blindados comercializados no país são submetidos a ensaios balísticos antes de serem disponibilizados ao mercado. Isto significa que amostras do PC

utilizado nestes vidros já passaram por testes que comprovaram sua eficácia. Ou seja, não sofrem perfuração. Porém, para o ensaio balístico da condição 1 foi utilizada uma amostra de vidro com PC virgem, mas com 48 meses de uso. O PC desta amostra é considerado virgem, uma vez que não foi submetido a nenhum ciclo de autoclavagem e nem foi retirado do pacote balístico original. Assim, o resultado indica que o tempo de utilização do vidro blindado em um automóvel não deve ser tratado de forma isolada como causa de envelhecimento, pois cada automóvel tem um nível de exposição ao calor e a irradiação UV de acordo com as características de seu uso. Os resultados obtidos mostram que o envelhecimento do PC devido à exposição prolongada a ambientes quentes e à irradiação UV pode provocar alterações no comportamento mecânico do polímero, podendo vir a comprometer o seu desempenho para o uso em blindagens balísticas.



Figura 55: Amostra da condição 1 após os disparos

Os resultados apresentados na amostra da condição 2 (remoção com acetona), mostraram-se como esperados, uma vez que a exposição à acetona fragiliza o PC de tal forma que torna inviável sua reutilização em situações onde seja necessário boa resistência e/ou boa deformação plástica. Todos os cinco disparos penetraram o vidro e nas cinco perfurações o PC apresentou fratura frágil, conforme mostrado na Figura 56.



Figura 56: Amostra da condição 2 após 5 disparos.

A amostra da condição 5, que foi submetida a cinco ciclos de autoclavagem, revelou bom comportamento mecânico. O vidro balístico suportou quatro disparos sem penetração. O projétil que perfurou o PC foi o quinto, ou seja, o último disparo, o que faz com que o vidro blindado como um todo já esteja mais degradado. Contudo, a região onde houve a penetração do projétil não apresentou fratura frágil, sugerindo que em condições reais de uso, este vidro poderia ter resistido a todos os impactos. O resultado do ensaio da amostra 5 tem relevante importância para o mercado de blindagens, uma vez que até o momento as informações fornecidas pela indústria sobre a preservação das propriedades do PC após longo período de uso e exposição a seguidos ciclos de autoclavagem tinham como base apenas os relatos dos próprios profissionais da área.

É importante observar que ao ser submetida ao ensaio de tração, esta amostra revelou a perda de algumas propriedades mecânicas. Isto ocorreu devido ao fato de a amostra utilizada para tal ensaio ter sido removida do pacote balístico com o auxílio de álcool isopropílico. Uma vez que a amostra submetida ao ensaio balístico não teve contato com o álcool, as propriedades foram preservadas, permanecendo bem próximas a do PC virgem. Isto mostra que a combinação de consecutivos ciclos de autoclavagem combinados com a exposição ao álcool isopropílico afetam o PC quando este é submetido à qualquer taxa de deformação. A Figura 57 mostra o vidro da condição 5 após os disparos e a deformação provocada pelo projétil no PC nos disparos que não o perfuraram.



(a)



(b)

Figura 57: Amostra da condição 5 após disparos. Apenas no quinto impacto (central) houve penetração

4.5.1 Velocidade do projétil

A velocidade do projétil afeta diretamente a taxa de deformação imposta ao polímero, sendo determinante para o desempenho do vidro blindado. A Tabela 9 abaixo mostra a média das velocidades dos projéteis utilizados, bem como o número de perfurações obtidos:

Tabela 9: Velocidade média dos disparos e total de perfurações do PC

Amostra	Velocidade Média (m/s)	Perfurações
Condição 1	424,8	1
Condição 2	425,0	4
Condição 5	429,8	1
Condição 6	430,0	5

Observamos também grande diferença entre os danos causados ao projétil quando este atinge diferentes anteparos balísticos. A degradação deste é muito maior quando submetido ao impacto com um vidro balístico do que com outro material, como por exemplo um colete balístico que utilize manta de aramida. A Figura 58 mostra três projéteis após serem submetidos a ensaios balísticos:



Figura 58: Projéteis submetidos a diferentes ensaios balísticos.

5 Conclusões

Com base em todos os resultados obtidos, podemos concluir que:

Entre os principais fatores que degradam o PC, tornando-o pouco recomendado para a utilização em vidros blindados, destacamos: exposição prolongada ao UV, exposição a solventes como álcool isopropílico e acetona.

A exposição ao álcool isopropílico afeta as propriedades mecânicas em altas taxas de deformação, mas esta redução no desempenho não é percebida à baixas taxas de deformação.

