

CARACTERIZAÇÃO DE POLICARBONATO COM O FOCO NA UTILIZAÇÃO EM DOCUMENTOS DE IDENTIFICAÇÃO

Frederico Lima da Costa

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Marysilvia Ferreira da Costa

Rio de Janeiro
Dezembro de 2013

CARACTERIZAÇÃO DE POLICARBONATO COM O FOCO NA UTILIZAÇÃO
EM DOCUMENTOS DE IDENTIFICAÇÃO.

Frederico Lima da Costa

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA DE MATERIAIS

Examinada por:

Prof^a. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

Prof. Lino Guimarães Marujo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
DEZEMBRO DE 2013

Costa, Frederico Lima da

Caracterização de Policarbonato com o foco na utilização em documentos de identificação/ Frederico Lima da Costa. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2013.

XV, 99 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Prof.(a) Marysilvia Ferreira da Costa.

Dissertação (Mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2013.

Referências Bibliográficas: p. 84 - 88.

1. Fabricação de cartões de identificação com chip.
2. Policarbonato.
3. Caracterização de polímeros. I. Costa, Marysilvia Ferreira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedicatória

“Acho difícil que um indivíduo contemplando o céu possa dizer que não existe um criador.”

Abraham Lincoln (1809 – 1865)

A Jesus pela sua Graça e Seu eterno Amor,

*À minha querida esposa Vanessa Costa,
minha companheira e amiga,*

Aos meus pais e minha família.

Agradecimentos

A minha esposa que tanto me apoiou e me deu suporte para chegar até este momento tão sonhado e esperado.

Aos amigos de turma e de laboratório pelas dicas e contribuições ao longo do desenvolvimento deste mestrado.

A todos os amigos e colegas de trabalho da Casa da Moeda do Brasil pelo incentivo no desenvolvimento deste trabalho. Em especial, à toda a equipe da planta de fabricação de cartões da CMB que colaboraram significativamente no desenvolvimento desta dissertação.

Ao Eng. Leo Oberstern pelo apoio e colaboração para a realização deste mestrado e ao Eng. José Caetano pelo estímulo, incentivo e contribuição nas revisões e comentários para o desenvolvimento e conclusão deste trabalho.

À Prof. (a) Marysilvia Ferreira da Costa pelo suporte e orientação do conhecimento necessário ao desenvolvimento do trabalho. Além disso, pelo apoio e compreensão durante a realização e condução dos trabalhos, em virtude da necessidade de conciliar o tempo com as atividades profissionais e o desenvolvimento desta dissertação.

Ao Prof. Célio Albano da Costa Neto e Prof. Lino Guimarães Marujo por participarem da banca de qualificação desta dissertação e terem enriquecido com avaliações técnicas e dicas de melhorias;

Ao Rodrigo Xavier Moraes e à Ana Paula Duarte Moreira, do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM), pelas análises de DSC e FTIR. À Luiza Sancier de Oliveira, do Laboratório de polímeros - Labpol, pelos ensaios de flexão a 3 pontas, e à Adriana dos Santos, Laboratório do Instituto de Macromoléculas - IMA, pelos ensaios de TGA, e ao Flavio de Souza, do Laboratório de Ensaios Não Destrutivos - LNDC, pelos ensaios de DMA.

À Casa da Moeda do Brasil pelo indispensável apoio institucional à pesquisa e na capacitação de seus colaboradores através da concessão de abonos de treinamento para a realização de atividades externas, como o desenvolvimento deste mestrado.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO DE POLICARBONATO COM O FOCO NA UTILIZAÇÃO EM DOCUMENTOS DE IDENTIFICAÇÃO

Frederico Lima da Costa

Dezembro/2013

Orientador (a): Marysilvia Ferreira da Costa

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho apresenta um modelo de caracterização dos cartões plásticos constituídos de policarbonato, material termoplástico com grande utilização em diversos segmentos industriais, porém novo na indústria gráfica de documentos de identificação. O processo de manufatura de cartões é sucintamente descrito neste trabalho. Algumas técnicas de caracterização de material foram empregadas para a avaliação do comportamento do policarbonato. Discutiu-se fenômeno de miscibilidade entre as diferentes camadas que compõem a estrutura do sistema cartão multicamadas de policarbonato, a caracterização mecânica, e os modos de falhas do polímero, resultante dos esforços mecânicos de flexão dinâmica e as avaliações das propriedades térmicas e mecânicas do policarbonato em relação à outros trabalhos publicados sobre este polímero. Foram realizados testes experimentais observando normas específicas utilizadas pela indústria de cartões, como a ISO 10373-1, e normas internacionais de análise de materiais adotadas pela *American Society for Testing Materials* – ASTM, para as análises de Flexão a 3 pontos, Calorimetria Diferencial por Varredura - DSC, Análise Termogravimétrica - TGA e Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier - FTIR, onde os resultados obtidos corroboraram com os resultados já apresentados para este polímero na literatura.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

POLYCARBONATE CHARACTERIZATION WITH FOCUS ON IDENTIFICATION
DOCUMENTS

Frederico Lima da Costa

December/2013

Advisor: Marysilvia Ferreira da Costa

Department: Metallurgic and Material Engineering

This work presents a model for characterization of polycarbonate films applied into smartcards, which is a thermoplastic material applied in several industries segments, but it is a new material for the security printing and identification industry. The manufacture process of smartcards is briefly described in this work. Some characterization techniques were applied to evaluate the behavior of the polycarbonate. The miscibility aspects are discussed between the different polycarbonate layers, which are applied into the multilayer structure of the polycarbonate cards. The mechanical bending behavior, polycarbonate failure topics after bending efforts and the evaluation of the thermal and mechanic properties on polycarbonate were investigated comparing to the literature. Some experimental tests were performed considering specific standards applied in smartcard industry, as per ISO 10373-1, and international standards for material analysis, as per ASTM standards, in order to perform the three point bending test, Differential Scanning Calorimetry - DSC, Termogravimetric Analysis - TGA and Fourier Transform Infrared Spectroscopy Analysis - FTIR, where the obtained results shared correspondence to the literature results.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Abreviações, Símbolos e Nomenclatura	xiv
Capítulo 1: INTRODUÇÃO	1
Capítulo 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Descrição básica de um cartão de identificação	5
2.1.1. Descrição resumida da fabricação de um Cartão de Identificação	8
2.2. O Policarbonato (PC).....	10
2.2.1. Propriedades do Policarbonato Aromático	13
2.3. Princípios do comportamento térmico em polímeros.....	15
2.3.1. Temperaturas de transição características em polímeros	16
2.4. Princípios do comportamento mecânico de materiais poliméricos	19
2.4.1. Parâmetros que influenciam no comportamento mecânico do polímero	19
2.4.2. Mecanismos de deformação em polímeros	21
2.4.3. Modelagem do comportamento mecânico de polímeros.....	22
2.5. Princípios dos Mecanismos de Falhas em Polímeros.....	28
Capítulo 3: MATERIAIS E MÉTODOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA CARTÃO POLICARBONATO (PC)	36
3.1. Preparação das Amostras.....	36
3.2. Metodologia empregada	38
3.3. Métodos	39
3.1.1 Ensaio de Flexão Dinâmica	39
3.1.2 Ensaio de Flexão a 3 Pontos.....	41
3.1.3 Caracterização através das técnicas termo analíticas	42
3.1.3.1 Análise termodinâmico-mecânica (DTMA).....	43
3.1.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	44
3.1.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	46
3.1.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	46
Capítulo 4: ANÁLISE DOS RESULTADOS	48
4.1. Análise do comportamento mecânico.....	48
4.1.1 Ensaio de Flexão Dinâmica	48
4.1.2 Análise de falha após os testes de Flexão Dinâmica	50
4.1.3 Ensaio de Flexão a 3 pontos	54

4.2. Avaliação do comportamento térmico.....	59
4.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	59
4.2.3 Análise termodinâmico-mecânica (DTMA).....	67
4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	70
4.2.5 Análise por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier	76
Capítulo 5: CONCLUSÕES	82
Capítulo 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
Capítulo 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
Anexo 1: Curvas de DSC (primeiro e segundo aquecimentos) do POLICARBONATO em função do tempo e da condição de envelhecimento.	89
Anexo 2: Resultados médios dos Testes de Flexão a 3 Pontas corrigidos os valores de tensão de flexão, deformação e o módulo de flexão, pelas equações apresentadas na Norma ASTM D790.	93
Anexo 3: Ficha técnica dos filmes de polycarbonato utilizados na confecção das amostras dos cartões multi-camadas e nas análises das propriedades dos diferentes filmes.....	94

