

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
SECRETARIA DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

RICARDO PONDÉ WEBER

**COMPORTAMENTO MECÂNICO E BALÍSTICO
DE UM COMPÓSITO LAMINADO DE POLICARBONATO**

Rio de Janeiro

2004

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RICARDO PONDÉ WEBER
COMPORTAMENTO MECÂNICO E BALÍSTICO
DE UM COMPÓSITO LAMINADO DE POLICARBONATO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. João Carlos Miguez Suarez – DC

Rio de Janeiro

2004

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RICARDO PONDÉ WEBER

**COMPORTAMENTO MECÂNICO E BALÍSTICO
DE UM COMPÓSITO LAMINADO DE POLICARBONATO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. João Carlos Miguez Suarez – DC

Aprovada em 15 de julho de 2004 pela seguinte Banca Examinadora:

Prof. João Carlos Miguez Suarez – DC do IME – Presidente

Prof. Fathi Aref Darwish – PhD do DCMM/PUC

Prof. Luiz Henrique Leme Louro – PhD do IME

Prof^a Márcia Christina Amorin Moreira Leite – DC do IQ/UERJ

Rio de Janeiro

2004

À minha esposa e aos meus filhos, pela
paciência e carinho.

AGRADECIMENTOS

Ao Campo de Provas da Marambaia, ao Instituto de Projetos Especiais – IPE e ao Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento – IPD, por disponibilizarem meios, recursos e pessoal para a realização deste trabalho. Aos comandantes, do Campo de Provas da Marambaia, Gen Bda Érico Eduardo Álvares de Aragão, Gen Bda Fernando Antonio Veloso Manguinho e Gen Bda Alésio Ribeiro Souto, por tornarem possível a conclusão de minha tese.

Ao meu orientador, Prof. João Carlos Miguez Suarez, por ter me mostrado, não só como um orientador, mas como um amigo, o melhor caminho a percorrer neste trabalho, aumentando, dessa forma, a minha admiração por sua pessoa.

Agradecer aos professores que compõem a banca, Prof. Fathi, Prof. Henrique e Prof^a Márcia Amorin, pela contribuição ao trabalho.

Aos integrantes do grupo do Prof. Miguez, as professoras Cláudia Bonelli e Amal Elzubair e aos colegas de turma, Franceschi, Naylor, Cardoso e Flávio.

Aos colegas do DE/4, Bortolini, Itamar, Elaine, Solange e Marcos.

Ao Cap. Pinto pela ajuda e orientação na utilização do Laboratório de Microscopia Eletrônica – DE/4.

Ao engenheiro Leonardo por dispor e orientar na utilização do Laboratório de Ensaio Mecânicos.

Ao Cap. Veltri pela disponibilidade e ajuda nos afazeres burocráticos.

Aos funcionários da Secretária do DE/4, em especial à funcionária Heloisa, pela paciência e dedicação aos alunos.

Ao Maj. Merquior, Maj. Domani e ao Cap. Fábio Cano do DE/5/IME e aos colegas Carlos, Marcos, pela ajuda na realização dos ensaios de caracterização físico-química.

Aos companheiros do CPrM, todos que, de maneira direta ou indireta, colaboraram na conclusão deste trabalho.

Ao Cel Hildo Vieira Prado Filho pelo incentivo, sem o qual não teria conseguido a liberação no CPrM para a realização do curso de pós-graduação.

À empresa INBRAFILTRO - Indústria e Comércio de Filtros Ltda pelo fornecimento do material utilizado neste trabalho.

Aos funcionários do IMA/UFRJ, em especial a Dra. Márcia Benzi, pelo apoio durante a realização dos ensaios.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	9
LISTA DE TABELAS.....	19
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	20
LISTA DE SIGLAS.....	22
RESUMO.....	23
ABSTRACT.....	24
1 INTRODUÇÃO.....	25
1.1 Considerações gerais.....	25
1.2 Objetivo da tese.....	26
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	27
2.1 Blindagens transparentes.....	27
2.2 Conceitos básicos em polímeros.....	30
2.3 Policarbonato.....	45
2.4 Poliuretano.....	48
2.5 Compostos laminados.....	54
2.6 Comportamento dinâmico e balístico.....	59
2.7 Degradação do policarbonato.....	66
2.8 Comportamento na fratura do policarbonato.....	73
2.9 Comportamento dinâmico e balístico do policarbonato.....	77
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	87
3.1 Equipamentos.....	87
3.2 Materiais.....	88
3.3 Irradiação gama.....	89
3.4 Métodos de caracterização.....	89
3.4.1 Caracterização físico-química.....	91
3.4.1.1 Determinação do grau de reticulação.....	91

3.4.1.2	Determinação do peso molecular viscosimétrico.....	92
3.4.1.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	93
3.4.1.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	93
3.4.1.5	Espectroscopia no infravermelho.....	94
3.4.1.6	Determinação da transmitância luminosa.....	95
3.4.2	Caracterização mecânica.....	96
3.4.2.1	Ensaio de dureza Rockwell.....	96
3.4.2.2	Ensaio de tração.....	97
3.4.2.3	Ensaio de flexão em três pontos.....	97
3.4.2.4	Ensaio de impacto Charpy.....	98
3.4.2.5	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	99
3.4.3	Avaliação balística.....	100
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	101
4.1	Avaliação quanto às características físico-químicas.....	101
4.1.1	Determinação do grau de reticulação.....	101
4.1.2	Determinação do peso molecular viscosimétrico.....	102
4.1.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	103
4.1.4	Análise termogravimétrica (TGA).....	105
4.1.5	Espectroscopia no infravermelho.....	107
4.1.6	Determinação da transmitância luminosa.....	109
4.2	Avaliação quanto ao comportamento mecânico.....	111
4.2.1	Ensaio de dureza.....	111
4.2.2	Ensaio de tração.....	113
4.2.3	Ensaio de flexão em três pontos.....	116
4.2.4	Ensaio de impacto Charpy	118
4.2.5	Análise fractográfica.....	120
4.3	Avaliação balística.....	128
5	CONCLUSÕES.....	134

6	SUGESTÕES.....	135
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	136
8	APÊNDICES.....	146
8.1	APÊNDICE 1: Ensaio de DSC.....	146
8.2	APÊNDICE 2: Ensaio de TGA.....	152
8.3	APÊNDICE 3: Ensaio de dureza Rockwell.....	158
8.4	APÊNDICE 4: Ensaio de tração.....	160
8.5	APÊNDICE 5: Ensaio de flexão.....	177

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG.2.1	Configuração típica de uma blindagem transparente.....	30
FIG.2.2	Apresentação do monômero do polipropileno.....	31
FIG.2.3	Etapa de iniciação da poliadição entre o iniciador e o monômero.....	32
FIG.2.4	Reação de policondensação entre o glicol de etileno e o ácido adípico.....	33
FIG.2.5	Formas isoméricas de encadeamento molecular.....	33
FIG.2.6	Distribuição do peso molecular de um polímero típico.....	34
FIG.2.7	Formas isoméricas configuracionais em reações de polimerização.....	36
FIG.2.8	Representação esquemática de cadeias macromoleculares.....	37
FIG.2.9	Polímero reticulado; (a) cadeia curta, (b) cadeia longa.....	37
FIG.2.10	Grupos laterais volumosos inibindo o desenrolamento das cadeias poliméricas.....	38
FIG.2.11	Forças atrativas entre grupos polares de cadeias adjacentes.....	38
FIG.2.12	Modelo de micela franjada de um polímero semicristalino.....	39
FIG.2.13	Estrutura da cadeia dobrada.....	40
FIG.2.14	Representação esquemática da estrutura detalhada de um esferulito.....	40
FIG.2.15	Lamela e o desenvolvimento de esferulitos.....	41
FIG.2.16	Transições em polímeros amorfos.....	41
FIG.2.17	Curvas características tensão x deformação dos polímeros.....	42
FIG.2.18	Mecanismo de deformação plástica de polímeros semicristalinos.....	43
FIG.2.19	Estágios na deformação de um polímero semicristalino.....	44
FIG.2.20	Grupo carbonato.....	45
FIG.2.21	Policarbonato de Bisfenol-A.....	45
FIG.2.22	Poliuretano.....	48
FIG.2.23	Formação de poliuretanos elastoméricos pelo processo de duas etapas.....	50
FIG.2.24	Pontes de hidrogênio entre as cadeias de poliuretano.....	51
FIG.2.25	Representação da estrutura ideal de um poliuretano segmentado.....	52
FIG.2.26	Arranjo de camadas cruzadas alternadamente, repetidas a 90 graus....	53

FIG.2.27	Diagrama esquemático dos arranjos em laminados.....	56
FIG.2.28	Seqüência de delaminação no arranjo obstrutor de trincas.....	57
FIG.2.29	Propagação da trinca em um laminado no arranjo divisor de trincas.....	58
FIG.2.30	Curva da probabilidade de perfuração de uma combinação projétil/alvo.....	62
FIG.2.31	Critérios de penetração da Marinha, do Exército e de Proteção.....	63
FIG.2.32	Conjunto de teste balístico utilizado para ensaio de blindagens leves..	64
FIG.2.33	Mecanismos de penetração de projéteis em alvos.....	65
FIG.2.34	Cisão e formação do salicilato de fenil e o dihidroxibenzofenone.....	69
FIG.2.35	Etapas da foto-oxidação do policarbonato.....	70
FIG.2.36	Produção de elétrons aprisionados e de íons radical positivo.....	71
FIG.2.37	Espectro padrão de uma amostra de policarbonato Durolon A-2600.....	72
FIG.2.38	Variação da dureza do PC em função da dose de irradiação aplicada.....	73
FIG.2.39	Representação esquemática de uma fratura típica.....	74
FIG.2.40	Superfícies de fratura no Policarbonato: (a) frágil, (b) mista e (c) dútil.....	75
FIG.2.41	As 4 (quatro) zonas da superfície de fratura frágil.....	76
FIG.2.42	Esquema do processo de fratura no ensaio de tração do PC.....	77
FIG.2.43	Mecanismos de falha para impacto balístico produzido por projéteis esféricos em policarbonato.....	78
FIG.2.44	Mecanismo de falha para impacto balístico produzido por projéteis cilíndricos em Policarbonato.....	78
FIG.2.45	Perfuração da placa com 5 mm de espessura por um projétil cilíndrico (a) deformação no começo da fratura frágil, (b) e (c) capa em domo e furo residual.....	80
FIG.2.46	Fotografias óticas do dano causado pelo impacto líquido em PC revestido com polímero a base de carbono: (a) 17°C, (b) -10°C, (c) -30°C, (d) -50°C.....	81
FIG.2.47	Perfil da superfície de impacto do corpo de prova de policarbonato sob impacto líquido à - 10°C.....	82

FIG.2.48	Seção transversal de corpos de prova de policarbonato submetidos a impacto líquido em temperaturas de: (a) 17°C e (b) –30°C.As letras “a”, “b” e “s”indicam, respectivamente, a cratera, a remoção do revestimento e o estilhaçamento.....	83
FIG.2.49	Impacto de uma esfera de aço em um disco laminado.....	84
FIG.2.50	Tipos de falhas dinâmica, em policarbonato, em função da velocidade de impacto.....	85
FIG.3.1	Esquema de retirada dos corpos de prova no 1º laminado.....	90
FIG.3.2	Esquema de retirada dos corpos de prova no 2º laminado.....	90
FIG.3.3	Montagem esquemática dos aparelhos para a medição da transmitância.....	96
FIG.3.4	Dimensões, em mm, do corpo de prova de tração.....	97
FIG.3.5	Dimensões, em mm, do corpo de prova de flexão.....	98
FIG.3.6	Dimensões, em mm, do corpo de prova na configuração de impacto na superfície da placa.....	99
FIG.3.7	Dimensões, em mm, do corpo de prova na configuração de impacto na borda da placa.....	99
FIG.3.8	Disposição dos impactos nos corpos de prova.....	100
FIG.4.1	Curvas de regressão linear obtidas a partir da viscosidade das soluções de policarbonato em clorofórmio, antes e após irradiação.....	102
FIG.4.2	Peso molecular viscosimétrico médio em função da dose de radiação.....	103
FIG.4.3	Curvas típicas de DSC do policarbonato: (a) “Como recebido” (0 kGy); (b) Irradiado com 130 kGy; (c) Irradiado com 340 kGy	104
FIG.4.4	Temperatura de transição vítrea, antes e após irradiação (1º e 2º aquecimentos).....	15
FIG.4.5	Curvas típicas de TGA do policarbonato: (a) “Como recebido” (0 kGy); (b) Irradiado com 130 kGy; (c) Irradiado com 340 kGy.....	106
FIG.4.6	Temperatura de início da degradação, antes e após irradiação.....	107
FIG.4.7	Espectros de infravermelho por transmissão típicos do policarbonato: (a) “Como recebido” (0 kGy); (b) Irradiado com 130 kGy; (c) Irradiado com 340 kGy.....	108
FIG.4.8	Índice de oxidação (IO), antes e após irradiação.....	108

FIG.4.9	Transmitância luminosa do policarbonato no espectro da luz visível, antes e após irradiação.....	109
FIG.4.10	Transmitância luminosa para o número de onda de 550 cm^{-1} , antes e após irradiação.....	110
FIG.4.11	Aspecto dos corpos de prova usados no ensaio de transmitância luminosa.....	111
FIG.4.12	Dureza Rockwell em função da dose de radiação.....	112
FIG 4.13	Propriedades em tração, tensão máxima e alongamento na ruptura, em função da dose de radiação.....	114
FIG.4.14	Curvas tensão-deformação em tração do laminado de policarbonato: (a) “Como recebido” (0 kGy); (b) Irradiado com 130 kGy; (c) Irradiado com 340 kGy.....	115
FIG.4.15	Resultados da tensão máxima em função da dose de radiação.....	116
FIG.4.16	Aspecto dos corpos de prova ensaiados em flexão.....	117
FIG.4.17	Curvas tensão-deformação em flexão do laminado de policarbonato: (a) “Como recebido” (0 kGy); (b) Irradiado com 130 kGy; (c) Irradiado com 340 kGy.....	117
FIG.4.18	Resultados da resistência ao impacto nas configurações ensaiadas, impacto na superfície da placa (flatwise) e impacto na borda da placa (edgewise), em função da dose de radiação.....	118
FIG.4.19	Aspecto dos corpos de prova de impacto – observa-se a crescente delaminação com o aumento da dose de irradiação.....	120
FIG.4.20	Aspecto de corpos de prova do laminado de policarbonato, “Como recebido (0 kGy) e irradiado, ensaiados em tração.....	121
FIG.4.21	Fotomicrografias por MEV da superfície de fratura do laminado de policarbonato “como recebido”, ensaiado em tração (a) região inicial; (b) região central; (c) região final.....	12
FIG.4.22	Fotomicrografias por MEV da superfície de fratura do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy, ensaiado em tração (a) região inicial; (b) região central; (c) região final.....	123

FIG.4.23	Fotomicrografias por MEV da superfície de fratura do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy, ensaiado em tração (a) região inicial; (b) região central; (c) região final.....	124
FIG.4.24	Fotomicrografias por MEV da superfície de fratura do laminado de policarbonato “como recebido (0 kGy)” ensaiado em tração (a) região inicial; (b) região final.....	127
FIG.4.25	Fotomicrografias por MEV da superfície de fratura do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy, ensaiado em tração (a) região inicial; (b) região final.....	127
FIG.4.26	Localização dos impactos balísticos no laminado de policarbonato: (a) “como recebido (0 kGy)”; (b) irradiado com 130 kGy; (c) irradiado com 340 kGy.....	128
FIG.4.27	Aspecto da face de impacto do laminado “como recebido (0 kGy)” após o ensaio balístico: (a) vista geral; (b) detalhe do impacto do 5º tiro.....	130
FIG.4.28	Aspecto da face de impacto do laminado irradiado com 130 kGy após o ensaio balístico: (a) vista geral; (b) detalhe do impacto do 3º tiro.....	131
FIG.4.29	Aspecto da face de impacto do laminado irradiado com 340 kGy após o ensaio balístico: (a) vista geral; (b) detalhe do impacto do 2º tiro.....	131
FIG.4.30	Detalhe da face distal do laminado irradiado com 340 kGy (5º tiro) - observa-se a ocorrência do mecanismo de pétalas.....	132
FIG. 4.31	Aspecto da face distal do laminado: (a) irradiado com 130 kGy, (b) irradiado com 340 kGy - observa-se a área delaminada em cada condição.....	133
FIG. 8.1	Curva de DSC do policarbonato “como recebido” na 1ª camada externa do laminado.....	147
FIG. 8.2	Curva de DSC do policarbonato “como recebido” na 2ª camada externa do laminado.....	147
FIG. 8.3	Curva de DSC do policarbonato “como recebido” na camada do meio do laminado.....	148
FIG. 8.4	Curva de DSC do policarbonato irradiado com 130 kGy da 1ª camada	

	externa do laminado.....	148
FIG. 8.5	Curva de DSC do policarbonato irradiado com 130 kGy da 2 ^o camada externa do laminado.....	149
FIG. 8.6	Curva de DSC do policarbonato irradiado com 130 kGy da camada do meio do laminado.....	149
FIG. 8.7	Curva de DSC do policarbonato irradiado com 340 kGy da 1 ^o camada externa do laminado.....	150
FIG. 8.8	Curva de DSC do policarbonato irradiado com 340 kGy da 2 ^o camada externa do laminado.....	150
FIG. 8.9	Curva de DSC do policarbonato irradiado com 340 kGy da camada do meio do laminado.....	151
FIG. 8.10	Curva de análise termogravimétrica (TGA) do policarbonato “como recebido” na 1 ^o camada externa do laminado.....	153
FIG. 8.11	Curva de análise termogravimétrica (TGA) do policarbonato “como recebido” na 2 ^o camada externa do laminado.....	153
FIG. 8.12	Curva de análise termogravimétrica (TGA) do policarbonato “como recebido” na camada do meio do laminado.....	154
FIG. 8.13	Curva de análise termogravimétrica (TGA) do policarbonato irradiado com 130 kGy na 1 ^o camada externa do laminado.....	154
FIG. 8.14	Curva de análise termogravimétrica (TGA) do policarbonato irradiado com 130 kGy na 2 ^o camada externa do laminado.....	155
FIG. 8.15	Curva de análise termogravimétrica (TGA) do policarbonato irradiado com 130 kGy na camada do meio do laminado.....	155
FIG. 8.16	Curva de análise termogravimétrica (TGA) do policarbonato irradiado com 340 kGy na 1 ^o camada externa do laminado.....	156
FIG. 8.17	Curva de análise termogravimétrica (TGA) do policarbonato irradiado com 340 kGy na 2 ^o camada externa do laminado.....	156
FIG. 8.18	Curva de análise termogravimétrica (TGA) do policarbonato irradiado com 340 kGy na camada do meio do laminado.....	157
FIG. 8.19	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova n ^o 1 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	162
FIG. 8.20	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova n ^o 2 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	162

FIG. 8.21	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº3 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	163
FIG. 8.22	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº4 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	163
FIG. 8.23	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº5 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	164
FIG. 8.24	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº6 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	164
FIG. 8.25	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº7 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	165
FIG. 8.26	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº8 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	165
FIG. 8.27	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº10 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	166
FIG. 8.28	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº1 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	166
FIG. 8.29	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº2 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	167
FIG. 8.30	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº3 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	167
FIG. 8.31	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº4 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	168
FIG. 8.32	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº5 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	168
FIG. 8.33	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº6 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	169
FIG. 8.34	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº7 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	169
FIG. 8.35	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº8 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	170
FIG. 8.36	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº9 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	170
FIG. 8.37	Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº10 do	

laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	171
FIG. 8.38 Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº1 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	171
FIG. 8.39 Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº2 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	172
FIG. 8.40 Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº3 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	172
FIG. 8.41 Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº4 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	173
FIG. 8.42 Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº5 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	173
FIG. 8.43 Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº6 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	174
FIG. 8.44 Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº7 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	174
FIG. 8.45 Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº8 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	175
FIG. 8.46 Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº9 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	175
FIG. 8.47 Curva tensão-deformação em tração do corpo de prova nº10 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	176
FIG. 8.48 Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº1 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	178
FIG. 8.49 Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº2 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	178
FIG. 8.50 Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº3 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	179
FIG. 8.51 Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº4 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	179
FIG. 8.52 Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº5 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	180
FIG. 8.53 Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº6 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	180

FIG. 8.54	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº7 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	181
FIG. 8.55	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº8 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	181
FIG. 8.56	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº9 do laminado de policarbonato “como recebido”.....	182
FIG. 8.57	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº1 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	182
FIG. 8.58	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº2 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	183
FIG. 8.59	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº3 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	183
FIG. 8.60	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº4 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	184
FIG. 8.61	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº5 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	184
FIG. 8.62	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº6 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	185
FIG. 8.63	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº7 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	185
FIG. 8.64	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº8 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	186
FIG. 8.65	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº9 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	186
FIG. 8.66	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº10 do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy.....	187
FIG. 8.67	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº1 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	187
FIG. 8.68	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº2 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	188
FIG. 8.69	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº3 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	188
FIG. 8.70	Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº4 do laminado	

de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	189
FIG. 8.71 Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº5 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	189
FIG. 8.72 Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº6 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	190
FIG. 8.73 Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº7 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	10
FIG. 8.74 Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº8 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	191
FIG. 8.75 Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº9 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	191
FIG. 8.76 Curva tensão-deformação em flexão do corpo de prova nº10 do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy.....	192

LISTA DE TABELAS

TAB.2.1	Propriedades do policarbonato de bisfenol-A.....	46
TAB.2.2	Mudança nas propriedades dos polímeros em função da radiação...	67
TAB.2.3	Efeito do tamanho e da geometria do corpo de prova na temperatura crítica de estilhaçamento.....	83
TAB.3.1	Propriedades mecânicas do policarbonato de bisfenol A, da marca Lexan.....	88
TAB.3.2	Propriedades do filme de poliuretano PE 399 (Krystalflex).....	89
TAB.3.3	Equação de definição das viscosidades.....	92
TAB.4.1	Grau de reticulação do policarbonato e do poliuretano, antes e após irradiação.....	101
TAB.4.2	Viscosidade intrínseca e peso molecular viscosimétrico médio para o policarbonato, antes e após irradiação.....	102
TAB.4.3	Temperatura de transição vítrea, antes e após irradiação.....	105
TAB.4.4	Temperatura de início da degradação, antes e após irradiação.....	106
TAB.4.5	Índice de oxidação, antes e após irradiação.....	109
TAB.4.6	Dureza do laminado de policarbonato, antes e após irradiação.....	112
TAB.4.7	Tensão máxima e alongamento na ruptura do laminado de policarbonato, antes e após a irradiação.....	113
TAB.4.8	Tensão máxima em flexão do laminado de policarbonato, antes e após irradiação.....	116
TAB.4.9	Resistência ao impacto do laminado de policarbonato, antes e após irradiação.....	118
TAB.4.10	Resultados de ensaio balístico (munição .38 com projétil de 10,2 g) do laminado de policarbonato, antes e após irradiação.....	129
TAB.8.1	Resultados do ensaio de dureza Rockwell M do laminado de policarbonato.....	159
TAB.8.2	Resultados do ensaio de tração, tensão máxima e alongamento na ruptura, do laminado de policarbonato.....	161

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

PC – Policarbonato

PVB – Poli(vinil butiral)

PU – Poliuretano

PS - Poliestireno

PMMA – Poli(metacrilato de metil)

Gy – Gray

V_{50} - Velocidade para a qual 50% dos impactos resultam em penetração completa

FTIR – Espectrometria no infravermelho por transformada de Fourier

DSC – Calorimetria diferencial por varredura

TGA – Análise termo gravimétrica

IO – Índice de oxidação

SÍMBOLOS

R – Iniciador de uma reação de polimerização

X_i – fração do número total de cadeias dentro de cada classe

W_i - fração ponderal das moléculas dentro de uma classe

T_β - temperatura de transição β

T_g – temperatura de transição vítrea

E – módulo de elasticidade

Y – limite de escoamento

C_0 – velocidade da onda elástica

I -impedância sônica

ρ - densidade

σ - tensão

ε - deformação

U_s – velocidade de propagação da onda de choque

U_p – velocidade das partículas

P – pressão

V – volume específico

E_0 – energia interna

M_n – peso molecular numérico

M_w – peso molecular ponderal

M_v – peso molecular viscosimétrico

D_{max} – diâmetro máximo

D_{min} – diâmetro mínimo

K - constante dependente do viscosímetro, do solvente usado e da temperatura de ensaio

η - viscosidade intrínseca

η_r – viscosidade relativa

η_{sp} – viscosidade específica

η_{red} – viscosidade reduzida

c – concentração da solução

K' – constante da equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakura

LISTA DE SIGLAS

CPrM – Campo de Provas da Marabaia

IPD – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento

CTEx - Centro Tecnológico do Exército

IME – Instituto Militar de Engenharia

IMA – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS

NIJ - National Institute of Justice

MIL – Military Standard

RESUMO

Foi estudado o comportamento mecânico e balístico de uma blindagem laminada transparente, classe I, fabricada com três camadas de policarbonato unidas por um filme de poliuretano, após sua exposição à radiação gama ao ar. O material foi avaliado por meio de ensaios mecânicos (dureza, tração, flexão e impacto) e balístico, empregando-se munição .38 com projétil de 10,2 g e velocidade de 358 ± 12 m/seg. As modificações estruturais produzidas pela irradiação gama foram avaliadas por meio de ensaios físico-químicos (percentual de gel, peso molecular, análise térmica, infravermelho e transmitância luminosa) e comparadas aos valores obtidos no material não irradiado.

Verificou-se que as propriedades mecânicas do laminado foram afetadas, nas doses estudadas, pela irradiação gama. O laminado apresentou redução na dureza, na tensão máxima em tração, no alongamento na ruptura e na resistência à flexão, com o aumento da dose de radiação. Esta redução nas propriedades mecânicas foi atribuída ao decréscimo do peso molecular do policarbonato e ao aumento da oxidação degradativa.

No ensaio de impacto, independentemente da configuração ensaiada, o laminado irradiado com 130 kGy apresentou redução na energia específica, enquanto que o irradiado com 340 kGy mostrou um aumento na energia absorvida. O aumento na energia absorvida pode ser atribuída à menor aderência entre as camadas do laminado, resultante da reticulação do filme de poliuretano o que aumentou a delaminação.

A blindagem laminada de policarbonato atendeu, mesmo após irradiação gama, aos requisitos básicos de proteção previstos para uma blindagem Classe I conforme a norma NIJ 0108.01. Os danos da blindagem aumentaram com a exposição à radiação gama; o material irradiado com a maior dose (340 kGy) apresentou maior delaminação e aumento na quantidade de trincas radiais e circunferenciais.

ABSTRACT

The mechanical and ballistic behavior of a class I transparent laminate armor, before and after gamma irradiation in the air, was analysed. The plates were produced with three layers of polycarbonate sheets joined by a polyurethane adhesive film.

The material was evaluated by mechanical (hardness, tensile, flexural and impact) and ballistic tests, using .38 caliber projectiles at 358 ± 12 m/s and 10,2 g of weight.

The structural changes induced in the polycarbonate laminate by gamma irradiation were evaluated using physicochemical (determination of gel content, molecular weight, thermal analysis, infrared spectroscopy and transmittance) tests and compared with the "as received" material.

The exposure to gamma radiation, in the considered doses, modifies the mechanical properties of transparent armor. The gamma irradiation produces a decrease in hardness, in tensile maximum stress, in tensile elongation and in flexural maximum stress. The decrease in the mechanical properties can be attributed to a decrease in the PC molecular weight and a increase in the degradative oxidation

The impact specific energy showed a decrease in the 130 kGy radiation dose specimens and an increase for the specimens irradiated with 340 kGy dose. The energy increase is due to an adhesion loss between the PC layers that, probably, resulted of polyurethane crosslinking, increasilyng the composite delamination.

The gamma irradiated transparent laminate armor attend the NIJ 0108.01 ballistic protection requirements. The armor damage increases with the gamma irradiation; it was observed a greater delamination and a greater quantity of radial and circumferential cracks.

1- INTRODUÇÃO

1.1 – CONSIDERAÇÕES GERAIS

O crescimento da violência nos grandes centros urbanos tem impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de materiais para emprego em blindagens balísticas. Dos produtos atualmente produzidos no Brasil, noventa por cento são destinados à proteção pessoal e à veículos de passeio. Estes produtos utilizam, normalmente, polímeros ou compósitos poliméricos e são comercializados com um prazo de validade de cinco a dez anos.

Os usuários fazem, freqüentemente, a seguinte pergunta: “Os materiais de blindagem podem ser utilizados após o prazo de garantia fornecido pelo fabricante, desde que tenham sido retestados e aprovados?” Este questionamento tem sido feito porque a metodologia de ensaio, atualmente empregada, não avalia o tempo de vida destes materiais, ou seja, as normas balísticas não levam em consideração o envelhecimento dos mesmos.

Em conseqüência, a avaliação, ao longo do tempo, das propriedades mecânicas e balísticas dos materiais poliméricos empregados em blindagens balísticas necessita ser sistematizada, utilizando-se uma metodologia de avaliação que considere as transformações estruturais apresentadas por estes materiais quando expostos aos agentes ambientais.

O estudo do envelhecimento natural dos polímeros demanda longo período de tempo, sendo necessário, face as necessidades atuais de produção de materiais para blindagens, o desenvolvimento de uma metodologia que avalie o comportamento destes materiais através de um envelhecimento acelerado.

1.2 – OBJETIVO DA TESE

O objetivo do presente trabalho é investigar o comportamento mecânico e balístico de uma blindagem laminada transparente, fabricada com placas de policarbonato unidas por poliuretano após sua exposição à radiação gama. A irradiação gama deverá produzir uma modificação mais rápida nas propriedades estruturais do laminado e, conseqüentemente, no seu comportamento mecânico e balístico. Adicionalmente, procurar-se-á sistematizar uma metodologia de avaliação do desempenho balístico de um material polimérico exposto à ação de agentes ambientais.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. BLINDAGENS TRANSPARENTES

Os egípcios, desde 3000 A.C, se preocupavam com a proteção pessoal, utilizando, para este fim, escudos de madeira recobertos por pele animal. Os gregos, em torno de 700 A.C., começaram a usar, em suas batalhas, capacetes de bronze. A história mostra que o primeiro escudo metálico foi fabricado na Macedônia, em torno de 382 A.C, e que os romanos foram os primeiros a utilizar o ferro na confecção de seus capacetes (WOLSKY, 1980). No Século XX, durante a Primeira Guerra Mundial, ocorreu um grande avanço no desenvolvimento das blindagens empregadas na proteção de carros de combate. Estas blindagens eram produzidas, no início do conflito, em aço fundido e tinham peso elevado, com espessuras da ordem de 120 mm. Todavia, face a evolução das munições anti-carro, foi verificado que a blindagem fabricada com um único material, com propriedades homogêneas ao longo de sua espessura, não era capaz de fazer frente a estas novas ameaças. Esta situação foi a força motriz responsável pelo desenvolvimento de novos materiais de blindagens, especialmente os compósitos.

A blindagem pode ser dividida em pessoal e veicular, podendo ser leve ou pesada. A blindagem pessoal é projetada para ameaças de projéteis de pequeno calibre de armas leves e estilhaços, sendo empregada na fabricação de coletes à prova de balas e capacetes. O colete, que deve proteger o usuário sem perda de sua agilidade e mobilidade, deve ser leve e flexível. A blindagem veicular leve tem como objetivo proteger os ocupantes de veículos terrestres e de aeronaves contra projéteis de armas mais pesadas, mas de pequeno calibre. A blindagem veicular pesada se diferencia da leve apenas pelo tipo de ameaça envolvida, pois deve oferecer proteção contra os principais meios de ataque. São blindagens utilizadas, principalmente, em carros de combate, onde a ameaça é composta por munições de carga oca e de energia cinética, minas anti-carro etc.

A blindagem, conforme o material empregado na sua fabricação, pode ser opaca ou transparente. A pesquisa de materiais transparentes protetores vem recebendo considerável atenção no meio militar, pois a manutenção da visão é considerada um aspecto crítico em combate. Até recentemente o propósito destas pesquisas era o da proteção da visão contra estilhaços produzidos pela munição ou pelos próprios materiais de proteção. Atualmente, com o início das novas missões de manutenção da paz, recentes programas de desenvolvimento de novos materiais transparentes para aplicações em blindagens balísticas, mais leves e mais resistentes, têm sido fomentados dentro de laboratórios de pesquisa militares, com o intuito de fornecer proteção não só contra estilhaçamentos, mas, também, contra projéteis de alta e baixa energia.

O projeto dos materiais da blindagem deve levar em consideração não somente o aspecto balístico, mas, também, leveza, conforto e acuidade visual. O aumento da proteção balística pode ser conseguido, obviamente, pelo aumento da espessura da blindagem, com um conseqüente aumento de peso. O maior peso das blindagens espessas pode reduzir a mobilidade do combatente, reduzindo a sua eficiência. Nas blindagens transparentes, o uso de materiais mais espessos ou de laminados contendo maior número de camadas produz maiores distorções óticas e diminuição da acuidade visual (KELLY, 2001).

O vidro tem sido, ao longo do tempo, o principal material empregado nas blindagens transparentes. Os materiais plásticos, por serem mais facilmente moldáveis e terem menor custo de produção, vêm substituindo, parcialmente, os vidros.

A literatura (WOLSKY, 1980), define “blindagem transparente é todo sistema que apresenta dupla propriedade, transparência visual e resistência à penetração de projéteis ou fragmentos de alta energia”. Blindagem transparente é o termo técnico que designa transparências protetoras, mais comumente chamadas de “janelas com resistência balística” (MIL-PRF-46108C). A norma não impõe qualquer tipo de restrição para a construção de uma blindagem transparente, que pode ser monolítica ou composta por camadas de vidro e/ou de plástico unidas por adesivos, classificando-as em quatro tipos:

Tipo I – laminado de plástico e vidro, constituído de uma ou mais camadas externas de vidro, unidas a um material plástico.

Tipo II – “sanduíche” de vidro e plástico, constituído de duas ou mais camadas externas de vidro, unidas por um núcleo de material plástico.

Tipo III – laminado constituído por camadas de plástico.

Tipo IV - laminado constituído por camadas de vidro.

Várias aplicações, militares ou civis, têm surgido, através dos anos, para estes materiais, tais como óculos de proteção, visores de escudos, pára-brisas de veículos militares e de passeio, pára-brisas de veículos aéreos etc.

No presente trabalho, o estudo da transparência está limitado ao campo visual, isto é, ao comprimento de onda perceptível pelo olho humano. O grau de transparência é expresso em termos de transmitância, ou seja, uma relação entre a energia transmitida através do material e a energia incidente.

Em um laminado transparente (tipo I) empregado como blindagem, a primeira camada, de vidro, é o material duro projetado para quebrar ou deformar o projétil, bem como resistir à abrasão. As camadas subseqüentes são dimensionadas para absorverem a energia cinética do projétil. A última camada é, normalmente, um polímero, que, além de absorver a energia de impacto do projétil, deve conter os estilhaços resultantes das camadas anteriores. Estas camadas são interligadas por meio de um adesivo, que, além da sua finalidade básica de unir os componentes do laminado, deve atenuar os efeitos da expansão térmica entre os diferentes tipos de materiais, e impedir a propagação de trincas entre as camadas do laminado (CLAUDÉ, 2001). A FIG. 2.1 apresenta uma configuração típica de um laminado balístico, usado em pára-brisas de veículos de passeio.

As blindagens transparentes podem ser projetadas para diferentes níveis de proteção balística, variando-se, para isto, a espessura e o número das camadas, os tipos de materiais constituintes e a ordem de montagem desses materiais.

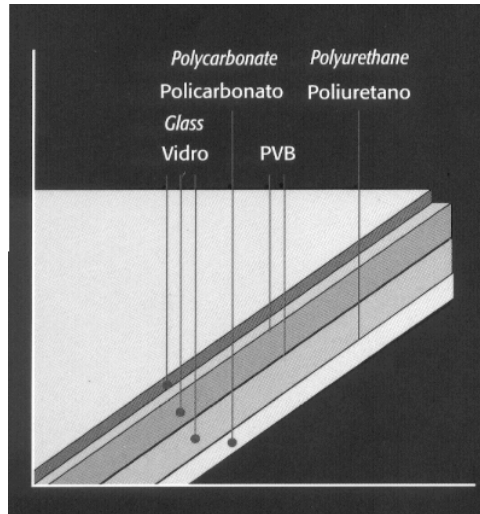


FIG. 2.1: Configuração típica de uma blindagem transparente
CATÁLOGO GRUPO INBRA, 2002

Os materiais mais empregados nas blindagens balísticas transparentes são: vidro, policarbonato (PC), poli(vinil butiral) (PVB) e poliuretano (PU). Laboratórios de pesquisa do exército dos Estados Unidos da América têm direcionado seus esforços ao desenvolvimento de novos materiais, considerando futuros ambientes de guerra, que necessitam blindagens leves, e que sejam ajustáveis às ameaças multifuncionais, requisitos estes que não estão disponíveis na atual tecnologia. Dentre estes novos materiais se encontram as cerâmicas vítreas, espinel de aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$), espinel de oxinitrato de alumínio (AION) e safira (Al_2O_3) (PATEL, 2000).