O envelhecimento do PC devido à exposição prolongada a ambientes quentes e à irradiação UV provoca alterações no comportamento mecânico do polímero, podendo vir a comprometer o seu desempenho para o uso em blindagens balísticas, mesmo que o vidro balístico não tenha sido reautoclavado.

A recuperação de vidros blindados delaminados através da reautoclavagem mostrou-se eficaz dentro do limite estudado de cinco ciclos, desde que o polímero não seja exposto a solventes como o álcool isopropílico ou a acetona. Os resultados do ensaio balístico foram semelhantes aos do PC virgem e mostraram as propriedades mecânicas foram preservadas.

O efeito fragilizante da acetona sobre o comportamento mecânico do policarbonato reportado na literatura foi observado tanto em baixas taxas de deformação, como no ensaio de tração, quanto em altas taxas de deformação obtidas pelo ensaio balístico.

Sugestão para trabalhos futuros

Avaliação das alterações no comportamento mecânico do PC em vidros blindados nunca delaminados e com diferentes tempos de vida útil, ao serem expostos à radiação UV e altas temperaturas.

Identificação dos aditivos usualmente utilizados pela indústria como absorvedores de radiação UV.

Avaliação do envelhecimento em ambientes úmidos e exposição ao UV.

Realização de ensaios de impacto Sharpy nas amostras com álcool, para avaliação dos resultados obtidos nos ensaios de tração e ensaios balísticos, onde foram observados diferentes comportamentos mecânicos a diferentes taxas de deformação.

Realização de análise de infra-vermelho nas amostras, para verificar possíveis alterações em função do envelhecimento.

6

Referências Bibliográficas

ABRABLIN - Associação Brasileira de Blindagens, 2013. Representa as empresas que atuam no segmento de blindagem. Disponível em <www.abrablin.com.br>. Acessado em set2013.

ABRAVIDRO - Associação Brasileira de Distribuidores e Processadores de Vidros Planos, 2011. Apresenta informações sobre o setor vidreiro brasileiro. Disponível em <www.ovidroplano.com.br>. Acessado em ago. 2013.

ALIZADEH, A., SOHN, S.; QUINN, J.; MARAND, H.; SHANK, L.C.; ILLER, H.D. Influence of structural and topological constraints on the crystallization and melting of polymers: 3. Bisphenol-A polycarbonate. *Macromolecules*, v.34, n. 12, p. 4066-78, 2001.

ANN, L.J. Photodegradation of bisphenol A polycarbonate and the influence of different ultra violet light stabilizers. Thesis, 97 pg., Tunku Abdul Rahman College, U.S.A., 2011.

ATSUTA, M.; TURNER, D. T. Fractography of highly crosslinked polymers. *Journal of Materials Science Letters* 1, p. 167-169, 1982.

BELIZOVSKY, R.G.; BAHAT, D. Origin of mist and hackle patterns in brittle fracture. *Physical Review B*, v. 61, p. 14968-14793, 2000.

BOCAYUVA, L. R. Indução de cristalinidade do policarbonato e avaliação de propriedades de suas misturas físicas. 2000. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Heloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro.

CALLISTER JR, W. D. Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução, 7ª Edição, LTC, 2011.

CANGIALOSI, D.; WUBBENHORST, M.; SCHUT, H.; VEEN, A.; PICKEN, S.J. Dynamics of polycarbonate far below the glass transition A positron annihilation lifetime study. Physical Review B, 2003.

CANTWELL, W.J.; ROULIN-MOLONEY, A.C.; KAISER, T. “Fractography of unfilled and particulate-filled epoxy resins”, J. Mater. Sci, v. 23, p. 1615-1631, 1988.

CHO, K.; YANG, J.; YONN, S.; NAIR, M.H.S.V., Toughning of polycarbonate : Effect of particle size and rubber phase contents of the core-shell impact modifier. Journal of Applied Polymer Science, v. 95, p. 748-755, 2005.

CHRYSTOSTOMOU, A.; HASHEMI, S. Influence of reprocessing on properties of polycarbonate. Journal of materials science, v. 31, p. 5573-5582, 1996.

D’ALMEIDA, J.R.M.; MONTEIRO, S.N. Macromolecular network heterogeneity and crazing in thermosets. Journal of Materials Science Letters, v.14, p. 1649-1652, 1995.

D’ALMEIDA, J.R.M., MONTEIRO, S.N. The influence of the amount of hardener on the tensile mechanical behavior of an epoxy system. Polymers for Advanced Technologies, v. 9, p. 216-221, 1998.