Lista de Figuras

Figura 1 – Protótipo do cartão RIC proposto pelo ministério da justiça em 2010	3
Figura 2 - Exemplo de um cartão híbrido e de um cartão de dupla interface.....	5
Figura 3 - Especificações das dimensões para os documentos de identificação. (Adaptado de ISO/IEC 7810).	6
Figura 4 – Exemplo de uma estrutura de cartão de identificação formada por camadas de policarbonato. (Adaptado de Grecius, 2012).....	7
Figura 5 – Materiais de Referência para a Fabricação de cartões de identificação.....	8
Figura 6 - Fluxograma resumido da produção de cartões com chip.....	8
Figura 7 – Seção da estrutura de cartão usada em alguns países da Europa. (Adaptado de GRECIUS, 2012).....	10
Figura 8 - Formação do policarbonato de Bisfenol-A (MERAT,2005)	12
Figura 9 –Policarbonato Makrofol KG® de Bisfenol A fabricado pela Bayer	13
Figura 10 - (a) Unidades de Kelvin em série para simulação da fluência (creep). (b) Unidades de Maxwell em paralelo para simulação da relaxação de tensão (Adaptado de CANEVAROLLO, 2006).....	25
Figura 11 - Representação esquemática dos possíveis modos de movimentos moleculares em relaxação secundária em polímeros vítreos. (Adaptado de CASSU,2005)	27
Figura 12 – Mecanismo de deformação de polímeros semicristalinos (Adaptado de CALLISTER, 1997).	29
Figura 13 – Mecanismos de Microfissuramento e crescimento de trinca (CALLISTER, 2006).....	31
Figura 14 – Influência da velocidade de deformação e da temperatura sobre a tensão de escoamento e tensão de fratura. (INBERG, 2000)	32
Figura 15 – Superfícies de fratura no Policarbonato (a) Frágil, (b) mista, (c) dútil (YEE, 1977).....	33
Figura 16 - Aspectos típicos da superfície de fratura de PC com entalhe (HULL e OWEN, 1973).....	34
Figura 17 - Dimensões Médias das Amostras	37
Figura 18 – Abordagem conceitual empregada e delineamento de pontos chaves para a avaliação do material.	38
Figura 19 – Eixos de dobramento Dinâmico- Longitudinal (B) e Transversal (A).....	39
Figura 20 - Configuração dos Testes da Norma ISO/IEC 10373 – Item 5.8.1.....	40
Figura 21 - Equipamento de teste de Flexão – ISO 10373-1.....	41
Figura 22 – Equipamento de teste de Flexão a 3 pontos – ASTM D790.	42
Figura 23 - Equipamento de Análise Dinâmico Mecânica.....	44
Figura 24 – Desenho esquemático do funcionamento do DSC.....	45
Figura 25 – Equipamento de análise FTIR – Spectrum 100 Perkin Elmer	47
Figura 26 – Amostra de cartão multicamada de policarbonato ensaiado pelo teste de Flexão Dinâmica – ISO 10.373. Os cartões foram submetidos ao limite de 8000 ciclos de flexão com a flecha sendo aplicada na região transversal ao cartão.	51

Figura 27 – Amostras de cartões multicamadas de policarbonato ensaiados pelo teste de Flexão Dinâmica – ISO 10373-1. Falhas observadas na amostra de Número 5.	52
Figura 28 - Amostras de Cartões multicamadas de policarbonato ensaiados pelo teste de Flexão Dinâmica – ISO 10373-1. Os cartões foram submetidos ao limite de 8000 ciclos de flexão contínuos com a flecha sendo aplicada na região transversal ao cartão.	53
Figura 29 – Amostras de Cartões multicamadas de policarbonato com a inserção de chip na superfície, ensaiados pelo teste de Flexão Dinâmica – ISO 10373-1. Falhas observadas no eixo transversal, eixo A nas amostras.....	53
Figura 30 – Amostras de seção de cartão de Policarbonato com falha ampliada.....	54
Figura 31– Ensaio de Flexão a 3 pontos - Curvas de tensão x deformação em flexão obtidas para as amostras de cartões com chip e sem Chip	56
Figura 32 - Curvas típica de ensaio de flexão a três pontos para o material policarbonato de Bisfenol A puro ou irradiado. (NAYLOR, 2004).....	57
Figura 33 - Curva de Tensão deformação para o policarbonato Makrolon AL2647 (Adaptado de DAMASCENO, 2010).....	58
Figura 34 - Análise de DSC com três ciclos de aquecimento da amostra de filme de policarbonato transparente para radiação à laser – PC Laser.	61
Figura 35 - Análise de DSC com três ciclos de aquecimento da amostra de filme de policarbonato com aditivos para opacidade – PC Branco.	61
Figura 36 - Análise de DSC com três ciclos de aquecimento da amostra de filme de policarbonato transparente sem aditivos a radiação a laser – PC Não Laser.	62
Figura 37 - Análise da capacidade térmica do cartão exposto ao laser.	66
Figura 38 - Exemplo de ajuste da gravação à laser no cartão de Policarbonato.....	67
Figura 39 - Análise de DMA da amostra do cartão de policarbonato ensaiada através do método de tração.....	69
Figura 40 - Análise de TGA para a amostra de policarbonato Branco Opaco	71
Figura 41 - Análise de TGA para a amostra de policarbonato Não Laser.....	72
Figura 42 - Análise de TGA para a amostra de policarbonato Laser	73
Figura 43 - Análise de TGA para a amostra de policarbonato do material do cartão com chip ou SmartCard – PC SC Branco.....	73
Figura 44 - Mecanismo de decomposição térmica do policarbonato. (Adaptado de SARON, 2009)	75
Figura 45 - Análise de FTIR para o filme de policarbonato – PC Branco.	78
Figura 46 - Análise de FTIR para o filme de policarbonato – PC Laser.....	78
Figura 47 - Análise de FTIR para o filme de policarbonato – PC Não Laser.	79
Figura 48 - Análise de FTIR para o filme de policarbonato – PC Branco SC, material resultante do cartão de PC após manufaturado.....	79
Figura 49 - Análise de FTIR comparativa de todos os Policarbonatos	80

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades do Policarbonato de Bisfenol-A (adaptado de PAKULL et al 1991).....	15
Tabela 2 - Dimensões das amostras de cartões amostrados de um lote piloto	37
Tabela 3 - Cálculo da Carga Crítica das amostras de Cartões.....	49
Tabela 4 - Parâmetros do teste de Flexão a 3 pontos – Procedimento B.....	56
Tabela 5 - Valores dos Módulos de Elasticidade a flexão para as amostras de cartões de policarbonato ensaiados [Mpa].....	57
Tabela 6 - Resultados dos testes de DSC para as amostras de policarbonato	60
Tabela 7 - Resultados: análise da Tg e do calor específico para o policarbonato das amostras.....	64
Tabela 8 - Resultados da análise da Capacidade Térmica do Policarbonato a Laser versus o tempo de exposição para cada variação de Calor Específico.....	66
Tabela 9 – Tabela com os resultados dos ensaios e análise por termogravimetria	74
Tabela 10 - Definições das bandas de vibração para o policarbonato (PC). (MOURA, 2006).....	77

Lista de Abreviações, Símbolos e Nomenclatura

ASTM – American Society for Testing Materials
ATR – Modo de Refletância Atenuada Total
CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CMB – Casa da Moeda do Brasil
CO₂ – Gás Carbônico
C_p – Calor Específico
COPPE – Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia
DMTA – Análise Térmica Dinâmico Mecânica
DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória
E' – Módulo Dinâmico de Armazenamento
E'' - Módulo Dinâmico de Perda
E – Módulo Elástico de Flexão
(F) – Carga
FTIR - Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier
GPa – Gigapascal
G'' – Módulo de cisalhamento elástico
G&D – Giesecke & Devrient
ISO – International Standardization Organization
ID – Identification Document
ICAO – International Civil Aviation Organization
IV – Infra-Vermelho
LabPol – Laboratório de Polímeros
L - Comprimento da Amostra
LMCM – Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais
MPa – MegaPascal
N₂ – Gás Nitrogênio
PC – Policarbonato
PMMA – Poli(metacrilato de metila)
PP- Polipropileno
PS – Poliestireno