2.2. CONCEITOS BÁSICOS EM POLÍMEROS

Os polímeros podem ser naturais ou sintéticos. Os polímeros encontrados na natureza, derivados de plantas e animais, tais como, madeira, borracha, algodão, lã, couro e seda, têm sido usados por muitos séculos. Outros polímeros naturais, como proteínas, enzimas, ligninas e celulose, são importantes nos processos biológicos e fisiológicos das plantas e animais. Modernos instrumentos têm possibilitado a determinação das estruturas moleculares deste grupo de materiais e o

desenvolvimento de numerosos polímeros, sintetizados através de pequenas moléculas orgânicas. Os polímeros sintéticos são obtidos, principalmente, a partir de hidrocarbonetos do petróleo, formando os plásticos, borrachas, fibras, adesivos e tintas, e têm encontrado um vasto campo de aplicações.

Os polímeros possuem moléculas gigantescas quando comparadas às dos hidrocarbonetos, o que os classificam como macromoléculas. Estas longas moléculas são compostas de entidades estruturais chamadas de meros, que são sucessivamente repetidas ao longo da cadeia, ou seja, mero indica a unidade repetida em uma cadeia polimérica. A palavra mero se origina da palavra grega *meros*, que significa parte; um único mero é chamado de monômero e o termo polímero foi criado para designar vários meros. A FIG. 2.2 apresenta o monômero e a estrutura do polipropileno.

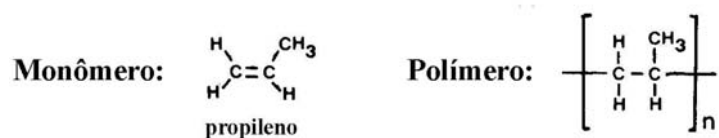


FIG. 2.2: Apresentação do monômero do polipropileno
MANO, 2001

O polímero, onde, todos os meros na cadeia polimérica são do mesmo tipo, é denominado homopolímero, porém, se dois ou mais diferentes tipos de meros estão presentes, tem-se um copolímero (MANO, 2001).

Polímeros são materiais visco-elásticos, possuindo as propriedades de sólidos e líquidos viscosos (BROWN, 1983; SMITH, 1998).

A reação química entre monômeros que conduz à formação de polímeros é conhecida por polimerização, que, por conceituação, é uma reação funcionalmente capaz de continuar indefinidamente pela incorporação de novas moléculas de monômero ao seu centro ativo terminal, à medida que são adicionadas ao sistema. Estas reações de polimerização são agrupadas em duas classificações gerais – adição e condensação – de acordo com o mecanismo de reação envolvido. Produzem polímeros com pesos moleculares da ordem de 10^4 g/mol, no processo de condensação, e, no processo de adição, da ordem de 10^5 g/mol.

A polimerização por adição, também chamada de poliadição, é um processo onde monômeros bifuncionais, que possuem duas ligações ativas que se ligam covalentemente à outros meros, são unidos de modo a produzir uma macromolécula linear, que é um múltiplo exato do monômero original. A poliadição, onde o crescimento da macromolécula é muito rápido, com alto grau de polimerização obtido logo no início do processo, sem formação de sub-produtos, se divide em três etapas: a iniciação, a propagação e a terminação, todos com velocidade e mecanismo diferentes. Durante a iniciação, um centro ativo capaz de se propagar é formado pela reação entre um iniciador (ou catalizador) e o monômero em questão. Este processo é apresentado na FIG. 2.3 para a polimerização do polietileno.

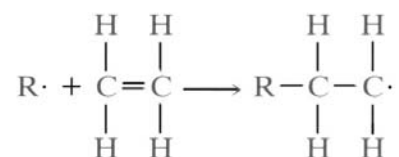


FIG. 2.3: Etapa de iniciação da poliadição entre o iniciador (R) e o monômero
CALLISTER, 1999

A propagação envolve o crescimento linear da molécula, quando monômeros são adicionados sucessivamente ao fim da cadeia molecular, sendo interrompida de duas maneiras: quando duas cadeias, ao se propagarem, reagem entre si para formar uma molécula estável, interrompendo o crescimento de cada cadeia, ou quando a extremidade ativa da cadeia reage com um iniciador ou outra espécie química possuindo uma única ligação ativa, cessando o crescimento da cadeia. A polimerização por adição é usada na sintetização do polietileno, poli(cloreto de vinila) e poliestireno, bem como de vários copolímeros.

A polimerização por condensação, também conhecida por policondensação, é caracterizada por uma reação química em etapas, que normalmente envolve mais de uma espécie de monômero, gerando sub-produtos, como a água, que são eliminados. Este processo é repetido, até produzir, em alguns casos, uma macromolécula linear. A FIG. 2.4 apresenta o processo de policondensação de um poliéster. Este processo é mais lento do que a poliadição, não apresentando distinção reacional entre o início da formação do polímero, o crescimento da cadeia e a interrupção deste crescimento.

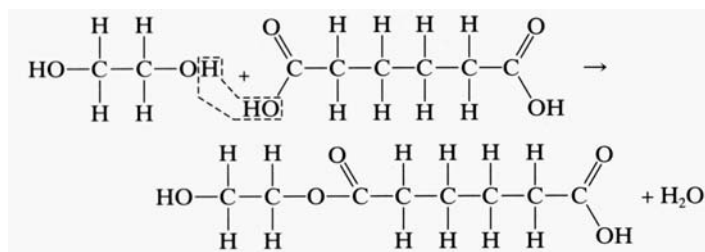


FIG. 2.4: Reação de policondensação entre o glicol de etileno e o ácido adípico
CALLISTER, 1999

Reações de condensação freqüentemente produzem monômeros trifuncionais, aqueles que possuem três ligações ativas usadas para se ligar covalentemente à outros meros, capazes de formar polímeros reticulados.

Em reações de polimerização, o encadeamento das unidades monoméricas pode ser feito na forma regular cabeça-cauda, ou na forma cabeça-cabeça, cauda-cauda ou mista, como mostrado na FIG. 2.5.

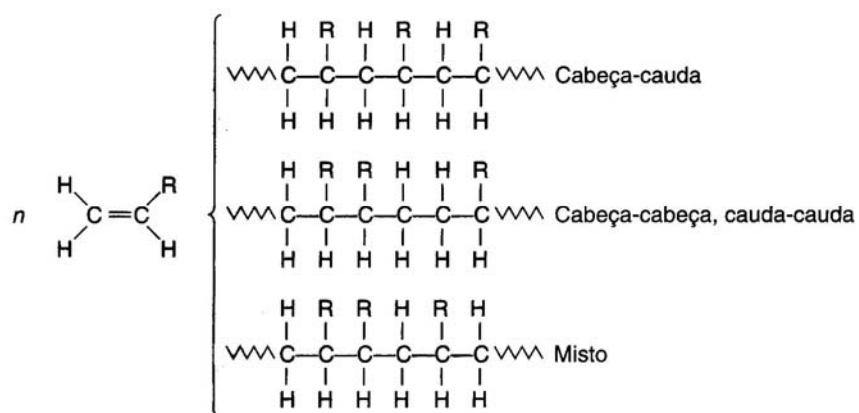


FIG. 2.5: Formas isoméricas de encadeamento molecular
MANO, 2001

Durante a polimerização, como nem todas cadeias crescem alcançando o mesmo comprimento, pode ocorrer a formação de polímeros com cadeias de diferentes pesos moleculares.

O peso molecular representativo destes materiais é o peso molecular médio, sendo, neste caso, importante conhecer a curva de distribuição desses pesos. A FIG. 2.6 apresenta uma distribuição típica dos pesos moleculares.

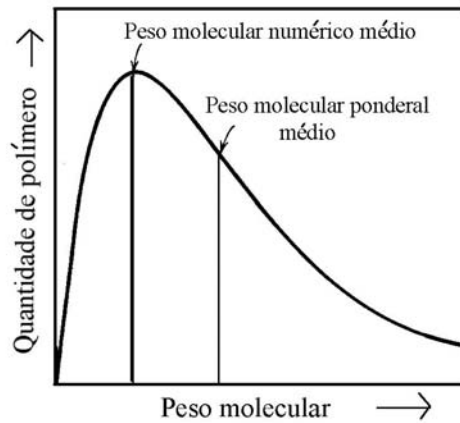


FIG 2.6: Distribuição do peso molecular de um polímero típico.
CALLISTER, 1999

Existem várias maneiras de se definir o peso molecular médio, sendo que as maneiras mais comumente usadas são: peso molecular numérico médio, peso molecular ponderal médio e peso molecular viscosimétrico médio.

O peso molecular numérico médio é obtido dividindo-se as cadeias em classes pré-definidas e determinando-se a distribuição da fração numérica das cadeias nestas classes. Este peso molecular médio é expresso por:

$$\bar{M}_n = \sum x_i M_i \quad \text{Eq. 2.2.1}$$

onde M_i representa o valor médio de cada classe e x_i a fração do número total de cadeias dentro de cada classe.

O peso molecular ponderal médio é baseado na fração ponderal das moléculas dentro das classes. É calculado de acordo com a seguinte expressão:

$$\bar{M}_w = \sum w_i M_i \quad \text{Eq. 2.2.2}$$

onde w_i indica a fração ponderal das moléculas dentro de uma classe.

O valor numérico médio é menos elevado do que o valor ponderal médio, sendo, portanto mais expressivo no campo de polímeros, já que valoriza a característica dominante dos polímeros, ou seja, o seu tamanho molecular.

Os dois valores de \overline{M}_n e \overline{M}_w serão idênticos, quando todos os pesos moleculares de todas as moléculas forem iguais. A polidispersão, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, será tanto maior quanto mais heterogêneos forem os pesos moleculares.

O peso molecular viscosimétrico médio é determinado por viscosimetria, sendo o método mais simples e o mais empregado nas análises industriais rotineiras e nos laboratórios acadêmicos. É baseado na propriedade dos polímeros de produzirem soluções viscosas, mesmo à grandes diluições. A resistência ao escoamento laminar destas soluções depende do maior ou menor espaço ocupado pelas macromoléculas. Assim, são fatores importantes o número, o peso e a forma das moléculas (MANO, 2000).

Os processos de obtenção dos pesos moleculares médios, \overline{M}_n , \overline{M}_w e \overline{M}_v , conduzem a valores diferentes. A determinação do peso molecular numérico médio, pode ser feito pelos seguintes processos: crioscopia, ebulioscopia, osmometria de pressão de vapor ou cromatografia por exclusão de tamanho. O peso molecular ponderal médio pode ser determinado utilizando-se os processos de espalhamento de luz, de ultracentrifugação e, também, a cromatografia por exclusão de tamanho.

Os polímeros podem ser classificados segundo: a estrutura química, as características tecnológicas e o comportamento mecânico.

De acordo com a estrutura química da cadeia polimérica, isto é, conforme os grupos funcionais presentes na macromolécula, os polímeros podem ser arbitrariamente distribuídos em inúmeros grupos, como poliamidas, poliésteres, poliéteres, poliacetais, poliuretanos etc (MANO, 2001).

Quanto à característica tecnológica de fusibilidade, são classificados em termoplásticos e termorrígidos. Os polímeros lineares ou ramificados, que permitem retrabalho, fundindo no aquecimento e solidificando-se no resfriamento, são denominados de termoplásticos. Aqueles que por aquecimento ou outra forma de tratamento, assumem a estrutura tridimensional, reticulada, com ligações cruzadas, tornando-se insolúveis e infusíveis, são denominados termorrígidos. O peso molecular destes materiais não pode, com as atuais técnicas existentes, ser determinado, pois não são solúveis.

De acordo com o seu comportamento mecânico, os polímeros podem ser divididos em três grandes grupos: plásticos, borrachas ou elastômeros e fibras.

Quanto a sua estereo-isomeria ou taticidade, que indica os diferentes arranjos espaciais que os átomos dos isômeros podem adquirir, os polímeros podem ser classificados em isotáticos, sindiotáticos e atáticos. Quando há um arranjo espacial idêntico dos meros de forma que os radicais estejam sempre situados nos mesmos lado e posição da cadeia, tem-se um polímero isotático. Quando estes radicais apresentam uma alternância de lado na cadeia, tem-se um polímero sindiotático, e quando não possui qualquer ordem, com as configurações dispendo-se ao acaso, tem-se um polímero atático. A FIG. 2.7 mostra estas 3 (três) configurações.

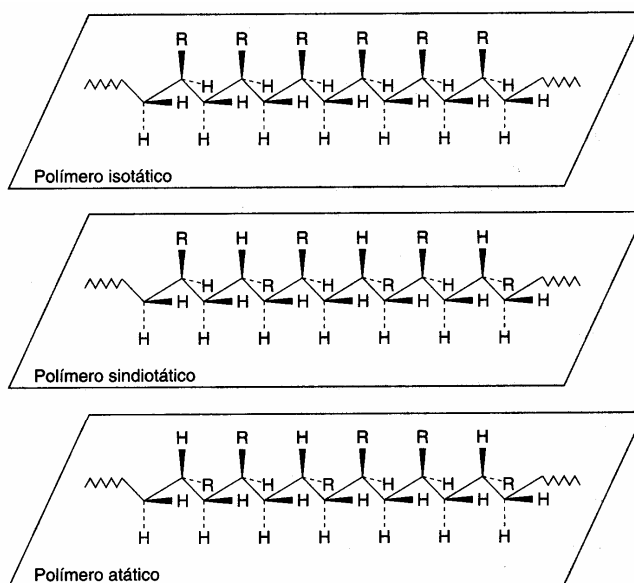


FIG.2.7: Formas isoméricas configuracionais em reações de polimerização
MANO, 2001

Os polímeros podem ser lineares, ramificados ou reticulados. Os lineares são aqueles onde meros se ligam pelas extremidades, formando uma cadeia em linha, admitindo conformação em zigue-zague. Os polímeros ramificados possuem ramificações laterais na cadeia principal, e os reticulados exibem cadeias mais complexas, com ligações cruzadas. A FIG. 2.8 apresenta uma representação esquemática dos três tipos.

Como consequência, surgem propriedades diferentes no polímero, decorrentes de cada tipo de cadeia, especialmente em relação à fusibilidade e à solubilidade.

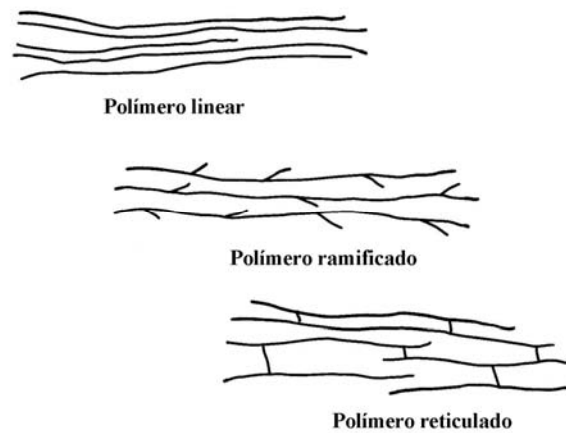


FIG 2.8: Representação esquemática de cadeias macromoleculares
MANO, 2001

Os polímeros reticulados, produzidos por monômeros trifuncionais, formam, preferivelmente, redes tridimensionais em vez de cadeias lineares. Se os pontos nodais desta rede estão próximos, um material rígido é produzido; se estes pontos estiverem afastados, a rede pode, então, ser flexível (Figura 2.9). A formação do reticulado, devido às ligações cruzadas entre moléculas, “amarra” as cadeias, impedindo o seu deslizamento umas sobre as outras, aumentando muito a resistência mecânica e tornando o polímero insolúvel e infusível.



FIG.2.9: Polímero reticulado; (a) cadeia curta, (b) cadeia longa.
POWELL, 1988

A reticulação de um polímero pode ser avaliada calculando-se o percentual de gel formado na diluição deste polímero em um solvente apropriado.

Nos polímeros ramificados, os ramos laterais podem, ao dificultar a aproximação das cadeias poliméricas, diminuir as interações moleculares, a eficiência de

empacotamento e, conseqüentemente, a densidade, acarretando prejuízo às propriedades mecânicas destes polímeros.

Nos polímeros lineares, grupos laterais volumosos, bem como fortes interações dipolo-dipolo entre as cadeias ocasionadas por grupos laterais polares, podem aumentar a rigidez e a resistência dos polímeros, por dificultarem o desenrolamento e o deslizamento das cadeias quando submetidos a esforços. As FIGs. 2.10 e 2.11 mostram polímeros com estes grupos laterais.

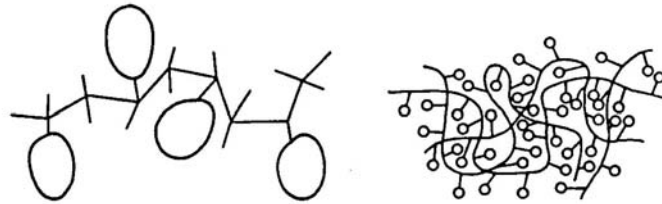


FIG.2.10: Grupos laterais volumosos inibindo o desenrolamento das cadeias poliméricas
POWELL, 1988

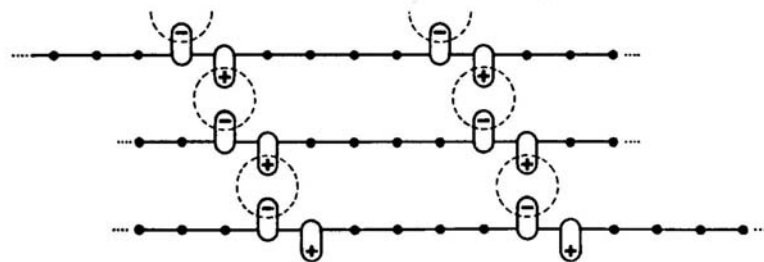


FIG 2.11: Forças atrativas entre grupos polares de cadeias adjacentes
POWELL, 1988

Polímeros podem ser encontrados nos estados amorfo e semicristalino. O estado amorfo se caracteriza por ser formado por um emaranhado de cadeias moleculares enroladas aleatoriamente, sem qualquer ordem estrutural (POWELL, 1988).

O estado cristalino pode existir em materiais poliméricos, porém com arranjos atômicos mais complexos, do que aqueles observados em metais e cerâmicos. As moléculas poliméricas, como conseqüência de seu tamanho e complexidade, são parcialmente cristalinas (ou semicristalinas), possuindo regiões cristalinas dispersas em uma matriz amorfa. Polímeros semi-cristalinos são ditos possuir uma estrutura bi-fásica (amorfa-cristalina) (ENGEL, 1981). O arranjo cristalino espacial, das

cadeias moleculares, tem sido descrito, basicamente, por dois modelos: o da micela franjada e o da cadeia dobrada. O modelo da micela franjada, como mostrado na FIG. 2.12, considera o polímero semicristalino consistindo de pequenas regiões cristalinas, que possuem um alinhamento definido, chamadas de cristalitos ou micelas, imersas em uma matriz amorfa, composta de moléculas orientadas aleatoriamente. Este modelo permite que uma única molécula possa fazer parte de mais de um cristalito e, ainda, participar da região amorfa. O modelo da micela franjada explica muito bem o comportamento de polímeros semi cristalinos, se a quantidade de material cristalizável for menor do que 50 %; a partir daí, o modelo que melhor explica o comportamento é o da cadeia dobrada.

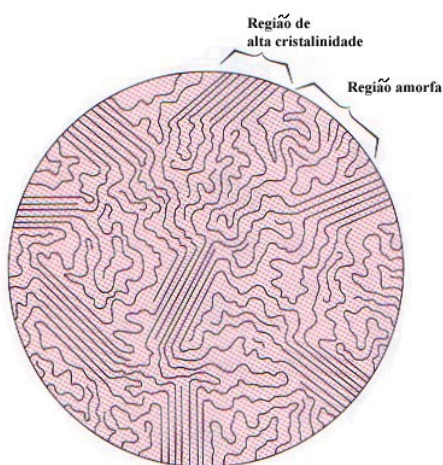


FIG. 2.12: Modelo de micela franjada de um polímero semicristalino
CALLISTER, 1999

No modelo de cadeia dobrada, cristais denominados lamelas, com aproximadamente 10 à 20 nm de espessura e 10 μm de comprimento se formam em uma estrutura multicamada, como ilustrado na FIG. 2.13, onde as cadeias moleculares existentes dentro das lamelas se dobram nas faces da mesma, para frente e para trás, deixando os eixos das cadeias moleculares perpendiculares ao plano da lamela (TAGER, 1972).

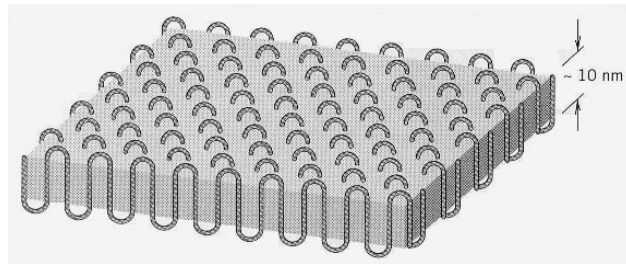


FIG 2.13: Estrutura da cadeia dobrada
CALLISTER, 1999

Muitos polímeros formam cristais na forma esférica, denominados esferulitos. O esferulito consiste de um agregado de lamelas de cadeia dobrada, com aproximadamente 10 nm de espessura, que irradiam do centro para fora, como mostrado na FIG. 2.14.

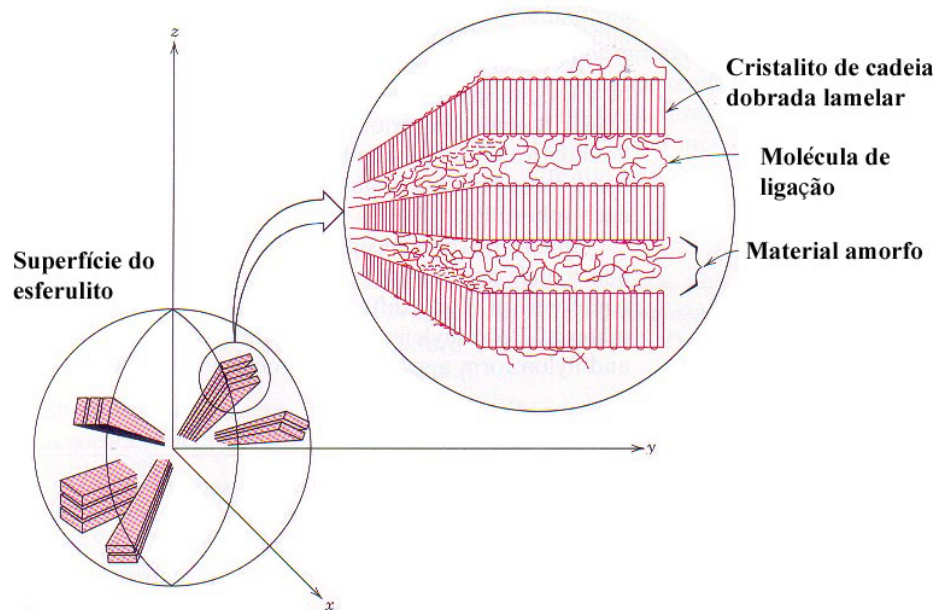


FIG. 2.14: Representação esquemática da estrutura detalhada de um esferulito
CALLISTER, 1999

Quando dois esferulitos se encontram, o caráter esférico é perdido, formando-se um contorno plano, onde é provável encontrar uma camada de material amorfo, rica em impurezas. A FIG. 2.15 apresenta o aspecto da lamela e o desenvolvimento do esferulito com contorno plano.

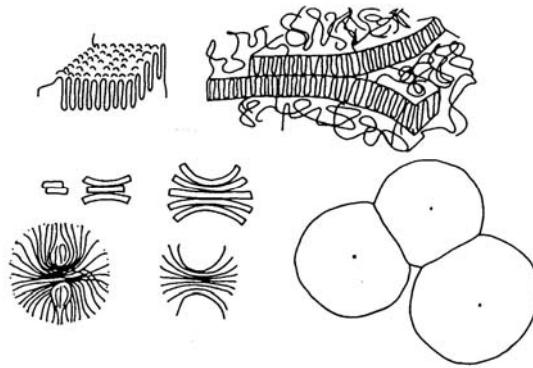


FIG 2.15: Lamela e o desenvolvimento de esferulitos
POWELL, 1988

As propriedades mecânicas dos polímeros são altamente sensíveis às mudanças de temperatura. A mobilidade molecular de polímeros termoplásticos lineares amorfos é termicamente ativada, ou seja, quando se aquece lentamente um polímero, os grupos laterais da cadeia adquirem suficiente energia para produzir sua rotação, como mostrado na FIG. 2.16, produzindo uma queda no módulo de elasticidade. Esta temperatura é chamada de temperatura de transição β (T_β). Com a continuação do aquecimento lento do polímero, é alcançada a temperatura de transição vítrea, T_g , onde blocos inteiros ou segmentos da cadeia polimérica (provavelmente de 10 a 15 átomos) se tornam livres para se mover como entidades próprias, em um movimento semelhante ao realizado por um eixo de virabrequim. O módulo e a rigidez caem significativamente nesta temperatura (POWELL, 1988).

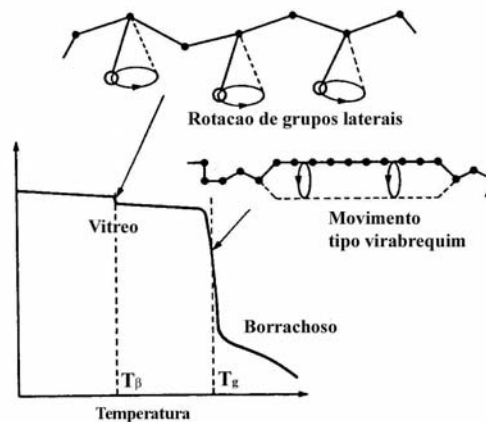


FIG 2.16: Transições em polímeros amorfos
POWELL, 1988

Este processo é reversível quando o material é resfriado lentamente, porém, se o resfriamento for rápido, não haverá tempo para que os segmentos de cadeia retornem a sua posição de equilíbrio, aumentando desta forma o volume livre no material. O resultado é que alguns espaços, dentro da massa polimérica, que deveriam ser preenchidos pelo polímero, não o são. Caso este polímero, termodinamicamente instável, for aquecido a uma temperatura entre as temperaturas de transição vítrea e de transição β , os grupos laterais e átomos individuais da cadeia podem ajustar suas posições e, assim, preencher lentamente o volume livre. Este processo é conhecido por envelhecimento físico.

As propriedades mecânicas dos polímeros são especificadas usando parâmetros semelhantes aos utilizados para metais e cerâmicos, como módulo de elasticidade, resistência à tração, à fadiga e ao impacto. Para muitos polímeros, o simples teste de tração é empregado para a caracterização destes parâmetros, porém, estes são, na maioria das vezes, muito sensíveis à taxa de deformação, à temperatura e à natureza química do ambiente (presença de água, oxigênio, solventes orgânicos etc). Os polímeros, assim, podem apresentar diferentes comportamentos mecânicos, como mostrado na FIG. 2.17.

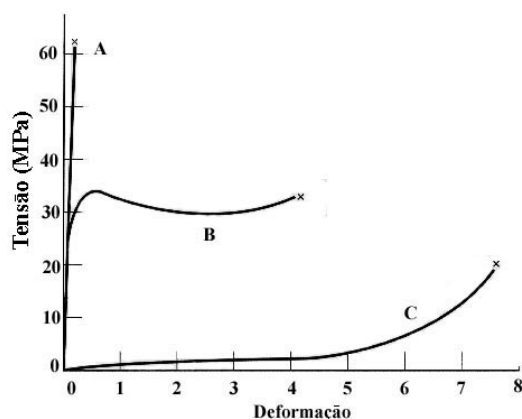


FIG.2.17: Curvas características tensão x deformação dos polímeros SEYMOUR, 1980

A curva A apresenta o comportamento que ocorre em polímeros frágeis - a fratura ocorre na região de deformação elástica. Os materiais plásticos apresentam um comportamento semelhante ao encontrado em materiais metálicos (curva B); ocorre uma deformação elástica inicial, seguida por um escoamento e por uma

região de deformação plástica, antes da quebra do material. A curva C apresenta o comportamento de um elastômero, totalmente elástico. O módulo de elasticidade e o alongamento percentual são determinados da mesma maneira que para os metais. Nos plásticos, o ponto de escoamento é considerado o ponto máximo na curva logo após o término da região elástica e a resistência à tração corresponde a tensão de fratura. A resistência à tração pode ser maior ou menor do que a resistência de escoamento.

A deformação elástica de polímeros semicristalinos, como resposta às tensões de tração, ocorre através do estiramento das moléculas na cadeia, na direção da tensão aplicada, modificando as ligações covalentes entre os átomos. Neste processo, pode ocorrer um leve deslocamento das moléculas adjacentes, que são unidas por ligações de van der Waals, mais fracas. O mecanismo de deformação plástica pode ser descrito pelas interações entre as regiões cristalinas (lamelas) e as regiões amorfas, ocorrendo em vários estágios conforme esquematizado na FIG. 2.18.

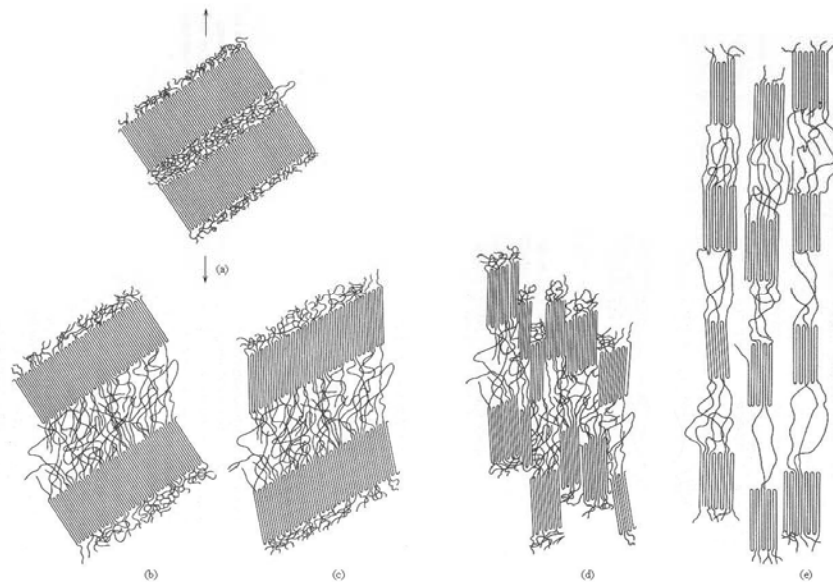


FIG. 2.18: Mecanismo de deformação plástica de polímeros semicristalinos
OSSWALD, 1995

No estágio inicial da deformação (a), o emaranhado de cadeias se desenrola, as cadeias deslizam umas sobre as outras e se alinham na direção da carga aplicada, enquanto que as moléculas de ligação tendem a ficarem alongadas (b). No segundo

estágio (c) as lamelas se inclinam para alinhar-se com a direção da carga aplicada. No terceiro estágio (d), segmentos das lamelas se separam por deslizamento, permanecendo unidos apenas pelas moléculas de ligação. No último estágio (e) os segmentos e as moléculas de ligação se alinham na direção do eixo de tração. Este processo produz uma estrutura altamente orientada.

O ensaio de tração de polímeros semicristalinos, inicialmente sem orientação preferencial, apresenta um aspecto macroscópico peculiar no desenvolvimento da deformação plástica. O material ao alcançar a tensão de escoamento, apresenta uma pequena estricção na região de controle. Na estricção, as cadeias estão orientadas (o eixo das cadeias se alinha, paralelamente, a direção de sollicitação), tornando o material mais resistente à deformação. A continuidade da deformação (alongamento) ocorrerá pela propagação desta região de estricção, ao longo do comprimento do corpo de prova, até que esta tenha sido propagada por todo o corpo de prova. Este processo está apresentado na FIG. 2.19.

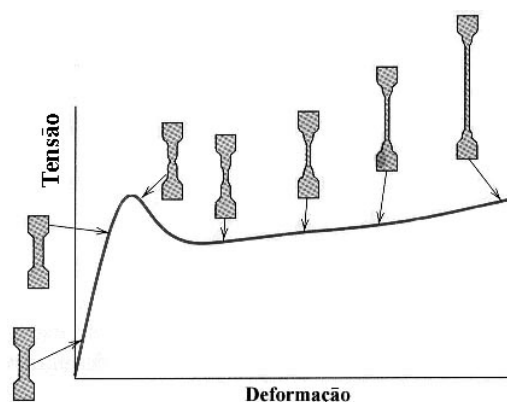


FIG 2.19: Estágios na deformação de um polímero semicristalino
CALLISTER, 1999

As propriedades mecânicas de um polímero aumentam com o grau de cristalinidade (KACZMAREK, 1996). Assim, as propriedades mecânicas de alguns polímeros amorfos podem ser melhoradas, induzindo-se por estiramento, à temperatura ambiente, uma cristalinidade no material.

O estudo do comportamento mecânico de polímeros é complexo, porém, de um modo geral, a flexibilidade molecular tem papel fundamental na determinação do comportamento na fratura do polímero, ou seja, na sua ductilidade ou fragilidade. Nos polímeros rígidos, tais como o poliestireno e os acrílicos, os segmentos moleculares

possuem grande dificuldade em se desembaraçarem e assim responder rapidamente à aplicação das solicitações impostas, o que produz uma fratura frágil. Os polímeros flexíveis apresentam melhor resistência ao impacto, pois, nas mesmas condições de ensaio, os seus grandes segmentos moleculares tem maior facilidade para se desembaraçarem, respondendo rapidamente às solicitações dinâmicas (SMITH,1998).

2.3. POLICARBONATO

Os policarbonatos (PC) são poliésteres do ácido carbônico, que apresentam o grupo carbonato na sua cadeia principal, conforme mostrado na FIG. 2.20. Existem basicamente dois tipos de policarbonatos, os alifáticos e os aromáticos.

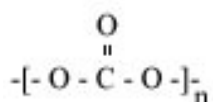


FIG. 2.20: Grupo carbonato

PAKULL, 1991

Os policarbonatos alifáticos, que são compostos de cadeia aberta ou compostos cíclicos que se assemelham aos compostos de cadeia aberta, possuem uma importância econômica muito pequena. Exibem pesos moleculares entre 500 e 5000 g/mol e raramente são usados como termoplásticos (PAKULL, 1991).

Os policarbonatos aromáticos possuem anéis aromáticos (benzeno) e grupos carbonatos na cadeia principal e grupos metila ligados a esta cadeia, como mostrado na FIG. 2.21, onde o grupo funcional cromóforo é o carbonato.

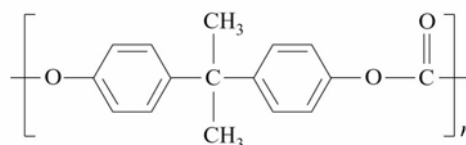


FIG. 2.21: Policarbonato de Bisfenol-A

ARAÚJO, 1998

O policarbonato é um termoplástico amorfo, insolúvel em água, álcoois, ácidos orgânicos e hidrocarbonetos alifáticos. Seus solventes preferidos são clorofórmio, tetracloreto e di-cloro-metano, sendo o último considerado excelente devido ao seu baixo ponto de fulgor e baixa toxicidade. O PC é, mais comumente, sintetizado por meio de reações de policondensação interfacial entre o Bisfenol-A e o fosgênio. O policarbonato de Bisfenol A, um dos polímeros de engenharia mais importantes, apresenta uma combinação única de propriedades tais como: transparência, alta resistência ao impacto, excelente estabilidade dimensional ao calor, excelentes propriedades elétricas e é auto-extinguível à chama.

O PC de Bisfenol A apresenta um peso molecular variando entre 20000 à 200000 g/mol, densidade de 1,2 g/cm³ e temperatura de transição vítrea (T_g) de, aproximadamente, 150°C. A alta temperatura de transição vítrea (T_g) é explicada pelo retardo que ocorre nos movimentos dos segmentos de cadeia, que contém os anéis aromáticos e as longas unidades repetidas (PAKULL, 1991). O policarbonato de bisfenol-A apresenta, na temperatura ambiente, ductilidade em tração, o que o distingue de outros termoplásticos amorfos, tais como o poliestireno (PS) e o poli(metacrilato de metil) (PMMA), que apresentam resistência à tração e módulo de elasticidade similares aos do PC, porém com tenacidade bem inferior.

A TAB. 2.1 apresenta as propriedades do policarbonato de Bisfenol A.

TAB. 2.1 : Propriedades do policarbonato de bisfenol A

Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Limite de escoamento (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência ao impacto à 23°C (kJ/cm ²)*
72	120	63	2400	35

PAKULL, 1991

* corpo de prova entalhado.

A resistência à tração, ao impacto e à flexão aumentam com o peso molecular, até cerca de 22000 g/mol; somente pequenas variações nas propriedades são observadas com o aumento do peso molecular a partir deste valor (WOLFE, 1988; SHERMAN, 1982).