DIEPENS, M.; GIJSMAN, P. Photo-oxidative degradation of bisphenol-A polycarbonate and its possible initiation processes. Polymer Degradation and Stability, p. 1383-1388, 1993.

DOYLE, M.J.; MARANCI, A.; OROWAN, E.; STROK, S.T. The fracture of glassy polymers. Proc. R. Soc. Lond. A, n.329, p.137-151, 1972.

EDWARDS, M. R.; WATERFALL, H., Mechanical and ballistic properties of polycarbonate apposite to riot shield applications. *Plastics, Rubber and Composites*, Department of materials and applied science, Cranfield University, Vol 36 n° 10, p.1-6, 2007.

ELIAS, H. An introduction to polymer science. VCH, Weinheim, Alemanha, 1997.

GABOR, R.A.; ILIE, A.G.; CURCAN, O.; NICOLAE, C.A.; MIHAILESCU, M. Thermo-mechanical investigations of polymeric material used for holographic printing. *SISOM 2012 and Session of the Commission of Acoustics*, Bucharest, 2012.

GARDNER, R.J.; MARTIN, J.R. *Applied Polymer Science*, n. 24, p.1269-1280, 1979.

GRAÇA, M.L.A.; D'ALMEIDA, J.R.M.; DARWISH, F.A.I. Micromecanismos de fratura em resina epóxi. *Revista Brasileira de Ciências Mecânicas*, v. 11(nº 2), p. 133-146, 1989.

GUSEVA, O.; LICHTBLAU, A. Application of smootinhg methods for estimation of service life for polymers from tensile testing. *Polymer Testing*, v. 24 (6), p. 718-727, 2005.

HULL, D. Effect of crazes on the propagation of cracks in polystyrene. *Journal of Materials Science*, v. 5, p. 357-363, 1970.

KAHLEN, S.; WALLNER, G.M.; LANG, R.W. Aging behavior and lifetime modeling for polycarbonate. *Solar Energy*, v. 84, p. 755-762, 2010.

KUSY, R.P.; LEE, H.B.; TURNER, D.T. Rib formation in the fracture of polymethylmethacrylate. *J.Mater.Sci.*, v.11, p.118-124, 1976

LAOT, C.M.; MARAND, E.; SCHMITTMANN, B.; ZIA, R.K.P. Effects of cooling rate and physical aging on the gas transport properties in polycarbonate. *Macromolecules*, v.36, p.8637-8684, 2003.

LEWIS, P.R.; REYNOLDS, K. A.; GAGG, C. R. Forensic materials engineering: case studies, p. 229-231. CRC Press, Boca Raton, 2004.

LU, X.; WANG, X.; BROWN, N. Slow fracture in a homopolymer and copolymer of polyethylene. *J.Mater.Sci.*, v.14, p. 643-648, 1988.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica. e-papers, 2001.

MALHEIROS, J.A.P.; ARAGÃO, E.E.A; D'ALMEIDA, J.R.M. Avaliação da tenacidade à fratura de uma resina poliéster ortoftálica em função do tempo e temperatura de imersão em água destilada. *Revista Brasileira de Ciências Mecânicas*, v. 14 (nº 2), p. 175-200, 1992.

McCOURT, A.; NURSE, A.D. Measurement of environmental stress cracking of polymers using DMTA. Conference: 2004 Society for Experimental Mechanics – X International Congress & Exposition on Experimental & Applied Mechanics. Loughborough University, 2004.

MDV – MECÂNICA DE VIDROS, 2013. Apresenta informações técnicas sobre os produtos comercializados pela empresa. Disponível em <www.mecanicadevidros.com.br>. Acessado em out. 2011.

MENDES, L. C.; MANO, E. B.; Introdução a Polímeros. Edgar Blucher, 1999.

MENDEZ, G.; MULLER, A.J. Evidences of the crystalline memory and recrystallisation capacity of bisphenol-A polycarbonate. *Journal of Thermal Analysis*, v.50, n.4, p. 593-602, 1997.

MENARD, K.P. Dynamic mechanical analysis – A practical introduction. Ed. CRC Press, 1999.

MIGAHER, M.D.; ZIDAN, H.M. Influence of UV-irradiation on the structure and optical properties films. Current Applied Physics, v. 6, p. 91-96, 2006.

MORGAN, R.J.; O'NEAL, J.E.; FANTER, D.L. The effect of moisture on the physical and mechanical integrity of epoxies. J. Mater. Sci., v.23, p. 751-764, 1980.