PVC – Policloreto de Vinila
RIC - Registro de Identificação Civil
RF – Rádio Frequência
SPOM – Self Programmable One chip Microcomputer
TAN δ – Tangente de Amortecimento Mecânico
TGA – Análise Termogravimétrica
Tm – Temperatura de Fusão Cristalina
Tg – Temperatura de Transição Vítrea
Tc – Temperatura de Cristalização
T α – Temperatura de Transição Correspondente à Relaxação α
T β – Temperatura de Transição correspondente à Relaxação β
T – Tempo t
UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro
UV – Ultravioleta
VSC – Comparador Espectral de Vídeo
W – Largura da Amostra
 σ_y – Tensão no Limite de Escoamento
 ν – Razão de Poisson da Amostra Polimérica
SEN δ – Seno
COS δ – Cosseno
 σ – Carga
 η - Viscosidade
 ε – Deformação
 ΔH_f – Entalpia de Fusão
 ΔH_c – Entalpia de Cristalização
 σ_N – Tensão de Engenharia
 ε_N – Deformação de Engenharia

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

A indústria mundial de impressos de segurança nos últimos anos vem desenvolvendo a substituição do substrato convencional a base de celulose (papel) por substratos de polímeros. Este fenômeno, por exemplo, pode ser constatado nas cédulas de polímeros mexicanas e australianas, no Brasil com a emissão no ano de 2000, da cédula especial de R\$ 10,00 em polímero, e nas cédulas de identidade nacionais, de habilitação, como o cartão de identidade nacional alemão, lançado em 2010, e nos cartões de crédito convencionais e de telefonia.

O desenvolvimento da aplicação de polímeros na área de impressos de segurança permitiu o aumento considerável na vida útil e da segurança contra fraudes e falsificações destes documentos. Além disso, a indústria nos últimos anos vem investindo na incorporação de novas tecnologias para o desenvolvimento de projetos seguros, aliando a tecnologia da informação com a tecnologia de materiais, como requisitos norteadores do desenvolvimento tecnológico em escala global. Para a obtenção destes benefícios foram necessários o aprimoramento de tecnologias específicas em diversas áreas, como: processamento de substratos poliméricos, fabricação de produtos mono ou multicamadas de polímeros, impressão gráfica e gravações à laser em polímeros, usinagem e corte de polímeros para a fixação de micro-controladores (chip), e de tecnologia de informação, para a gravação e armazenamento de dados fixos e variáveis de cada indivíduo.

O desenvolvimento destas aplicações, envolve uma cadeia tecnológica que engloba desde o material empregado, a captura da biometria do indivíduo até a interação segura do usuário e as diferentes interfaces de leitura, processamento, validação e rastreabilidade da informação. Sendo assim, este segmento industrial têm demandado recentemente inúmeras pesquisas e novas fronteiras de desenvolvimento.

O histórico da adoção de polímeros termoplásticos, como por exemplo, o cloreto de polivinila (PVC) e mais recentemente o policarbonato (PC), na confecção de cartões de identificação, retrata a evolução tecnológica destes novos materiais. As antigas carteiras de identificação confeccionadas em papel de segurança, começaram a ser substituídas por cartões em base plástica com ou sem micro-controladores embarcados nos mesmos. Esta evolução tecnológica permitiu a aplicação dos cartões com micro controladores do tipo com contato ou sem contato na construção de diferentes projetos de

impressos de segurança em escala global. Contudo, a segurança dos dados contidos cartões são requisitos imprescindíveis para o sucesso do projeto. Portanto, dentro do contexto de durabilidade e da possibilidade de gravar, imprimir e fixar um chip, tornou o policarbonato, um dos materiais mais recomendado para a confecção de cartões na indústria de identificação.

O histórico do uso de cartões com chip, ou cartões inteligentes, em nossa sociedade vem desde 1968 quando um engenheiro elétrico alemão Helmut Grottrup e seu colega Jürgen Dethloff inventaram o cartão com chip e receberam a patente pelo evento em 1982, quando trabalhavam para a empresa alemã Geisecke & Devrient. Outro inventor renomado foi o francês, Roland Moreno, que patenteou o conceito de cartão de memória em 1974. Em 1977, Michel Ugon da empresa Honeywell Bull inventou o primeiro microprocessador para cartão inteligente e em 1978 patenteou o SPOM (*Self-Programmable One chip Microcomputer*), que significou a primeira arquitetura criada para a personalização de um chip para cartão inteligente. Posteriormente, surgiram inúmeras invenções e soluções para uma diversidade de aplicações técnicas em: telecomunicações, área financeira, transporte e por último e mais recente para a área de identificação.

A primeira década do século XXI testemunhou uma verdadeira explosão de iniciativas nos cartões plásticos de identificação em todo o mundo. Estas iniciativas apareceram sem alarde, na Finlândia e Bélgica, ou com alguma controvérsia, como na Grã-Bretanha. Estes cartões de identificação foram e estão sendo instalados em várias nações, como Índia e China, e também em pequenas nações, como Mongólia ou Angola.

A ideia de possuir um cartão de identificação com dados biométricos associadas com um registro nacional em banco de dados globalizou-se visando principalmente atender aos três pontos cruciais: vigilância, segurança e cidadania.

A distinção entre a segurança interna e externa de um país está sendo preparada para ameaças reais ou via internet que atualmente são vistas como globais e nacionais. Portanto, as novas gerações de cartões de identificação exemplificam o surgimento de formas de segurança internas e externas que também deverão possuir interoperabilidade com outros sistemas além das fronteiras nacionais. Entretanto, as tecnologias de risco estão também se alterando. (LYON, 2009)

Apesar de recentes, estas novas tecnologias têm se tornado foco de pesquisas e debates, em especial na Europa e na América do Norte. Desde meados da década de 1990, trabalhos teóricos e empíricos têm sido produzidos nessas regiões, que ainda contam com

debates sobre tais tecnologias na imprensa, e alguns grupos e movimentos sociais que questionam sua presença. Diferente do que vem ocorrendo no ambiente acadêmico internacional, pesquisas brasileiras que versem sobre estas tecnologias ainda são recentes, em especial, nas ciências sociais. (KANASHIRO, 2011)

O governo e a sociedade brasileira vêm investindo no lançamento de novos projetos de identificação adotando cartões com chip como a nova carteira de identidade civil. Para tanto, no ano de 2010 foi lançado um projeto piloto do novo Registro de Identificação Civil (RIC). Este documento propõe-se a armazenar dados e servir como uma ferramenta de garantia da inserção de todos os brasileiros na era da digitalização. Conforme documentos já divulgados, apontam que este documento será em base plástica, em policarbonato, conforme Figura 1 abaixo.



Figura 1 – Protótipo proposto pelo ministério da justiça em 2010 para a
Nova identidade civil (Adaptado de <http://portal.mj.gov.br/>)

A análise do material constituinte deste cartão e suas propriedades mecânicas e térmicas tem como base o policarbonato, polímero termoplástico, foco de desenvolvimento desta dissertação. Entretanto, aspectos técnicos que influenciam na durabilidade do documento, como: o comportamento térmico, resistências mecânica e a sua resistência à flexão, os tipos de falhas, dentre outros aspectos não foram propriamente investigados e discutidos. A previsão que a durabilidade do documento alcance 10 anos, segundo os principais fabricantes deste polímero e de cartões de identificação (ID's) no mundo.

Sendo assim, a sua durabilidade é um item crucial para o desenvolvimento de um projeto em escala nacional, pois possíveis custos envolvidos, investimentos governamentais e do setor e a capacidade de toda a indústria de cartões nacional, dependem de um preciso e bem delineado ciclo de vida do produto (projeto, produção,

emissão, descarte e reciclagem), vez que no caso brasileiro, tem-se uma perspectiva de emissão em torno de 200 milhões de unidades nos primeiros anos de sua implementação. Portanto, a emissão de cartões a cada 5 a 7 anos, ou em menor tempo, pode tornar significativamente dispendiosa que uma emissão a cada 10 anos de vida útil.