O policarbonato, em ensaios de tração em baixas velocidades de deformação, falha de maneira frágil, enquanto que, em velocidades mais altas, ocorre fratura dúctil, o que não é comum de ocorrer em outros materiais (PITMAN, 1978).

O PC, quando submetido a um tratamento térmico de recozimento em uma temperatura abaixo da T_g , pode apresentar envelhecimento físico. Dentre as propriedades que mais se alteram, neste processo, está a tenacidade do policarbonato, que é função da temperatura e do tempo de recozimento (HILL, 1990). O envelhecimento produz, geralmente, um aumento na densidade, nas resistências à tração e à flexão e no módulo de elasticidade e uma diminuição na resistência ao impacto e no alongamento na ruptura, devido, provavelmente, a um aumento do empacotamento molecular.

A interação do PC com agentes ambientais, tais como radiação ultra-violeta, umidade etc, pode, em certas situações, produzir alterações nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

Face as suas boas propriedades de engenharia, o PC tem sido utilizado em diversas aplicações industriais: na área médica (sistemas de diálise, pulmão artificial, seringas etc), na indústria automotiva, na indústria de construção civil, na produção de artefatos para instalações elétricas, na produção de embalagens diversas, na indústria de equipamentos óticos e fotográficos, na indústria nuclear, na indústria de material bélico (blindagens balísticas transparentes para proteção pessoal e para veículos de uso civil e militar) etc.

Artefatos de PC podem ser fabricados por meio de processos convencionais de moldagem, por injeção e por extrusão.

É sabido que as propriedades mecânicas de polímeros amorfos podem ser melhoradas por laminação, especialmente a laminação a frio que aumenta a resistência ao impacto em algumas direções. Esta melhora é atribuída a uma possível mudança morfológica produzida no PC, e não à orientação do laminado (YOUNG, 1986).

2.4. POLIURETANO

Poliuretano (PU) é o termo usado para designar uma infinidade de polímeros, de alto peso molecular, que se baseiam na química do isocianato. Foi descoberto, em 1937, por Otto Bayer, pela reação de poliadição de um diisocianato com um diol, como mostrado na Figura 2.22 (CHIRIAC, 1970).

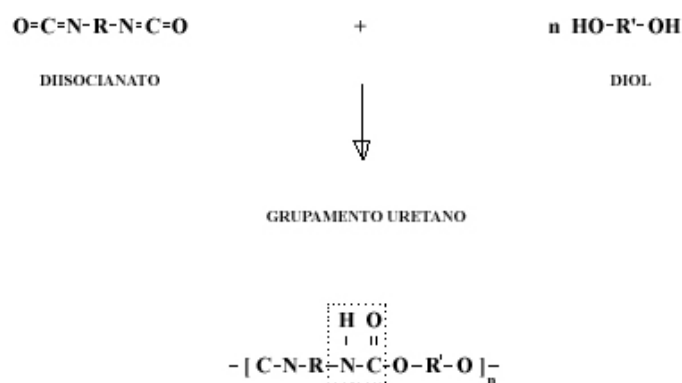


FIG. 2.22: Poliuretano
DELPECH, 1996

O poliuretano é sintetizado de forma muito simples, por uma reação de poliadição em etapas, basicamente a partir de compostos hidroxilados (OH) e isocianatos (NCO), ambos com funcionalidade igual ou superior a dois. Quando a funcionalidade de um ou de ambos é maior do que dois, poliuretanos ramificados ou reticulados podem ser obtidos (DELPECH, 1996). O elemento estrutural característico deste polímero é o grupo uretano, formado durante a reação de poliadição, e que é, também, o grupo funcional cromóforo. Comparado à outros grupos funcionais, tais como éter, éster e uréia, presentes na composição deste polímero, o grupo uretano representa, freqüentemente, apenas uma pequena parcela da composição total do poliuretano (4% a 6% na espuma flexível), demonstrando que, as propriedades deste polímero não são, significativamente, afetadas por este grupo. Na prática, polímeros que não contenham ou contenham muito pouca quantidade de grupos uretanos em sua cadeia polimérica, são também

classificados como poliuretanos, contanto que estes produtos sejam derivados da reação química do isocianato (di ou polifuncionais) (OERTEL, 1994).

Os monômeros hidroxilados de baixo peso molecular, tais como etileno glicol, glicerina etc, agem como extensores de cadeia ou como agentes de reticulação. Os de peso molecular mais alto (com peso molecular médio até cerca de 8000 g/mol) são a base para a síntese dos poliuretanos, contribuindo nas propriedades finais de tais produtos. Estes são obtidos de duas classes de produtos sintéticos: os poliéteres e os poliésteres. Existem alguns produtos hidroxilados naturais, como celulose, lignina e óleo de mamona, também usados na síntese de poliuretanos, porém sem muita importância. As poliamidas, além dos polióis, possuem um importante papel na formação dos poliuretanos, ou como extensores de cadeia, ou como iniciadores na formação dos polióis.

Os isocianatos, que podem ser alifáticos ou aromáticos, são utilizados diretamente como produzidos ou modificados. Os aromáticos são os mais importantes, por serem economicamente mais acessíveis e por serem mais reativos do que os alifáticos. Os isocianatos alifáticos só são usados quando se necessita obter propriedades especiais no produto final, apenas fornecidos pelos mesmos, como por exemplo, revestimentos leves, que só podem ser obtidos com poliisocianatos alifáticos (OERTEL, 1994).

O peso molecular do poliuretano é controlado pela proporção de seus constituintes, expressa em termos das razões molares de seus grupos funcionais reativos, isocianato/hidroxila (NCO/OH), que deve ser próximo de 1 para a obtenção de poliuretanos de alto peso molecular (AGNELLI, 1983).

A grande variedade de isocianatos e polióis disponíveis para a síntese de poliuretanos possibilita a produção de polímeros lineares e reticulados, que contém, além de ligações uretânicas, que são à base de sua classificação, outros tipos de ligações provenientes dos monômeros utilizados, do método de produção do polímero. Esta diversidade leva a uma ampla gama de produtos, com propriedades finais variadas, concedendo a este polímero um importante papel no mercado mundial de polímeros sintéticos. O poliuretano é, dessa forma, um dos polímeros mais versátil, fornecendo produtos que podem ser macios ou duros, elásticos ou rígidos, celulares ou maciços, solúveis ou insolúveis.

O poliuretano pode ser produzido por vários métodos, dependendo do meio de preparação (sem solvente, em solução, em água), da seqüência de adição dos reagentes (em uma ou duas etapas) e do tipo de cura (sistema de um componente ou de dois componentes). Reações sem o emprego de solvente são utilizadas na produção de espumas rígidas e flexíveis, elastômeros fundidos e poliuretanos termoplásticos, o que representa uma vantagem ecológica sob outros tipos de polímeros. Estas reações são muito rápidas, especialmente na presença de catalizadores, e podem ser realizadas por polimerização em uma etapa ou em duas etapas. No processo em uma etapa o meio reacional é diretamente formado com todos os constituintes do polímero com simultânea adição de estabilizadores, retardantes de chama, agentes de sopro e outros aditivos. No processo em duas etapas, ilustrado na FIG. 2.23, obtém-se um produto intermediário da reação de poliadição do isocianato, constituído de cadeias de baixo peso molecular com grupamentos terminais reativos (isocianato ou hidroxila), chamado de pré-polímero, antes que ocorra a extensão da cadeia com diol de baixo peso molecular (segunda etapa) (OERTEL, 1994).

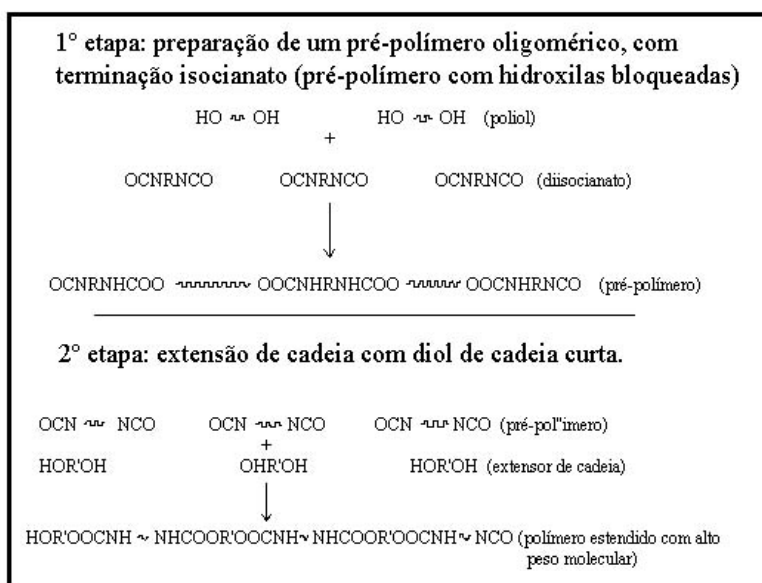


FIG.2.23: Formação de poliuretanos elastoméricos pelo processo de duas etapas
AGNELLI, 1983

Os sistemas poliméricos aquosos, que estão incluídos entre os sistemas químicos menos poluentes, são preparados por polimerização em emulsão ou envolvem a dispersão de um polímero pré-formado em água. A dispersão aquosa de

poliuretano é um sistema coloidal, no qual as partículas poliméricas estão dispersas numa fase contínua aquosa.

As propriedades do poliuretano são influenciadas pela sua morfologia estrutural, que é determinada pela interação entre as cadeias poliméricas (forças intercadeias). Os poliuretanos, segundo a morfologia, podem ser classificados como poliuretanos sem estrutura segmentada e com estrutura segmentada. Os sem estrutura segmentada com dois componentes, por exemplo 1,6-hexano diisocianato e 1,4-butano diol, devido ao grande número de ligações de hidrogênio entre os grupos NH e CO, possuem, normalmente, alto grau de cristalinidade, alta dureza e alta resistência mecânica, porém baixo grau de solubilidade (FIG. 2.24).

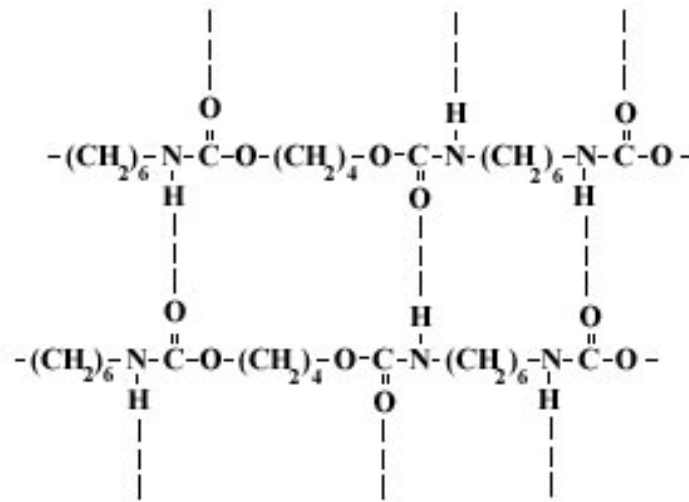


FIG. 2.24: Pontes de hidrogênio entre as cadeias de poliuretano
OERTEL, 1994

Os poliuretanos segmentados possuem, normalmente, três componentes básicos:

- polióis poliéster ou poliéter, de cadeia longa
- diisocianato
- glicol, água ou diamina (extensor de cadeia curta)

A FIG. 2.25 apresenta a estrutura ideal de um poliuretano segmentado.

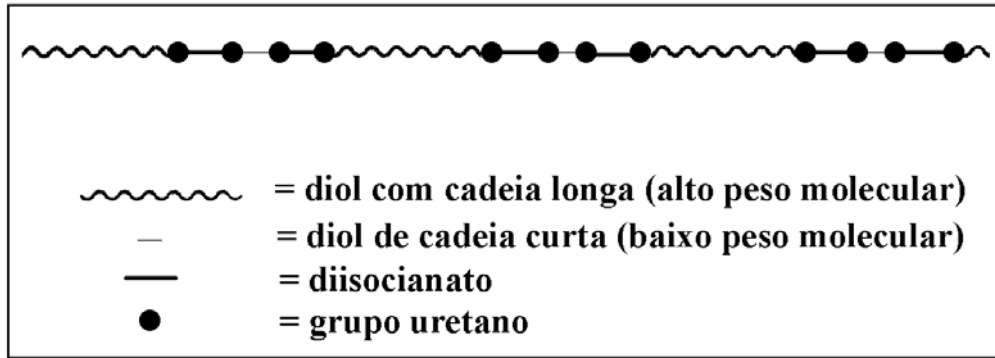


FIG.2.25: Representação da estrutura ideal de um poliuretano segmentado
LAGASSE, 1977

O PU segmentado pode ser descrito como um copolímero em bloco linear do tipo $(AB)_n$ onde A é o poliól poliéster ou poliéter de cadeia longa e B, um diol de cadeia curta, quimicamente unidos por moléculas de diisocianatos (LAGASSE, 1977). Nesta estrutura A é o segmento com mobilidade molecular, baixa temperatura de transição vítrea e formato em espiral, considerado o segmento flexível desta cadeia e B, tendo, aproximadamente, 2 à 12 átomos de carbono e temperatura de transição vítrea acima da temperatura de uso, é o segmento rígido.

Os elastômeros termoplásticos são polímeros segmentados, sendo, assim, classificados por apresentarem alta resiliência à temperatura ambiente, característica de elastômeros, e terem estrutura linear que permite o processamento a altas temperaturas, como nos termoplásticos (BARBOSA, 1982). Os elastômeros termoplásticos de poliuretano apresentam alta resistência à ruptura, ao rasgamento e à abrasão, tendo, porém, baixa viscosidade no estado líquido, o que simplifica muito o processo de fabricação dos manufaturados, sua característica mais importante (SCHOLLENBERGER, 1988). O alto desempenho destes materiais proporciona uma grande variedade de usos, incluindo aplicações como revestimentos e adesivos. A tensão de ruptura destes materiais, varia entre 25,5 e 62,0 MPa, o módulo de elasticidade em tração para 300% de alongamento varia entre 34 e 76 MPa e o alongamento na ruptura entre 225 e 650% (SMITH, 1998).

Adesivo é definido como uma substância polimérica capaz de manter aderente, com alta resistência ao cisalhamento, as superfícies de uma junta. Colagem por adesivo é o método mais apropriado para unir estruturas metálicas e não-metálicas, onde resistência mecânica, rigidez e resistência a fadiga devam ser maximizados

com um mínimo de acréscimo no peso do sistema. Os laminados fabricados por colagem com adesivos, em comparação com outras formas de se produção de laminados, não enfraquecem quando serrados, rebitados, aparafusados e suas superfícies não são expostas à tensões térmicas, como no processo de soldagem. Adesivos poliméricos podem ser usados na união de uma grande variedade de combinações de materiais, incluindo sistemas metal-metal, metal-plástico, plástico-plástico, plástico-cerâmico etc (BALDAN, 2004). Nestes sistemas, um impacto dinâmico pode ocasionar falha na interface (falha interfacial), quando a interação (colagem) é fraca, ou nos materiais (falha coesiva), quando a interação é forte (ROTTLER, 2003).

Adesivos poliuretânicos possuem uma composição muito variada e são usados em diferentes aplicações. Um aspecto comum aos mesmos é que o grupo uretano está presente ou é formado durante o uso. Podem ser dos seguintes tipos:

- adesivo reativo, consistindo de dois ou mais componentes de baixo peso molecular – polióis e isocianatos – que reagem para formar o grupo uretano no filme
- adesivo, ou consistindo de poliuretano líquido de alto peso molecular, terminado em isocianato, que reage com a umidade ambiente para formar um filme adesivo curado.
- adesivo a base de solvente, que contém poliuretanos de alto peso molecular, com terminação hidroxila, onde a colagem ocorre por meio do processo físico de evaporação do solvente.
- adesivo a base de água, que contém poliuretanos de alto peso molecular dispersos em água, onde a colagem se faz pela evaporação da água.
- adesivo fundido a quente, onde a colagem ocorre pelo resfriamento do poliuretano fundido.

Adesivos de poliuretanos alifáticos são preferidos aos aromáticos, quando transparência é fundamental, pois este último forma produtos amarelados quando da sua fotodegradação.

2.5. COMPÓSITOS LAMINADOS

Um compósito laminado consiste de duas ou mais camadas de materiais diferentes ou não, completamente unidas, cujas propriedades diferem e são mais desejáveis do que as de seus constituintes (WRIGHT,1974). Assim sendo, o uso destes laminados só é vantajoso, em engenharia, caso ofereça uma melhoria em uma propriedade específica desejada ou numa combinação de propriedades necessária a uma dada aplicação, a um custo menor do que o de uma estrutura monolítica, ou seja, formada por um único material. Na realidade, algumas combinações de propriedades, como por exemplo dureza superficial com núcleo tenaz, resistência mecânica e baixa densidade, resistência mecânica e resistência à corrosão etc., nem sempre podem ser conseguidas utilizando-se apenas um único material, sendo portanto necessário o uso de um compósito para a obtenção destas combinações de propriedades.

As propriedades mecânicas de um compósito laminado, tais como elasticidade, limite de escoamento e tenacidade à fratura, dependem da propriedade específica de cada elemento constituinte, da fração volumétrica e do tipo de arranjo destes elementos, da força de coesão entre suas camadas, bem como da maneira de carregamento imposta a este laminado (CLAUDÉ, 2001).

Um compósito pode ser anisotrópico ou isotrópico, isto é, suas propriedades podem variar ou não com a orientação. Este comportamento pode, também, ocorrer nos materiais constituintes do compósito. Por exemplo, o processamento de um material, ao produzir uma estrutura com uma orientação preferencial, torna-o anisotrópico. Em um laminado, a anisotropia pode ser função do arranjo e da anisotropia dos materiais constituintes. Um laminado pode apresentar dois arranjos básicos: unidirecional, onde as camadas são colocadas em uma mesma direção, e de camadas cruzadas (Figura 2.26), onde cada camada possui uma direção diferente, podendo ou não ser alternadamente repetida (CALLISTER, 1999).

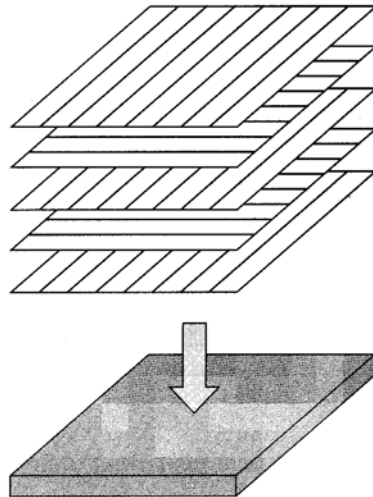


FIG. 2.26: Arranjo de camadas cruzadas alternadamente repetidas a 90 graus.

CALLISTER, 1999

Em um arranjo unidirecional, o laminado será isotrópico, se todos os seus constituintes também o forem. Em um arranjo de camadas cruzadas com constituintes isotrópicos, a isotropia do laminado será conseguida quando a montagem é feita de tal maneira que cada camada anule o efeito da subsequente no arranjo; caso contrário, o laminado será anisotrópico.

O módulo de elasticidade e o limite de escoamento de um laminado podem ser calculados por meio de uma função linear que relaciona, respectivamente, os módulos de elasticidade e os limites de escoamento dos elementos constituintes com as suas frações volumétricas. É a chamada “regra das misturas”. Por exemplo, sob carregamento uniaxial no plano do laminado, isto é, em qualquer direção paralela ao laminado, pode se prever, por meio da “regra das misturas”, o módulo de elasticidade deste laminado :

$$E = E_1f_1 + E_2f_2 + \dots + E_nf_n \quad \text{Eq. 2.4.1}$$

onde E_1, E_2, \dots, E_n são os módulos de elasticidade dos componentes do laminado e f_1, f_2, \dots, f_n as suas respectivas frações volumétricas.

Em certos casos, as propriedades não podem ser previstas pela “Regra das misturas”, como, por exemplo, no cálculo do módulo de elasticidade de um laminado sob carregamento torcional, onde os constituintes não apresentam uma distribuição uniforme do seu módulo de elasticidade, ao longo da espessura.

É interessante notar que o escoamento de um laminado não segue o mesmo comportamento de um material monolítico, ou seja, o de escoar quando a tensão excede o valor do seu limite de escoamento, pois, a tensão em cada componente do laminado não é, necessariamente, a tensão média no laminado.

No escoamento de laminados, é mais conveniente considerar o critério de deformação crítica, que considera que o laminado se deformará plasticamente na camada de menor relação Y/E , onde Y é o limite de escoamento do material constituinte e E o seu módulo de elasticidade (BESSE, 1974).

A tenacidade, nos compósitos laminados depende do arranjo geométrico, bem como da tenacidade de seus materiais constituintes.

Os compósitos laminados apresentam uma grande vantagem, pois têm a capacidade de interromper, nas interfaces existentes, a propagação de uma trinca interna, alterando o estado de tensão operante na fratura. O estado de tensões, na ponta de uma trinca que se propaga é triaxial, o que favorece o processo de clivagem, ruptura das ligações atômicas em um determinado plano perpendicular à sollicitação externa, sem prévia ocorrência de deformação plástica. A trinca, ao encontrar uma interface no laminado, pode ser inibida ou dividida em fraturas secundárias. As trincas são desviadas para novas direções menos críticas, o que favorece a delaminação, isto é, a separação de duas camadas na interface (ALMOND, 1969). A resposta da interface à aproximação da trinca, depende do tipo de arranjo geométrico apresentado pelo laminado. Existem dois tipos básicos de arranjo geométrico: obstrutor de trincas e divisor de trincas, apresentados na Figura 2.27.

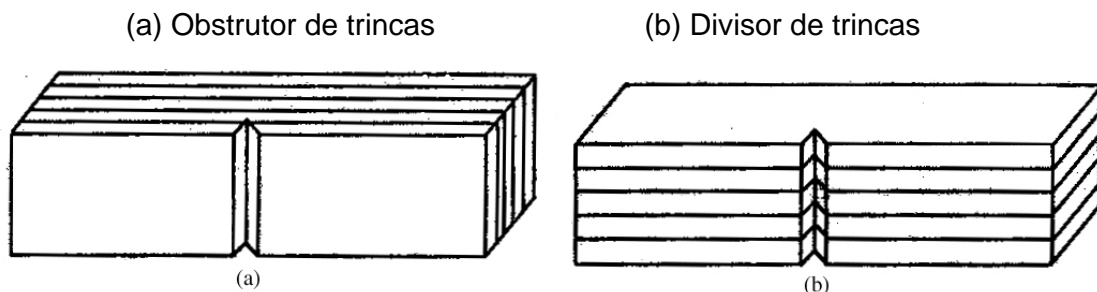


FIG. 2.27: Diagrama esquemático dos arranjos em laminados
ALMOND, 1969

-- Obstrutor de trincas ("crack arrester"), onde a direção de propagação da trinca é perpendicular ao laminado. A melhoria na resistência a fratura é atribuída à delaminação que ocorre na interface à frente da trinca, devido à resistência da interface ser menor do que a componente de tensão na ponta da trinca, na direção de propagação desta, produzindo o seu embotamento com conseqüente alívio do estado triaxial de tensão. Para que a fratura continue a se propagar, é necessário o reaparecimento da trinca aguda, o que absorve consideravelmente mais energia do que a propagação continuada de uma trinca pré-existente.

A seqüência de delaminação no arranjo obstrutor de trincas, observada na interface de um laminado, é mostrada na Figura 2.28.

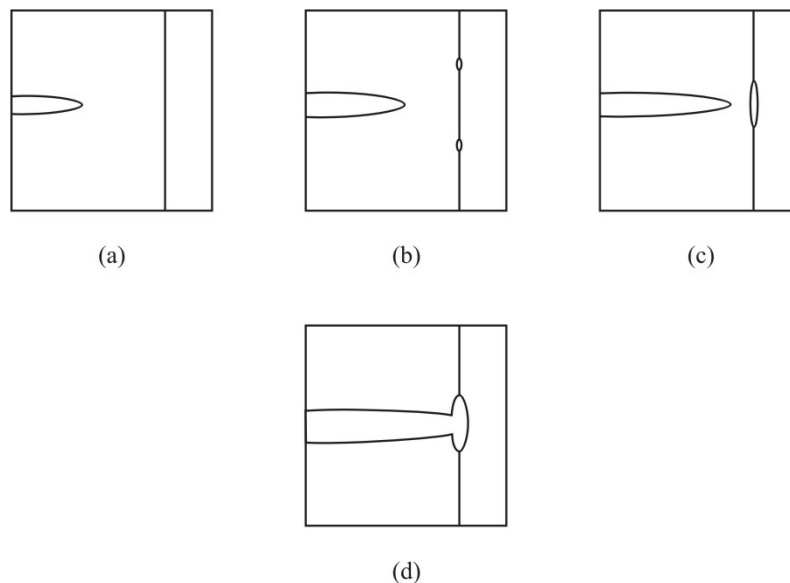


FIG. 2.28: Seqüência de delaminação no arranjo obstrutor de trincas.
ALMOND, 1969

-- Divisor de trincas ("crack divider"), onde a frente da trinca é paralela à espessura do laminado. A melhoria na resistência à propagação da trinca é, também, atribuída à delaminação, porém produzida por um diferente mecanismo. Neste caso, devido ao componente de tensão no plano da interface, que é perpendicular à direção de propagação da trinca, ocorre delaminação, dividindo a trinca principal em trincas paralelas que se propagam independentemente nas camadas do laminado. Nos casos em que a espessura das camadas é suficientemente fina, o estado de tensão triaxial não pode ser mantido, e, em conseqüência, a fratura por clivagem não mais

ocorre e a fratura absorve mais energia do que a necessária para a propagação da trinca. A FIG. 2.29 apresenta o processo de propagação da trinca no arranjo divisor de trincas de trincas.

Em conseqüência, nos dois casos, haverá possibilidade de inibir a propagação da trinca na segunda ou demais camadas, aumentando a tenacidade do laminado, ou seja, a capacidade do laminado de resistir a aplicação de uma carga repentina sem falhar, independentemente das características estruturais dos materiais constituintes.

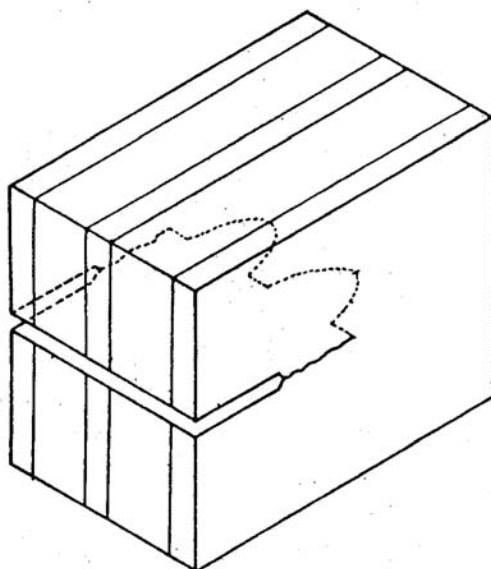


FIG. 2.29: Propagação da trinca em um laminado no arranjo divisor de trincas

ALMOND, 1969

A tenacidade é avaliada, de uma maneira geral, pela medida da quantidade de energia absorvida pelo material em um ensaio dinâmico e pela observação dos aspectos macroscópicos e microscópicos das superfícies de fratura. A tenacidade pode ser determinada por vários processos; um dos mais utilizados é a medida da resistência ao impacto em pêndulos de queda livre, tipo Charpy e Izod. Outros tipos de testes podem ser empregados para a determinação da tenacidade, por exemplo, o ensaio de queda livre de um peso determina a energia necessária para o início da fratura no material, fornecendo uma medida indireta da sua tenacidade.

2.6. COMPORTAMENTO DINÂMICO E BALÍSTICO

O comportamento de materiais para aplicações em blindagens balísticas pode ser realizado por métodos determinísticos ou probabilísticos (ZUKAS, 1982). Os métodos determinísticos se utilizam das leis de conservação de energia, de massa e de quantidade de movimento, além das equações de estado dos materiais para determinar a velocidade crítica de impacto, aquela em que não ocorre perfuração, de acordo com um certo critério que fixa qual o dano permitido no material. Os métodos probabilísticos são baseados em modelos que utilizam uma série muito grande de impactos (estatístico), analisando a ocorrência ou não de perfurações, onde o critério adotado é o do limite balístico, isto é, a velocidade onde a perfuração ocorre com uma certa probabilidade.

A aplicação de uma força externa a um corpo é, por definição, um processo dinâmico. Entretanto, quando a taxa de transferência da carga aplicada é baixa, pode-se considerar o processo de deformação como uma seqüência de etapas na qual o corpo permanece em equilíbrio estático, onde, a qualquer momento, o somatório das forças e dos momentos em todos os pontos é igual a zero.

Um processo é considerado dinâmico quando a transmissão da tensão interna não ocorre instantaneamente, da região de aplicação da carga para as diferentes regiões do corpo, pois o tempo não é suficiente para que isto aconteça. As tensões são, assim, transferidas de átomo para átomo, deslocando-se através do corpo em velocidades específicas, que podem ser calculadas com boa aproximação. O processo, onde tensões se deslocam pelo material, é chamado “onda de tensão”, cuja frente delimita a região deformada da região não deformada.

A deformação dinâmica envolve, freqüentemente, propagação de ondas, ao passo que a deformação quase-estática pode ser considerada como uma seqüência de estados de equilíbrio, que são tratadas pelas equações da mecânica (somatório das forças e dos momentos igual a zero, compatibilidade de deformações) (MEYERS, 1994).

Em conseqüência o comportamento balístico dos materiais depende de mecanismos com alta taxa de deformação envolvidos no processo, assim como da

resposta dinâmica dos materiais a estes mecanismos. De acordo com o nível de tensão existente no material, pode-se ter, como resposta à solitação externa, ondas elásticas, plásticas e de choque.

A onda elástica é aquela que transmite tensões que estejam no regime elástico do material. A velocidade da onda elástica (C_o) em um meio contínuo, depende da densidade do material (ρ) e do seu módulo de elasticidade (E), sendo dada por:

$$C_o = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad \text{Eq.2.7.1}$$

As ondas de tensão ao encontrarem um contorno ou uma interface do material, podem refletir ou refratar. Os efeitos de reflexão e de refração ocorrem quando a onda encontra um meio com diferente impedância sônica (I), que é definida como o produto da densidade do meio (ρ) pela velocidade da onda elástica (C_o), neste meio ($I = \rho \cdot C_o$). Neste processo, a onda pode, além de gerar uma onda refletida ou refratada, produzir outros tipos de onda. Assim uma onda longitudinal, pode produzir, ao encontrar uma interface, ondas transversais, refletidas e/ou refratadas. Uma onda compressiva ao ser refletida pode se transformar numa onda trativa, dependendo da impedância do meio subsequente.

Em um material dúctil, quando a tensão excede o limite elástico, ocorre deformação plástica, tanto em deformação dinâmica como em deformação quase-estática. Um pulso de tensão que está se deslocando pelo material se decompõe, em uma onda elástica e uma onda plástica, quando a sua amplitude excede o limite elástico.

A velocidade de uma onda plástica é dada por:

$$V_p = \sqrt{\frac{d\sigma/d\varepsilon}{\rho}} \quad \text{Eq.2.7.2}$$

onde $d\sigma/d\varepsilon$ é a inclinação da curva tensão (σ) versus deformação (ε) na região plástica e ρ é a densidade.

Na região elástica o módulo de elasticidade E é dado por $d\sigma/d\varepsilon$. Em um gráfico tensão versus deformação pode-se constatar que a inclinação da curva na zona elástica é maior do que na região plástica, mostrando que a velocidade de propagação de uma onda elástica é maior do que a de uma onda plástica.

As tensões cisalhantes podem ser negligenciadas quando as ondas de tensão excedem o limite de escoamento dinâmico do material, pois, nestas condições, o material se comporta como um fluido e pode ser considerado um gás perfeito, onde:

$$dP/dV = -\gamma.P/V \quad \text{Eq. 2.7.3}$$

onde P é a pressão, V o volume específico e γ

Neste caso as ondas são chamadas de ondas de choque, sendo tratadas matematicamente pelas equações de Rankine-Hugoniot. Quanto maior a amplitude do distúrbio, ou seja, quanto maior a tensão provocada pela solicitação externa, maior será sua velocidade de propagação, efeito este contrário ao que ocorre nas ondas plásticas, onde quanto maior a tensão menor é a sua velocidade. Este é o requisito fundamental de uma onda de choque, ou seja, regiões com maior amplitude de onda deslocam-se mais rápido do que as regiões de menor amplitude, produzindo, assim, descontinuidades na pressão, temperatura (ou energia interna) e densidade.

As equações de conservação de massa, de quantidade de movimento e de energia, para as ondas de choque, são as seguintes:

$$\rho_0.U_s = \rho.(U_s-U_p) \quad \text{Eq. 2.7.4}$$

$$\rho_0.U_s U_p = P-P_0 \quad \text{Eq. 2.7.5}$$

$$E-E_0 = \frac{1}{2} (P+P_0)(V_0-V) \quad \text{Eq. 2.7.6}$$

onde U_s é a velocidade de propagação da onda de choque, U_p a velocidade das partículas, ρ_0 a densidade do material antes da passagem da onda de choque e ρ a densidade do material durante a passagem da onda de choque; P_0 é a pressão antes da passagem da onda de choque e P a pressão durante a passagem desta onda; V_0 é o volume específico do material antes da passagem da onda de choque e V o volume durante a passagem desta onda; E_0 a energia interna do material antes da onda passar e E a energia interna durante a passagem da onda.

Estas equações, que são as relações de Rankine-Hugoniot, são aplicadas quando uma pressão descontínua se propaga em um material e apresentam cinco variáveis: pressão (P), velocidade da partícula (U_p), velocidade de choque (U_s), volume específico (V), ou densidade (ρ) e energia (E). É necessária,

conseqüentemente, uma equação adicional para a determinação de todos os parâmetros. Esta quarta equação, conhecida como equação de estado do material, é uma relação empírica entre as velocidades de choque e das partículas, sendo determinada experimentalmente por:

$$U_s = C_0 + S_1 U_p + S_2 U_p^2 + \dots \quad \text{Eq. 2.7.7}$$

onde S_1 e S_2 são parâmetros empíricos e C_0 , a velocidade do som no material à pressão zero.

Para a maioria dos materiais S_2 é zero e a equação se reduz a:

$$U_s = C_0 + S_1 U_p \quad \text{Eq. 2.7.8}$$

Estas relações são à base dos métodos determinísticos, onde algumas constantes podem ser determinadas empiricamente por meio de ensaios dinâmicos, tais como, ensaio por queda livre, em barra Hopkinson e em canhão a gás, usando-se pequenas quantidades de material.

No método probabilístico, testes balísticos são realizados em laboratórios de ensaios, denominados “casas balísticas”, onde se procura determinar a velocidade onde ocorre perfuração com uma certa probabilidade pré-fixada. O critério mais empregado é o da V_{50} , no qual se determina a velocidade para a qual 50% dos impactos resultam em penetração completa e 50% em penetração parcial. A FIG. 2.30 apresenta uma curva típica da probabilidade de perfuração em função da velocidade de impacto, para uma dada combinação projétil/alvo.

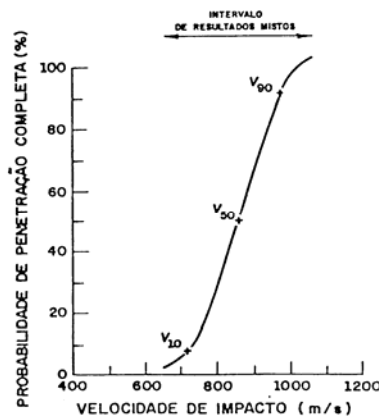


FIG. 2.30: Curva da probabilidade de perfuração de uma combinação projétil/alvo

ZUKAS, 1982

O método probabilístico exige, para o levantamento estatístico, uma quantidade de ensaios muito maior do que o necessário para o determinístico. O método probabilístico é baseado na ocorrência ou não da perfuração ou penetração completa. A perfuração é definida por um dos seguintes diferentes critérios: do Exército, da Marinha e de Proteção, ilustrados na FIG. 2.31 (TEST OPERATIONS PROCEDURE 2-2-710, 1977).