OLIVEIRA, F. L. B. O. Avaliação da indução de cristalinidade de policarbonato. 2008. 129f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

OWEN, M.J.; ROSE, R.G. Fractography of polyester resins. Journal of Materials Science, v. 10, p. 1711-1718, 1975.

PÉREZ, J.M.; VILAS, J.L.; LAZAA, J.M.; ARNÁIZB, S.; MIJANGOSA, F.; BILBAOC, E.; RODRÍGUEZA, M.; LEÓN, L.M. Effect of reprocessing and accelerated ageing on thermal and mechanical polycarbonate properties. J. Mater. Process. Tech., 210:727-733, 2010.

PLASTIREAL – PLÁSTICOS DE ENGENHARIA, 2012. Apresenta informações técnicas sobre os produtos comercializados pela empresa. Disponível em <www.plastireal.com.br>. Acessado em maio. 2013.

RABELLO, M. Aditivação de Polímeros, Ed. ArtLiber, 2000.

RABINOVITCH, A.; BELIZOVSKY, D.; BAHAT, D. Origin of mist and hackle patterns in brittle fracture. Physical Review B, 61, p. 14968 – 14973, 2000.

RONKAY, F. Effect of recycling on the rheological, mechanical and optical properties of polycarbonate. *Acta Polytechnica Hungarica* Vol. 10 (n 1), p.209-220, 2013.

SENDEN, D.J.A.; ENGELS, T.A.P.; SONTJENS, S.H.M.; GOVAERT, L.E. The effect of physical aging on the embrittlement of steam-sterilized polycarbonate. *Journal of Materials Science*, v. 47, p. 6043-6046, 2012.

SEVERIANO, Adneison, Reportagem “Imagens do processo de blindagem de carros”. Amazonas, 2012. Disponível em www.g1.com. Acessado em 12/11/2013.

SHELBY, M.D.; HILL, J.; BURGAR, M.I.; WILKES, G.L. The effects of molecular orientation on the physical aging and mobility of polycarbonate – solid state NMR and dynamic mechanical analysis. *Journal of Polymer Science: Part B – Polymer Physics*, v. 39, p. 32-46, 2001.

SLOAN, J. M.; PATTERSON, P. Mechanisms of photo degradation for layer silicate-polycarbonate nanocomposites, ARL-TR-3649, p. 16, 2005.

SOHN, S. Crystallization behavior of bisphenol-A polycarbonate: effects of crystallization time, temperature and molar mass. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais e Engenharia), 264f. Virginia Polytechnic Institute, 2000.

SOLOUKHIN, V. A.; BROKKEN-ZIJP, J.C.M.; ASSELEN, O.L.J.; WITH, G. Physical Aging of Polycarbonate: elastic modulus, hardness, creep, endothermic peak, molecular weight distribution and infrared data. *Macromolecules*, v.36, p.7585-7597, 2003.

TURTON, T. J.; WHITE, J. R. Degradation depth profiles and fracture of UV exposed polycarbonate, *Plastics, Rubber and Composite*, v.30, n.4, p.175-, 2001.

WEISSTEIN, E.W. Full width at half maximum. CRC Concise Encyclopedia of Mathematics, CRC Press, 1999.

YAMINI, S.; YOUNG, R.J. Crack propagation in and fractography of epoxy resins. Journal of Materials Science, v. 14, p. 1609-1618, 1979.

Anexo I

Dimensões dos corpos de prova usados nos ensaios de tração.

Condição 1 - PC Virgem			
Corpo de Prova	Espessura (mm)	Largura (mm)	Comprimento base (mm)
CP 1	2,84	3,15	18,93
CP 2	2,84	3,03	16,42
CP 3	2,87	2,97	18,77
CP 4	2,90	2,95	19,15
CP 5	2,95	3,04	18,70
Condição 2 Acetona + Força Mecânica			
CP 1	3,12	2,97	16,97
CP 2	3,23	2,96	16,02
CP 3	3,19	2,98	18,14
CP 4	3,25	2,97	16,69
CP 5	3,14	2,97	18,14
Condição 3 - Descolado Espontaneamente			
CP 1	2,94	3,05	20,72
CP 2	2,92	3,06	19,13
CP 3	2,92	2,96	18,73
CP 4	2,90	3,06	19,09
CP 5	2,94	2,98	20,12

Dimensões dos corpos de prova usados nos ensaios de tração (cont.).