A dissertação foi organizada em seis capítulos: O capítulo 1 discutiu a evolução na aplicação de novos materiais na indústria de impressos de segurança, contexto da evolução tecnológico do segmento e apresentou a demanda de projetos de cartões de identificação e a durabilidade como foco deste desenvolvimento. O capítulo 2 se ocupou de abordar sucintamente a tecnologia aplicada nos cartões, extensa revisão bibliográfica acerca do Policarbonato, sua síntese, propriedades mecânicas, térmicas, e mecanismos de falhas no material. O capítulo 3 apresentou e detalhou as especificações do material e das amostras, abordou a metodologia de caracterização empregada nos ensaios mecânicos de flexão, nos ensaios e análises térmicas dos filmes individuais do policarbonato e do material do cartão multi-camada utilizados como amostras. O capítulo 4 apresentou o debate e a discussão dos resultados obtidos nos ensaios mecânicos de flexão, a caracterização das falhas resultantes dos respectivos ensaios, os resultados das análises térmicas através das técnicas de DSC, DMA e TGA, assim como, a análise através da técnica de FTIR da composição dos filmes e do policarbonato utilizados nos ensaios. O capítulo 5 apresentou as considerações finais resultantes da metodologia adotada e dos ensaios realizados. O capítulo 6 listou as referências bibliográficas consultadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Portanto, esta dissertação propõe-se a avaliar e caracterizar as propriedades apenas do policarbonato utilizado na confecção dos cartões de identificação.

CAPÍTULO 2: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Descrição básica de um cartão de identificação

Um cartão de identificação inteligente, ou melhor, cartão de identificação com micro-controlador, pode ser classificado de acordo com diferentes tipologias de cartões, conforme descrito a seguir:

- Cartão com chip de contato, como pode ser visto nos cartões de crédito (*Integrated Chip*);
- Cartão com chip sem contato (*contactless*), que possui uma antena que induz através da tecnologia de Rádio Frequência (RF) uma corrente para sensibilização do micro controlador, como pode ser verificado nos cartões de transporte, como por exemplo, o cartão *RioCard* utilizado no sistema de transporte da cidade do Rio de Janeiro;
- Cartão Híbrido, ou seja, um cartão que possui um chip de contato e outro chip sem contato independentes (vide Figura 2);
- Cartão de dupla interface, *dual-interface*, que é um cartão com apenas um chip habilitado para as tecnologias de leitura através de leitores com contato e leitores por rádio frequência (RF) dos chips sem contato (vide Figura 2);

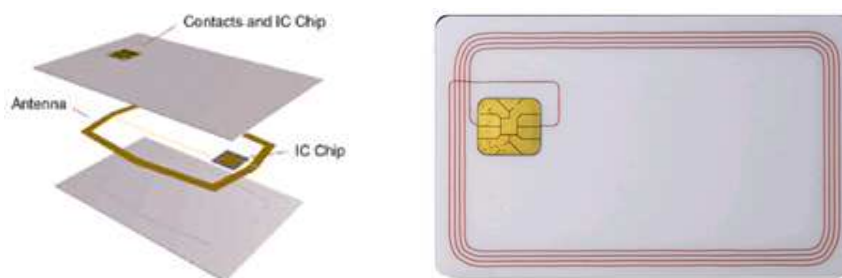


Figura 2 - Exemplo de um cartão híbrido e de um cartão de dupla interface.

(Adaptado de www.usmartcards.com)

Na fabricação deste cartão estão envolvidas inúmeras técnicas de impressão, gravação de dados, preparação dos diferentes tipos de substratos poliméricos contendo uma ou mais camadas com diferentes propriedades, cada uma com uma característica específica.

De acordo com a norma ISO/IEC 7810:1995, as especificações técnicas para os cartões de identificação no formato convencional¹, devem possuir as seguintes características dimensionais, conforme descrição abaixo e Figura 3.

- Largura (a)
 - o Máximo: 85,90 mm
 - o Mínimo: 85,47 mm
- Altura (b):
 - o Máximo: 54,18 mm
 - o Mínimo: 53,92 mm
- Bordas (c):
 - o Máximo: 3,48 mm
 - o Mínimo: 2,88 mm
- Espessura (d):
 - o Máximo: 0,84 mm
 - o Mínimo: 0,68 mm

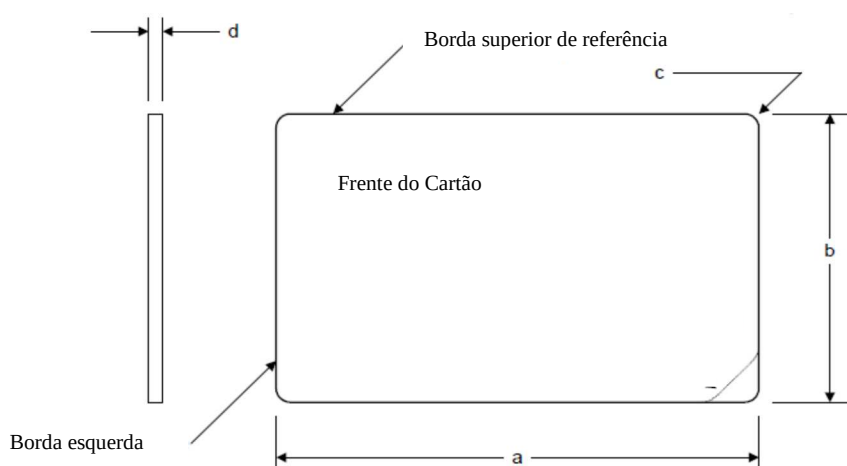


Figura 3 - Especificações das dimensões para os documentos de identificação. (Adaptado de ISO/IEC 7810).

A escolha do material em cada uma de suas camadas laminadas que farão parte da estrutura do cartão irá depender das características técnicas de cada tipo de cartão e relacionado com as características de sua funcionalidade, nível de segurança, custo e

¹ A Norma ISO 7810:1995 especifica as características físicas dos cartões de identificação. O formato ID-1 é o formato mais utilizado para a confecção de cartões de identificação e também cartões de débito e de crédito, cartões de habilitação, entre outras aplicações.

durabilidade. Uma estrutura típica de um cartão utilizado em alguns países da Europa está demonstrada na Figura 4.

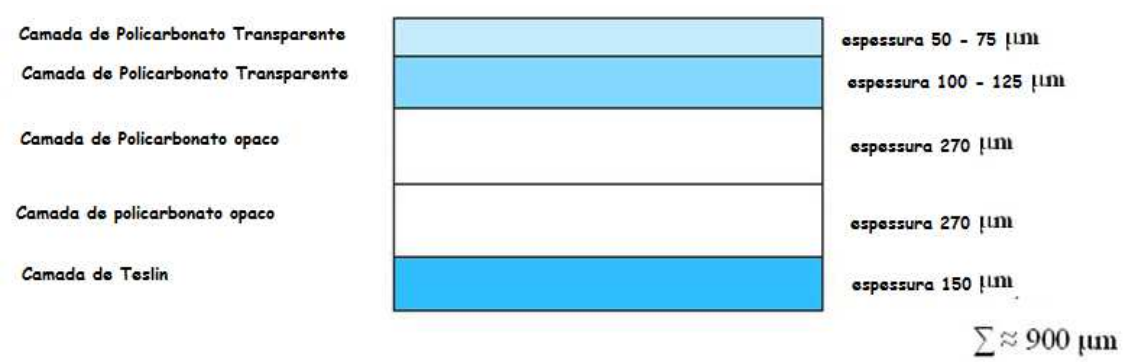


Figura 4 – Exemplo de uma estrutura de cartão de identificação formada por camadas de policarbonato. (Adaptado de Grecius, 2012)

O processo de fabricação do cartão em qualquer substrato polimérico mono ou multicamadas envolvem técnicas e processos de produção comuns usados na indústria de cartões. Este processo engloba: técnicas de impressão gráfica, como offset e serigráficas, técnicas de soldagem das diversas camadas, montagem, processo de prensagem de camadas para a promoção da plena aderência ou integração entre as diferentes camadas dos cartões, técnicas de impressão gráfica de dados variáveis e biométricos a serem personalizados no cartão. No caso de cartão em policarbonato, geralmente, aplica-se a gravação por radiação à laser e a gravação elétrica dos micro controladores.

Na Figura 5, apresenta-se uma avaliação resumida das principais propriedades dos dois polímeros mais utilizados em projetos de cartões de identificação: o policarbonato (PC) e o cloreto de polivinila (PVC).