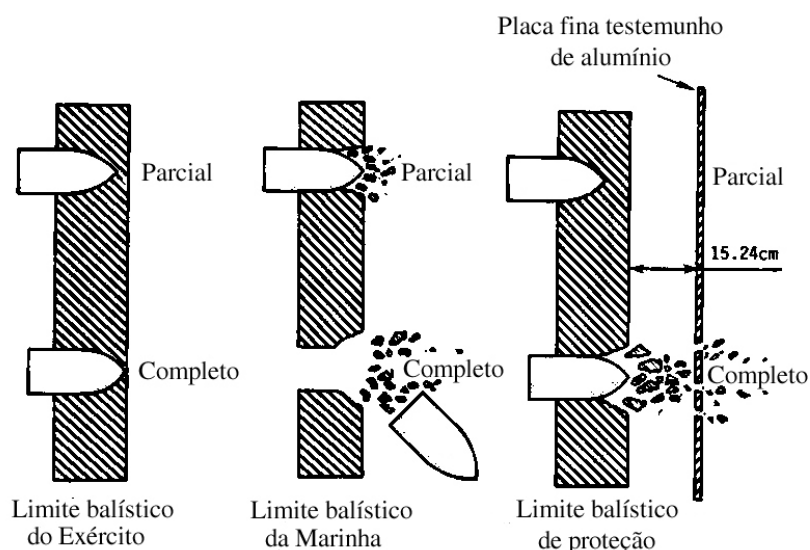


FIG. 2.31: Critérios de penetração da Marinha, do Exército e o de Proteção
ZUKAS, 1982

No critério do Exército, uma penetração completa ocorre quando uma luz visível atravessa o furo produzido na blindagem no ensaio balístico ou quando a ponta do projétil pode ser vista, a olho nú, na face posterior da blindagem. No critério da Marinha, uma penetração completa requer que o projétil ou uma maior porção deste possa ser visto, a olho nú, na face oposta do impacto. No critério de Proteção, uma penetração completa ocorre quando uma placa testemunha, colocada a uma distância de 5" (15,24 mm) da parte posterior do alvo, é perfurada por um ou mais fragmentos do alvo ou do projétil, ou pelo próprio projétil. O critério de proteção é utilizado, atualmente, para avaliar blindagens opacas e transparentes para veículos de passeio

Algumas normas, tal como a NIJ 0108.01, National Institute of Justice, Departamento de Justiça, USA, especificam uma placa de alumínio 2024 T3 ou T4 com espessura entre 0,005 mm e 0,5 mm, como placa testemunha.

Uma penetração parcial ocorre quando o projétil fica preso no alvo ou quando este ao atravessar o alvo, não possui suficiente energia para perfurar a placa testemunho e um impacto satisfatório, é aquele em que o projétil atinge o alvo na velocidade estipulada e com um ângulo de incidência, referente a linha de visada, de, no máximo, 5° (NIJ 0108.01).

A FIG. 2.32 apresenta um dispositivo padrão utilizado para a determinação da velocidade de ensaio.

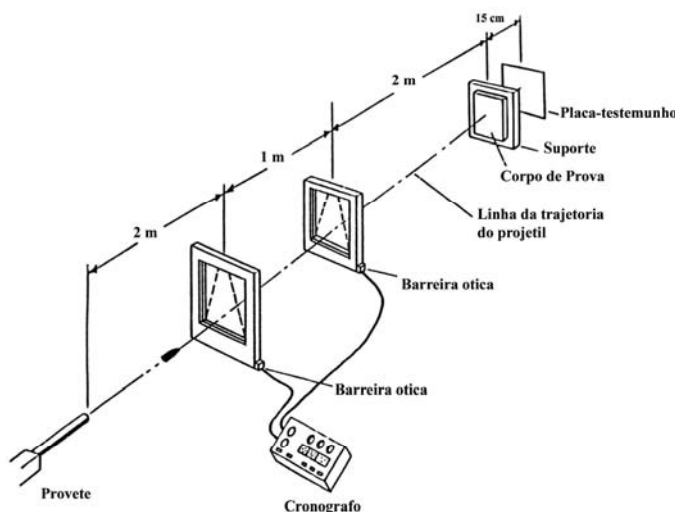


FIG. 2.32: Conjunto de teste balístico utilizado para testar blindagens leves
NIJ 0108.01

A penetração, completa ou parcial, depende da velocidade de impacto do projétil, das propriedades características do alvo e do projétil, do ângulo de incidência de impacto, do formato do projétil, da espessura do alvo, entre outros. O impacto do projétil no alvo pode produzir, no mesmo, uma deformação permanente ou a sua fratura e penetração.

A penetração ocorre pela interação de vários mecanismos, com, normalmente, a predominância de um deles. Os mecanismos de penetração mais freqüentes são: fratura devido a onda de tensão inicial, fratura radial, estilhaçamento, batoque, pétalas frontal, pétalas dorsal, fragmentação e alargamento dúctil de furo (BACKMAN, 1978). Estes mecanismos estão mostrados na FIG. 2.33.

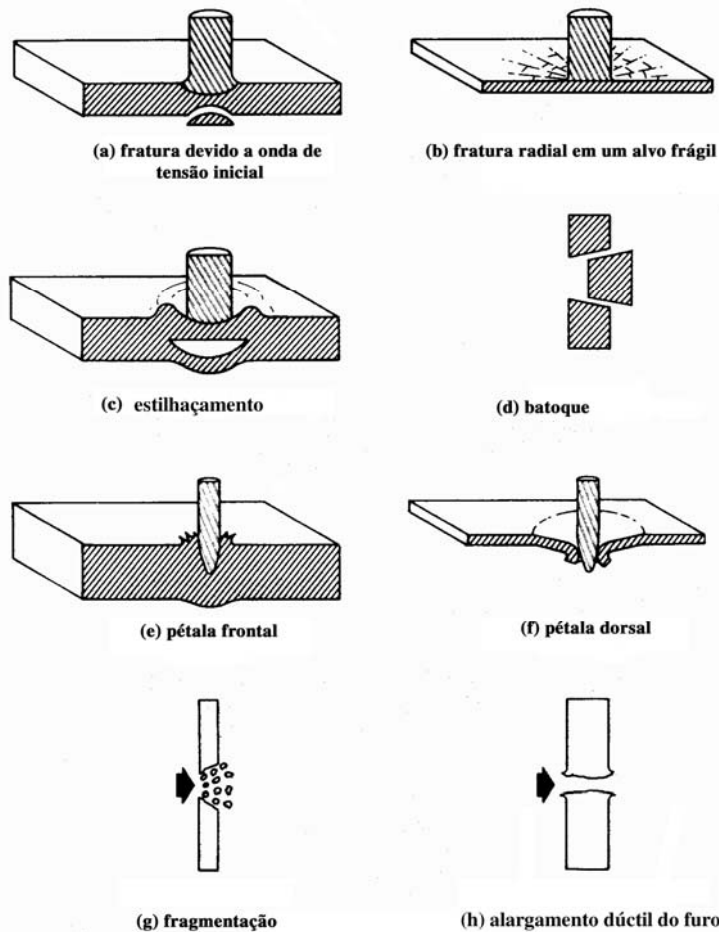


FIG. 2.33: Mecanismos de penetração de projéteis em alvos.

BACKMAN, 1978

A fratura devido a uma onda de tensão inicial pode ocorrer em alvos de baixa densidade, quando a sua amplitude for superior ao limite de ruptura por compressão do material do alvo.

A fratura radial acontece em alvos frágeis, tais como os de materiais cerâmicos.

O estilhaçamento ocorre devido a ação de tensões trativas gerada pela reflexão das ondas compressivas iniciais. Em um material laminado, a falha por delaminação que ocorre na interface das camadas pode, também, ser produzida pela onda de reflexão (tração) gerada pela onda compressiva inicial.

Na fratura em batoque uma massa de material (batoque) com, aproximadamente, o mesmo diâmetro do projétil, é arrancado e colocado em movimento pelo projétil. O calor gerado na deformação plástica cisalhante,

permanece restrito a uma região estreita, próxima ao ponto de impacto, onde ocorre um decréscimo na resistência do material. Este fenômeno, conhecido como “processo de cisalhamento adiabático”, ocorre em materiais metálicos dúteis, aços e alguns tipos de metais não ferrosos.

A pétala ocorre devido a existência de altas tensões de tração radial e circunferencial, após a passagem da onda inicial. A pétala dorsal é observada, mais frequentemente, em placas finas, impactadas por projéteis de pontas ogivais ou cônicas, em velocidades relativamente baixas.

A fragmentação ocorre em materiais frágeis, devido a interação de ondas que produzem um estado de tensão trativo. Este estado, propicia a propagação das trincas internas, ramificando-as, o que conduz a subdivisão do material em tantas partes quanto a energia de impacto permitir.

O alargamento dúctil do furo é um processo derivado da formação de bandas de deslizamento na região adjacente à região do impacto e facilita a deformação plástica do material até sua ruptura.

2.7. DEGRADAÇÃO DO POLICARBONATO

A maioria dos materiais envelhecem, ou seja, mudam suas propriedades físicas, químicas e mecânicas com o passar do tempo, por processo físico ou químico, quando expostos ao meio ambiente. A velocidade de envelhecimento depende da natureza do material e do agente atuante, as rochas mais duras podem levar milhões de anos, enquanto que alguns polímeros orgânicos levam apenas dias para apresentarem mudanças significativas em suas propriedades.

Os agentes de envelhecimento ou de degradação de um polímero, podem ser, químicos, como por exemplo, ácidos, solventes, gases reativos, microorganismos etc, físicos, tais como radiações ionizantes, ultra-violeta, gama etc ou mecânicos, como os esforços cisalhantes que ocorrem durante o processamento de polímeros que induzem a ruptura das ligações químicas da cadeia principal do polímero.

A interação das radiações ionizantes com os polímeros produz modificações nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas, que podem ser permanentes ou temporárias, limitando sua vida útil (ANDRADY, 1998; KALKAR, 1992).

Dependendo da dose de radiação recebida pelo polímero, um dos seguintes efeitos pode ocorrer (SEGUCHI, 2002):

- a) formação de ligações cruzadas (reticulação) nas cadeias dos polímeros, resultando em um aumento do peso molecular e, eventualmente, em uma rede tridimensional insolúvel que ocasiona, em geral, a melhoria de algumas propriedades;
- b) cisão (degradação) da cadeia principal do polímero, evidenciada pela diminuição do peso molecular, resultando na deterioração de algumas propriedades.

Alguns polímeros, tais como o poli(metacrilato de metila), cloreto de polivinilideno, apresentam cisão das cadeias, enquanto que em outros, como o polietileno, poliestireno, borracha natural, ocorre reticulação (SHARIFFA, 2002). Os dois processos, reticulação e cisão, podem coexistir, ocorrendo ou não a predominância de um sobre o outro. Em conseqüência, os polímeros irradiados são grupados em duas categorias: os que apresentam reticulação e os que sofrem cisão. De uma maneira geral, os principais danos decorrentes da irradiação observados nos materiais poliméricos estão apresentados na TAB. 2.2.

TAB. 2.2: Mudança nas propriedades dos polímeros em função da radiação

Propriedade	Reticulação	Cisão
Peso Molecular	Aumenta	Diminui
Resistência mecânica	Aumenta	Diminui
Dureza	Aumenta	Diminui
Alongamento	Diminui	Aumenta
Elasticidade	Diminui	Diminui
Fragilização	Ocorre	Ocorre
Temperatura de amolecimento	Aumenta	Diminui
Solubilidade	Diminui	Aumenta

MIGUEZ, 1999

A estabilidade dos polímeros, na presença das radiações ionizantes, depende da sua estrutura. Os polímeros que possuem anéis aromáticos apresentam melhor

comportamento sob irradiação, porque descentralizam a energia absorvida das radiações (TERENCE, 1995; FACTOR, 1994).

Polímeros, com a mesma estrutura química e irradiados sob condições similares, podem apresentar diferentes efeitos, mostrando que outros aspectos, tais como, cristalinidade, aditivos, processamentos etc, podem influenciar os efeitos induzidos pela radiação (ARAÚJO, 1998). A tenacidade dos polímeros termoplásticos, que é função de seu peso molecular (PITMAN, 1978), pode ser alterada pela exposição às radiações ionizantes.

É observado que o policarbonato, quando exposto à radiação ionizante, pode apresentar diferentes comportamentos. O policarbonato irradiado pode apresentar cisão da cadeia, com uma diminuição no peso molecular ou reticulação com um aumento do peso molecular, que pode ser acompanhado por mudança de coloração (amarelamento).

O processo predominante nos estágios iniciais da radiação ultra-violeta no policarbonato é a cisão da cadeia principal, conduzindo a formação de radicais livres. Em estágios posteriores, esta irradiação pode produzir reticulação (RAMANI, 2000). A energia absorvida na região ultra-violeta produz mudanças na energia eletrônica da molécula do policarbonato, resultante das transições dos elétrons de valência. Este excesso de energia no estado excitado pode resultar na dissociação do polímero ou pode se transformar em calor ou luz. Se a luz emitida se encontra na região visível do espectro, ocorrerá descoloração do polímero e uma perda na transparência. A radiação ultra-violeta é absorvida seletivamente na região superficial do corpo de prova, ocasionando a reticulação no grupo fenil, o que produz sua cor amarelada (HAMA, 1970). A fotólise do PC é muito dependente da distribuição espectral da fonte de radiação ultra-violeta.

Em comprimentos de onda abaixo de 300 nm, sob vácuo, a energia absorvida induz a cisão da ligação CO-O do grupo cromóforo carbonato, conduzindo a formação dos radicais primários fenil e fenóxi, que ao se recombinarem, produzem, CO e CO₂ como sub-produtos. Caso não ocorra esta recombinação, acontece em seguida, uma sucessão de dois rearranjos foto-Fries que conduzem a formação de salicilato de fenil e de dihidroxibenzona, estabilizando desta forma os sub-produtos da cisão. O primeiro rearranjo foto-Frie muda a posição do oxigênio na fraca ligação

CO-O, para uma configuração mais estável, a fim de formar a ligação mais forte, tipo O-H, que resulta no salicilato de fenil. Caso o oxigênio do grupo C-O do salicilato de fenil, presente, também, rearranjo para formar a ligação mais forte, O-H, resulta na formação de um produto, ainda mais estável, o dihidroxibenzofenona. Os produtos de rearranjo foto-Fries não são devido a oxidação, mas, sim, resultantes de um rearranjo estrutural dos átomos de oxigênio existente na estrutura do PC, ou seja, este tipo de estabilização, é alcançada sem agentes estabilizantes externos, sendo, portanto, mais desejável (GERETOVSZKY, 2002; RIVATON, 1995). A FIG. 2.34 mostra este processo de estabilização.

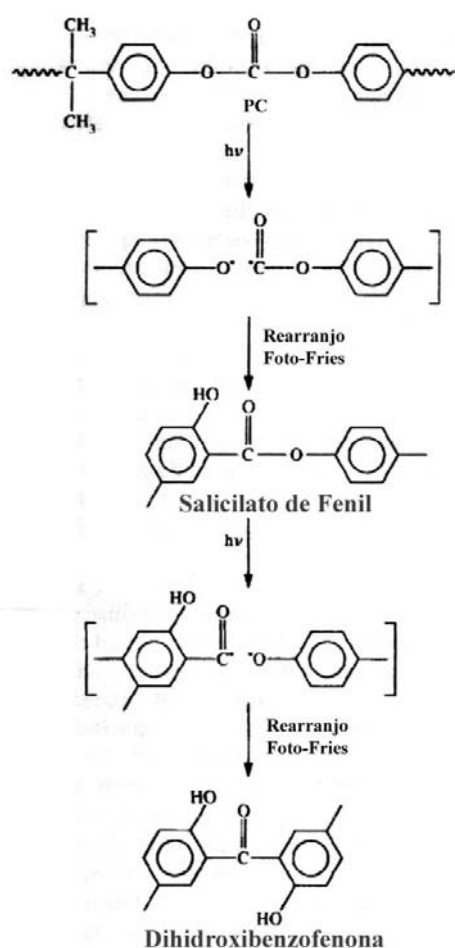


FIG.2.34: Cisão e formação do salicilato de fenila e o dihidroxibenzofenone
RIVATON, 1995

A irradiação por ultravioleta, na presença de ar, produz foto-oxidação. Neste processo, a produção dos produtos estabilizadores, salicilato de fenil e

dihidroxibenzofenona, ocorre até uma certa concentração estacionária, abaixo da alcançada no vácuo, devido as reações de foto-oxidação inibirem a produção de dihidroxibenzofenona. A foto-oxidação da cadeia lateral dimetil dá origem a vários produtos e, como exemplo, as etapas desta foto-oxidação com a produção de hidroperóxido estão apresentados na FIG. 2.35.

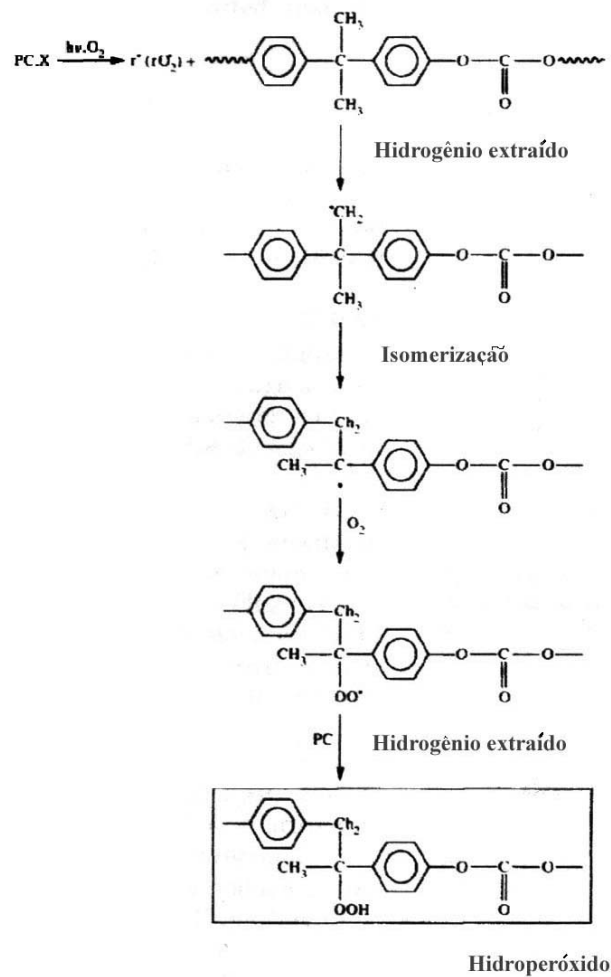


FIG.2.35: Etapas da foto-oxidação do policarbonato.
RIVATON, 1995

Estudos indicam que o policarbonato, exposto à radiação gama em pequenas doses (de, aproximadamente, 30 kGy), na presença de ar, sofre reticulação e que, sob altas doses de radiação, a cisão da cadeia principal é o processo dominante (ACIERNO, 1980). Outros pesquisadores, estudando o PC em baixas doses de radiação, não observaram a formação de gel nas amostras irradiadas, indicando a não ocorrência de reticulação (FADEL, 1981). Na cisão da cadeia do policarbonato, os produtos instáveis são os radicais fenila e fenóxi (TORIKAI, 1984). Estes produtos tendem a se recombinar, preferencialmente, com os radicais fenóxi. Os radicais fenilas são mais reativos do que os radicais fenóis, mas, considerando que os radicais fenila e fenóxi estão mais afastados do que dois radicais fenóis, fica mais fácil a recombinação fenóxi-fenóxi (HAMA, 1970). A degradação acelerada do PC sob radiação gama acontece pela combinação do oxigênio, da atmosfera e do PC, com os radicais livres, impedindo a recombinação dos radicais adjacentes (FADEL, 1981). A coloração verde escura produzida, no PC irradiado, foi atribuída à elétrons aprisionados e à íons radical positivo (HAMA, 1970). A produção de elétrons aprisionados e de íons radical positivo pode ser interpretada como sendo devido aos mecanismos de decaimento, que estão mostrados na FIG. 2.36.

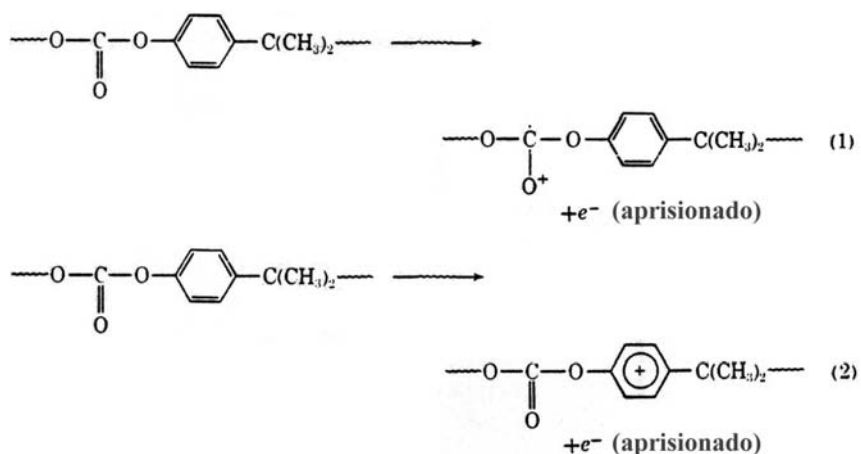


FIG.2.36: Produção de elétrons aprisionados e de íons radical positivo.
HAMA, 1970

Como a oxidação ocorre por um processo de difusão, a destruição das macromoléculas por degradação oxidativa, ocorre principalmente na área superficial do polímero na presença do oxigênio difundido. O processo de degradação oxidativa

pode ser observado pela espectrometria no infravermelho, através das bandas referentes aos produtos de oxidação.

Em uma análise quantitativa, geralmente utiliza-se a banda referente a carbonila, porém o processo de oxidação não pode ser explicado simplesmente pela formação destes radicais, embora indique qual é a tendência do processo. A banda de carbonila é normalizada por uma banda que apresenta absorvância linearmente proporcional com a espessura da amostra.

As bandas usadas, para o policarbonato, como referência, são 3039 cm^{-1} , 1602 cm^{-1} , 1506 cm^{-1} , 757 cm^{-1} e 667 cm^{-1} .

A FIG. 2.37 mostra um espectro padrão para o policarbonato Durolon. (DELPECH, 2002).

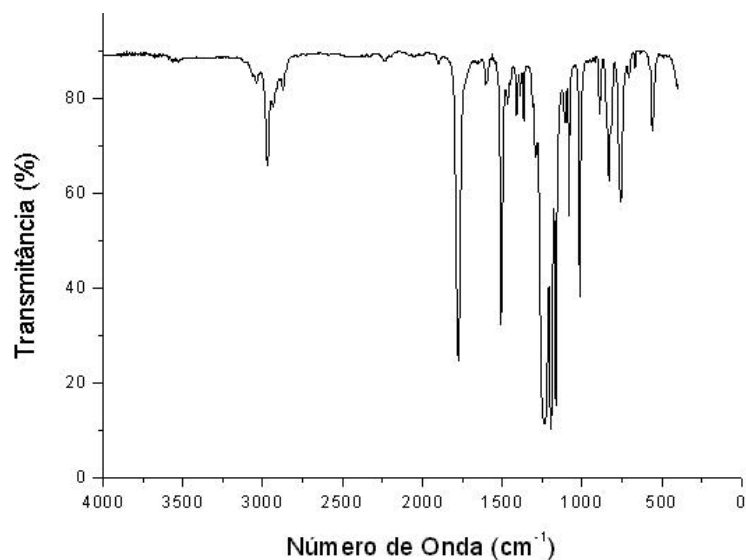


FIG.2.37: Espectro padrão de uma amostra de policarbonato Durolon A-2600 DELPECH, 2002.

A exposição do PC à radiação gama produz uma diminuição na sua dureza, que, em doses superiores a 200 kGy , é reduzida à quase a metade do valor obtido no material não irradiado (Figura 2.38) (SEGUCHI, 2002).

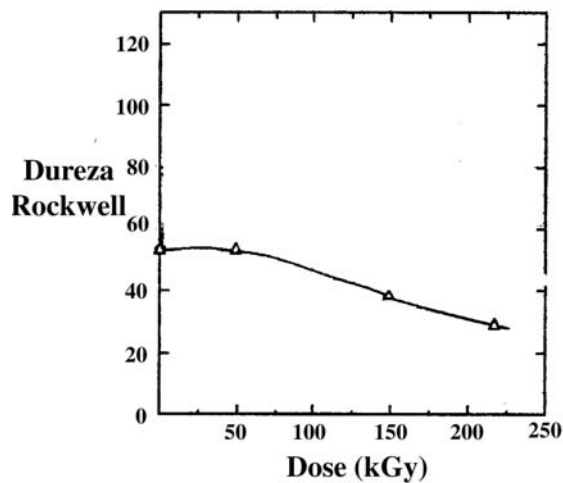


FIG. 2.38: Variação da dureza do PC em função da dose de irradiação aplicada. SEGUCHI, 2002

2.8. COMPORTAMENTO NA FRATURA DO POLICARBONATO

A fratura de um material pode ser classificada como dúctil, frágil ou mista. A fratura dúctil ocorre com substancial consumo de energia e com intensa deformação plástica precedendo à fratura, estando associada a um comportamento tenaz. Na fratura frágil a quantidade de deformação que precede a fratura é muito pequena ou mesmo nula, sendo, portanto, o consumo de energia baixo, caracterizando um comportamento frágil. Deve ser ressaltado que o modo de fratura dos materiais não depende unicamente de suas características intrínsecas, mas também, de fatores externos como temperatura, modo e taxa de carregamento, estado de tensões atuante, arranjo geométrico em compósitos etc. A fratura dúctil apresenta uma superfície de fratura rugosa ou fibrosa, enquanto que na frágil, a superfície é espelhada ou plana. As superfícies de fratura podem ter distintos aspectos topográficos, indicando a ocorrência ou não, de mecanismos de deformação plástica, durante o processo de fratura. As fraturas mistas são aquelas que apresentam aspectos frágil e dúctil na superfície de fratura.

As superfícies de fratura apresentam, normalmente, 3 regiões distintas, que são mostradas na FIG. 2.39 (CHAWLA, 1978; RICHERSON, 1982; COELHO, 2000):

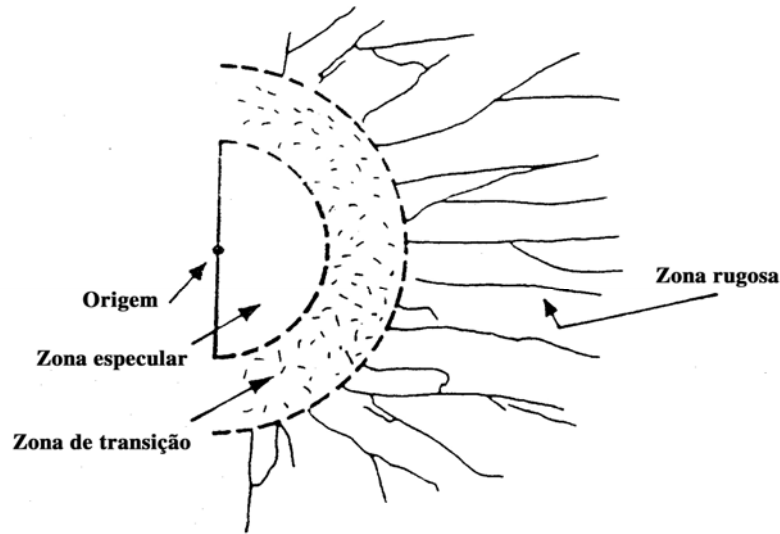


FIG. 2.39: Representação esquemática de uma fratura típica
CHAWLA, 1978

(i) zona especular, região onde a trinca é acelerada e caminha em um único plano, com velocidade ainda muito baixa, formando uma superfície plana e lisa que lembra um espelho, a origem da trinca está incluída nesta zona; (ii) zona de transição, esta região se forma quando a trinca atinge uma certa velocidade ou intercepta um inclusão ou encontra uma mudança na direção das tensões principais, fazendo com que se desvie do seu plano original de propagação, formando pequenos sulcos radiais na superfície de fratura; (iii) zona rugosa ou região de ramificação, onde a trinca original sofre várias bifurcações. A quantidade de ramificações fornece informações qualitativas sobre a quantidade de energia disponível durante a fratura, pois quanto maior a energia disponível, maior será o número de ramificações.

Alguns aspectos topográficos da fratura dúctil são: vazios equiaxiais ou alongados, formação e coalescência de microcavidades, linhas de rasgamento, zona de estricção, formação de fibrilas e escoamento por microfissuramento; no caso particular de polímeros, zona de cisalhamento e embranquecimento (fenômeno ótico, resultante do espalhamento da luz incidente nos vazios formados no interior de microfissuras).

Um aspecto topográfico muito comum em uma fratura frágil é o denominado “marcas de rio”, que normalmente ocorre em uma fratura intergranular e que indica a direção de propagação da trinca.

No caso de polímeros, as fraturas dúcteis tem sido divididas em dois grupos, em função do comprimento das fibrilas (L) (pontes de material polimérico que unem as paredes de uma microfissura): polímeros com grande deformação plástica, onde $L > 10 \mu\text{m}$ e polímeros com baixa deformação plástica na fratura, onde $1 \mu\text{m} < L < 10 \mu\text{m}$. De acordo com esta classificação as fraturas que apresentam fibrilas com comprimento menor do que $1 \mu\text{m}$ são consideradas frágeis (ENGEL, 1981).

O policarbonato é, na temperatura ambiente, um polímero dúctil, porém ao ser entalhado, freqüentemente, falha de um modo frágil, apresentando uma transição dúctil-frágil brusca quando o ensaio é realizado em altas velocidades, enquanto que, em baixas velocidades, a transição é gradual (GAYMANS, 2000).

No PC, as superfícies de fratura podem apresentar aspectos característicos de fratura dútil, frágil ou mista, conforme mostrado na FIG. 2.40, de acordo com o seguinte:

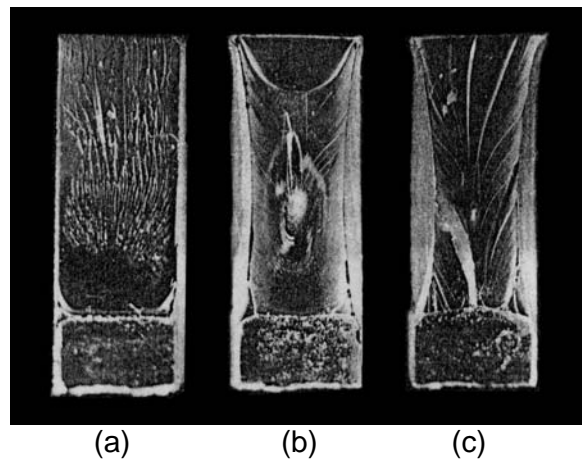


FIG.2.40: Superfícies de fratura no Policarbonato: (a) frágil, (b) mista e (c) dútil (YEE, 1977)

- dútil, com zona de cisalhamento lateral, indicando que nesta região ocorreu um estado de tensão plana, e estrias superficiais na região central;

- mista, apresenta uma área aproximadamente triangular (área mais escura) logo após o entalhe, que é plana e espelhada, com pouca contração lateral seguida de uma região com estrias, que só podem ser visualizadas por microscopia eletrônica.
- frágil, com uma grande área espelhada (zona especular), imediatamente após o entalhe, seguida das zonas de transição e rugosa, mostrando uma típica superfície de propagação rápida da trinca (YEE, 1977).

O aspecto da superfície de fratura frágil, em policarbonato, pode ser dividida em 4 (quatro) zonas, conforme mostrado na FIG. 2.41 (HULL, 1973).

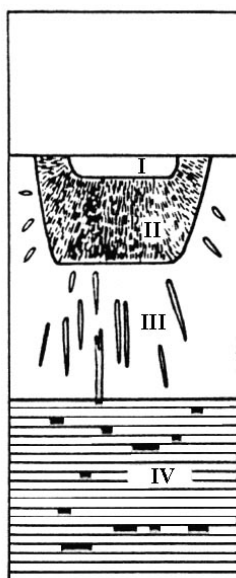


FIG. 2.41: As 4 (quatro) zonas da superfície de fratura frágil (HULL, 1973)

A zona I, abaixo e próxima ao centro do entalhe no corpo de prova, é associada com a nucleação de uma trinca a partir de uma microfissura. A zona II, que é uma região de superfície mais rugosa, é envolvida pela zona III, muito plana e lisa, com finas estrias e marcas hiperbólicas. A zona IV, que consiste de uma estrutura bem definida cobrindo cerca da metade da superfície fraturada, apresenta bandas uniformemente espaçadas.

O PC, quando deformado, em tração, em velocidade baixa ou moderada, apresenta duas regiões características na superfície de fratura do corpo de prova, como mostrado na FIG. 2.42 (SHERMAN, 1982).

A fratura se inicia em um dos cantos do corpo de prova e se propaga, simetricamente às bordas laterais, até o canto vizinho mais próximo, formando uma região côncava, com a forma de uma cratera. Nesta região a propagação da trinca é lenta, em baixa velocidade. Na segunda região, onde a aparência é mais plana, as trincas se propagam com maiores velocidades, formando linhas mais suaves.

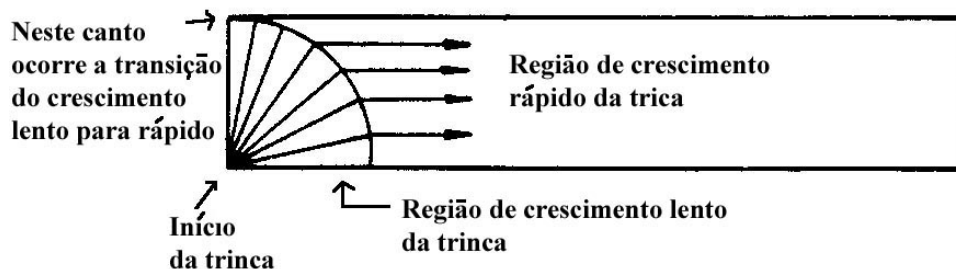


FIG.2.42: Esquema do processo de fratura no ensaio de tração do PC
SHERMAN, 1982

2.9. COMPORTAMENTO DINÂMICO E BALÍSTICO DO POLICARBONATO

Apesar do grande uso do polycarbonato em blindagens protetoras, pouca informação está disponível sobre o seu comportamento balístico. Conseqüentemente não existe um real entendimento sobre as propriedades balísticas deste material, nem o que lhe proporciona uma boa resistência ao impacto.

O comportamento balístico de placas de polycarbonato, com espessuras de 2, 5 e 12 mm, utilizando projéteis esféricos (7 mm de diâmetro) e cilíndricos com extremidade plana (7 mm de diâmetro e 9 mm de comprimento), foi estudado para velocidades que variaram entre 160 m/s e 700 m/s (FLECK, 1988; WRIGHT, 1993). Os projéteis cilíndricos sofreram pronunciado desvio de rota durante o vôo, conduzindo a impactos inválidos, donde a maioria dos ensaios com projéteis cilíndricos não foi considerado. Foi verificado que o polycarbonato pode apresentar 5 (cinco) tipos de mecanismos de deformação e fratura, que são: abaulamento elástico (elastic dishing), pétalas (petalling), penetração profunda (deep penetration), trinca

conoidal (cone cracking) e batoque (plugging). As FIGs 2.43 e 2.44 apresentam, para o PC, as curvas velocidade de impacto versus espessura do alvo obtidas nas condições do trabalho.

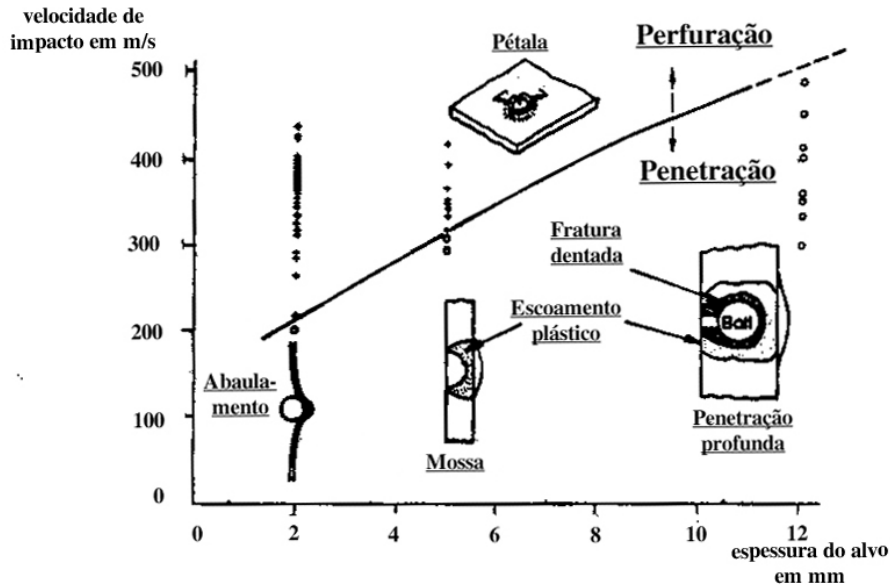


FIG. 2.43: Mecanismos de falha para impacto balístico produzido por projetis esféricos em policarbonato
WRIGHT, 1993

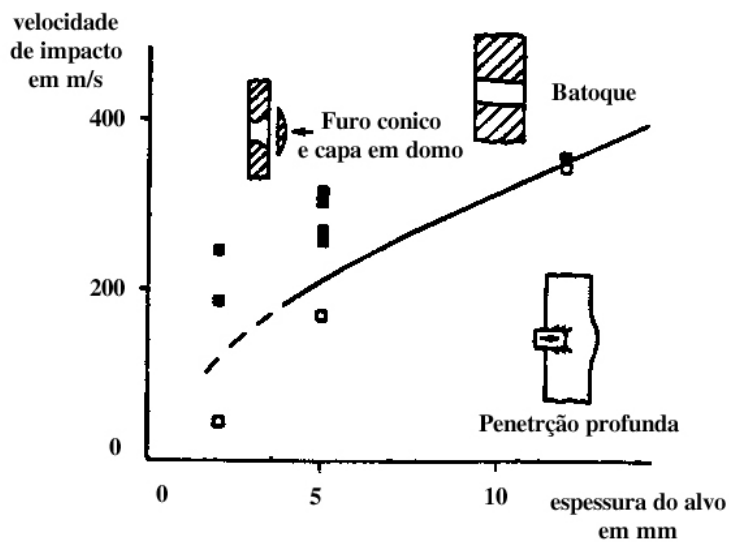


FIG. 2.44: Mecanismo de falha para impacto balístico produzido por projetis cilíndricos em policarbonato
WRIGHT, 1993

Nas figuras, onde cada ponto é o resultado de um único teste, são indicados os mecanismos de deformação e fratura que ocorre em cada situação. Verificou-se que a perfuração ocorre quando, em uma dada espessura, a velocidade de impacto excede o limite balístico V_{50} do PC, o que está representado, nos gráficos, por uma linha separando a perfuração da penetração.