Condição 4 - Álcool + Ar-comprimido			
Corpo de Prova	Espessura (mm)	Largura (mm)	Comprimento base (mm)
CP 1	2,82	3,11	19,11
CP 2	2,83	3,11	18,46
CP 3	2,80	3,15	18,34
CP 4	2,80	3,08	18,56
CP 5	2,81	3,08	18,28
Condição 5 - Autoclavado 5 Vezes			
Corpo de Prova	Espessura (mm)	Largura (mm)	Comprimento base (mm)
CP 1	3,96	3,13	20,22
CP 2	3,94	3,04	19,57
CP 3	3,92	3,10	19,36
CP 4	3,97	3,04	18,59
CP 5	3,97	2,99	19,66
Condição 6 – Álcool			
CP 1	2,82	3,03	18,69
CP 2	2,84	3,05	18,32
CP 3	2,84	3,00	17,83
CP 4	2,84	3,06	18,65
CP 5	2,91	3,01	18,75

Anexo II

Resultados dos ensaios mecânicos à tração.

Condição 1 - PC Virgem			
Corpo de Prova	Limite Escoamento (MPa)	Ruptura (Mpa)	Deformação na Ruptura
CP 1	59	50	0,87
CP 2	60	55	1,09
CP 3	57	44	0,32
CP 4	50	37	0,33
CP 5	54	45	0,84
Média	56,00	46,20	0,69
Desvio padrão	4,06	6,76	0,35
Condição 2 Acetona + Força Mecânica			
Corpo de Prova	Limite Escoamento (MPa)	Ruptura (Mpa)	Deformação na Ruptura
CP 1	44	32	0,11
CP 2	59	42	0,27
CP 3	53	30	0,12
CP 4	57	32	0,17
CP 5	51	32	0,13
Média	52,80	33,60	0,16
Desvio padrão	5,85	4,77	0,07

Resultados dos ensaios mecânicos à tração (cont.)

Condição 3 - Descolado Espontaneamente			
Corpo de Prova	Limite Escoamento (MPa)	Ruptura (Mpa)	Deformação na Ruptura
CP 1	64	50	0,78
CP 2	62	53	0,91
CP 3 **	59	51	0,87
CP 4 *	61	50	0,88
CP 5	59	52	0,87
Média	61,00	51,20	0,86
Desvio padrão	2,12	1,30	0,05
Condição 5 - Autoclavado 5 Vezes			
Corpo de Prova	Limite Escoamento (MPa)	Ruptura (Mpa)	Deformação na Ruptura
CP 1	63	49	0,51
CP 2	59	47	0,87
CP 3	58	44	0,23
CP 4	58	42	0,18
CP 5	58	48	0,91
Média	59,20	46,00	0,54
Desvio padrão	2,17	2,92	0,34

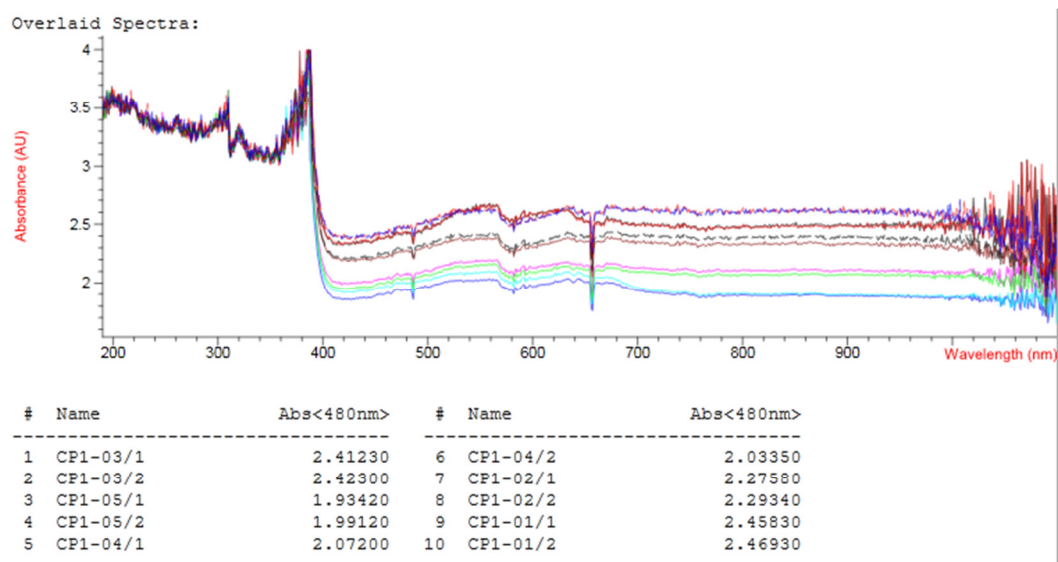
Resultados dos ensaios mecânicos à tração (cont.)