	PVC	PC
Utilização	Cartões com curto tempo de vida útil	Cartões que demandam longo tempo de vida útil
Fabricação	Menor tempo e menor complexidade	Maior tempo e Maior complexidade
Personalização	Superfície do cartão	Camadas Intermediárias
Nível de Segurança	Médio	Alto
Tempo de vida útil	Aprox. 3 anos	Aprox. 10 anos
Disponibilidade Comercial	Equipamentos de personalização de baixo custo e facilmente encontrados no mercado nacional. (Brasil)	Equipamentos de personalização de alto custo e número restrito de fabricantes nacionais. (Brasil)
Preço dos Insumos	Baixo	Alto

Figura 5 – Materiais de Referência para a Fabricação de cartões de Identificação

2.1.1. Descrição resumida da fabricação de um cartão de identificação

As atividades produtivas principais que resultarão na confecção do cartão de identificação, estão demonstradas na Figura 6.

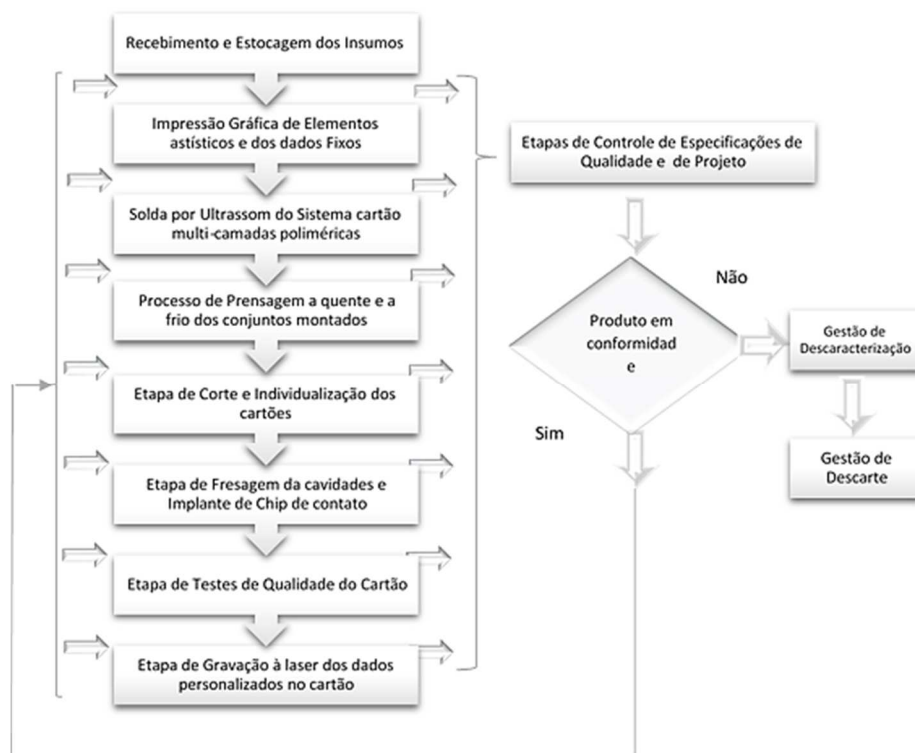


Figura 6 - Fluxograma resumido da produção de cartões com chip

A confecção do cartão deverá garantir que as camadas estejam perfeitamente unidas sem qualquer defeito de delaminação ou descolamento de suas camadas. Para tanto, deverão ser garantidos a inviolabilidade das informações personalizadas no cartão, assim como, a garantia da durabilidade do mesmo.

O processo de fabricação de cartões confeccionados em PC, com chip, com contato ou sem contato, deve atender às normas internacionais que estabelecem as condições técnicas para a padronização da funcionalidade dos mesmos, relacionados a: segurança e comunicação com os dispositivos de leitura. As principais Normas Internacionais na fabricação de cartões estão descritas abaixo:

- ISO/IEC 7810 – Especifica as características técnicas do cartão de identificação;
- ISO 7816 - Especifica as características técnicas do cartão de identificação com chip de contato;
- ISO 14443 - Especifica as características técnicas do cartão de identificação de proximidade com chip sem contato;
- ICAO 9303 - Especifica as características técnicas dos documentos internacionais para viagem;
- ISO/IEC 10373 – Especifica os ensaios específicos para a avaliação das propriedades dos cartões;
- ISO/IEC 24789 – Especifica os ensaios para avaliação da vida útil dos cartões;

A integridade do cartão deverá ser garantida durante sua vida útil. A presença de defeitos ou alterações na estrutura do cartão pode ser avaliada sob o ponto de vista pericial.

O campo de estudos científicos e a elaboração de trabalhos técnicos para a aplicação nos diferentes projetos de identificação em curso no mundo ainda é muito pequeno. Existem poucas publicações acessíveis que auxiliem nas pesquisas e no desenvolvimento destas novas aplicações industriais.

Segundo S.GRECIUS (2012), foi estudado e avaliado o comportamento térmico de um cartão adulterado, simulando uma fraude. Neste artigo, o autor propôs um sistema de inspeção não destrutivo e o diagnóstico da autenticidade do cartão, mediante a análise

do gradiente térmico do cartão através da comparação das propriedades de transmissão de calor entre as diferentes camadas do cartão original e do cartão adulterado. O autor avaliou as alterações das propriedades físicas das zonas danificadas, o que serviu para o desenvolvimento de métodos efetivos na comprovação da autenticidade ou não do documento de identificação analisado. Além disso, foi desenvolvido um modelo de transferência de calor baseado em elementos finitos que estabeleceu os coeficientes de transmissão térmica diferenciados para as camadas alteradas e não alteradas.

Na Figura 7 abaixo podemos verificar a estrutura utilizada para a análise das propriedades térmicas do cartão de identificação. S.GRECIUS (2012)

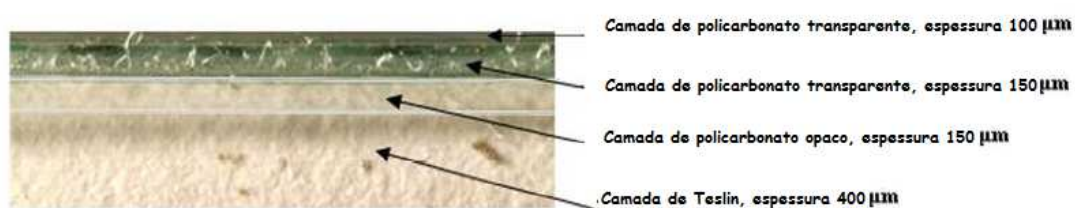


Figura 7 – Seção da estrutura de cartão usada em alguns países da EU usada no modelo. Adaptado de GRECIUS (2012)

Considerando a demanda de projetos de documentos para identificação que requerem longos períodos de vida útil atrelados à utilização em diferentes ambientes, foi considerado que a presente dissertação avaliará as propriedades mecânicas e térmicas do material adotado, o PC, através de uma metodologia própria, adotando procedimentos de caracterização mecânica e térmica conhecidos na literatura, porém avaliando as especificações obtidas do material base e do cartão, enquanto produto.

2.2. O Policarbonato (PC)

O PC é um termoplástico de engenharia que possui propriedades únicas. Este material é caracterizado por excelentes propriedades mecânicas, óticas, térmicas e possui uma vasta gama de aplicações na indústria contemporânea. É um polímero de importante interesse comercial e tecnológico, devido à combinação única de resistência à distorção pelo calor, ao impacto, tenacidade, propriedades elétricas, transparência e baixa absorção de umidade.

O PC é uma classe especial de poliésteres também resultantes da reação de derivados do ácido carbônico com compostos di-hidroxilados. São essencialmente polímeros termoplásticos lineares, que podem ser divididos em alifáticos, alifático-aromáticos e aromáticos. Os compostos alifáticos têm pouca importância comercial devido às suas características de baixo ponto de fusão, facilidade de ser hidrolisado e em geral não formarem fibras. Os primeiros policarbonatos com utilidade tecnológica foram obtidos a partir dos aromáticos derivados de bisfenol. (MERAT, 2005)

Os PCs aromáticos derivados de Bisfenol-A tem sido extensamente estudados e se tornando úteis devido às suas propriedades particulares, como: estrutura molecular rígida, alta resistência ao impacto, estabilidade química e dimensional, alta resistência à chamas, dureza, transparência ótica e estabilidade térmica. Eles também oferecem excelente moldabilidade e extrudabilidade, que possibilitam uma vasta aplicação industrial. Outras propriedades verificadas são: resistência à tensão de escoamento, módulo de elasticidade e a resistência dielétrica, são comparáveis a outros termoplásticos amorfos a temperaturas abaixo de sua temperatura de transição vítrea (T_g). Enquanto, a maioria dos polímeros amorfos são rígidos e frágeis abaixo dos valores da T_g , os policarbonatos mantêm sua ductilidade e resistência a impacto abaixo de sua T_g . (SWEILEH, 2010)