As placas de policarbonato, com espessura de 2 mm, ao receberem o impacto de projéteis esféricos em velocidades inferiores ao limite balístico, apresentam, no ponto de impacto, uma redução na sua espessura, seguida de um abaulamento. Apesar da grande recuperação elástica, o perfil abaulado é mantido, ao final do movimento do projétil. A placa de policarbonato, sofrendo impacto em velocidades superiores ao limite balístico, apresenta abaulamento e perfuração com formação de pétalas. A análise, por microscopia eletrônica de transmissão, revela que as pétalas resultam de trincas radiais, que tiveram início no centro de impacto da superfície distal, superfície da placa oposta à superfície de impacto.

Foi observado que o número de pétalas produzidas varia entre 3 e 8 e que a sua quantidade é inversamente proporcional à espessura da placa. No impacto das placas por projéteis cilíndricos, em velocidades inferiores ao limite balístico, ocorre um abaulamento elástico, enquanto que, em velocidades superiores ao limite balístico, ocorre perfuração com a propagação de uma trinca cônica através da espessura da placa.

As placas de policarbonato, com 5 mm de espessura, obtiveram resposta balística considerada intermediária entre as placas classificadas como finas (2 mm) e grossas (12 mm). Em velocidades abaixo do limite balístico, o impacto, com projéteis esféricos, produz pouco abaulamento na placa, mantendo o seu perfil plano original, exceto no ponto de impacto. Esta espessura não é suficiente para permitir a ocorrência do processo de penetração profunda, resultando em uma endentação pontuda e levemente menor do que o diâmetro do projétil esférico, devido a recuperação elástica radial. Em velocidades superiores ao limite balístico, pouco abaulamento ocorre antes do material ser perfurado pelo processo de pétalas. O número de pétalas produzidas neste processo tende a ser menor do que para placas com espessura de 2 mm, normalmente 4 pétalas. Estas placas ao sofrerem impacto por projéteis cilíndricos, com velocidades inferiores ao limite balístico, apresentam

endentação na superfície de impacto acompanhada por abaulamento na superfície distal. Em velocidades acima do limite balístico, o ponto de impacto apresenta abaulamento e fratura frágil ocorre em uma superfície plana, como mostrado na FIG. 2.45. Esta fratura frágil produz um furo cônico e capa em domo, seguida por grande recuperação elástica. As proporções do dano variam com a velocidade de impacto; o ângulo do cone e o diâmetro máximo (D_{max}) são reduzidos, a medida que a velocidade aumenta. O diâmetro mínimo (D_{min}) é constante, porém o comprimento da seção cilíndrica varia diretamente com a velocidade de impacto, podendo ocorrer, em uma certa velocidade limite, a falha por batoque.

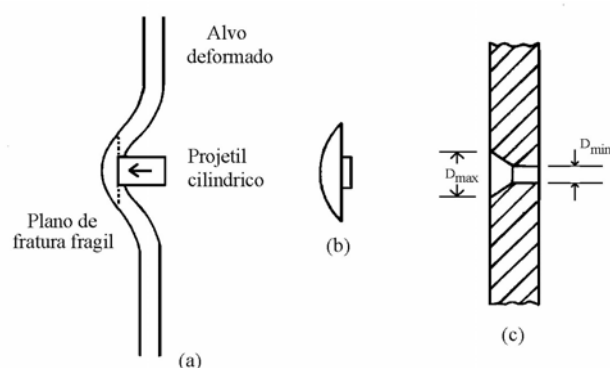


FIG 2.45: Perfuração da placa com 5 mm de espessura por um projétil cilíndrico (a) deformação no começo da fratura frágil, (b) e (c) capa em domo e furo residual

WRIGHT, 1993

As placas, com 12 mm de espessura, apresentam, em velocidades inferiores ao limite balístico, o processo de penetração profunda, onde o projétil produz escoamento cisalhante no policarbonato durante sua penetração e abaulamento na superfície distal desta placa. A recuperação elástica neste processo é alta, produzindo um furo 70% menor que o diâmetro do projétil. Em velocidades superiores ao limite balístico, a perfuração das placas ocorre pelo processo de pétalas.

Impacto com projéteis cilíndricos, em velocidades inferiores ao limite balístico, produz penetração profunda, da mesma forma que ocorre com os projéteis esféricos, porém com recuperação elástica, bem menos significativa. Em velocidades superiores ao limite balístico, o impacto produz falha do tipo batoque, similar as experimentadas em placas metálicas.

Foi, também, estudado o comportamento ao impacto de placas de policarbonato e de laminados de policarbonato e vidro, unidos por filme adesivo de poliuretano, em função da variação da temperatura (WALLEY, 2004). Este trabalho utilizou dois diferentes tipos de impactos:

- impacto líquido, onde um jato de água impulsionado por ar comprimido alcança velocidades da ordem de 700 m/s, gerando, após o impacto no alvo, uma intensa onda de pressão localizada.

- impacto por esferas de aço com 4 e 6 mm de diâmetro, aceleradas por um mecanismo de diafragma duplo em um canhão a gás, entre velocidades de 310 m/s e 360 m/s.

A FIG. 2.46 apresenta o dano causado pelo impacto líquido em placas de policarbonato, com revestimento resistente à abrasão e espessura de 3 mm, testados nas temperaturas de 17°C, - 10°C, -30°C e - 50°C. Este dano consiste de três regiões distintas: (a) depressão central (cratera) no ponto de impacto; (b) uma região de desgaste superficial do revestimento, causada pelo jato líquido ao sair de dentro da cratera; (c) uma região anular de deformação plástica abaixo do revestimento erodido.

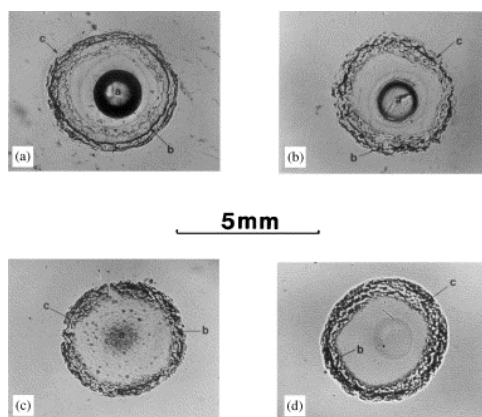


FIG.2.46: Fotografias óticas do dano causado pelo impacto líquido em PC revestido com polímero a base de carbono: (a) 17°C, (b) -10°C, (c) -30°C, (d) -50°C WALLEY, 2004

O perfil da cratera é apresentado na FIG. 2.47, observando-se que o volume de material deslocado acima do nível da superfície original é menor do que aquele deslocado abaixo (cratera). Esta diferença nos volumes, na superfície de impacto, pode ser explicada pela densificação do material abaixo da cratera ou pelo surgimento de um abaulamento na superfície oposta (distal) ao impacto, para manter a densidade do material inalterada.

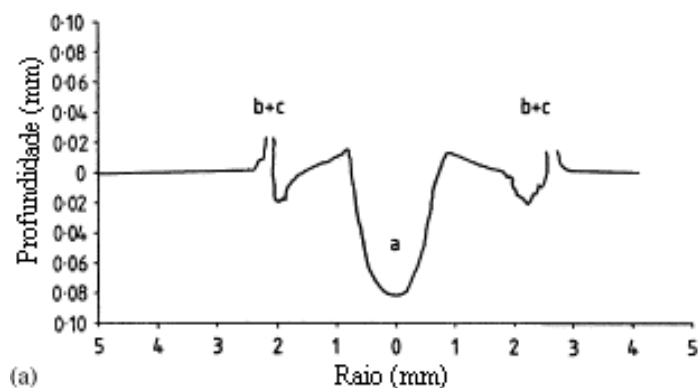


FIG.2.47: Perfil da superfície de impacto do corpo de prova de policarbonato sofrendo impacto líquido à -10°C
WALLEY, 2004

A FIG. 2.48 mostra, por meio de um corte da seção transversal, o dano sofrido por dois corpos de prova nas temperaturas de 17°C e -30°C , quando submetidos a um impacto líquido, ficando evidente que quanto menor a temperatura, maior a extensão do dano.

No trabalho foi observado que a diminuição da temperatura produz um pequeno aumento na resistência balística do policarbonato e que a geometria do corpo de prova influencia a temperatura crítica de dano por estilhaçamento, temperatura a partir do qual estilhaçamento ocorre no material (TAB. 2.3). Foi verificado, ainda, que a temperatura crítica diminui quando a área superficial de impacto aumenta.

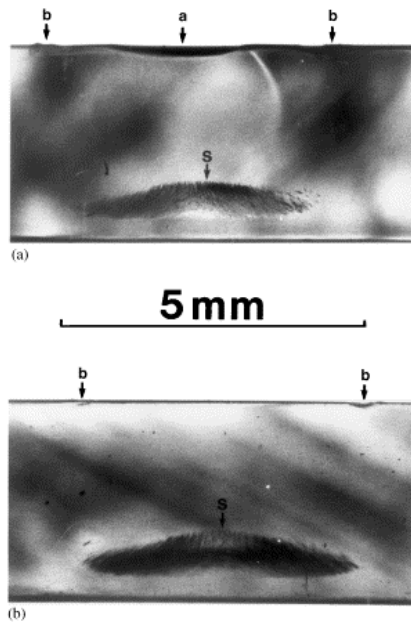


FIG.2.48: Seção transversal de corpos de prova de policarbonato submetidos a impacto líquido em temperaturas de: (a) 17°C e (b) -30°C. As letras “a”, “b” e “s” indicam, respectivamente, a cratera, a remoção do revestimento e o estilhaçamento.

WALLEY, 2004

TAB 2.3: Efeito do tamanho e da geometria do corpo de prova na temperatura crítica de início do estilhaçamento

Tipo do corpo de prova	Temperatura crítica de estilhaçamento (°C)
Disco com 50 mm de diâmetro	-25±1
Disco com 100 mm de diâmetro	-28±1
Disco com 152 mm de diâmetro	-33±1
Placa com 100 mm ²	-36(1

WALLEY, 2004

O impacto balístico de esferas de aço, na velocidade de 350 m/s em laminados de policarbonato e vidro unidos por filme de poliuretano produz intensa fragmentação do vidro, com trincas radiais e circunferenciais, como mostrado na FIG. 2.49.

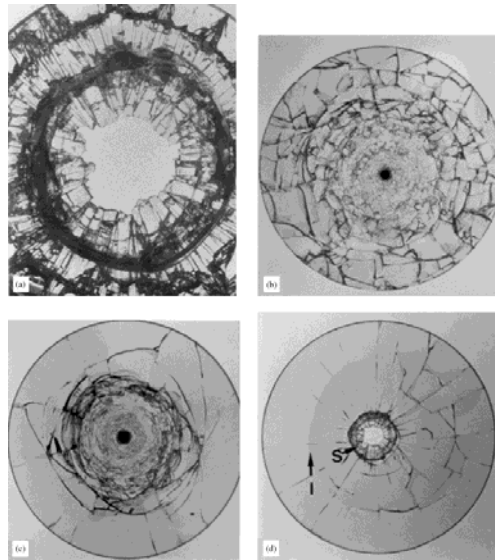


FIG 2.49: Impacto de uma esfera de aço em um disco laminado na velocidade de 350 m/s:(a) disco com 50 mm de diâmetro na temperatura de -25°C ; (b-d) disco com 152 mm de diâmetro nas temperaturas de (b) 20°C ; (c) $-28,5^{\circ}\text{C}$ e (d) -34°C .

WALLEY, 2004

Foi observado que a diminuição da temperatura ocasiona um decréscimo na quantidade de trincas no vidro, contradizendo a tendência de que a diminuição da temperatura produz fragilização do mesmo. Este fenômeno ocorre porque, quando a temperatura decresce, o sistema policarbonato/poliuretano fica mais rígido e, em consequência, apresenta uma maior delaminação. Este fato é indicado, por uma seta, na, FIG. 2.49 (d) (WALLEY, 2004).

O policarbonato, quando submetido a altas taxas de impacto, após sofrer degradação por radiação ultravioleta, apresenta uma transição dúctil-frágil, evidenciada pela mudança no tipo de falha, de batoque para estilhaçamento (PETRIE, 1986).

Chandar (CHANDAR, 2000), ao estudar a transição no modo de falha do policarbonato, sob altas taxas de carregamento, observou que os mecanismos que governam o modo de crescimento de uma trinca dependem da velocidade de impacto e do tempo de início da propagação da trinca.

A FIG. 2.50 apresenta, em função da velocidade de impacto, os modos de falhas que ocorrem em um impacto assimétrico produzido em corpos de prova de policarbonato, previamente trincados (CHANDAR, 2000).

Velocidade de impacto	Padrao de trincas
< 28 m/s	
29 - 32 m/s	
32 - 55 m/s	
> 55 m/s	

FIG 2.50: Tipos de falhas dinâmica, em policarbonato, em função da velocidade de impacto
CHANDAR, 2000

Baixas velocidades de impacto (menores do que 28 m/s), produzem uma onda de tensão insuficiente para o início da propagação da trinca, e o policarbonato, neste caso, apresenta um comportamento dútil com uma grande zona de deformação plástica, formada na ponta da trinca.

Em velocidades de impacto entre 29 e 32 m/s, o início da propagação ocorre quando acontece um carregamento adicional, resultante da reflexão das ondas de tensão nos contornos do material. Nesta situação, na região onde a ponta da trinca

se encontra em um estado misto de carregamento, acontece a primeira transição dútil-frágil, induzindo a propagação da trinca ocorrer em curva com o ângulo inicial de 22°. A superfície de fratura da placa tem, até o meio, um aspecto plano e espelhado e, nas bordas externas, zonas de cisalhamento.

Em velocidades de impacto entre 32 e 55 m/s, a propagação da trinca ocorre antes da interação das ondas refletidas com a ponta da trinca. A trinca resultante do impacto, frágil, indicada pela letra B na FIG. 2.48, muda de direção ao encontrar a trinca resultante da interação das ondas refletidas nos contornos com a ponta da trinca, indicada pela letra L, o que retarda o seu início. Várias trincas podem se desenvolver em função desta interação com as ondas de tensão refletidas, produzindo uma fratura em muitas partes.

Em velocidades de impacto superiores à 55 m/s, ocorre a mudança mais dramática no modo de início e de propagação da trinca. Neste caso, uma banda de cisalhamento surge na ponta da trinca, fazendo com que esta, após percorrer uma distância de, aproximadamente, 10 mm, pare. Esta é a segunda transição do modo de falha, neste caso de frágil para dútil. Embora a energia de impacto seja maior, a banda de cisalhamento, que tem, aproximadamente, a mesma velocidade que a onda de Ryleigh, dissipa uma grande quantidade de energia, o que mantém intacto o corpo de prova. Esta situação, não usual, mostra um enorme contraste com as velocidades menores, onde, ao se aumentar a velocidade de impacto, ocorre a fragmentação do material em inúmeros pedaços. Esta transição aparece porque o aquecimento adiabático na frente da ponta da trinca promove o amolecimento térmico (thermal softening) do material

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais e métodos utilizados nesta Dissertação estão abordados mais detalhadamente nos itens subseqüentes.

3.1. EQUIPAMENTOS

Além da vidraria comum aos laboratórios de pesquisa, foram empregados os seguintes equipamentos:

- Balança digital Chyo, modelo MJ-300 (a)
- Barreira ótica B470 AVL com procesador B 212 (a)
- Provete .38, marca AVL (a)
- Irradiador de pesquisa com fonte ^{137}Cs (b)
- Durômetro, marca Wolpert, modelo H71-A (c)
- Máquina universal de ensaios, marca MTS, modelo 810-22 (b)
- Máquina universal de ensaios, marca EMIC, modelo DL 10.000 (c)
- Máquina de impacto, marca Wolpert, modelo PW 30 (c).
- Espectro-radiômetro infravermelho, marca Optronic Laboratories, modelo OL746 (c).
- Espectrômetro no infravermelho (FTIR), marca Perkin Elmer, modelo 1720X (d).
- Extrator tipo Soxhlet (d)
- Analisador térmico, marca Shimadzu, série TA-50 (c)
- Viscosímetro Ubbelohde (c)
- Microscópio eletrônico de varredura (SEM), marca Jeol, modelo JSM5800LV (c)

- Estufa com circulador de ar, marca Fanem, modelo 315SE (c)
- (a) CPrM – Campo de Provas da Marabaia / Centro Tecnológico do Exército, Rio de Janeiro, RJ.
- (b) IPD / CTEEx – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento / Centro Tecnológico do Exército. Rio de Janeiro, RJ.
- (c) IME – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.
- (d) IMA – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

3.2. MATERIAIS

Foi estudado um laminado de policarbonato (PC), projetado e fabricado pelo Grupo Inbra, unidade Inbra-blindados, Mauá, SP, para emprego como blindagem classe I, segundo a norma NIJ 0108.01, e utilizado em escudos de proteção pela polícia militar. O laminado, na forma de placas quadradas de 300 mm de lado e com 12,7 mm de espessura, foi fabricado com 3 (três) camadas de PC intercaladas por um filme de poliuretano (PU), por moldagem a quente, na pressão de 55 Pa e na temperatura de 135 °C, em autoclave. A lamina de PC foi obtida por corte mecânico de chapas de policarbonato de bisfenol-A, fabricadas, por injeção, a partir da resina termoplástica, produzida pela Lexan Resin Section da General Elétric Co (Mt. Vernon, Indiana, USA), cujas propriedades estão apresentadas na Tabela 3.1. O filme de poliuretano, marca Krystalflex, tipo PE 399, foi fabricado por Huntsman Polyurethanes (Philadelphia, Pennsylvania, USA) e possui as propriedades apresentadas na Tabela 3.2.

TAB. 3.1: Propriedades mecânicas do policarbonato de bisfenol A, da marca Lexan.

Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Limite de escoamento (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)	Resistência ao impacto Izod à 23°C (J/m) *
62	95	65	1585	854

*corpo de prova entalhado

TAB. 3.2: Propriedades do filme de poliuretano PE 399 (Krystalflex).

Resistência à tração (MPa)	Alongamento (%)	Modulo de tração à 100% (MPa)	Densidade (kg/m ³)	Dureza Shore A
37	500	2	1,070	80

3.3. IRRADIAÇÃO

O material recebido foi dividido em 3 (três) grupos, cada um com 3 (três) laminados, sendo que um grupo permaneceu “como recebido”, enquanto os outros dois foram expostos à radiação gama, nas doses de 130 kGy e 340 kGy. Estas doses foram selecionadas considerando que o PC apresenta uma redução na sua dureza de, aproximadamente, 50 % quando irradiado em doses superiores a 200 kGy (SEGUCHI, 2002). A irradiação gama foi realizada ao ar, em um irradiador de pesquisa com fonte de ¹³⁷Cs, em uma taxa de dose média de 2 kGy, na temperatura ambiente.

3.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização dos laminados foi realizada por meio de ensaios físico-químicos, mecânicos e microscopia eletrônica de varredura. De cada conjunto de 3 (três) laminados, dois foram utilizados para a confecção, por usinagem mecânica, de corpos de prova para os ensaios físico-químicos e mecânicos, enquanto que o terceiro laminado foi submetido ao ensaio balístico. As FIGs 3.1 e 3.2 apresentam o esquema de retirada dos corpos de prova, extraídos nas direções longitudinal e transversal do laminado para se verificar a anisotropia do mesmo. A usinagem dos corpos de prova foi realizada no IPD – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento, Rio de Janeiro – RJ.

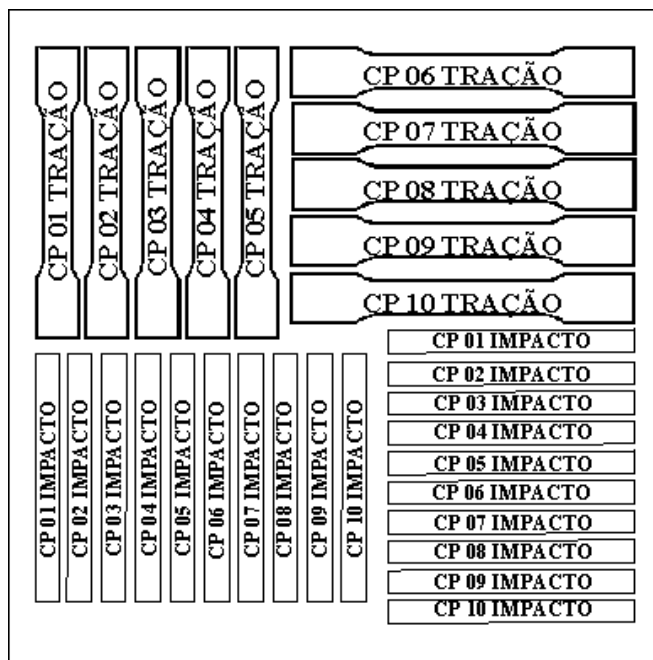


FIG. 3.1: Esquema de retirada dos corpos de prova no 1º laminado

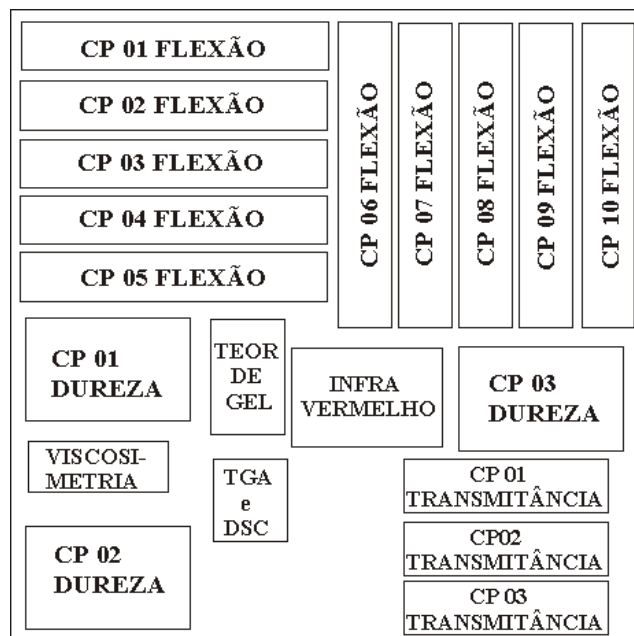


FIG. 3.2: Esquema de retirada dos corpos de prova no 2º laminado

3.4.1. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Na caracterização físico-química, visando a avaliação das modificações produzidas pela irradiação na estrutura do policarbonato, foram empregados os seguintes métodos: determinação do grau de reticulação, determinação do peso molecular viscosimétrico médio, calorimetria diferencial de varredura, análise termogravimétrica, espectroscopia no infravermelho e determinação da transmitância luminosa.

3.4.1.1 – DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO

Foi calculado o percentual de gel, considerado como uma medida do grau de reticulação, do policarbonato e do filme de poliuretano, antes e após irradiação. O material para ensaio foi retirado de uma das camadas externas do laminado. O percentual de gel foi determinado após extração da fase não reticulada em um extrator tipo Soxhlet. A extração foi realizada de acordo com a norma ASTM D2765 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001) com adaptações ao policarbonato e ao poliuretano. O solvente utilizado, por 24 (vinte e quatro) horas sob refluxo, foi o dicloro-metano, grau PA. A secagem do gel e do material solúvel extraído foi realizada à temperatura ambiente, durante 48 (quarenta e oito) horas. A massa inicial do material variou entre 0,04 g e 0,08 g.

O percentual de gel foi calculado de acordo com a fórmula:

$$\text{Gel} = (W/W_0) \times 100 \quad \text{Eq. 3.4.2.1.1}$$

onde W – peso da amostra após a secagem

W₀ – peso da amostra antes da extração

3.4.1.2. DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO MÉDIO

Foi determinado o peso molecular viscosimétrico médio, antes e após irradiação gama. O material para ensaio foi retirado de uma das camadas externas do laminado. A determinação foi realizada em um viscosímetro Ubbelohde, na temperatura de 25°C, utilizando, na preparação das soluções, o clorofórmio como solvente.

O peso molecular viscosimétrico médio (M) é relacionado à viscosidade intrínseca (η) por meio da equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakura:

$$[\eta] = K.M^a \quad \text{Eq. 3.4.2.2.1}$$

onde K e a são constantes dependentes do viscosímetro, do solvente usado e da temperatura de ensaio.

Para as condições de ensaio utilizadas, viscosímetro Ubbelohde, clorofórmio e temperatura de 25°C, o valor de K é igual a 12×10^{-3} ml/g e o de "a" é igual a 0,82 (BRANDRUP, 1999).

A determinação da viscosidade intrínseca, por extrapolação gráfica, foi realizada utilizando-se a equação de Huggins:

$$\eta_{red} = \eta_{sp}/c = [\eta] + K'.[\eta]^2.c \quad \text{Eq. 3.4.2.2.2}$$

onde c é a concentração da solução e K', uma constante

A TAB. 3.3 apresenta as definições das viscosidades usadas nesta equação.

TAB. 3.3: Equação de definição das viscosidades

Nome	Equação de definição	Unidade
Viscosidade relativa	$\eta_r = t/t_0$	Adimensional
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	Adimensional
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = \eta_{sp}/c$	dl/g

Para a determinação da viscosidade, por extrapolação gráfica, foram utilizadas 5 (cinco) diferentes concentrações, tendo sido descartadas, quando necessário, as concentrações mais baixas. Na utilização da equação de Huggins, visando manter

um tratamento linear, é realizado o descarte das concentrações que não atendem a faixa recomendada para a viscosidade relativa, que é de 1,1 a 1,4 (LUCAS, 2001).

Foi preparada uma solução-mãe, na concentração de 0,5 g/ml, a partir da qual foram preparadas 4 (quatro) soluções, nas concentrações de 0,4 g/ml, 0,3 g/ml, 0,2 g/ml e 0,1 g/ml, em balões volumétricos de 20 ml. Para verificar a concentração das soluções foi retirada, de cada uma, amostras de 1 ml, que, colocadas em uma forma de alumínio previamente pesada, foram deixadas em repouso por, aproximadamente, 8 (oito) horas até completa evaporação do solvente. Este procedimento mostrou que a concentração das soluções usadas apresentou grande variação, demonstrando que se deve ter muito cuidado na utilização de solventes muito voláteis.

3.4.1.3. – CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada conforme a norma ASTM D 3417 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1988) empregando-se um equipamento Shimadzu, modelo DSC-50, calibrado com índio, tendo um sistema computadorizado de análise.

Foram retiradas amostras de cada uma das camadas do laminado, em cada condição, com peso entre 4 e 10 mg, que colocadas em cápsulas de alumínio, foram submetidas, na velocidade de 10°C/min., a um duplo ciclo de aquecimento/resfriamento de 30°C até 300°C, em uma atmosfera de nitrogênio com fluxo de 20 ml/min.

3.4.1.4. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA) do policarbonato, antes e após irradiação, foi realizada em um equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, dispondo de um par termoeletrico de cromel-alumel. As amostras retiradas de cada uma das camadas do laminado, em cada condição, com peso variando de 6 a 9 mg, foram colocadas em cadinhos de platina e aquecidas de 30°C até 700°C, na velocidade de 20°C/min, em um fluxo de 30 ml/min de nitrogênio.

3.4.1.5. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi realizada em um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 1720x, na região entre 4000-400 cm^{-1} , empregando-se a técnica de transmissão. As amostras de policarbonato para ensaio foram retiradas de cada uma das camadas do laminado. Os espectros foram obtidos com resolução de 1,928 cm^{-1} , 100 (cm) varreduras em cada ensaio e processados em um gravador de dados Perkin-Elmer (IRDM).

Para a determinação da degradação causada pela irradiação gama foi calculado o índice de oxidação (IO), que representa a quantidade de grupos carbonila, não voláteis, presentes na amostra. O IO, uma relação entre a absorvância da banda de 1773 cm^{-1} , referente a carbonila e a absorvância da banda de 757 cm^{-1} , referente à deformação angular das ligações C – H do anél aromático, foi calculado conforme o seguinte:

$$\text{IO} = A(1773) / A(757) \quad \text{Eq. 3.4.2.3.1}$$

onde: A (1773) – altura do pico referente a absorvância em 1773 cm^{-1}

A (757) – altura do pico referente a absorvância em 758 cm^{-1}

3.4.1.6. DETERMINAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA LUMINOSA

A análise da transmitância luminosa foi realizada no espectro-radiômetro infravermelho OL 746 da Optronic Laboratories, com o objetivo de se verificar a perda de transparência (ou amarelamento) do policarbonato, em função da dose de radiação recebida pelo mesmo.

Este equipamento é composto de um monocromador simples 735IR, um amplificador lock-in 736 e um controlador 740-1C/D.

Foram utilizadas as fontes padrão IR-194 (modelo 550) e padrão M-516 (modelo 220- IR), o módulo de fonte dual 740-20D/IR, o corpo negro SR 2-2X e detectores calibrados modelo 730-5C (Si), modelo 740-6C (PbSe) e modelo 740-17C (térmico). Foram empregados os seguintes acessórios: (a) óptica de entrada: esfera integradora 740-13, módulo óptico 740-10 e difusor de quartzo 85-Q; (b) óptica de saída: colimador 740-72, módulo de refletância espectral 740-7SM e módulo de transmitância 740-73C.

A medida da transmitância foi realizada calculando-se, para cada número de onda, a razão entre a energia detectada pelo receptor, com e sem o corpo de prova colocado no porta amostra do equipamento.

A FIG 3.3 apresenta um desenho esquemático do sistema empregado para a medida da transmitância e da refletância.

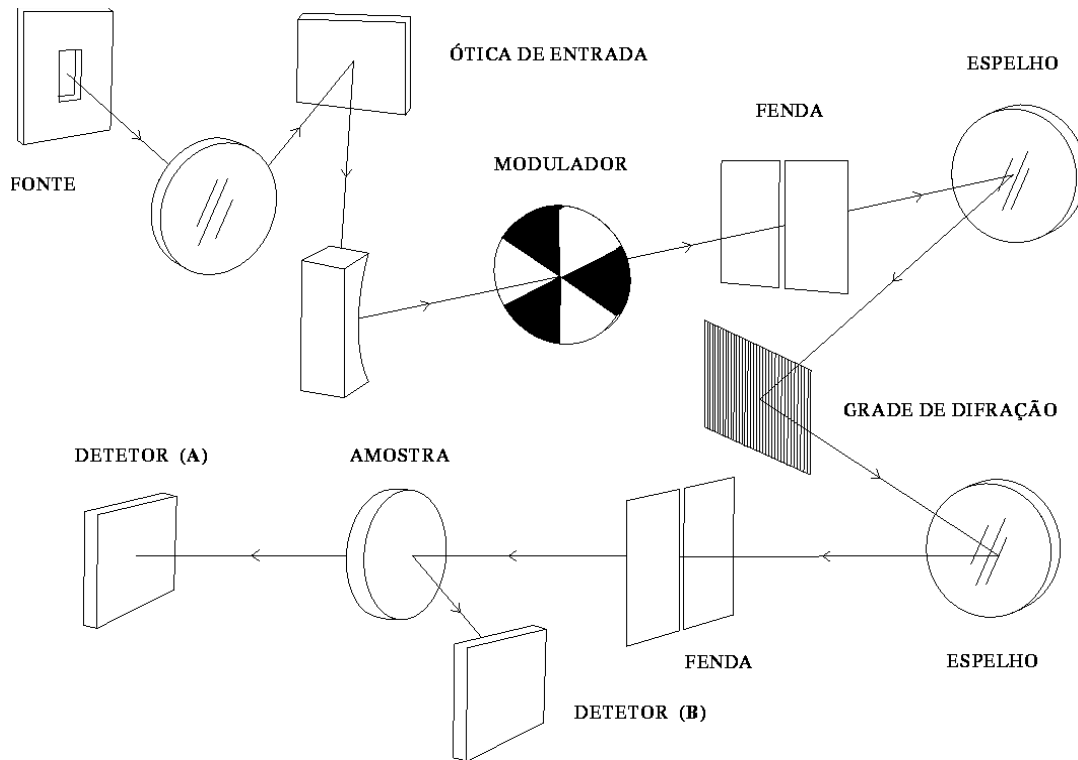


FIG.3.3: Montagem esquemática dos aparelhos para a medição da transmitância

3.4.2. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica foi realizada por meio de ensaios de dureza, tração, impacto e flexão, complementados por análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

3.4.2.1. ENSAIO DE DUREZA ROCKWELL

O ensaio de dureza Rockwell foi realizado, à temperatura ambiente, em um durômetro marca Wolpert, modelo H71-A, utilizando-se a escala M (carga de 100 kg e esfera de 6,35 mm de diâmetro), de acordo com a norma ASTM D-785 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1998).

Foram realizadas 10 (dez) impressões, em uma das faces de cada um dos três corpos de prova, totalizando 30 (trinta) medidas de dureza por situação (laminado não irradiado, irradiado com 130 kGy e irradiado com 340 kGy).

3.4.2.2. ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração foi realizado conforme a norma ASTM D-638, na temperatura ambiente, em uma máquina universal de ensaios, marca MTS, modelo 810, na velocidade de ensaio de 5 mm/min. Foram testados, para cada condição e sentido, 5 (cinco) corpos de prova com modificações dimensionais (FIG. 3.4), totalizando 30 ensaios de tração.

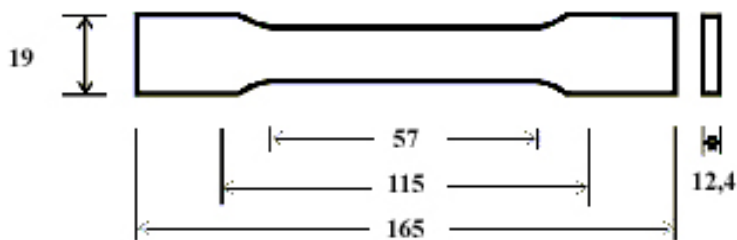


FIG.3.4: Dimensões, em mm, do corpo de prova de tração

3.4.2.3. ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado, na temperatura ambiente, em uma máquina universal de ensaios, marca EMIC, modelo DL 10000, na velocidade de ensaio de 5 mm/min, de acordo com a norma ASTM D-790 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2000).

Foram ensaiados, para cada condição e sentido, 5 (cinco) corpos de prova com modificações dimensionais (FIG. 3.5) totalizando 30 (trinta) ensaios de flexão.

Foi determinada a tensão máxima em flexão, pois, face a alta tenacidade do material, não foi possível determinar, com precisão, a resistência à flexão para 5% de deformação.

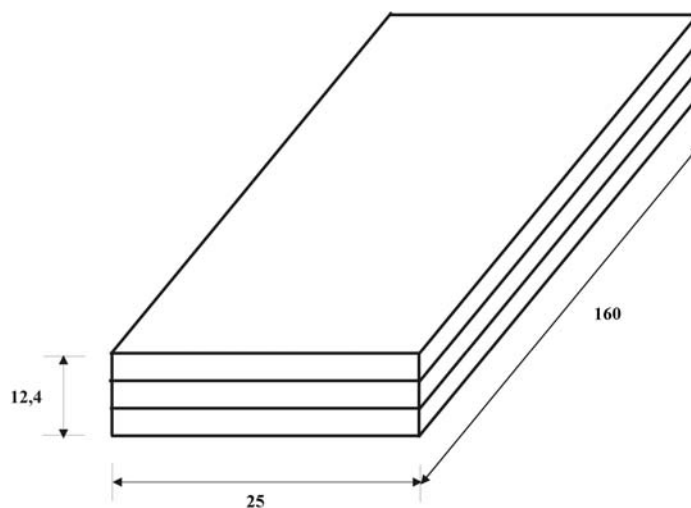


FIG 3.5: Dimensões, em mm, do corpo de prova de flexão

3.4.2.4. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

O ensaio de impacto Charpy foi realizado, na temperatura ambiente, em uma máquina de ensaios de impacto marca Wolpert, modelo PW 30, na capacidade máxima de 300 J, de acordo com a norma ASTM D-5942. Foram utilizados corpos de prova não entalhados em duas configurações: (i) impacto na superfície do laminado (flatwise) e (ii) impacto na borda do laminado (edgewise), todos com modificações dimensionais, como mostrado nas FIGs. 3.6 e 3.7. Foram testados, para cada condição, sentido e configuração, 5 (cinco) corpos de prova, totalizando 60 (sessenta) ensaios.