Condição 5 - Autoclavado 5 Vezes			
Corpo de Prova	Limite Escoamento (MPa)	Ruptura (Mpa)	Deformação na Ruptura
CP 1	66	44	0,14
CP 2 **	65	50	0,38
CP 3	66	51	0,87
CP 4 *	63	47	0,25
CP 5	62	46	0,22
Média	64,40	47,60	0,37
Desvio padrão	1,82	2,88	0,29
Condição 6 - Álcool			
Corpo de Prova	Limite Escoamento (MPa)	Ruptura (Mpa)	Deformação na Ruptura
CP 1	66	50	0,81
CP 2 **	60	44	0,57
CP 3 *	59	50	1,02
CP 4	57	50	0,98
CP 5	59	44	0,87
Média	60,20	47,60	0,85
Desvio padrão	3,42	3,29	0,18

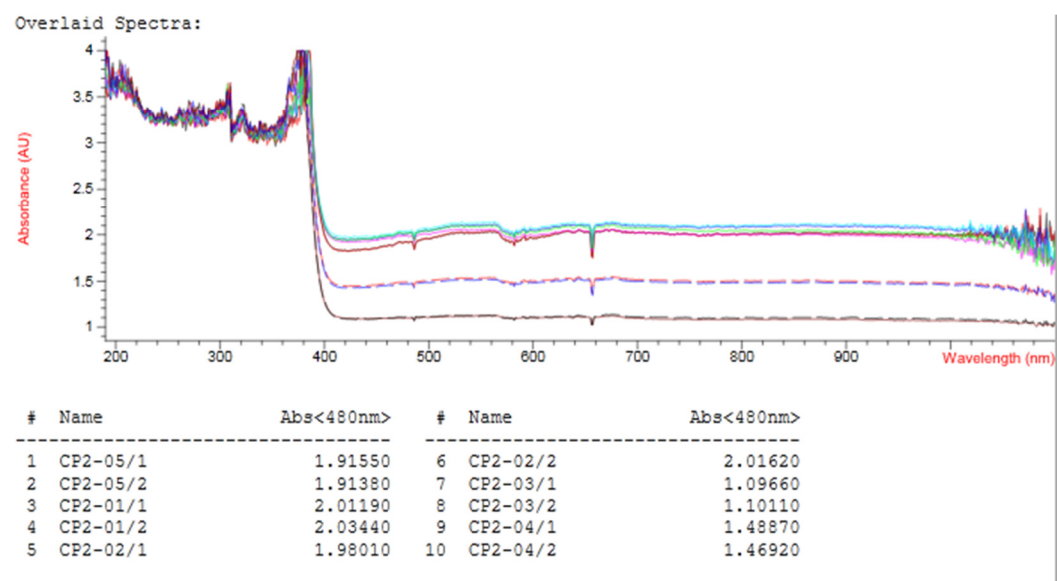
Anexo III

Resultados dos ensaios de UV-Vis.

Condição 1 - PC virgem.

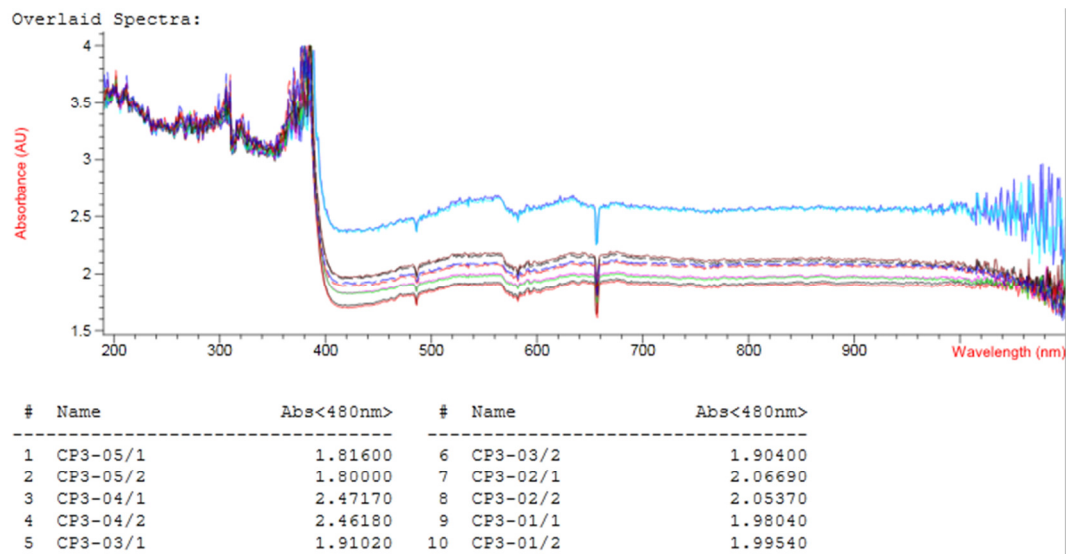


Condição 2 - PC usado (32 meses)