O PC aromático mais comum é o policarbonato de bisfenol A. Este policarbonato é um polímero resultante da condensação no qual o anel benzênico apresenta mais de um carbono quaternário que forma um arranjo molecular que promove rigidez, força, resistência à fluência e alta temperatura de deformação. As cadeias poliméricas cristalizam com grande dificuldade, obtendo o polímero amorfo, que possui uma boa transparência. As cadeias da fase amorfa produzem volumes livres consideráveis, que são espaços vazios dentro do material que acomodam movimentos moleculares significativos, resultando em uma alta ductilidade e resistência a impacto. A combinação de todas estas características conduzem às propriedades como: claridade ótica, percentual alto de alongamento, resistência ao impacto, resistência à temperatura e alta deflexão térmica. (DELPECH, 2001)

O principal deles é o PC de bisfenol A, cuja estrutura química ($C_{16}H_{14}O_3$) segue abaixo na Figura 8.

e) Estabilidade térmica – possui excelente estabilidade térmica, podendo o polímero manter sua forma, por horas. A decomposição inicia em temperaturas superiores a 350°C e a perda de componentes voláteis acima de 400°C.

f) Solubilidade – é insolúvel em água, álcoois, ácidos orgânicos e hidrocarbonetos alifáticos e cicloalifáticos. Seus solventes preferenciais são o clorofórmio, cis-1,2 - dicloroetano e o tetracloreto de carbono. Piridina e m-cresol são bons solventes não halogenados. Os agentes de inchamento incluem benzeno, clorobenzeno (que dissolve o PC em altas temperaturas), acetato de etila, acetona, acetonitrila e tetracloreto de carbono.

g) Propriedades ópticas - exibem propriedades ópticas comuns aos polímeros amorfos, com alto índice de refração devido ao alto conteúdo de anéis aromáticos. Eles são transparentes e transmitem quase 90% da luz visível, mas a luz UV é quase que totalmente absorvida, sendo esta a principal razão do amarelamento e degradação de propriedades durante a exposição à luz solar. A adição de estabilizadores de UV(4-methoxy-2-hydroxibenzofenone e 2,2'-dihydroxibenzophenone) evita a decomposição (PAKULL, 1991).

h) Propriedades mecânicas - as propriedades mecânicas dependem fortemente do peso molecular: resistência à tração, resistência ao impacto e resistência à flexão aumentam com o aumento da massa molar até 22.000 MM, acima deste valor apenas um leve aumento é observado. No processamento do PC, procura-se obter um valor para a massa molar suficientemente alto para que as propriedades mecânicas sejam independentes do peso, mas não tão alto que ocasione problemas de processamento associados à viscosidade, que sempre aumenta com o peso molecular.

O módulo de elasticidade e a resistência de policarbonatos a 25°C são semelhantes aos de outros polímeros amorfos tais como poliestireno (PS) ou poli (metacrilato de metila) (PMMA). Algumas propriedades do policarbonato de Bisfenol-A estão listadas na Tabela 01.

Tabela 1 - Propriedades do Policarbonato de Bisfenol-A (adaptado de PAKULL et al 1991)

Propriedades	Norma	Valor
Transmitância em 550nm [%/mm]	ASTM D 1003	88
Densidade [g/cm ³]	ASTM D 792	1,2
Absorção de água - equilíbrio [%]	ASTM D 570	0,35
Absorção de água - 24 horas [%]	ASTM D 570	0,1
Resistência a Tração [MPa]	ASTM D 638	55 - 75
Resistência ao escoamento, em tração [MPa]	ASTM D 638	50 - 65
Alongamento na ruptura [%]	ASTM D 638	2 - 120
Módulo de Elasticidade, em tração [GPa]	ASTM D 638	2,4
Dureza Rockwell [R]	ASTM D 785	108 - 122
Razão de Poisson	ASTM D 638	0,37
Tenacidade à fratura, K_{Ic} [MPa m ^{1/2}]	ASTM D 5045	2,2
Resistência à abrasão [mg/1000 ciclos]	ASTM D 1044	10 - 15
Calor Específico [kJ/kgK]	-	1,17

2.3. Princípios do comportamento térmico em polímeros

A mobilidade de uma cadeia polimérica determina as características físicas do produto, seja este um plástico duro ou frágil, borrachoso ou tenaz ou um fluido viscoso. A mobilidade é função da agitação dos átomos das moléculas, sendo esta diretamente proporcional a temperatura. O conhecimento das características físico-químicas inerentes de um polímero é fundamental para a compreensão de seu desempenho termomecânico: normalmente, o polímero é processado em altas temperaturas quando apresenta o comportamento de um fluido viscoso, e é utilizado em aplicações práticas com característica flexível ou rígida. Tal variabilidade de comportamento é uma característica sabiamente usada na indústria para a seleção do melhor material para uma determinada aplicação. (CANEVAROLO, 2010)

2.3.1. Temperaturas de transição características em polímeros

Os polímeros podem apresentar pelo menos três temperaturas de transição importantes: transição vítrea (T_g), fusão cristalina (T_m) e cristalização (T_c).

A. Transição Vítrea (T_g)

A temperatura de transição vítrea é o valor médio da faixa de temperatura que, durante o aquecimento de um material polimérico de uma temperatura muito baixa para valores mais altos, permite com que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquiram mobilidade, ou seja, adquiram possibilidade de mudança de conformação. Abaixo da T_g , o polímero não tem energia interna o suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação a outra por mudanças conformacionais. (CANEVAROLO, 2010)

A T_g caracteriza-se por uma transição termodinâmica de segunda ordem, ou seja, que afeta as variáveis termodinâmicas secundárias. Há relaxações secundárias associadas as fases cristalina e amorfas do polímero. Na região de transição vítrea, o material varia de um comportamento rígido para um comportamento borrachoso. A faixa de temperatura que ocorre neste processo dependerá da composição e configuração do polímero, flexibilidade das cadeias, da massa molar dos polímeros, plastificantes, grau de reticulação dos mesmos e da cristalinidade. Algumas propriedades mudam com a T_g e, portanto, podem ser utilizadas para a sua determinação: módulo de elasticidade, coeficiente de expansão térmica, índice de refração, calor específico e dentre outras.

B. Temperatura de fusão cristalina (T_m)

A temperatura de fusão é o valor médio da faixa de temperatura em que, durante o aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos ou micélio. No caso de um sólido semicristalino é importante considerar que este possui duas fases presentes: a fase cristalina envolta pela fase amorfa. Nesta temperatura a energia do sistema atinge o nível necessário para vencer as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina, destruindo a estrutura regular de empacotamento, mudando do estado borrachoso para o estado viscoso (fundido). Esta transição só ocorre na fase cristalina, portanto, só tem sentido se aplicada para polímeros semicristalinos.

A T_m caracteriza-se por uma transição termodinâmica de primeira ordem, ou seja, que afeta as variáveis termodinâmicas primárias, como: volume específico, entalpia, dentre outros. A fusão é acompanhada de um brusco aumento de volume do material o que se reflete em uma grande expansão térmica. Após a fusão de todos os cristais o polímero estará no estado fundido e um aumento linear da temperatura elevará gradativamente a mobilidade das cadeias gerando uma expansão térmica linear com taxa maior pois a mobilidade nestes níveis altos de temperatura é maior.

C. Temperatura de Cristalização (T_c)

Enquanto há um resfriamento de um polímero semicristalino a partir de seu estado viscoso, isto é, de uma temperatura acima da T_m , ele atingirá uma temperatura baixa o suficiente para que, em um dado ponto dentro da massa polimérica fundida, um número grande de cadeias poliméricas se organize espacialmente de forma regular. Esta ordenação espacial permite a formação de uma estrutura cristalina naquele ponto.

A cristalização ocorre durante o resfriamento, entre a temperatura T_g e T_m . Como a cristalização ocorre geralmente numa faixa convencionase que T_c é a temperatura na qual se mantém a máxima taxa de conversão da cristalização, ou seja, o ponto de inflexão da curva de resfriamento.