Foi determinada uma energia específica (energia por unidade de área), considerada igual a energia absorvida na deformação por impacto, sem fratura do corpo de prova, dividida pela seção transversal do mesmo. Este procedimento foi realizado visando a obtenção de um valor comparativo para o comportamento sob

impacto, pois, devido à elevada tenacidade do laminado de policarbonato, não ocorre o rompimento dos corpos de prova no ensaio de impacto Charpy.

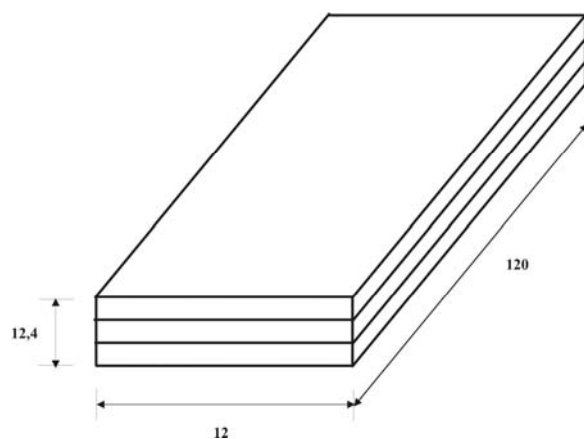


FIG 3.6: Dimensões, em mm, do corpo de prova na configuração de impacto na superfície da placa

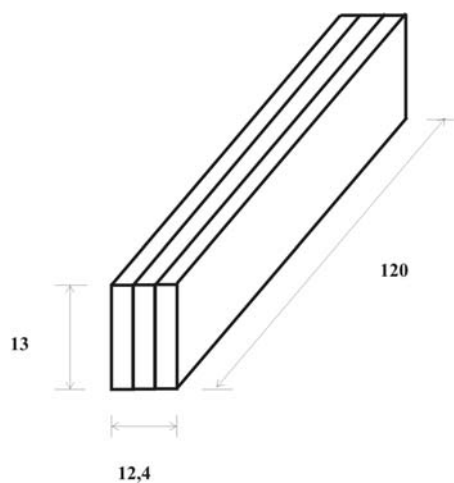


FIG 3.7: Dimensões, em mm, do corpo de prova na configuração de impacto na borda da placa

3.4.3. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio marca JEOL, modelo JSM5800LV. Foram analisadas as superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração. Antes do exame no microscópio, as superfícies foram recobertas com ouro em uma câmara à vácuo.

3.4.4. AVALIAÇÃO BALÍSTICA

O ensaio balístico foi realizado de acordo com a norma NIJ Standard 0108.01 (National Institute of Justice, 1981), em um túnel balístico do Campo de Provas da Marambaia. Projéteis, com massa de 10,2 g, da munição .38, foram atirados, de um provete fixo em uma base inercial, no laminado, à 5 (cinco) metros de distância da boca do provete, em um ângulo de incidência de 0° . O laminado, preso com grampos de aço ao suporte do alvo, foi submetido a uma série de 5 (cinco) impactos espaçados, como mostrado na FIG. 3.8. A velocidade dos projéteis, 259 ± 15 m/s, foi medida pela interferência no feixe de luz emitido pelas duas barreiras óticas AVL B470, quando da passagem do projétil. Um cronógrafo acoplado a estas barreiras óticas mede o tempo gasto na passagem do projétil entre as mesmas. Como a distancia entre as barreiras é conhecida e fixa, calcula-se a velocidade média do projétil. A energia de impacto do projétil no alvo (laminado) é considerada igual a energia cinética do projétil, calculada considerando a massa e a velocidade média do projétil.

O dano causado por cada impacto no laminado foi avaliado, qualitativamente, em função do aspecto da fratura dútil ou frágil, bem como, quanto a resistência à perfuração oferecida pelo laminado.

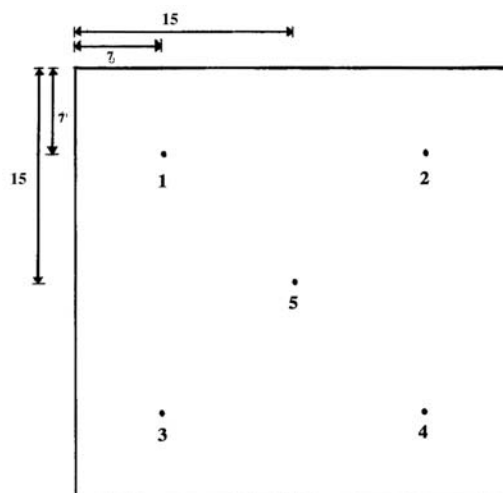


FIG.3.8: Disposição dos impactos nos corpos de prova

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados obtidos neste trabalho, considerando a influência da irradiação gama nas propriedades físico-químicas, mecânicas e balísticas do laminado de policarbonato.

4.1 - AVALIAÇÃO QUANTO AS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

4.1.1 - DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO

Os valores determinados para o grau de reticulação, expresso como o percentual de gel, do policarbonato e do poliuretano, para cada dose de radiação, estão mostrados na Tab 4.1.

TAB.4.1: Grau de reticulação do policarbonato e do poliuretano, antes e após irradiação

Condição	Grau de reticulação (%)	
	Policarbonato	Poliuretano
Como recebido (0 kGy)	0	0
Irradiado com 130 kGy	0	61
Irradiado com 340 kGy	0	82

Verificou-se que a exposição dos polímeros à radiação gama não produziu reticulação no policarbonato, enquanto que o poliuretano apresentou reticulação, que aumentou com o valor da dose de radiação.

4.1.2 - DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO

A FIG. 4.1 mostra as curvas de regressão linear determinadas por viscosimetria, a partir das soluções de policarbonato em clorofórmio, antes e após irradiação, e empregadas na determinação da viscosidade intrínseca do PC, em cada condição. A TAB. 4.2 apresenta a variação da viscosidade intrínseca e do peso molecular viscosimétrico médio para o policarbonato, antes e após irradiação.

A representação gráfica da variação do peso molecular viscosimétrico médio com a dose de radiação está mostrada na FIG. 4.2.

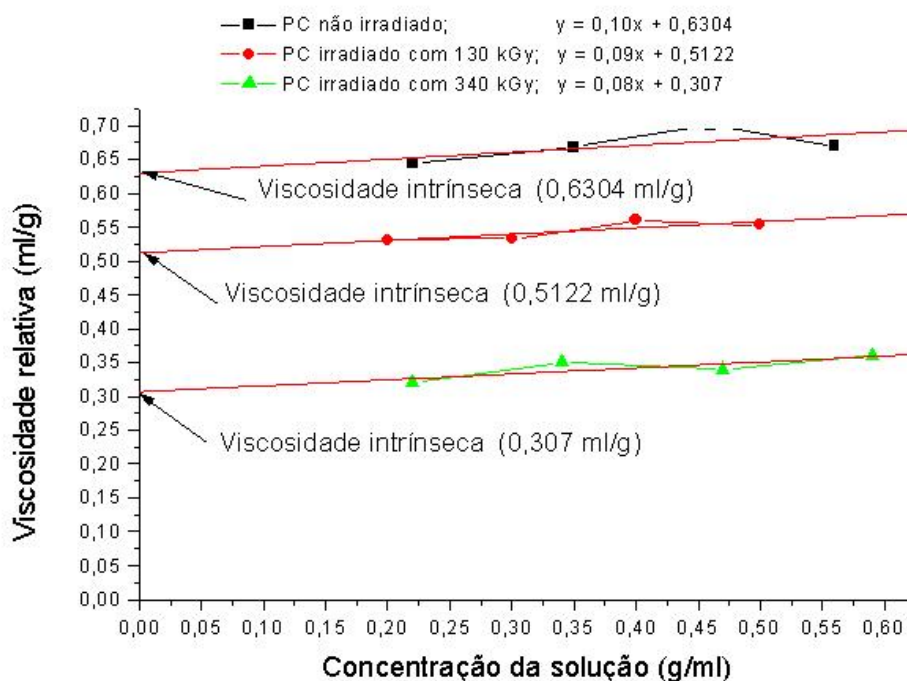


FIG. 4.1: Curvas de regressão linear obtidas a partir da viscosidade das soluções de policarbonato em clorofórmio, antes e após irradiação

TAB. 4.2: Viscosidade intrínseca e peso molecular viscosimétrico médio para o policarbonato, antes e após irradiação

Condição	Viscosidade intrínseca (ml/g)	Peso molecular viscosimétrico médio (g/mol)
Como recebido (0 kGy)	0,6304	34444
Irradiado com 130 kGy	0,5122	26542
Irradiado com 340 kGy	0,3070	14323

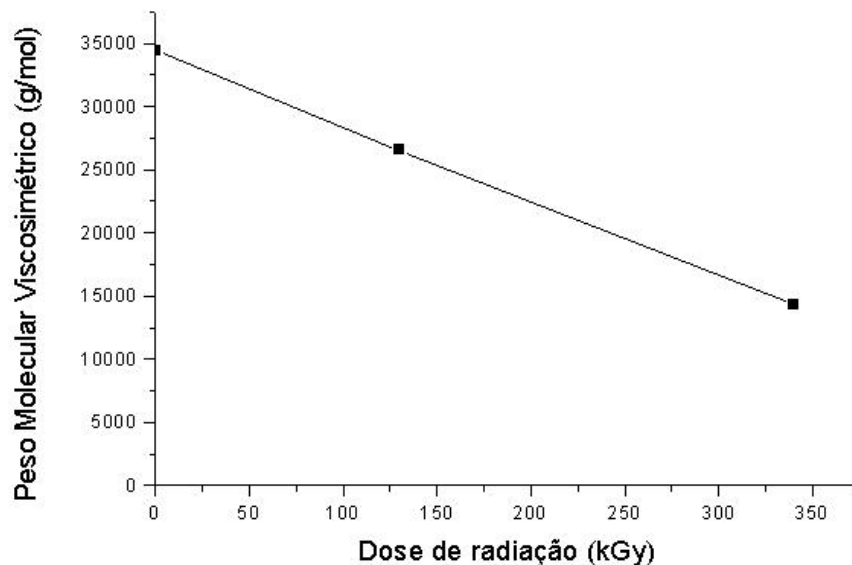


FIG.4.2: Peso molecular viscosimétrico médio em função da dose de radiação

O policarbonato apresentou uma diminuição no peso molecular viscosimétrico médio, aproximadamente linear, com o aumento da dose de radiação. Esta redução do peso molecular, que está associada à cisão da cadeia principal, já foi relatada em trabalhos anteriores (ACIERNO, 1981; KALKAR, 1992; SHARIFF, 2002)

4.1.3 - CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A FIG. 4.3 apresenta, para cada condição do laminado, curvas típicas do ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Verifica-se que não existem diferenças significativas entre o 1^a e o 2^a aquecimento do DSC, pois os parâmetros térmicos estão bastante próximos. Os resultados individuais de DSC, de cada corpo de prova ensaiado, antes e após irradiação, estão apresentados no APENDICE 1.

A análise térmica por DSC permitiu verificar a ocorrência ou não de cristalinidade no policarbonato, bem como a variação da temperatura de transição vítrea (T_g), em função da dose de radiação.

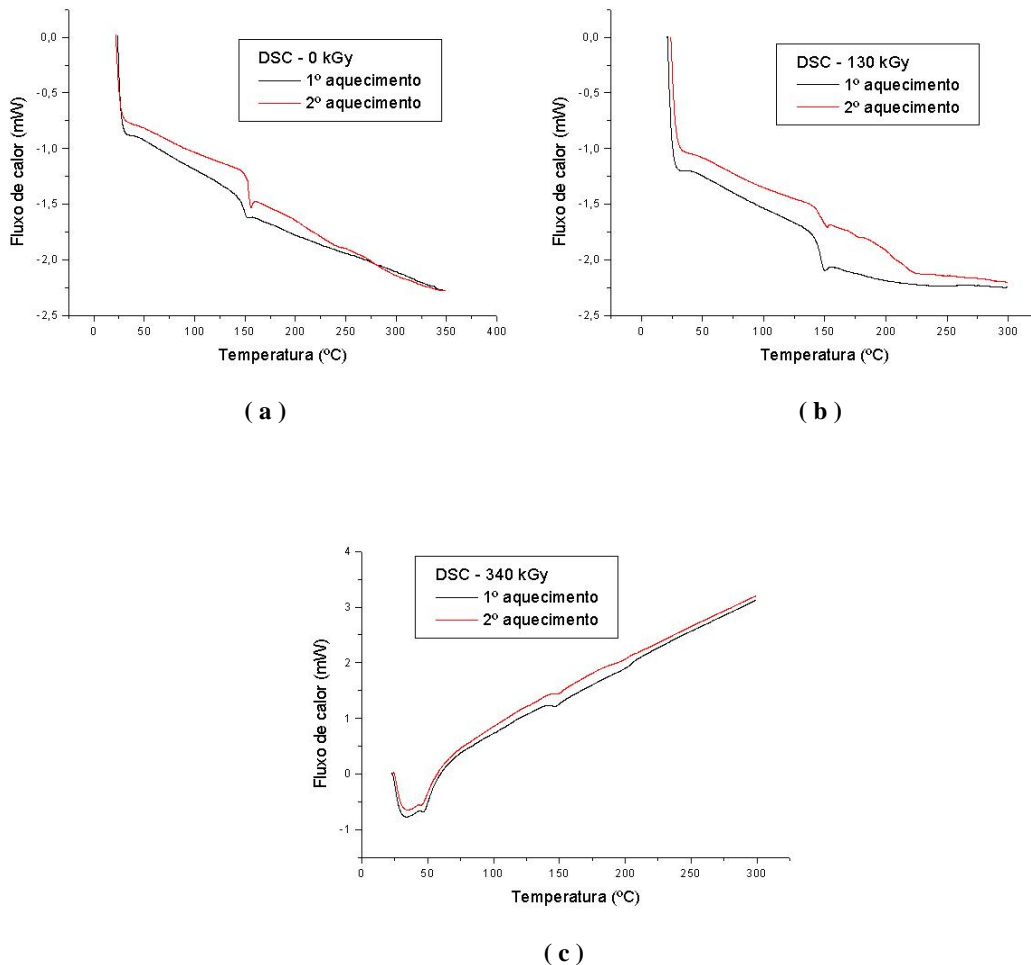


FIG. 4.3: Curvas típicas de DSC do policarbonato: (a) “como recebido” (0 kGy); (b) Irradiado com 130 kGy; (c) Irradiado com 340 kGy

Não foram observados, nas três situações, picos referentes à fusão e à cristalização do PC, mostrando que o mesmo permanece amorfo após a irradiação gama. A TAB. 4.3 e a FIG. 4.4 apresentam a média da temperatura de transição vítrea (T_g) do PC, na camada externa do laminado, em função da dose de radiação, para os dois aquecimentos, mostrando que a T_g diminui ligeiramente com o aumento da dose de radiação.

Verifica-se, ainda, que a temperatura de transição vítrea no 2^a aquecimento apresenta, em relação ao 1^a aquecimento, uma pequena diminuição no seu valor. Esta variação ocorre porque a historia térmica do polímero, que no 1^a aquecimento é influenciada pelas condições de processamento, é modificada por um segundo aquecimento.

TAB 4.3: Temperatura de transição vítrea, antes e após irradiação

Condição	Temperatura de transição vítrea (°C)	
	1º aquecimento	2º aquecimento
Como recebido (0 kGy)	149,30	148,90
Irradiado com 130 kGy	148,57	147,90
Irradiado com 340 kGy	145,50	145,25

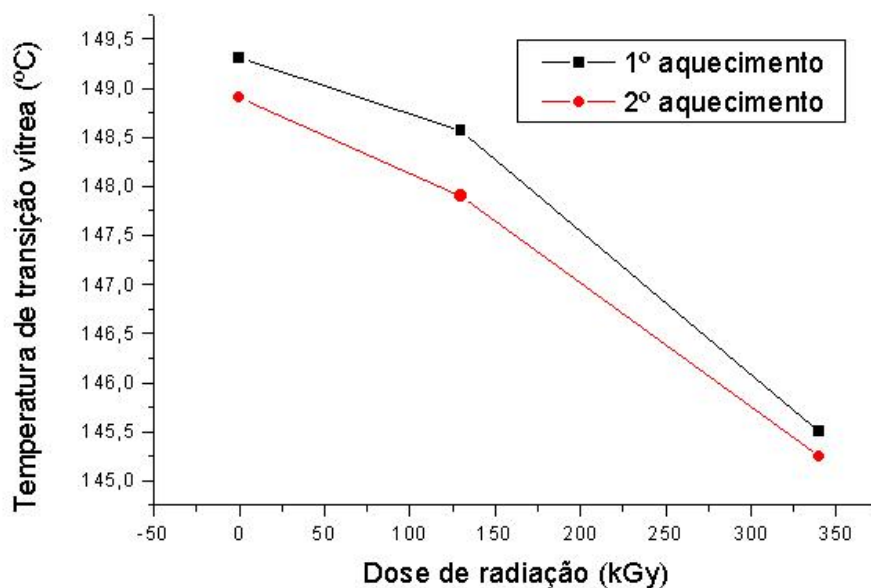


FIG. 4.4: Temperatura de transição vítrea, antes e após irradiação (1º e 2º aquecimento)

4.1.4 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A FIG. 4.5 mostra, para cada condição, curvas típicas da análise termogravimétrica para a camada externa do laminado (TGA). Os resultados individuais de TGA, de cada corpo de prova ensaiado, antes e após irradiação, estão apresentados no APENDICE 2. A TAB. 4.4 e a FIG. 4.6 apresentam a média da temperatura de início da degradação (onset) do policarbonato determinada a partir

da primeira derivada das curvas termogravimétricas, em função da dose de radiação.

A temperatura de início da degradação do policarbonato diminui com o aumento da dose de radiação, principalmente para a dose de 340 kGy, indicando que a irradiação gama prejudica a estabilidade térmica do PC.

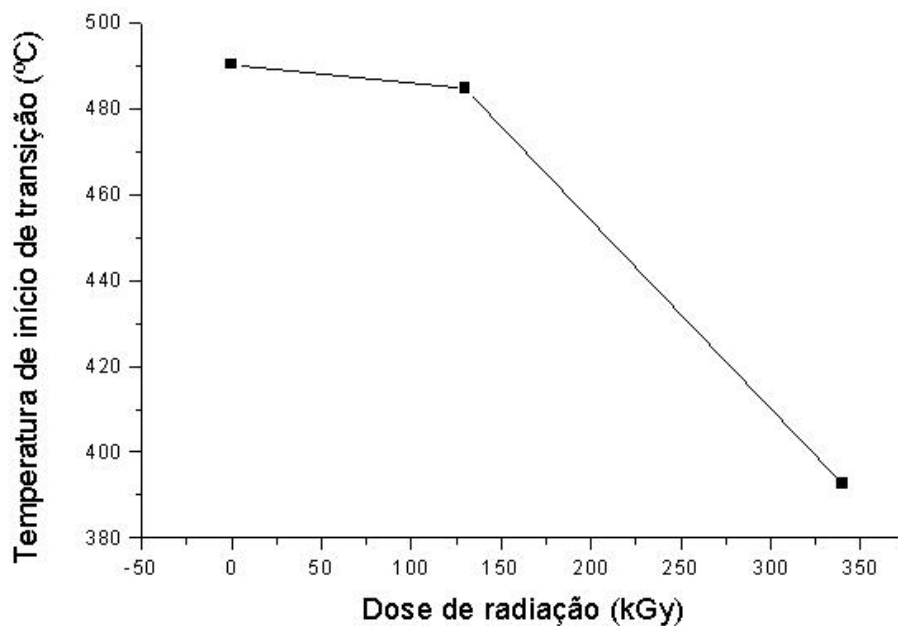
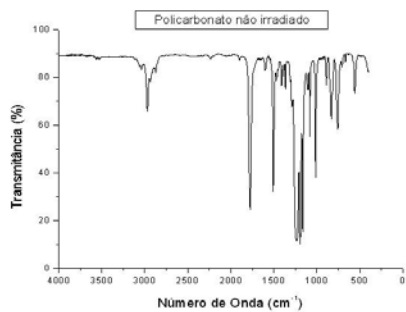


FIG. 4.6: Temperatura de início da degradação, antes e após irradiação

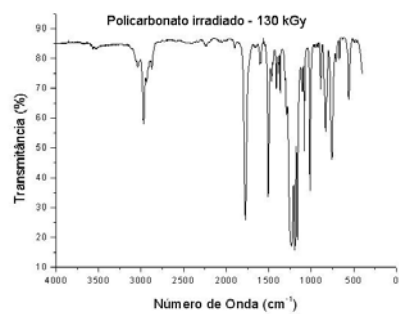
4.1.5 - ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A FIG. 4.7 apresenta, para cada condição, espectros de infravermelho típicos, de uma das camadas externas do laminado. O comportamento de bandas características do policarbonato foi utilizado para analisar as transformações ocorridas no material irradiado, em relação ao “Como recebido” (não irradiado).

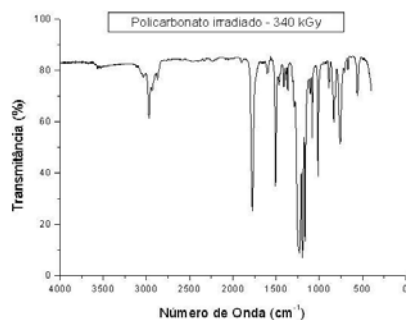
A degradação oxidativa do PC foi avaliada por meio do índice de oxidação (IO), antes e após irradiação. O valor do IO, determinado para cada condição do laminado está mostrado na TAB. 4.5 e na FIG. 4.8.



(a)



(b)



(c)

FIG. 4.7: Espectros de infravermelho por transmissão típicos do policarbonato: (a) "como recebido" (0 kGy); (b) Irradiado com 130 kGy; (c) Irradiado com 340 kGy

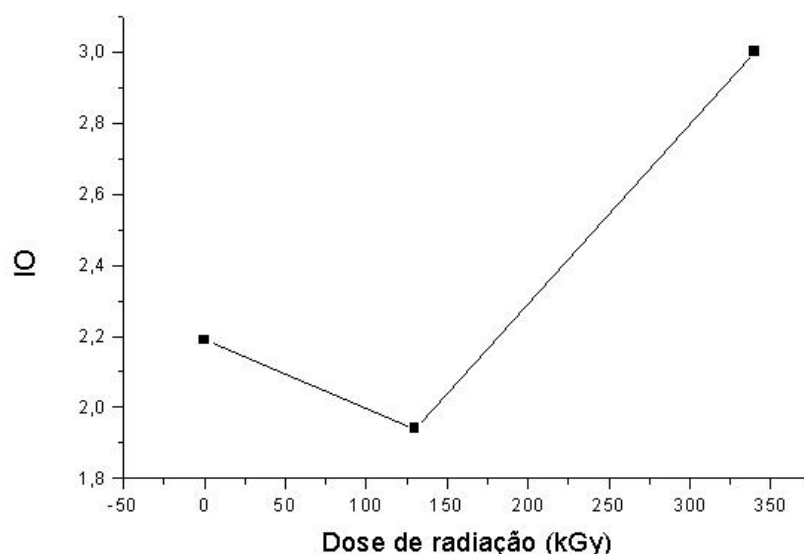


FIG.4.8: Índice de oxidação (IO), antes e após irradiação

TAB. 4.5: Índice de oxidação, antes e após irradiação

Condição	1773 cm^{-1}	758 cm^{-1}	Índice de oxidação
“como recebido” (0 kGy)	0,3709	0,1696	2,19
Irradiado com 130 kGy	0,5314	0,2737	1,94
Irradiado com 340 kGy	0,9069	0,3020	3,00

O decréscimo no índice de oxidação, na dose de 130 kGy, indica a ocorrência de cisão na cadeia principal, principalmente, no grupo carbonila. O aumento deste índice na dose de 340 kGy, indica um possível aparecimento, como resultante deste nível de radiação, de grupos carbonila com estrutura diferente daquela do polímero inicial, tais como cetonas e aldeídos (Vilensky, p.715-716, 1995).

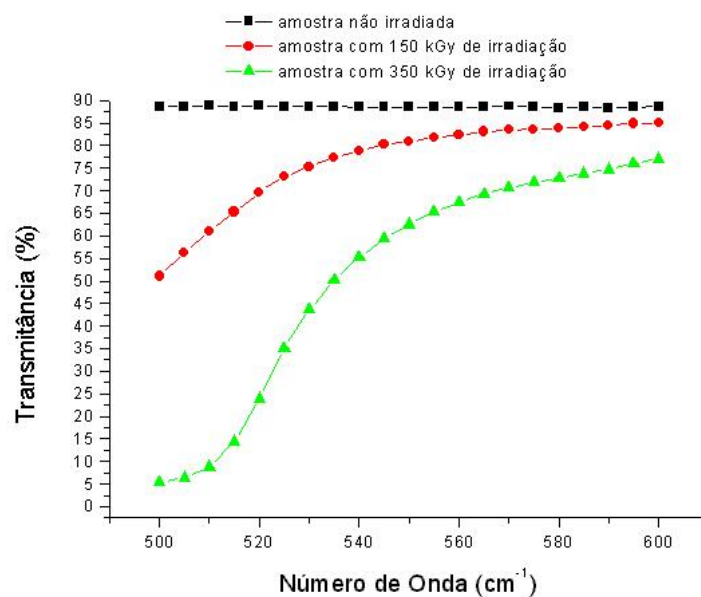
4.1.6 – DETERMINAÇÃO DA TRANSMITÂNCIA LUMINOSA

A variação da transmitância luminosa, para cada condição, do laminado, em função do número de onda, está apresentada na FIG. 4.9, onde pode ser verificado

que a transmitância, na região do espectro visível, diminui com a irradiação do policarbonato.

FIG. 4.9: Transmitância luminosa do policarbonato no espectro da luz visível, antes e após irradiação

Observa-se, ainda, que a variação apresentada diminui com o aumento do comprimento de onda, sugerindo que, nos maiores comprimentos, acontece uma saturação mais rápida na concentração dos grupos cromóforos que reduz a velocidade de oxidação nas camadas superficiais. Os valores de transmitância para o número de onda de 550 cm^{-1} , antes e após irradiação, estão apresentados na FIG. 4.10.



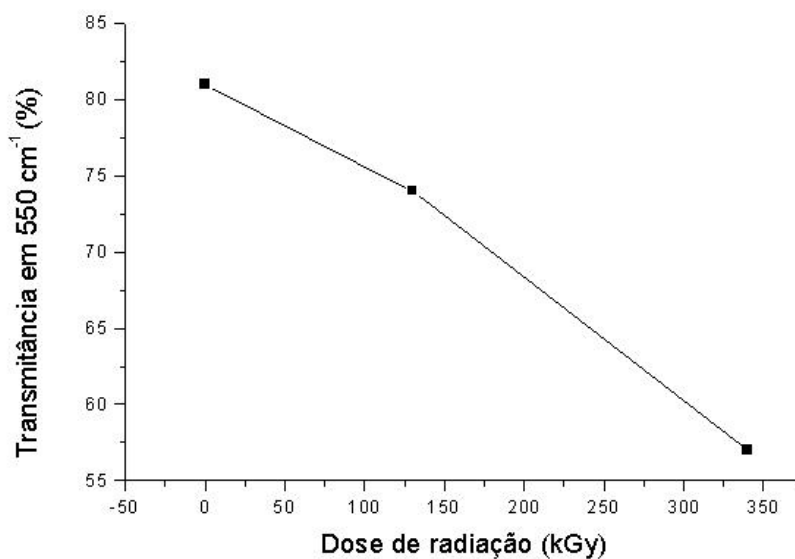


FIG. 4.10: Transmitância luminosa para o número de onda de 550 cm^{-1} , antes e após irradiação

A observação visual dos corpos de prova usados no ensaio de transmitância (FIG. 4.11) mostra que a cor do policarbonato é modificada pela exposição à radiação gama; o PC, que “como recebido (0 kGy)” é transparente e incolor, apresenta, após irradiação, um escurecimento progressivo com o aumento da dose de radiação. O corpo de prova irradiado com 130 kGy apresenta-se amarelado, enquanto que o irradiado com 340 kGy tem cor marrom. Este comportamento indica que acontece uma intensificação dos grupos cromóforos de acordo com o já observado no ensaio de infravermelho.

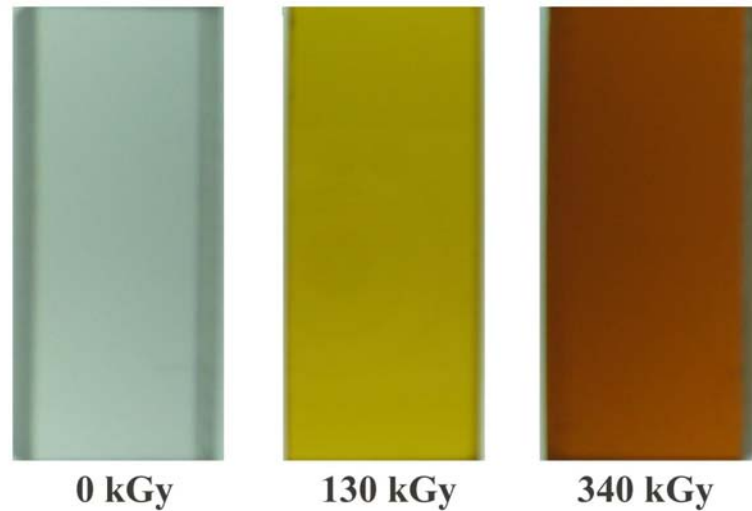


FIG. 4.11: Aspecto dos corpos de prova usados no ensaio de transmitância luminosa

4.2- AVALIAÇÃO QUANTO AO COMPORTAMENTO MECÂNICO

O comportamento mecânico foi avaliado por meio de ensaios de dureza, tração, impacto Charpy e flexão, complementados pela análise, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração.

4.2.1 - ENSAIO DE DUREZA ROCKWELL

A TAB. 4.6 e a FIG. 4.12 que apresentam os valores médios de dureza para cada condição do laminado de policarbonato, mostram a influencia da dose de radiação sobre o material. Os resultados individuais de dureza Rockwell M, de cada corpo de prova ensaiado, antes e após irradiação, estão apresentados na TAB. 7.1. do APÊNDICE 3.

TAB. 4.6: Dureza do laminado de policarbonato, antes e após irradiação

Condição	Dureza Rockwell M
“como recebido” (0 kGy)	76,4
Irradiado com 130 kGy	69,2
Irradiado com 340 kGy	61,3

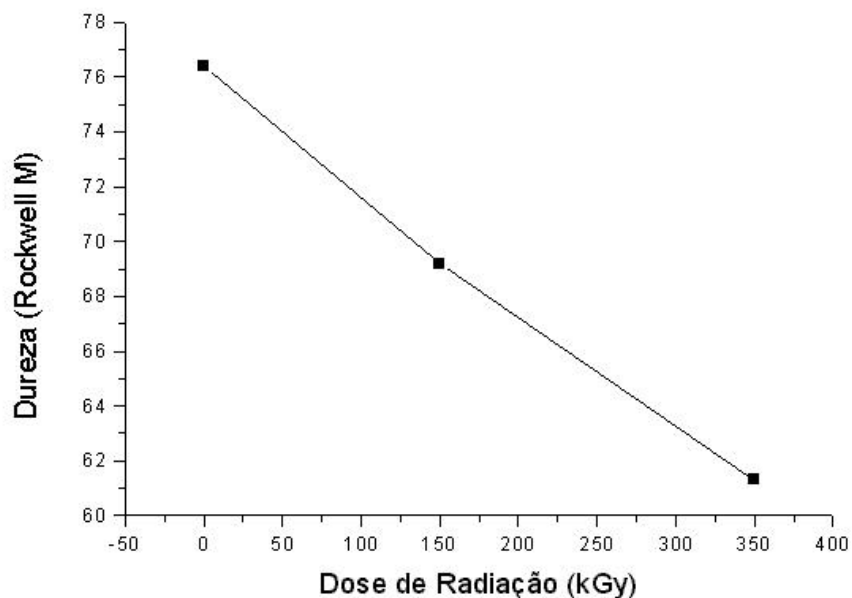


FIG. 4.12: Dureza em função da dose de radiação

Verifica-se que ocorre uma diminuição na dureza do laminado com a irradiação, sendo mais acentuada para a maior dose; a redução na dureza é de, aproximadamente, 9% para 130 kGy e de 20% para 340 kGy em relação ao não irradiado. Este comportamento está de acordo com o descrito na literatura (SEGUCHI, 2002), embora a queda observada não tenha sido tão acentuada quanto a experimentada nesse trabalho.

A diminuição da dureza indica que o laminado apresenta uma tendência para ficar menos resistente e mais plástico com a irradiação gama, devido, provavelmente, à cisão das cadeias.

4.2.2 - ENSAIO DE TRAÇÃO

A TAB. 4.7 e a FIG. 4.13 mostram, para cada condição do laminado de policarbonato, as médias da tensão máxima e do alongamento na ruptura dos corpos de prova ensaiados em tração. Os resultados individuais destas propriedades estão apresentados na TAB. 7.2 do APÊNDICE 4, bem como, as demais curvas tensão-deformação, obtidas nos ensaios de tração de amostras do laminado, antes e após irradiação. A FIG. 4.14 mostra curvas tensão-deformação típicas selecionadas entre as dos corpos de prova ensaiados, para cada condição do laminado.

TAB. 4.7: Tensão máxima e alongamento na ruptura do laminado de policarbonato, antes e após irradiação

Condição	Tensão máxima (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
“como recebido” (0 kGy)	55,09	93
Irradiado com 130 kGy	52,84	90
Irradiado com 340 kGy	52,60	68

As propriedades em tração do laminado de policarbonato foram modificadas pela irradiação gama; o material irradiado apresenta, em relação ao não irradiado, redução da tensão máxima e do alongamento na ruptura. Todavia, enquanto que a queda na tensão máxima é pequena, cerca de 6% para o irradiado com 340 kGy, o alongamento na ruptura, para esta mesma dose, teve uma redução mais significativa de, aproximadamente, 27%.

Embora a variação da tensão máxima em tração tenha sido relativamente pequena, este comportamento mostra que o laminado de PC apresentou uma perda da capacidade de resistência por ação da radiação gama. Em consequência, esta diminuição da resistência mecânica do laminado irradiado confirma a redução observada no ensaio de dureza e está relacionada com a cisão das cadeias, conforme indicado pela diminuição do peso molecular viscosimétrico médio.

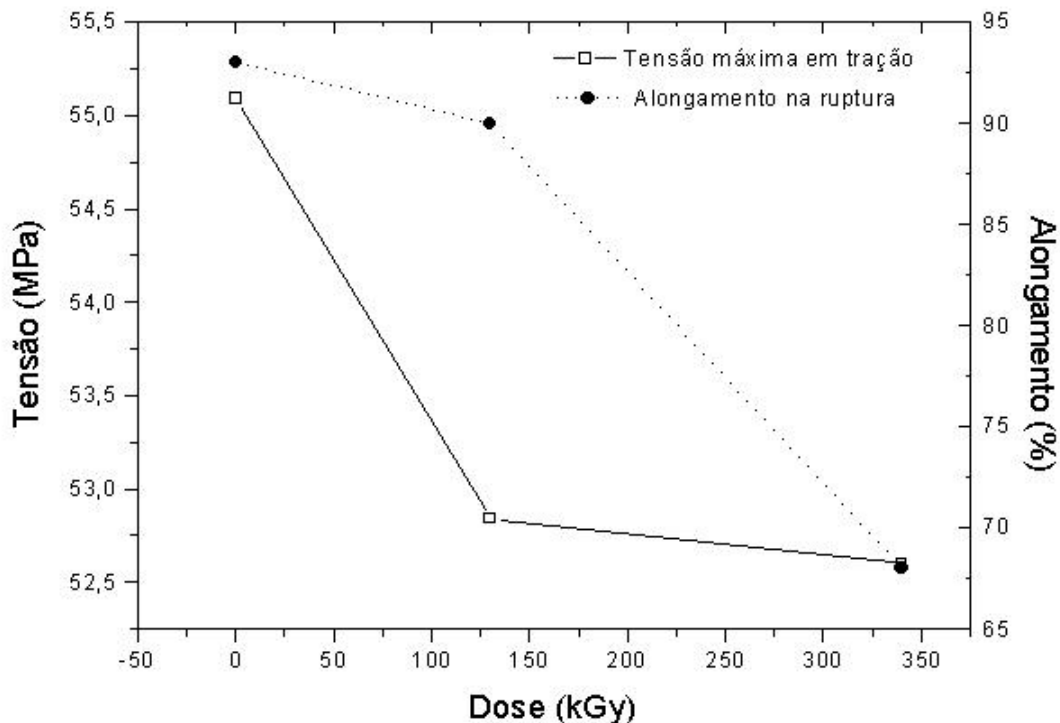


FIG. 4.13: Propriedades em tração, tensão máxima e alongamento na ruptura, em função da dose de radiação

Todavia, quando se compara o valor da dureza com o do alongamento na ruptura, verifica-se que eles não estão concordantes, pois uma menor dureza implica, normalmente, em uma maior plasticidade. No laminado de policarbonato verifica-se que doses de radiação mais elevadas ocasionaram uma menor dureza e uma menor plasticidade. Esta discrepância no comportamento pode ser explicada considerando que a plasticidade de um laminado, em condições de carregamento lento (tração), depende, basicamente, da união das camadas (interface).