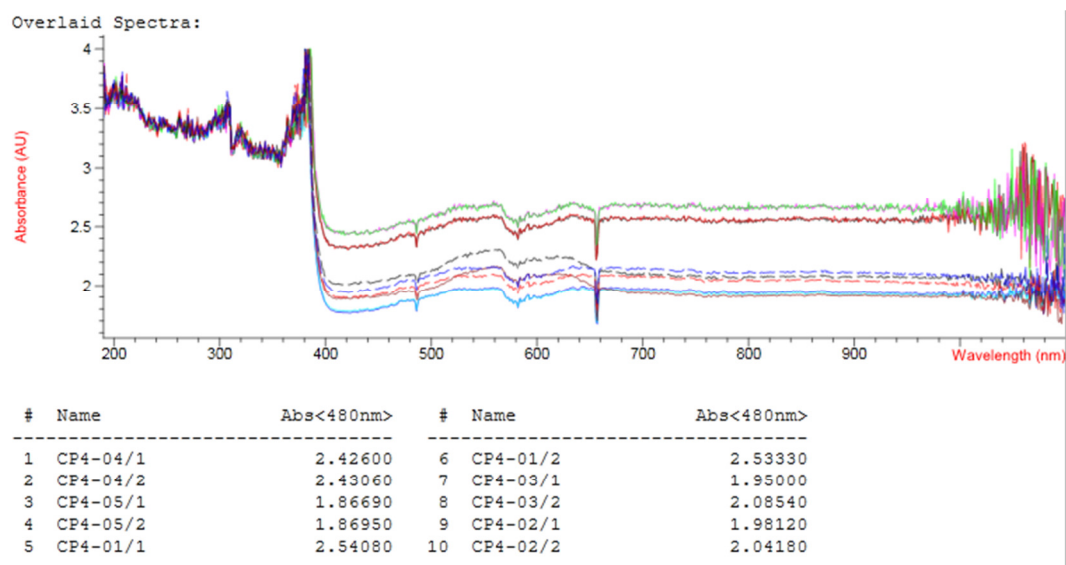


Resultados dos ensaios de UV-Vis (cont.)

Condição 3 - PC usado (36 meses, descolamento total)

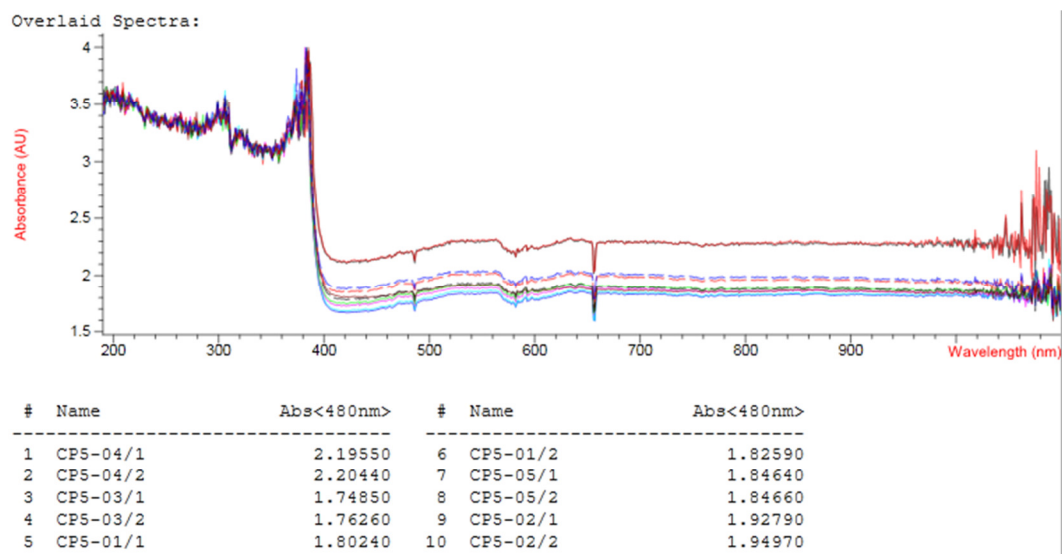


Condição 4 - PC usado (36 meses)