Entretanto, as temperaturas de transições podem ser influenciadas por uma série de outros fatores que estão relacionados às características físico-químicas dos meros de formação dos inúmeros polímeros. Qualquer fator que resulte em um aumento nas forças intermoleculares secundárias e na rigidez da cadeia polimérica, ou seja, fatores estruturais aumentarão as temperaturas de transição, T_m e T_g . Abaixo descrevemos alguns destes fatores:

- Simetria

A presença de grupos laterais pode não aumentar tanto a T_g e T_m se estes forem dispostos de uma maneira simétrica com relação ao eixo da cadeia principal. Isto permite movimentos mais equilibrados da molécula, não exigindo alto níveis de energia para que o estado de mobilidade seja atendido.

- Rigidez e Flexibilidade da Cadeia principal

A presença de grupamentos rígidos dentro da cadeia principal pode promover rigidez a mesma, tendendo a aumentar T_g e T_m .

- Polaridade

A existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas tende a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando a força secundária. Com isso, a presença de polaridade aumenta T_g e T_m , este aumento será tanto maior quanto maior for a polaridade.

- Efeito Estérico do grupo lateral

A existência de um grupo lateral volumoso tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia para que a molécula adquira mobilidade, com isso, há o aumento da T_g e T_m , proporcionalmente, ao seu volume. Em contrapartida, a dificuldade no empacotamento causada pela presença do grupo volumoso, dificulta a sua cristalização, podendo diminuir a T_g e T_m .

- Copolimerização

Em copolímeros alternados e aleatórios, e em blendas poliméricas miscíveis, em que existe uma força na mistura íntima a nível molecular das unidades monoméricas, o nível de energia exigido para que a molécula adquira mobilidade será o resultado da contribuição ponderada de cada comonômero.

- Estereotipicidade

A existência de um grupo lateral volumoso tende a ancorar a cadeia polimérica, exigindo maiores níveis de energia para que a molécula adquira mobilidade, com isso, há o aumento da T_g e T_m , proporcionalmente, ao seu volume. Em contrapartida, a

difículdade no empacotamento causada pela presença do grupo volumoso, dificulta a sua cristalização, podendo diminuir a T_g e T_m .

- Massa Molar

O aumento da massa molar da cadeia polimérica, ou seja, aumento do comprimento da molécula a ser movimentada, tende a reduzir o volume livre e, portanto, aumentar a T_g .

I. Ramificações

A presença de ramificações implica um aumento de pontas de cadeia, gerando um aumento do volume livre. Isto facilita a movimentação das cadeias, reduzindo o nível energético para se atingir mobilidade da cadeia e, portanto, reduzindo a T_g .

2.4. Princípios do comportamento mecânico de materiais poliméricos

As propriedades mecânicas dos materiais são avaliadas a partir de uma solicitação, na forma de uma deformação ou na aplicação de uma tensão, com o monitoramento da resposta do material, expressa como tensão ou como deformação, respectivamente. Ensaios mecânicos são classificados como estáticos, uma vez que se aplica ao material uma tensão ou deformação constante, ou a taxas constantes. Para alguns testes, estes experimentos podem ser destrutivos, já que uma das finalidades é a determinação de propriedades limite do material.

2.4.1. Parâmetros que influenciam no comportamento mecânico do polímero

Algumas características estruturais dos polímeros afetam diretamente o seu desempenho sob solicitações mecânicas. Assim, características, como: cristalinidade, presença de grupos polares, massa molar, copolimerização, ligações cruzadas, etc, podem alterar drasticamente o seu comportamento mecânico. Parâmetros externos, tais como:

presença de plastificante, elastômero, monômero residual, reforço com fibras, etc., também afetam o comportamento mecânico do composto. (CANEVAROLO, 2010)

a) Estrutura química: Se a temperatura ambiente estiver abaixo da T_g , é esperado que o polímero tenha um módulo de elasticidade na faixa entre 1 a 5 GPa. Se a temperatura ambiente estiver acima da T_g e o polímero for amorfo, este se comportará como borracha, com módulo de elasticidade entre 1 a 10 MPa. Para polímeros semicristalinos, com temperatura ambiente entre a T_g e T_m , o grau de rigidez é intermediário a estes valores. Além disso, com o aumento do tamanho dos grupos laterais da cadeia principal, diminui os valores de T_g e T_m . Se houver o aumento do comprimento dos grupos laterais não-polares proporciona uma maior separação entre cadeias principais, que ocasionam maior mobilidade molecular. O crescimento das cadeias laterais tende a aumentar o módulo elástico e as T_g e T_m .

b) Cristalinidade: A medida que o grau de cristalinidade de um polímero cresce, o módulo elástico, a resistência ao escoamento e a dureza também aumentam. Se na preparação ou no pós-tratamento, como, o resfriamento lento e em sequência o tratamento térmico, acrescentando densidade, e na cristalinidade, aumentará o módulo e a rigidez do polímero.

c) Massa Molar: A medida que a massa molar de um polímero aumenta, a T_g aumenta. Espera-se que propriedades do polímero sob ruptura, como: resistência na ruptura, deformação na ruptura e resistência ao impacto, serão diretamente afetadas pela massa molar. Há aumento no estado agregado das moléculas, provocando um acréscimo de flexibilidade e, conseqüentemente, aumento da tenacidade.

d) Plastificante: água e ou monômero residual: No caso de plastificantes provoca redução da dureza do polímero, assim como, redução do módulo de elasticidade e diminuição da T_g . O estabelecimento de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e grupos oxigenados da cadeia polimérica, funcionam como um plastificante.

e) Copolimerização: Pode-se averiguar a variação da transição vítrea como função da concentração dos comonômeros adicionados.

f) Fibras de reforçamento: Considerando-se que a distribuição de esforços ou tensões em uma matriz polimérica é uniforme em todos os seus pontos a presença de uma segunda fase dispersa na matriz também suportará a solicitação aplicada nos conjuntos. Se o módulo de elasticidade for mais alto que o da matriz, proporcionará o aumento nas propriedades mecânicas do composto.

2.4.2. Mecanismos de deformação em polímeros

A natureza da resposta à solicitação mecânica depende da estrutura química, temperatura, tempo e da história de processamento do polímero. Os ensaios mecânicos podem ser realizados de forma rápida, curta duração, assim como de longa duração. Os ensaios de fluência e relaxação de tensão, caracterizam o comportamento mecânico do polímero numa escala de tempo maior (anos). A importância do tempo de duração da solicitação está relacionada com o intervalo de tempo que o polímero precisa para responder a ela. A estrutura molecular dos polímeros proporciona um comportamento viscoso, como fluidos, superposto com um comportamento elástico, como sólidos hookeanos, fenômeno denominado de viscoelasticidade.

Portanto, a viscoelasticidade é definida como o fenômeno pelo qual o polímero apresenta características de um fluido e de um sólido elástico ao mesmo tempo. A fração elástica da deformação aparece devido à variações do ângulo e à distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica, tanto da cadeia principal, quanto de grupos laterais. A fração plástica ocorre por causa do atrito entre as cadeias poliméricas. Isto faz com que o polímero demore um tempo finito para responder à solicitação, gerando uma defasagem entre a solicitação e a resposta.

De uma maneira simplificada podemos classificar as diferentes regiões do comportamento viscoelástico, como:

- **Região Vítre**a: acontece a temperaturas abaixo da T_g . Neste baixo nível energético as cadeias poliméricas não têm energia suficiente para apresentar mobilidade, respondendo preferencialmente de forma elástica às solicitações. A componente viscosa (deformação plástica) existe, mas sua contribuição é minoritária. O polímero é rígido e frágil.

- **Região de Transição Vítrea:** Nesta região à medida que a temperatura é aumentada, por exemplo, o módulo de elasticidade (E) cai abruptamente. Dentro desta região de temperaturas, a deformação será dependente do tempo e não será totalmente recuperável quando a carga que estiver sendo aplicada for liberada.
- **Borrachoso:** acontece em temperaturas entre a T_g e T_m . Nesta faixa de temperatura, o nível energético é suficiente para dar mobilidade somente a fase amorfa, mantendo a fase cristalina, no caso de semicristalinos, rígida. A flexibilidade da massa polimérica é função da mobilidade gerada pela fase amorfa, restrita pela rigidez da fase cristalina. Quanto maior a fração volumétrica cristalina maior será a contribuição elástica.
- **Fluido Borrachoso:** Com o aquecimento da temperatura o material experimenta uma transição gradual para um estado tal qual o de uma borracha mole.
- **Fluido Viscoso:** Este alto nível energético é caracterizado por apresentar todas as cadeias poliméricas altamente móveis, com uma forte contribuição da resposta plástica à deformação. A contribuição elástica está presente, mas é minoritária. É neste estado que os polímeros são processados, pois apresentam a máxima capacidade de mudança de conformação.