No laminado em estudo a adesão das camadas é feita por meio de um filme de poliuretano, que ao ser exposto a radiação gama, reticula, conforme indicado pelo percentual de gel (Item 4.2.1). A reticulação do filme de poliuretano torna-o mais duro e menos plástico e, em consequência, a interface, mais frágil, fratura com uma menor deformação. Com a falha da interface as camadas do laminado passam a responder individualmente a solicitação de tração, pois o laminado deixa de trabalhar como um material monolítico e a tensão solicitante não é mais distribuída

uniformemente em cada camada. Cada lâmina, embora todas sejam do mesmo material, tem, devido as suas características intrínsecas, diferentes propriedades e, em conseqüência, não oferecem a mesma resistência a solicitação, falhando em diferentes momentos. À medida que ocorre a fratura de uma camada, a área resistente do laminado diminui aumentando a tensão sobre as camadas restantes, que fraturam mais rapidamente e com menor deformação, reduzindo, assim, o alongamento na ruptura do laminado.

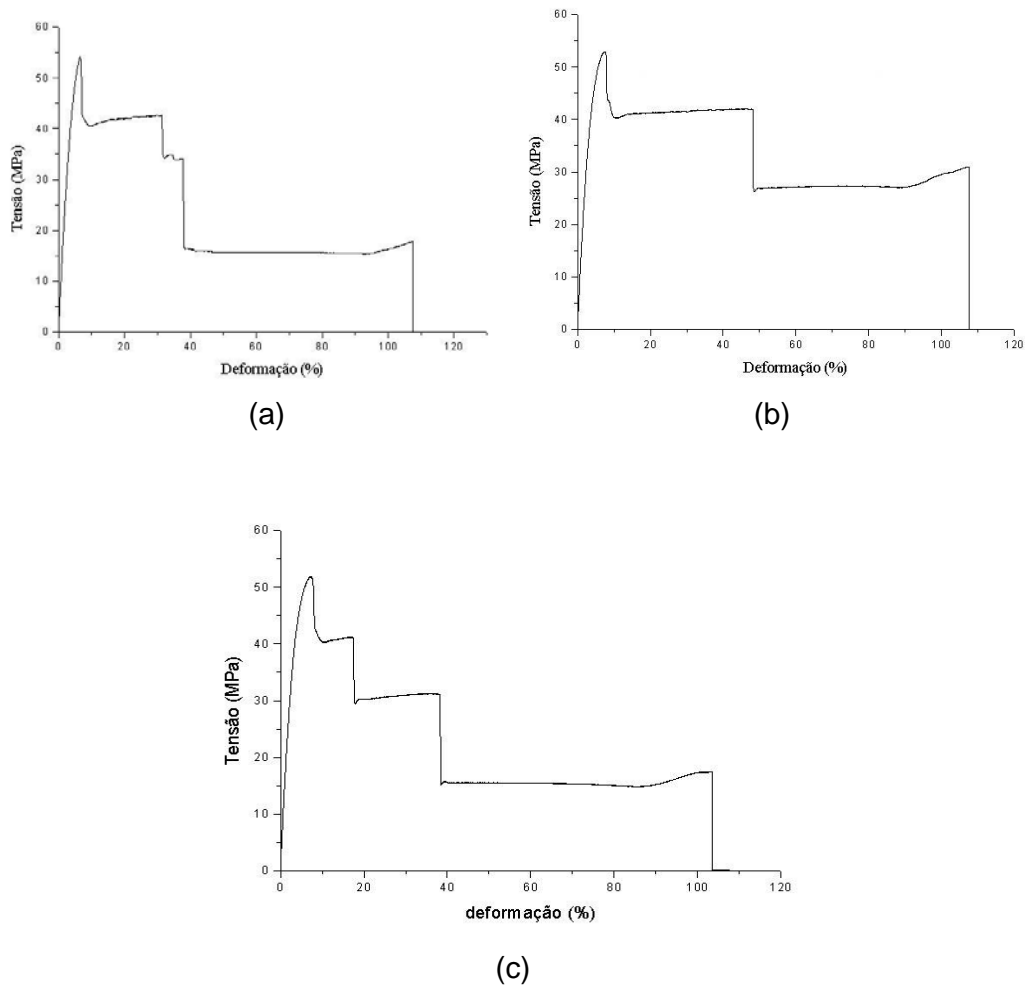


FIG. 4.14: Curvas tensão-deformação em tração do laminado de policarbonato:
(a) "como recebido" (0 kGy); (b) irradiado com 130 kGy;
(c) irradiado com 340 kGy

4.2.3 - ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

A TAB. 4.8 e a FIG. 4.15 mostram, para cada condição do laminado de policarbonato, a média dos valores de tensão máxima. As curvas tensão x deformação dos corpos de prova ensaiados em flexão, estão apresentadas no APÊNDICE 5. O laminado de policarbonato não fraturou sob flexão, confirmando a boa resistência à radiação gama deste polímero; a FIG. 4.16 apresenta o aspecto dos corpos de prova após o ensaio de flexão. A FIG. 4.17 mostra, para cada situação, curvas tensão-deformação típicas selecionadas entre os corpos de prova ensaiados.

TAB. 4.8: Tensão máxima sob flexão do laminado de policarbonato, antes e após irradiação

Condição	Tensão máxima (MPa)
“como recebido” (0 kGy)	79,14
Irradiado com 130 kGy	76,43
Irradiado com 340 kGy	75,07

O comportamento sob flexão foi semelhante ao observado no ensaio de tração; a exposição à radiação gama reduz o peso molecular do policarbonato e diminui a tensão máxima de flexão do laminado. A variação da tensão máxima com a dose de radiação foi, em relação ao material “Como recebido”, pequena; o irradiado com a dose de 130 kGy apresentou uma queda menor que 5%, enquanto que o irradiado com 340 kGy mostrou uma variação inferior a 6%.

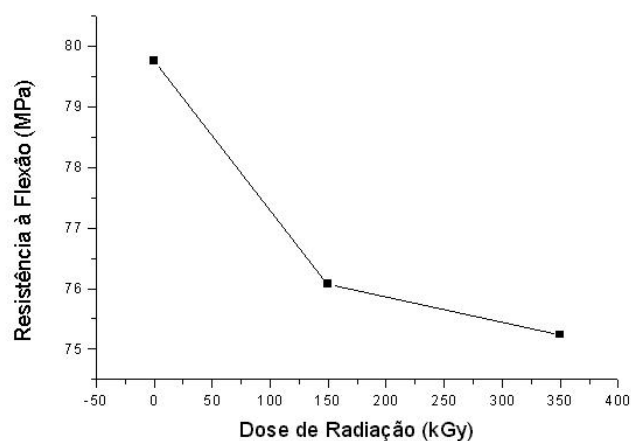


FIG.4.15: Resultados da tensão máxima em função da dose de radiação

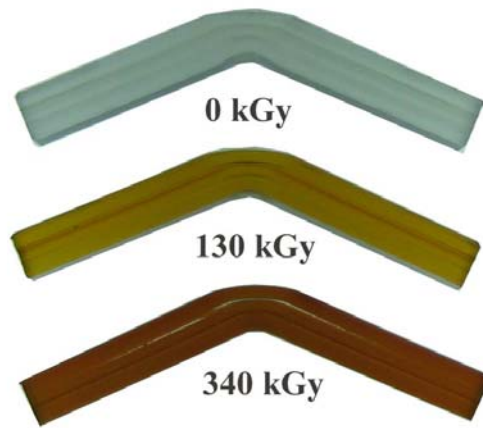


FIG. 4.16: Aspecto dos corpos de prova ensaiados em flexão

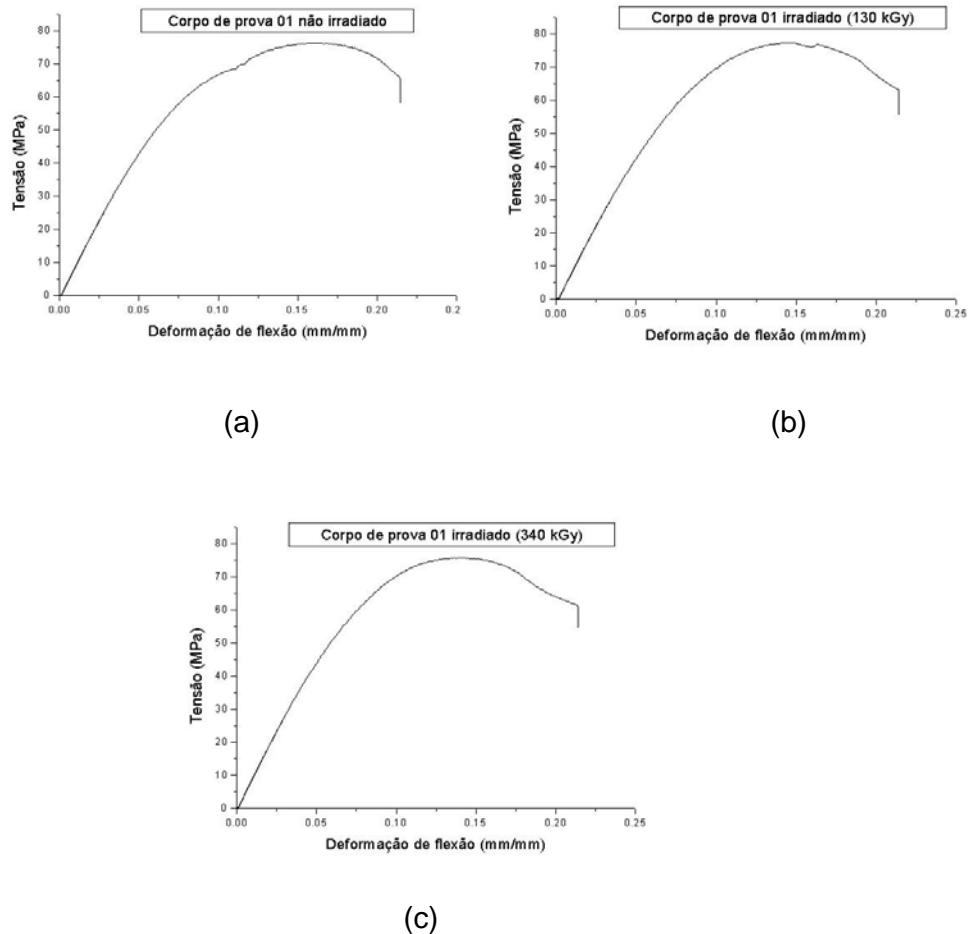


FIG. 4.17: Curvas tensão-deformação em flexão do laminado de policarbonato: (a) "como recebido" (0 kGy); (b) irradiado com 130 kGy; (c) irradiado com 340 kGy

4.2.4 - ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

A TAB. 4.9 e a FIG. 4.18 mostram, para cada condição do laminado de policarbonato e nas configurações ensaiadas, impacto na superfície do laminado e impacto na borda do laminado, a média da energia absorvida. Os resultados individuais dos corpos de prova ensaiados por impacto, energia de deformação, estão apresentados na TAB. 7.4 do APÊNDICE 6.

TAB. 4.9: Resistência ao impacto do laminado de policarbonato, antes e após irradiação

Condição	Resistência ao impacto (kJ/m ²)	
	Configuração	
	Impacto na superfície	Impacto na borda
“como recebido” (0 kGy)	550	525
Irradiado com 130 kGy	500	455
Irradiado com 340 kGy	560	555

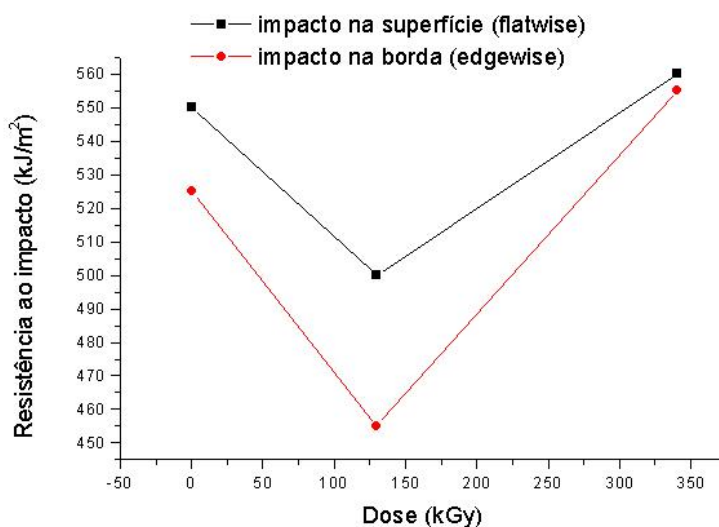


FIG. 4.18: Resultados da resistência ao impacto nas configurações ensaiadas, impacto na superfície da placa (flatwise) e impacto na borda da placa (edgewise), em função da dose de radiação

Os resultados do ensaio de impacto mostraram que a energia específica do laminado não foi influenciada pela direção de extração dos corpos de prova, longitudinal ou transversal, mostrando que as placas podem ser consideradas como ortotrópicas.

O comportamento sob impacto do laminado de policarbonato, embora não tenha ocorrido a fratura dos corpos de prova no ensaio, foi modificado pela irradiação gama; em relação ao material “Como recebido” (não irradiado), independentemente da configuração ensaiada, o material irradiado com 130 kGy apresentou redução da energia específica, enquanto que o irradiado com 340 kGy absorveu mais energia.

Este comportamento indica que, para a dose de 130 kGy, o mecanismo de cisão das cadeias macromoleculares, com a conseqüente redução do peso molecular do polímero, reduz a tenacidade do laminado, predominando sobre qualquer outro mecanismo que possa influenciar a sua tenacidade.

O laminado irradiado com 340 kGy apresentou um aumento na energia absorvida no impacto, superior, inclusive, à energia absorvida pelo material não irradiado, o que está em desacordo, face ao menor peso molecular do policarbonato, com a esperada tendência de redução da tenacidade. Esta situação indica que, nesta faixa de dose de radiação, outros mecanismos podem influenciar mais a tenacidade do laminado do que a redução do peso molecular do policarbonato. O aumento da tenacidade do laminado irradiado com 340 kGy pode ser atribuído à uma diminuição na energia interfacial das camadas do laminado, o que favorece o mecanismo de delaminação das camadas (FIG. 4.19). A irradiação gama, além de provocar a reticulação do filme adesivo de poliuretano (PU), diminui o seu poder de adesão (CLAUDÉ, 2001), o que enfraquece a interface PC / PU, aumentando a possibilidade de delaminação e melhorando a tenacidade do laminado irradiado com 340 kGy (ALMOND, 1969; HAREL, 2002).

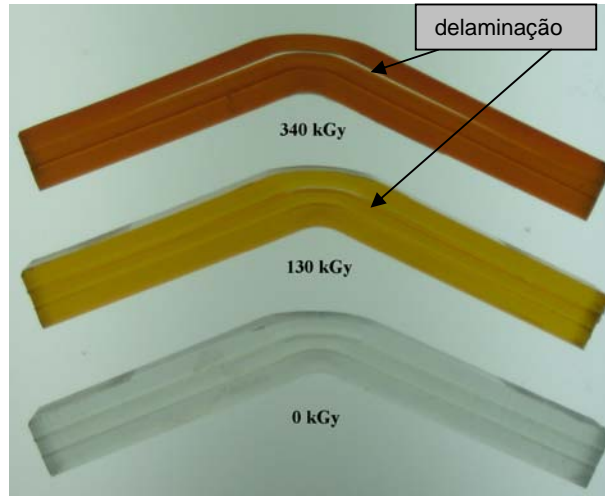


FIG.4.19: Aspecto dos corpos de prova de impacto - observa-se a crescente delaminação com o aumento da dose de irradiação.

4.2.5 – ANÁLISE FRATOGRÁFICA

O exame fractográfico das superfícies de fratura de amostras rompidas por meio de esforços mecânicos pode fornecer informações importantes a respeito da natureza dos processos de falha envolvidos. Uma interpretação adequada dos aspectos topográficos observados nestas superfícies permite uma melhor compreensão dos mecanismos atuantes nos estágios de iniciação e de propagação da fratura.

Neste trabalho, os mecanismos de fratura do laminado de policarbonato foram estudados por meio da análise fractográfica de corpos de prova ensaiados em tração realizada através de exame visual e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

A FIG. 4.20 apresenta o aspecto macroscópico de corpos de prova do laminado de policarbonato ensaiados em tração mostrando, claramente, que a irradiação gama produziu mudanças no comportamento em tração.

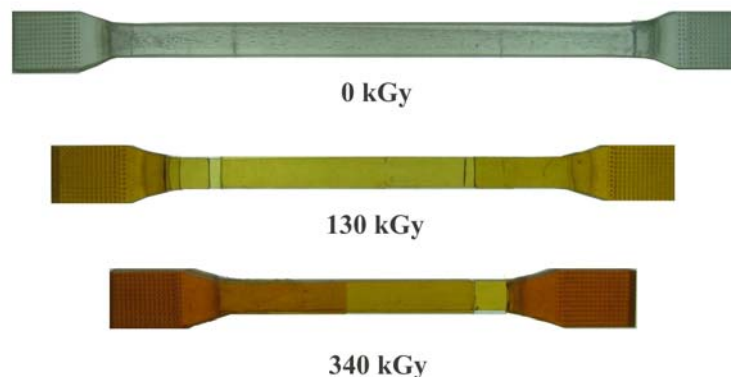


FIG 4.20: Aspecto de corpos de prova do laminado de policarbonato, “Como recebido (0 kGy) e irradiado, ensaiados em tração

Todos os corpos de prova, independentemente da sua condição, apresentaram fratura normal, com superfícies de fratura predominantemente planas com cantos retos e contração lateral (estricção). Os laminados irradiados apresentaram, em relação ao “Como recebido” (não irradiado), menor alongamento na ruptura, tanto menor quanto maior foi a dose de radiação. Este comportamento confirma os resultados numéricos obtidos no ensaio de tração.

Os corpos de prova ensaiados mostraram, além de mudanças na plasticidade, diferenças no aspecto da região da base de medida. O irradiado com 130 kGy, embora com menor alongamento que o “Como recebido”, teve praticamente a mesma redução de área. O material irradiado com 340 kGy apresentou, em relação ao não irradiado e ao irradiado com 130 kGy, uma menor contração lateral. Observa-se, ainda, que, no material “Como recebido” e no irradiado com 130 kGy, a deformação plástica ocorreu ao longo de toda a base de medida do corpo de prova, enquanto que no material irradiado com 340 kGy a deformação plástica ficou limitada em uma região mais restrita do corpo de prova, refletindo uma diminuição na plasticidade e um aumento da fragilidade no material exposto a doses mais altas de radiação gama.

Verifica-se que a fratura dos corpos de prova ocorreu por etapas, isto é, a fratura das três camadas do laminado não ocorreu ao mesmo tempo. No “como recebido” e no irradiado com 130 kGy a fratura ocorreu primeiro em uma das camadas externas, seguindo-se a falha das outras duas camadas. No irradiado com 340 kGy a fratura aconteceu em três etapas, geralmente do seguinte modo: primeiro ocorreu a falha

de uma das camadas externas, seguida da fratura da outra camada externa e, por último, a da camada central. A camada central apresenta, em relação às duas externas, uma contração lateral mais acentuada.

As FIG 4.21 a 4.23 apresentam micrografias típicas por MEV, com pequeno aumento, das superfícies da fratura de corpos de prova ensaiados em tração do laminado de policarbonato, para cada uma das condições, “Como recebido”, irradiado com 130 kGy e irradiado com 340 kGy. Verifica-se que todos os corpos de prova apresentaram uma morfologia típica de fratura, bastante similar, onde podem ser identificadas três regiões distintas: uma zona inicial, mais lisa, seguida de uma zona central, caracterizada por variações na rugosidade superficial, que termina em uma região final, mais irregular, com áreas planas e rugosas.

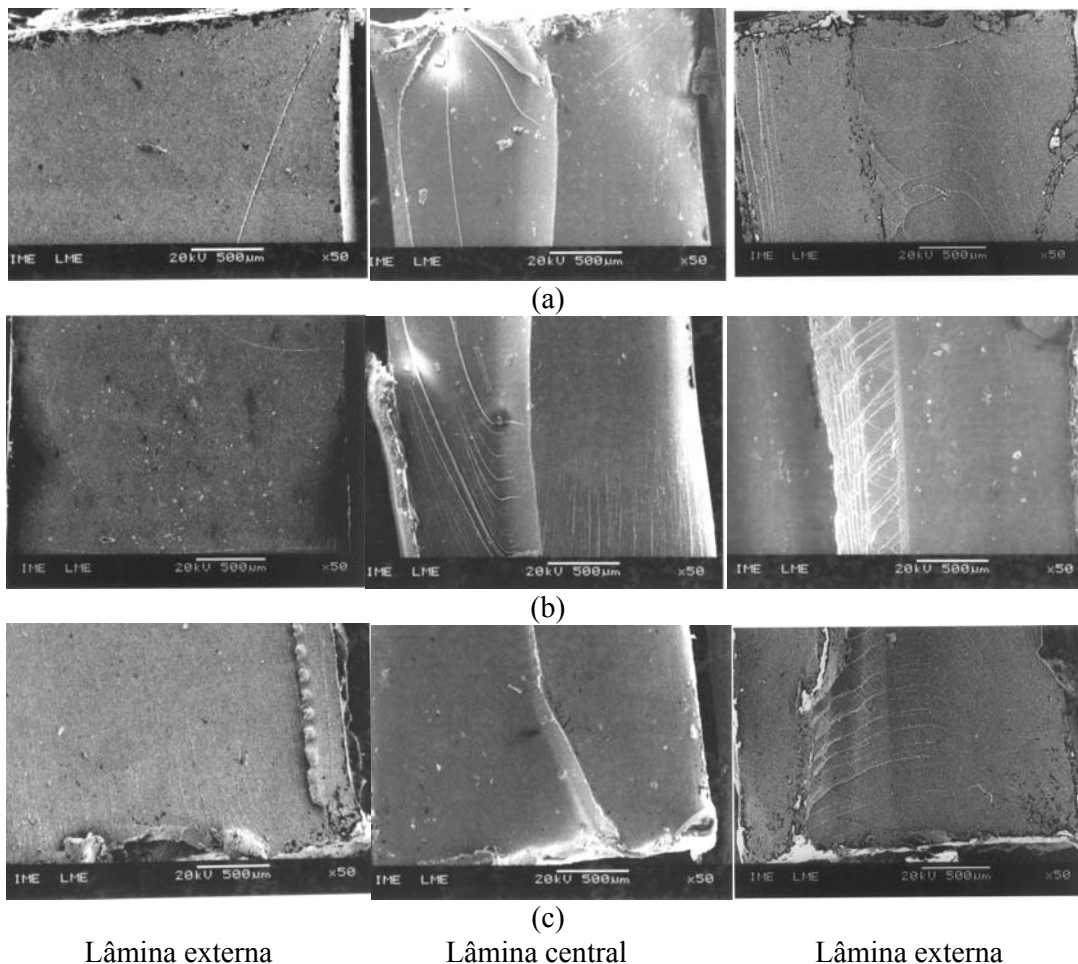


FIG. 4.21: Fotomicrografias por MEV da superfície de fratura do laminado de policarbonato “como recebido” ensaiado em tração: (a) região inicial; (b) região central; (c) região final

A região inicial, conhecida como zona especular (“mirror”), corresponde ao início da trinca. Para todas as condições do laminado, “Como recebido”, irradiado com 130 kGy e com 340 kGy, o início da fratura ocorreu próximo à superfície, a partir de heterogeneidades do polímero, resultantes, provavelmente, do método de fabricação do policarbonato. A partir desses pontos defeituosos observam-se marcas radiais, denominadas marcas de rios, que podem ser atribuídas ao encontro de planos de trincas que se propagam em níveis ligeiramente diferentes e que indicam o sentido de propagação da trinca no material. A ocorrência de regiões planas limitadas por essas marcas de rios sugere, ainda, que ocorreu um tipo de fratura interlamelar. Verifica-se que a zona especular diminui com a dose de radiação gama, pois a irradiação tende a minimizar o tamanho dessa zona.

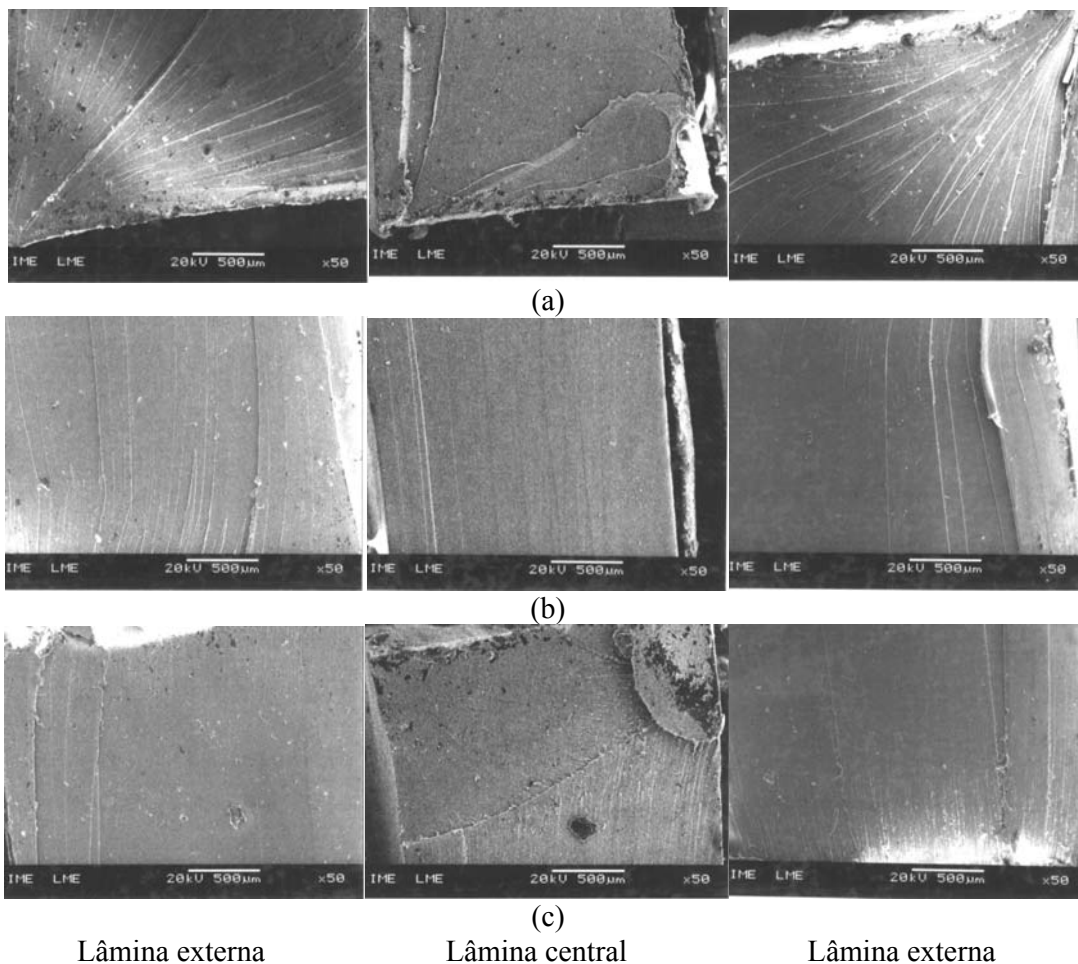


FIG.4.22: Fotomicrografias por MEV da superfície de fratura do laminado de policarbonato irradiado com 130 kGy, ensaiado em tração: (a) região inicial; (b) região central; (c) região final

Todavia verifica-se que o material irradiado apresenta, em relação ao não irradiado, maior quantidade de marcas radiais, o que pode ser atribuído às modificações moleculares induzidas pela irradiação, quebra de cadeias, que fragilizam o material.

Observa-se, ainda, que as superfícies de fratura da camada central e de uma das camadas externas do laminado “Como recebido” apresentam uma linha central que se prolonga ao longo de toda a superfície de fratura (FIG. 4.21b e c). Esta linha, na realidade uma diferença de nível mais acentuada no encontro de planos de trinca, indica a existência, nestas camadas, de esforços cisalhantes resultantes, provavelmente, de uma maior adesão entre as camadas do laminado.

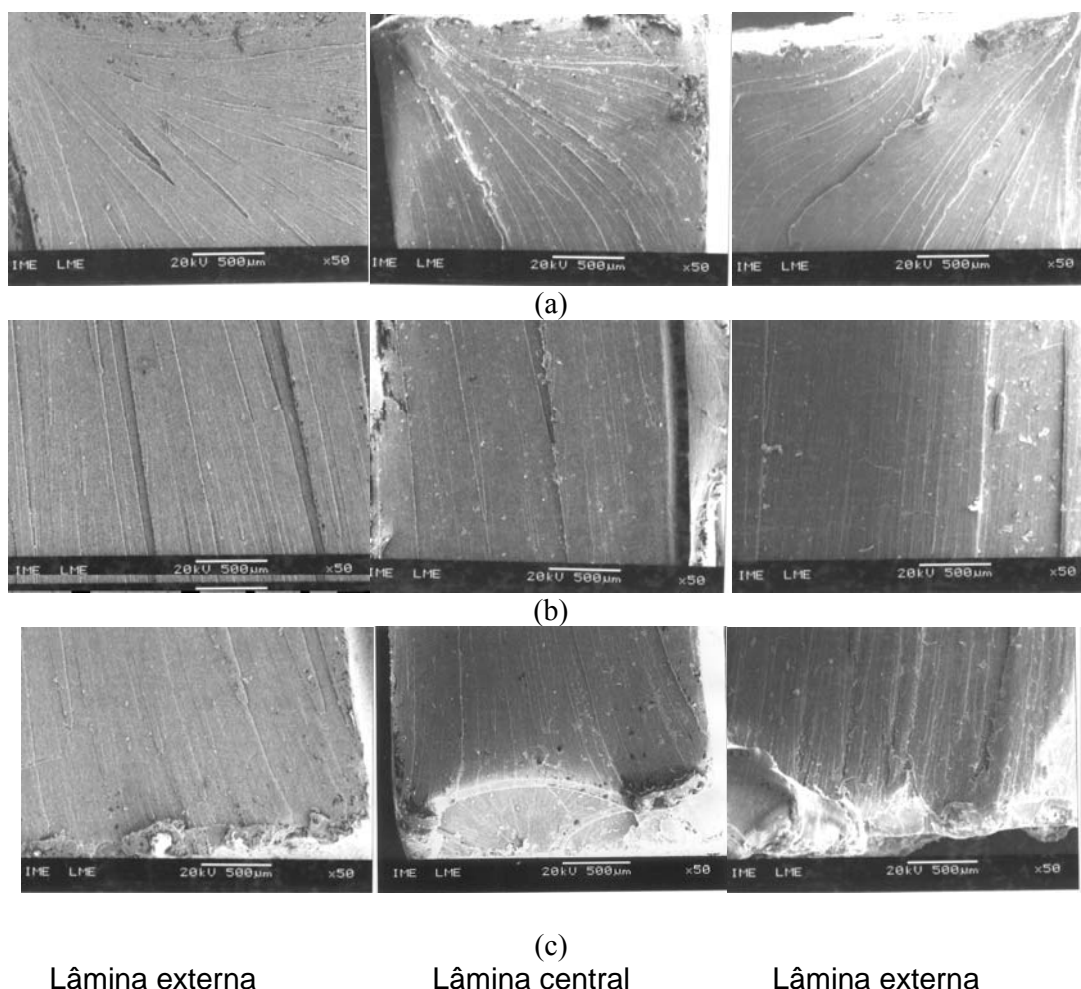


FIG. 4.23: Fotomicrografias por MEV da superfície de fratura do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy, ensaiado em tração: (a) região inicial; (b) região central; (c) região final

Nos laminados irradiados, onde a adesão entre as camadas é menor, não ocorre esta linha central (FIG. 4.22a e 4.23a). Verifica-se, também, que no laminado irradiado com 340 kGy (FIG. 4.23a) as marcas radiais, no início da fratura, são mais acentuadas indicando que a fratura é biplanar (HULL, 1973).

Na região central, zona de transição (“mist” ou “mackerel”), a morfologia das superfícies de fratura do laminado, independentemente de cada condição (FIG. 4.21b, 4.22b, 4.23b), mas considerando os aspectos particulares de cada situação, tem um aspecto espelhado semelhante ao observado na zona inicial. Nesta região a direção de propagação da fratura acompanha as marcas radiais que se desenvolveram na zona inicial, mostrando que a trinca apresentou um crescimento rápido, mais instável, mas permaneceu normal ao eixo de tração.

No material irradiado com 340 kGy (FIG. 4.23b) observa-se, na zona central, a ocorrência da fratura biplanar de uma maneira mais acentuada e a existência de trincas que ocorreram na direção paralela ao esforço de tração, caracterizando a menor plasticidade deste laminado.

A região final, zona mais irregular (“hackle”), caracterizada por mudanças na rugosidade superficial, mostra aspectos morfológicos de fratura que variam com a condição do laminado (FIG. 4.21c, 4.22c e 4.23c).

No laminado “Como recebido” (FIG. 4.21c) verifica-se, além de vazios e trincas na zona próxima à linha central, a ocorrência de corrugações, que se desenvolvem perpendicularmente ao eixo da solitação e resultam da retração das fibras do polímero após o seu rompimento, mostrando, assim, a ocorrência de deformação plástica altamente localizada. Observa-se, também, que as linhas de deformação tendem a se alinhar transversalmente à direção de propagação da trinca, podendo ter um comportamento semelhante ao das bandas em um mecanismo de propagação da fratura do tipo “para-anda” (“stick-slip”). Estes aspectos morfológicos indicam que parte da energia da fratura está sendo absorvida na deformação do polímero e na criação de novos defeitos, contribuindo favoravelmente para a plasticidade do policarbonato.

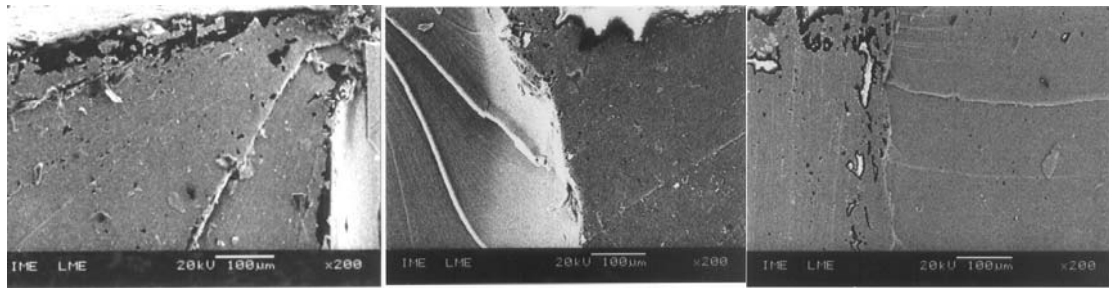
No material irradiado com 130 kGy (FIG. 4.22c) observa-se uma menor quantidade de corrugações, o que, em relação ao “Como recebido”, indica uma menor plasticidade. Na área final, junto a uma das arestas, observa-se uma zona

com aspecto, aproximadamente circular que, provavelmente, resultou de um defeito de fabricação e que atuou como concentrador de tensões modificando o comportamento nesta região.

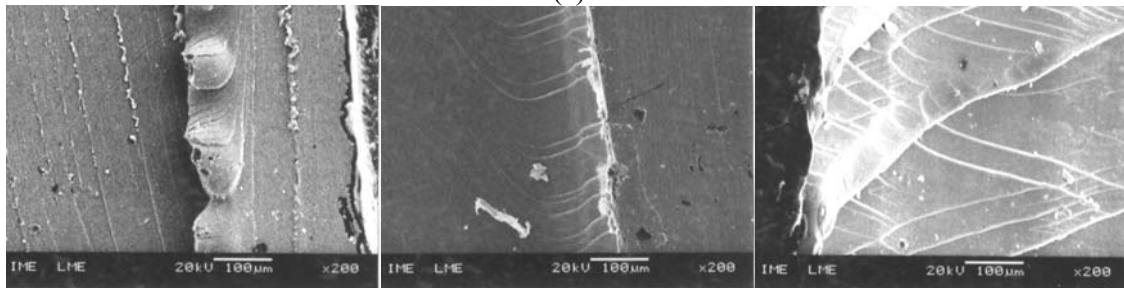
No material irradiado com 340 kGy (FIG. 4.23c) verifica-se a existência de facetas geométricas, ovais, que são atribuídas aos danos causados, durante a propagação, pela interseção da trinca principal com trincas secundárias. No interior dessas facetas podem ser observadas linhas que indicam que a trinca se propaga segundo ramificações.