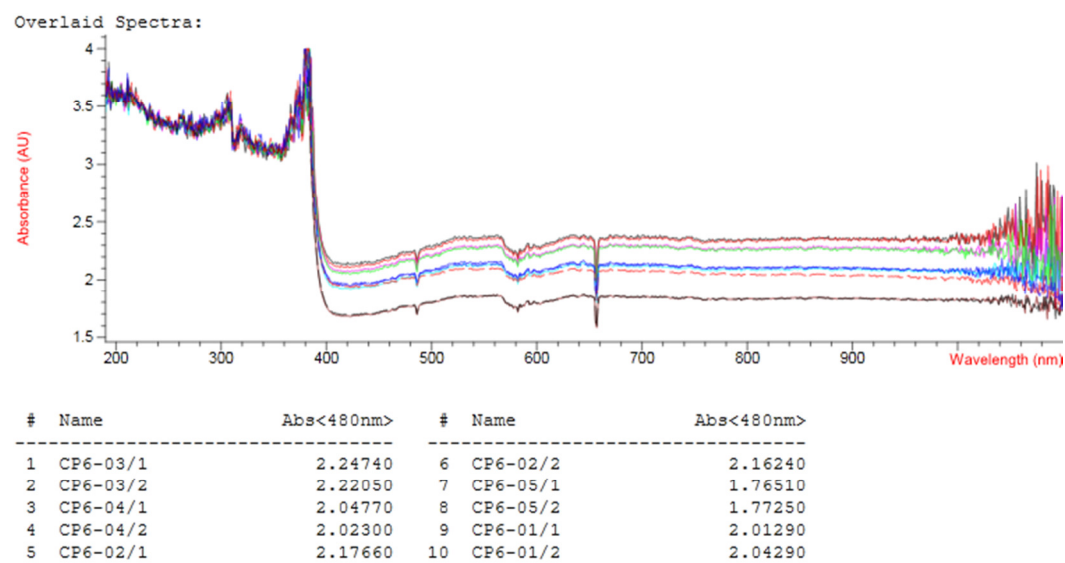


Resultados dos ensaios de UV-Vis (cont.)

Condição 5 - PC usado (125 meses)



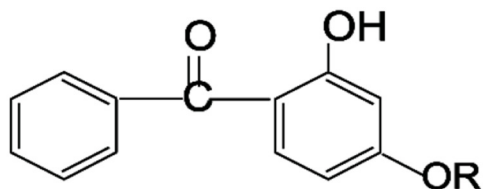
Condição 6 - PC usado (36 meses + solvente)



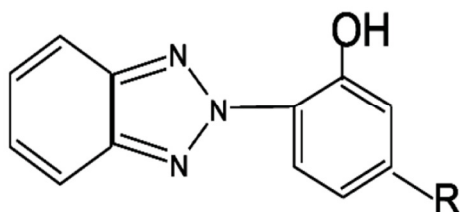
Anexo IV

Estrutura químicas dos estabilizadores de UV mais comuns.

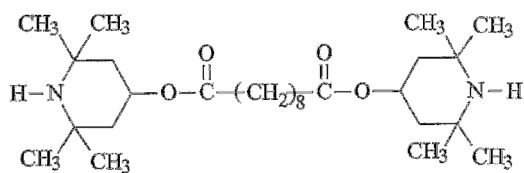
I) Hidroxibezofenona (Ann, 2011)



II) (Hidroxifenil)benzotriazole (Ann, 2011)



III) HALS (*hindered amine light stabilizers*) (Elias, 1997)



Anexo V

Velocidade dos Disparos do Ensaio Balístico

CODIÇÃO 1 (PC Virgem)	Velocidade do projétil (m/s)
Disparo n.1	425
Disparo n. 2	427
Disparo n. 3	423
Disparo n. 4	425
Disparo n. 5	424

CODIÇÃO 2 (Acetona)	Velocidade do projétil (m/s)
Disparo n.1	423
Disparo n. 2	431
Disparo n. 3	431
Disparo n. 4	438
Disparo n. 5	427

CODIÇÃO 5 (Aut. 5 vezes)	Velocidade do projétil (m/s)
Disparo n.1	432
Disparo n. 2	428
Disparo n. 3	435
Disparo n. 4	425
Disparo n. 5	429

CODIÇÃO 6 (Álcool)	Velocidade do projétil (m/s)
Disparo n.1	427
Disparo n. 2	425
Disparo n. 3	422
Disparo n. 4	425
Disparo n. 5	426