As FIG. 4.24 e 4.25 apresentam microfotografias, com maior aumento, das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados em tração do laminado de policarbonato “Como recebido” e do irradiado com 340 kGy, visando destacar os detalhes comentados anteriormente. Estas observações podem ser relacionadas à habilidade do material de retardar ou parar a trinca; quanto maior a dose de radiação, maior a cisão das cadeias, maior a quantidade de cadeias curtas no material irradiado, facilitando o desembaraçamento e favorecendo um mecanismo dúctil de fratura. Ao mesmo tempo a cisão produz aumento da degradação do policarbonato e, em consequência, a possibilidade da ocorrência de uma fratura mais frágil.

A redução do peso molecular, devido a quebra das cadeias na irradiação, diminui a tensão crítica para a fratura do material ensaiado em tração com baixa velocidade de deformação. O processo de fratura do laminado, “Como recebido”(não irradiado) e irradiado com doses de 130 kGy e 340 kGy, foi controlado por um mecanismo de formação de microfissuras (crazes), seguida de nucleação e crescimento da trinca. Estes aspectos microscópicos confirmam o comportamento em tração, caracterizando um mecanismo de fratura dúctil com grande deformação plástica macroscópica, conforme já evidenciado pelo alongamento na ruptura.

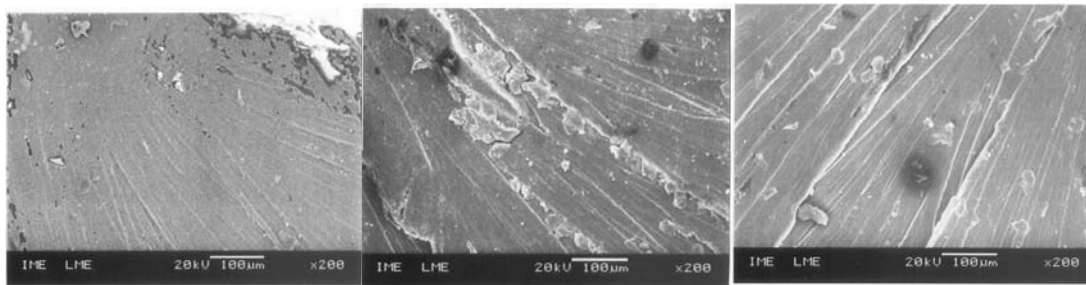


(a)

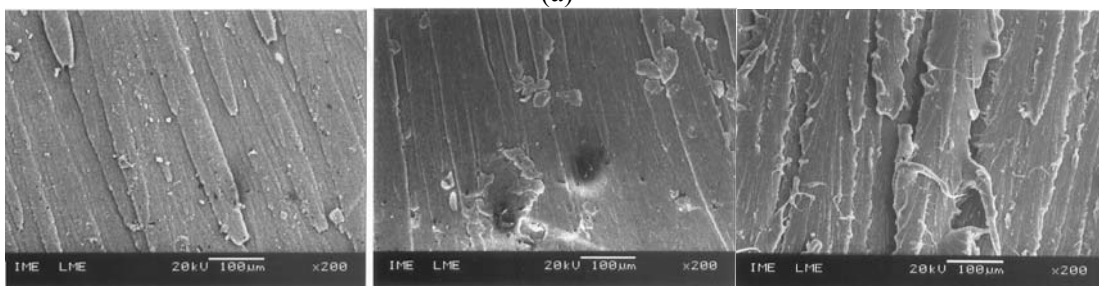


(b)

FIG. 4.24: Fotomicrografias por MEV da superfície de fratura do laminado de policarbonato “como recebido”, ensaiado em tração:
 (a) região inicial; (b) região final



(a)



(b)

FIG. 4.25: Fotomicrografias por MEV da superfície de fratura do laminado de policarbonato irradiado com 340 kGy ensaiado em tração:
 (a) região inicial; (b) região final

4.3 – AVALIAÇÃO BALÍSTICA

O desempenho balístico de um material para blindagem pode ser avaliado considerando: (i) a falha da blindagem; (ii) os danos produzidos pelo projétil no alvo. A falha é analisada considerando a resistência a penetração ou a perfuração do material do alvo, face ao impacto aceitável de um determinado projétil. De acordo com a norma de ensaio balístico utilizada neste trabalho (NIJ 0108.01), os impactos são aceitáveis desde que: (i) a velocidade de teste esteja dentro dos limites de tolerância; (ii) o impacto ocorra a, no mínimo, 50 mm das arestas do alvo ou de um outro impacto e (iii) o ângulo de incidência não seja superior a 5° , positivo e negativo, do ângulo de impacto pretendido.

A FIG. 4.26 apresenta, para cada condição do laminado de policarbonato, “Como recebido”, irradiado com 130 kGy e irradiado com 340 kGy, a localização dos impactos balísticos em cada alvo.

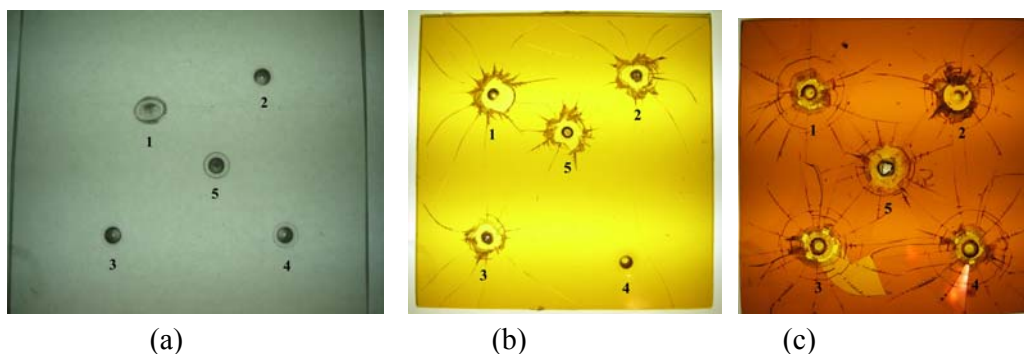


FIG.4.26: Localização dos impactos balísticos no laminado de policarbonato: (a) “Como recebido”; (b) irradiado com 130 kGy; (c) irradiado com 340 kGy

Verifica-se, de acordo com os critérios acima, apesar dos impactos dos projéteis no material “como recebido” e no material irradiado com 130 kGy não estarem perfeitamente distribuídos no alvo como no material irradiado com 340 kGy, que todos os tiros, a exceção do nº1 no alvo “como recebido”, que não atendeu ao requisito do ângulo de incidência, são considerados “aceitáveis”.

A TAB 4.10 apresenta, antes e após irradiação, os resultados do ensaio balístico, mostrando as condições de teste, a velocidade de cada projétil, a energia de impacto e desempenho balístico de cada placa ensaiada. A avaliação do

desempenho, ocorrência ou não de perfuração da placa testemunho, foi realizada de acordo com o Critério de Proteção conforme a norma NIJ 0108.01.

TAB. 4.10: Resultados do ensaio balístico (munição .38 com projétil de 10,2 g) do laminado de policarbonato, antes e após irradiação

Condição	Tiro	Velocidade de impacto (m/s)	Energia de impacto (J)	Desempenho
Como recebido	1	267	367	Não perfurou
	2	259	342	Não perfurou
	3	260	344	Não perfurou
	4	269	372	Não perfurou
	5	265	358	Não perfurou
Irradiado com 130 kGy	1	264	359	Não perfurou
	2	267	367	Não perfurou
	3	262	350	Não perfurou
	4	267	363	Não perfurou
	5	266	361	Não perfurou
Irradiado com 340 kGy	1	256	362	Não perfurou
	2	266	360	Não perfurou
	3	264	359	Não perfurou
	4	265	358	Não perfurou
	5	264	359	Não perfurou

Em conseqüência pode-se afirmar que a blindagem laminada de policarbonato, mesmo após exposição à radiação gama em doses de até 340 kGy, atendeu aos requisitos básicos de proteção para uma blindagem Nível I conforme a norma NIJ 0108.01.

Os alvos, após o ensaio balístico, foram submetidos a um exame visual, procurando-se identificar os danos produzidos pelo projétil, bem como, os mecanismos de deformação apresentados em cada condição do laminado de policarbonato.

As FIG. 4.27 a 4.29 apresentam, para cada condição do laminado, não irradiado e irradiado, os danos ocorridos na face de impacto, ou seja, a que recebeu o tiro. O laminado “como recebido” ficou praticamente intacto, sem grandes danos (FIG. 4.27), tendo mostrado um padrão de danos onde se observa, na face de impacto do

laminado, crateras (depressão central no ponto de impacto), no formato de calota semi-esférica, contornadas por anéis aproximadamente concêntricos às mesmas e, na face distal, a existência de abaulamentos, ambas resultantes da deformação plástica produzida no policarbonato pelo impacto de projétil, em cada ponto em que o alvo foi atingido. Verifica-se, com maiores aumentos, que os anéis concêntricos são formados por pequenas trincas.

Os alvos do laminado irradiado apresentaram um diferente padrão de danos; na face de impacto podem ser observadas trincas radiais partindo da calota resultante do impacto e trincas circunferenciais (FIGs 4.28 e 4.29), enquanto que na face distal observa-se a ocorrência de estilhaçamento (spalling). O irradiado com 340 kGy, apresentou, em relação ao irradiado com 130 kGy, uma maior quantidade de trincas, tanto circunferenciais, como radiais, maior número de estilhaços, indicando uma tendência a fragilização do laminado com o aumento da dose de irradiação, que provavelmente está relacionada com a diminuição do peso molecular do policarbonato e, em alguns impactos, perfuração do laminado, pelo mecanismo de pétalas, apesar do projétil não ter transpassado o laminado (FIG 4.30).

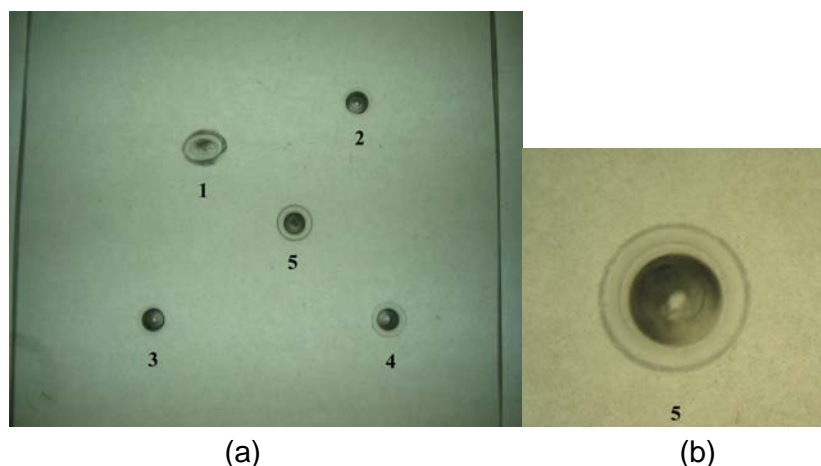


FIG. 4.27: Aspecto da face de impacto do laminado “Como recebido” após o ensaio balístico: (a) vista geral; (b) detalhe do impacto do 5º tiro

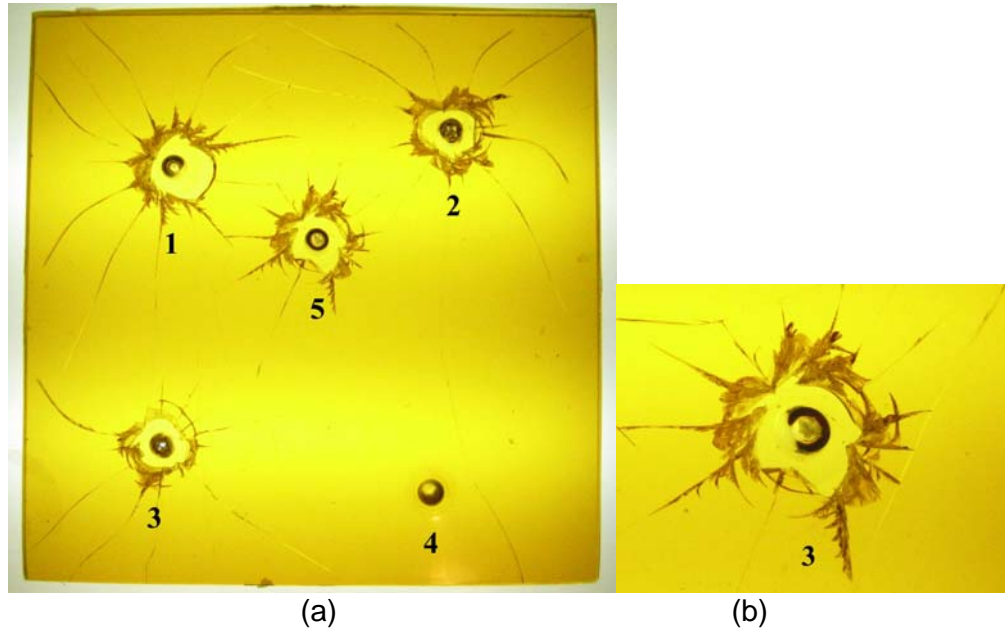


FIG. 4.28: Aspecto da face de impacto do laminado irradiado com 130 kGy após o ensaio balístico: (a) vista geral; (b) detalhe do impacto do 3º tiro

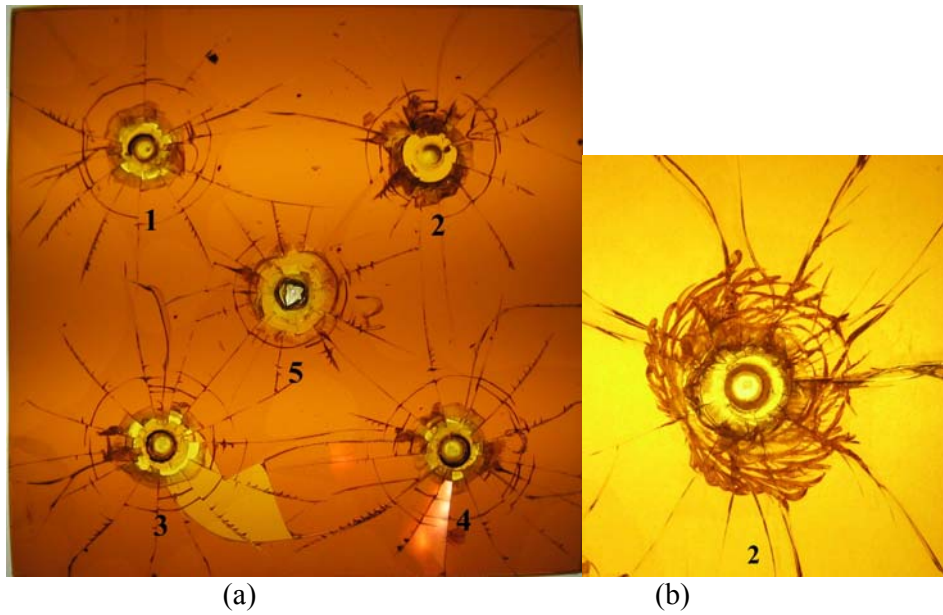


FIG.4.29: Aspecto da face de impacto do laminado irradiado com 340 kGy após o ensaio balístico: (a) vista geral; (b) detalhe do impacto do 2º tiro

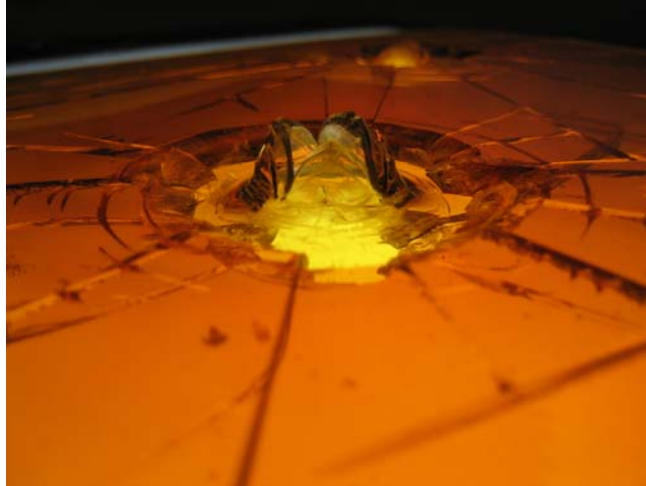


FIG. 4.30: Detalhe da face distal do laminado irradiado com 340 kGy (5º tiro) – observa-se a ocorrência do mecanismo de pétalas

No momento do choque de um projétil na superfície de uma blindagem laminada são produzidas deformações dinâmicas no material acompanhadas de um grande número de outros fenômenos, em um pequeno intervalo de tempo. O impacto gera um pulso de pressão que se propaga através do alvo e do projétil, sob forma de ondas, que, após serem refletidas nas interfaces e nas superfícies livres, tanto na superfície distal, como nas bordas do laminado, interagem com o pulso trativo. Dependendo do nível da solicitação, função da energia de impacto e das propriedades do material da blindagem, poderá ocorrer ou não a nucleação e a propagação de trincas no interior da blindagem, provocando a sua falha. A medida em que o projétil prossegue no seu avanço através do laminado, forma-se uma cratera pelo puncionamento da região do laminado que se opôs ao seu movimento, produzindo, no material, um campo de tensões circunferencial ao ponto de impacto e uma elevada e concentrada deformação plástica, em torno e à frente do projétil. Em conseqüência, a região deformada plasticamente tende a encruar, isto é, a aumentar a sua dureza.

No impacto balístico do PC, o calor gerado pela deformação plástica é maior do que o calor dissipado por condução, em face da baixa condutividade térmica do polímero, ocorrendo, em conseqüência, um aumento localizado de temperatura na região deformada, que inibe o encruamento e reduz localmente a tensão de escoamento, facilitando a deformação. No laminado de policarbonato “Como recebido”, devido à interação entre os campos de tensão atuantes no material, foram

nucleadas trincas nestas regiões de menor resistência, as quais ocorrem segundo a direção das linhas de cisalhamento máximo do campo de tensões associado à deformação produzida no impacto (BACKMAN, 1978). Todavia o laminado “Como recebido” não apresentou estilhaçamento, pois o PC tem nesta condição, boa resistência à tração e ótima plasticidade, resistindo muito bem as tensões de tração resultantes da reflexão de ondas.

No laminado irradiado a onda de choque produziu danos nas três camadas, formando uma região com perfil cônico contendo inúmeras trincas concêntricas. O perfil de danos foi semelhante para as duas condições, irradiado com 130 kGy e com 340 kGy, verificando-se que a superfície distal mostra trincamento radial e circunferencial e uma região central limitada por uma trinca conoidal da qual saíram a maioria dos finos estilhaços. É observada uma maior delaminação na placa irradiada com 340 kGy quando comparada com a “Como recebida” e com a irradiada com 130 kGy (FIG. 4.31), que pode ser atribuída ao aumento da reticulação do filme adesivo de poliuretano, ocasionando um decréscimo na adesão das camadas de PC. Na face de impacto observa-se que uma grande quantidade de material foi removida da primeira camada do laminado de uma maneira frágil como evidenciado pelas trincas que radiam do furo central. Apesar da fragilização do laminado com o aumento da dose de irradiação, pode-se afirmar, considerando o critério adotado para o ensaio balístico (Critério de Proteção), que não ocorreu perfuração, embora tenha havido penetração da superfície distal do laminado irradiado com 340 kGy.

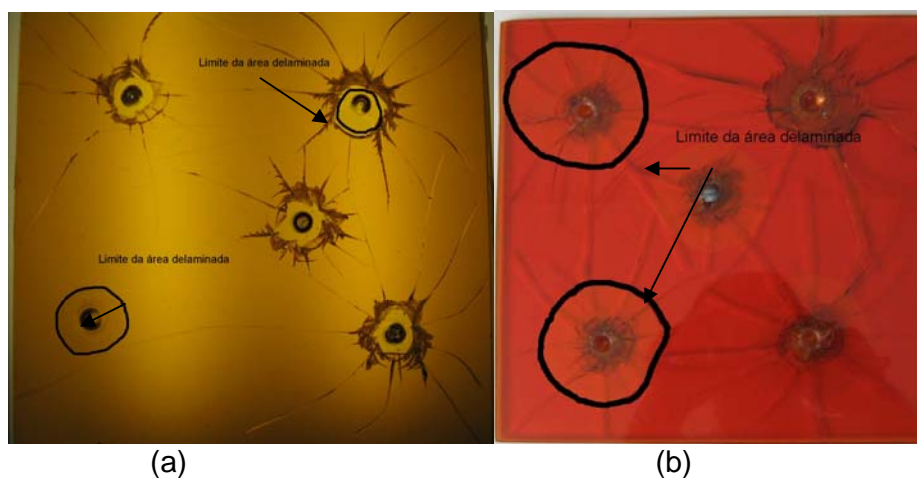


FIG. 4.31: Aspecto da face distal do laminado: (a) irradiado com 130 kGy, (b) irradiado com 340 kGy - observa-se a área delaminada em cada condição.

5. CONCLUSÕES:

A análise dos resultados experimentais obtidos nesta dissertação permite apresentar as seguintes conclusões:

1) A exposição à radiação gama produz decréscimo do peso molecular e aumento da degradação oxidativa do policarbonato e reticulação do poliuretano.

2) A irradiação gama do laminado de policarbonato produziu, devido à redução do peso molecular e ao aumento da degradação oxidativa, diferenças nas propriedades mecânicas, principalmente na tenacidade.

3) A irradiação gama provocou uma perda significativa na transparência da blindagem, tanto maior, quanto maior a dose de radiação.

4) O mecanismo de fratura do laminado mudou de dúctil para frágil com o aumento da dose de radiação.

5) A irradiação gama altera os danos produzidos pelo impacto balístico no laminado, quanto maior a dose, maior a quantidade de trincas observadas.

6) A metodologia utilizada foi adequada para a avaliação do efeito da irradiação gama no comportamento balístico da blindagem laminada transparente de policarbonato.

7) A blindagem transparente, fabricada com três camadas de policarbonato e exposta à radiação gama, não foi perfurada por munição .38, sendo, neste caso, adequadas para emprego em blindagem classe I segundo a norma NIJ 0108001.

8) O comportamento balístico é influenciado pela exposição à radiação gama, devendo, em conseqüência, ser realizado um controle periódico para se verificar se a degradação resultante da irradiação não vai comprometer a sua capacidade de proteção.

6. SUGESTÕES:

1) Avaliar as propriedades em um maior número de doses, com o objetivo de se refinar os resultados obtidos.

2) Comparar o desempenho deste laminado com outros laminados produzidos com vidro e policarbonato.

3) Estudar a estrutura dos grupos carbonila surgidos no policarbonato irradiado com 340 kGy.

4) Estudar a influência da perda de dureza do policarbonato irradiado no desgaste por abrasão.

5) Realizar estudos teóricos mais aprofundados, sobre o comportamento dinâmico de blindagens transparentes.

6) Realizar estudos sobre o comportamento dinâmico de blindagens transparentes utilizando programas de simulação.

7) Realizar estudos sobre o comportamento dinâmico empregando-se equipamentos de ensaio em alta velocidade, tais como, barra Hoppinkson e canhão a gás.

7.- REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS :

ACIERNO, D., LA MANTIA, F.P., TITOMAGLIO, G. γ -radiation effects on a polycarbonate. **Radiation Physics and Chemistry**, v.16, p.95-99, 1980.

ACIERNO, D., LA MANTIA, F.P., SPADARO, G., TITOMAGLIO, G., Effect of radiation conditions on some properties of a polycarbonate, **Radiation Physics and Chemistry**, v.17, p.31-34, 1981.

AGNELLI, J.A.M. Síntese e propriedades do Poliuretano obtido a partir do Polibutadieno líquido hidroxilado e de seus derivados hidrogenados. 1983. Tese (Doutorado) IMA/UFRJ.

ALMOND, E.A., EMBURY, J.D., WRIGHT, E.S. Fracture in laminated materials. Interfaces in composites, **AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS** (ASTM) STP 452, p.107-129, 1969.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D638, Tensile properties of plastics, Standard Test Method for, Philadelphia, PA, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D785, Rockwell hardness of plastics and electrical insulating, Standard Test Methods for, Philadelphia, PA, 1998.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D790, Flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials , Philadelphia, PA, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D2765, Determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastic, Standard Test Methods for, Philadelphia, PA, 2001.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D3418, Transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry, Standard Test Methods for, Philadelphia, PA, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D5942, Determining Charpy impact strength of plastics, Standard Test Methods for, Philadelphia, PA, 2000.

ANDRADY, A.L., HAMID, S.H., HU, X., TORIKAI, A. Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v.46, p.96-103, 1998.

ARAUJO, E.S., TERENCE, M.C., GUEDES, S.M.L. Estabilidade radiolítica do policarbonato, **Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polímeros**, São Paulo/SP, p.318-322, 1993.

ARAUJO, E.S., KHOURY, H.J., SILVEIRA, S.V. Effects of gamma-irradiation on some properties of durolon polycarbonate. **Radiation Physics and Chemistry**. v. 53, p.79-84, 1998.

BACKMAN, M.E., GOLDSMITH, W. The mechanics of penetration of projectiles into targets. **International Journal Engineering Science**, v.16, p.1-99, 1978.

BALDAN, A. Adhesively-bonded joints and repairs in metallic alloys, polymers and composite materials. **Journal of Materials Science**, v.39, p.1-49, 2004.

BARBOSA, C.R.C., Poliuretanos segmentados derivados do polibutadieno di-hidroxiado. Síntese e propriedades. 1982. Tese (Doutorado) IMA/UFRJ.

BEESE, J.G., BRAM, G.M. Prediction of the tensile properties of sheet metal composites, **Journal of Engineering Materials and Technology**, p.10-13, 1975.

BROWN, N. A theory of yielding of amorphous polymers at low temperature – a molecular viewpoint. **Journal of Materials Science**, v.18, p.2241-2254, 1983.

CALLISTER, W.D., **Materials science and engineering An introduction**, John Wiley&Sons, Inc., p.446-519, 1999.

Catálogo grupo INBRA – **Inbrafiltro Comércio de Filtros Ltda.**, 2002.

CHANDAR, RAVI K., LU, J., YANG, B., ZHU, Z. Failure mode transitions in polymers under high strain rate loading. **International Journal of Fracture**, v.101, p.33-72, 2000.

CHAWLA, K.K., Aplicações do microscópio eletrônico de varredura no estudo da fratura em materiais, **VI Colóquio da Sociedade Brasileira de Microscopia Eletrônica**, São Paulo, p.52-78, 1978.

CHIRIAC, C.I., Polyurethane Block Copolymers, **ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING**, v.13, p.243-302, 1970.

CLAUDÉ, B., GONON, L., VERNEY, V., GARDETTE, J.L. Consequences of photoageing on the durability of plastic glasses for automotive applications. **Polymer Testing**, v.20, p.771-778, 2001.

COELHO, J.M.F., COSTA, C.A., FERREIRA, M. Fratografia em vidros, **CERÂMICA** 46, v.299, p.139-144, 2000.

DEKKERS, M. E. J., HEIKENS, D. The tensile behavior of polycarbonate and polycarbonate-glass bead composites, **Journal of Applied Polymer Science**, v.30, p.2389-2400, 1985.

DELPECH, M.C., Síntese e caracterização de poliuretanos obtidos como dispersões aquosas, 1996. Tese (Doutorado) – IMA/UFRJ.

ENGEL, L., KLINGELE, H., EHRENSTEIN, G.W., SCHAPER, H. **An atlas of polymer damage**, Wolf Science Books in association with Carl Hanser Verlag, Munich, Viena, p.7-38, 1981.

FADEL, M.A., Degradation of polycarbonates with fast neutrons and gamma rays and its application in radiation dosimetry, **Nuclear Instrument and Methods**, v.187, p.505-512, 1981.

FACTOR, A., CARNAHAN, J.C., DORN, S.B. The chemistry of γ -irradiated bisphenol-A polycarbonate, **Polymer Degradation and Stability**, v.45, p.127-137, 1994.

FLECK, N.A., STRONGE, W.J., LIU, J.H., High strain rate shear response of polycarbonate and polymethyl metacrylate, , v. A420, p.459-479, 1990.

GAYMANS, R.J., HAMBERG, J.J., INBERG, J.P.F, The brittle–ductile transition temperature of polycarbonate as a function of test speed, **Polymer Engineering and Science**, v.40, p.1, 2000.

GERETOVSKY, Zs., HOPP, B., BERTÓTI, I., BOYD, I.W. Photodegradation of polycarbonate band irradiation at 172 nm, **Applied Surface Science**, v.186, p.85-90, 2002.

HAMA, Y., SHINOHARA, K., Eletron spin resonance studies of polycarbonate irradiate by γ -rays and ultraviolet light, **Journal of Polymer Science: Part A1**, v.8, p.651-663, 1970.

HILL, A.J., HEATER, K.J., AGRAWAL, C.M., The effects of physical aging in polycarbonate, *Journal of Polymer Science: Part B*, **Polymer Physics**, v.28, p.387-405, 1990.

HULL, D., OWEN, T.W. Interpretation of fracture surface features in polycarbonate, **Journal of Polymer Science**, v.11, p.2039-2055, 1973.

KACZMAREK, H., Changes to polymer morphology caused by u.v. irradiation: 1. surface damage, **Polymer**, v.37, p.189-194, 1996.

KALKAR, A.K., KUNDAGOL, S., CHAND, S., CHANDRA, S., Effect of gama-irradiation on structural and electrical properties of poly(bisphenol-A carbonate) films, **Radiation Physics and Chemistry**, v.39, p.435-442, 1992.

KELLY, P.M., Lightweight transparent armour systems for combat eyewear, **19th International Symposium of Ballistics**, p.969-975, 2001.

LAGASSE, R.R., Domain structure and time-dependent properties of a crosslinked elastomer, **Journal of Applied Polymer Science**, v.21, p 2489-2503, 1977.

MANO, E.B., **Polímeros como materiais de engenharia**, Editora Edgard Blücher Ltda., p.1, 2000.

MANO, E.B., **Introdução a polímeros**, Editora Edgard Blücher Ltda., p.1, 2001.

MARCIA, C.D., COUTINHO, F.M.B., HABIBE, M.E.S., Bisphenol A-based polycarbonates: characterization of commercial samples, **Polymer Testing**, v.21, p.155-161, 2002.

MEYERS, M.A., **Dynamic behavior of materials**, John Wiley & Sons, p.1, 1994.

MIGUEZ SUAREZ, J.C., **Influência da radiação gama no comportamento na fratura de mistura de polietileno reciclados**, 1999, Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – IMA/UFRJ.

MILITARY STANDARD PRF-46108C, Performance specification armor transparent, 1999.

NATIONAL INSTITUTE OF JUSTICE (NIJ) Standard 0108.01, Ballistic resistant protective materials, Technology Assessment Program, 1981.

OERTEL, G., **Polyurethane Handbook**, Hanser Publisher, Munich, Viena, New York, p 12-53, 1994.

OSSWALD, T.A., MENGES, G., **Materials science of polymers for engineers**, Hanser/Gardner Publications, Inc. Cincinnati, p.316-381, 1995.

PAKULL, R., GRIGO, U., FREITAG, D., **Rapra Review Reports**, current developments in materials technology and engineering report 42, Polycarbonates. Pergmon Press, Oxford, NewYork, p.3-110, 1991.

PATEL, P.J., GILDE, G.A., DEHMER, P.G., McCAULEY, J.W., Transparent armor, **Advanced Materials and Processes Technology (AMPTIAC)**, v.4, p.1-13, 2000.

PETRIE, S.P., The effect of UV degradation on the behavior of polycarbonate in high rate impact, **Proceedings of Annual Technical Conference of Society Plastic Engineers (ANTEC)**, p.605-609, 1986.

PITMAN, G.L., WARD, I.M., DUCKETT, R.A., The effects of thermal pre-treatment and molecular weight on the impact behaviour of polycarbonate, **Journal of Materials Science**, v.13, p.2092-2104, 1978.

POWELL, P.C. **Engineering with Polymers**, Chapman and Hall Ltda, p.13-30, 1988

RAMANI, R., RANGANATHAIAH, C., Degradation of acrylonitrile-butadien-styrene and polycarbonate by UV irradiation, **Polymer Degradation and Stability**, v. 69, p.347-354, 2000.

RENSCHLER, C.L., STALLARD, B.R., WHITE, C.A., GARCIA, M.J., MORSE, H.E., Photodegradation in ballistic laminates: Spectroscopy and lifetime extension, **Applied Spectroscopy**, v.51, p.1130-1133, 1997

RICHERSON, D.W. failure analysis of ceramics, **ASM Handbook**, 9th Edition, Metals Handbook, v.11, p.744, 1982.

RIVATON, A., recent advances in bisphenol-A polycarbonate photodegradation, **Polymer Degradation and Stability**. v.49, p.163-179, 1995.

ROTTLER, J., ROBBINS., molecular simulations of deformation and failure in bonds formed by glass polymer adhesives, **Journal of Adhesion Science and Technology**, v.17, p.369-381, 2003.

RYAN, J.T., impact and yield properties of polycarbonate as a function of strain rate, molecular weight, thermal history, and temperature, **Polymer Engineering and Science**, v.18, p.264-267, 1978

SCHOLLENBERGER, C.S., **Handbook of elastomers – New development and technology**, Anil K. Bhowmick & Marcel Dekker, Inc. cap.11, 1988.

SEGUCHI, T., YAGI, T., ISHIKAWA, S., SANO, Y., New material synthesis by radiation processing at high temperature – polymer modification with improved irradiation technology, **Radiation Physics and Chemistry**, v.63, p.35-40, 2002.

SEYMOUR, R.B., CARRAHER, C.E., **Structure-property relationships in polymers**, Plenum Press Inc., p.36-65, 1980.

SHAMSHAD, A., RASHID, M., HUSAIN, A., High gamma dose dosimetry by polycarbonates, **Radiation Physics and Chemistry**, v.50, p.307-311, 1997.

SHARIFF, G., SATHYANARAYANA, P.M., THIMMEGOWDA, M.C., ASHALATHA, M.B., RAMANI, R., RANGANATHAIAH, C., positron lifetime study of diffusion kinetics in eletron irradiated polycarbonate, **Polymer Degradation and Stability**, v.76, p.265-273, 2002.

SHERMAN, E.S., RAM, A., KENIG, S., Tensile failure of weathered polycarbonate, **Polymer Engineering and Science**, v.22, p.457-465, 1982.

SHULTZ, A.R., YOUNG, A.L., ALESSI, S., glass transitions of poly(bisphenol-A carbonate)/ultraviolet light stabilizer blends by DSC and TOA, **Journal of Applied Polymer Science**, v.28, p.1685-1700, 1983.

SMITH, W.F., **Princípios de ciência e engenharia de materiais**, McGraw-Hill, p.402-421, 1998.

STOKES, V.K., BUSHKO, W.C., On the phenomenology of yield in bisphenol-A polycarbonate. Mechanics of plastics, Part 1, **Society of Plastics Engineers**, Inc., p. 1, 1995.

TAGER, A., **physical chemistry of polymers**, MIR Publishers, Moscow, p.209-239, 1972.

TEST OPERATIONS PROCEDURE 2-2-710, U.S. army test and evaluations procedure, Ballistic Tests of Armor Materials, p.1-24, 1997.

TERENCE, M.C., ARAÚJO, E.S., GUEDES, S.M.L., Efeito do ar na radiólise do policarbonato, **Anais do 3º Congresso Brasileiro de Polímeros**, ABPol, Rio de Janeiro/RJ, p1133-1136, 1995.

VILENSKY, A.I., NICKOLSKY, E.E., VLASOV, S.V., MCHEDLISHVILI, B.V., Properties of polycarbonate irradiated by heavy ions. Peculiarities of etching, **Radiation Measurements**. v.25, p.715-716, 1995.

WALLEY, S.M., FIELD, J.E., BLAIR, P.W., MILFORD, A.J., The effect of temperature on the impact behaviour of glass/polycarbonate lamintes, **International Journal of Impact Engineering**, v.30, p.31-53, 2004.

WOLFE, J.F., High performance polymers and composites, **Encyclopedia Reprint Series**, A Wiley-interscience Publication, John Wiley & Sons, v.11, p.641-664, 1988.

WOLSKY, S. P., CZANDERNA, A. W., **Ballistic materials and penetration mechanics**, Elsevier Scientific Publishing Company, p.117-130, 1980.

WRIGHT, S.C., FLECK, N.A., STRONGE, W.J., Ballist impact of polycarnate – An experimental investigation, **International Journal of Impact Engineering**, v.13, p.1-20, 1993.

YEE, A.F., The yield and deformation behaviour of some polycarbonate blends, **Journal of Materials Science**, v.12, p.757-765, 1977.

YOUNG, H., KIM, B.H., The effect of rolling orientation on the brittle-ductile transition in polycarbonate fracture, **Polymer Engineering and Science**, v.26, p.1290-1292, 1986.

ZUKAS, J.A., NICHOLAS, T., SWIFF, H., CURRAN, D., **Impact Dynamics**, John Wiley& Sons, p.155-174, 1982.