A estrutura molecular do polímero influencia o seu comportamento mecânico. As moléculas reagem de forma espontânea à solicitação aplicada e se rearranjam sob a carga até que seja atingido um valor de equilíbrio (relaxação). Quando os mecanismos de rearranjo absorvem a carga aplicada ao longo do tempo de carregamento, o material polimérico torna-se macio e tenaz. Se o período de duração da carga é curto em relação ao tempo necessário para o rearranjo molecular, o polímero permanece duro e frágil. (NAYLOR, 2004)

2.4.3. Modelagem do comportamento mecânico de polímeros

Para representar fisicamente o comportamento viscoelástico de um polímero foram desenvolvidos modelos que podem então tratar este fenômeno matematicamente. A fração elástica da deformação é representada por uma mola, fenômeno hookeano ($F = Kx$). O coeficiente de proporcionalidade é o módulo de elasticidade E ou módulo de

Young. A fração plástica é representada por um amortecedor (pistão com fluido), modelo newtoniano, ou seja, tensão (resposta) é diretamente proporcional a taxa de variação da deformação. O coeficiente de proporcionalidade é a viscosidade η . (CANEVAROLO, 2006)

A seguir a representação matemática do fenômeno:

Comportamento elástico (mola ideal) $\sigma = E\varepsilon$ equação 01

Comportamento plástico (amortecedor) $\rho = \eta \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ equação 02

Sendo: σ = tensão, ε = deformação, E = módulo de elasticidade, η = viscosidade do fluido $\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ = taxa de velocidade de deformação do pistão.

O módulo E está relacionado com a energia necessária para deformar os ângulos e a distância de ligações entre os átomos da cadeia polimérica. Quanto mais rígida for a cadeia, maior será o módulo E . A viscosidade η está relacionada com o atrito entre as moléculas poliméricas gerado durante a deformação. Quanto maior a ocorrência de atrito, mais alto será o valor de η . O parâmetro $\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$ indica a influência do tempo na resposta de um polímero a uma determinada solicitação.

a) Modelo de Maxwell = modelo representado por uma associação em série de uma mola e um amortecedor;

Como um fluido viscoelástico apresenta, por definição, as duas componentes da deformação, uma elástica e a outra plástica, Maxwell sugeriu que este pudesse ser representado por uma associação em série de uma mola e um amortecedor. Ao se aplicar uma tensão σ constante durante um certo intervalo de tempo, obtém-se como resposta uma deformação ε que é dependente das características físicas dos elementos. Cada porção da curva-resposta ($\varepsilon \times t$) é a resposta de modo, independentemente, de cada elemento, podendo ser atribuída à:

1. Deformação elástica instantânea, referente à mola;
2. Deformação plástica dependente do tempo, referente ao amortecedor;
3. Recuperação elástica instantânea total, referente à mola;
4. Deformação plástica residual (irrecuperável) referente ao amortecedor;

- b) Modelo de Voigt = modelo de associação do modelo mola e amortecedor em paralelo;

Ao se aplicar a mesma solicitação usada no caso anterior, uma tensão constante durante um certo intervalo de tempo, obtém-se como resposta uma curva de variação da deformação com o tempo.

Neste caso, cada porção da curva-resposta ($\epsilon \times t$) é uma função da ação conjunta dos dois elementos:

1. Deformação elástica retardada por uma componente viscosa;
2. Recuperação elástica retardada pela mesma componente viscosa anterior.

A recuperação total da deformação é possível, mas só acontece em um tempo muito longo, teoricamente infinito.

- c) Modelo de Maxwell-Voigt = modelo que conjuga a associação dos dois em série;

Como cada um dos modelos acima mencionados, de modo individual, não representa bem todos os casos de comportamento real dos fluidos viscoelástico, sugeriu-se a associação dos dois modelos em série.

Cada porção da curva resposta é função de um elemento individual ou da ação conjunta de dois elementos. Neste caso, a previsão está mais próxima do comportamento real levando-se em conta a existência de resposta elástica instantânea e uma deformação plástica residual.

Várias outras derivações destes modelos foram e ainda são estudadas, porém com a mesma característica dos modelos conceituais iniciais. Além disso, existe uma dependência de suas propriedades mecânicas dos polímeros com o tempo. Para tanto, os polímeros são avaliadas em duas condições, a 1ª sobre tensão constante (fluência) e a 2ª sobre deformação constante (relaxação de tensão).

Esta dependência se observa sob as seguintes maneiras:

- Se uma amostra polimérica é submetida a uma tensão constante; seja sob tração, compressão ou flexão, ela se deformará continuamente com o tempo. Este fenômeno caracteriza-se por fluência;
- Se uma amostra polimérica é deformada rapidamente e mantida sob deformação constante, a tensão aplicada para manter esta deformação diminui com o tempo. Este fenômeno é conhecido como relaxação de tensão;

Na Figura 10 apresentamos um esquema representativo dos modelos acima discutidos.

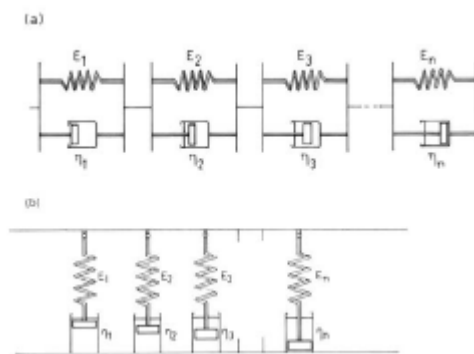


Figura 10 - (a) Unidades de Kelvin em série para simulação da fluência (*creep*). (b) Unidades de Maxwell em paralelo para simulação da relaxação de tensão (Adaptado de CANEVAROLLO, 2006).

2.4.4 Princípios da técnica dinâmico-mecânica

Supondo que uma amostra é submetida a uma tensão senoidal (σ).

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cdot \text{Sen}(\omega t) \quad \text{Equação 03}$$

Sua resposta será uma deformação também senoidal (ε).

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Equação 04}$$

Onde ω é a frequência angular da tensão oscilatória à qual a amostra é submetida, t – tempo, δ - ângulo de defasagem ou atraso entre a tensão e a deformação máxima, e σ_0

e ε_0 são as amplitudes da tensão e da deformação, respectivamente. Reescrevendo a equação 04 obtém-se:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \cdot \cos \delta + \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \sin \delta \quad \text{Equação 05}$$

No caso de materiais perfeitamente elásticos a tensão aplicada e a deformação gerada na amostra estão em fase, e o ângulo de defasagem δ , será ZERO. Neste caso, a Equação 05 se reduz a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \sin(\omega t) \quad \text{Equação 06}$$

e, portanto, a tensão aplicada e a deformação variam em função do $\sin(\omega t)$. Materiais completamente viscosos apresentarão ângulo máximo de defasagem (90°) entre a tensão aplicada e a deformação gerada, e a Equação 05 se reduzirá a:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \cdot \cos(\omega t) \quad \text{Equação 07}$$

Que representa a deformação completamente fora de fase em relação à tensão aplicada, variando em função de $\cos(\omega t)$ quando a amostra é submetida a uma tensão senoidal, que é o caso de uma amostra contendo apenas a componente viscosa. Um material que responde desta forma ao estímulo é classificado como viscoso. (CASSU,2005)

No caso de materiais viscoelástico o valor de δ estará entre 0 e 90°, descrevendo o comportamento intermediário ao elástico e ao viscoso e a relação entre a tensão ou deformação aplicada.

Segundo Cassu (2005) tomando-se as equações 03 e 04, definiu-se o módulo de armazenamento, E' ou G' , como sendo a razão entre a amplitude da componente da tensão em fase com a deformação pela amplitude da deformação:

$$E' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta = E^* \cdot \cos \delta \quad \text{Equação 08}$$

$$G' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \cos \delta = G^* \cdot \cos \delta \quad \text{Equação 09}$$

Sendo E' o módulo de elasticidade obtido em experimentos nos quais a amostra é submetida a estímulos unidirecionais (tração e compressão) e G' o módulo de cisalhamento elástico.

O módulo de armazenamento é uma medida da energia mecânica que o material é capaz de armazenar, em determinadas condições experimentais, na forma de energia potencial ou elástica.

A razão entre a amplitude da componente da tensão fora de fase em relação à deformação pela amplitude da deformação é definida como módulo de perda, E'' ou G'' .

$$E'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta = E' \cdot \sin \delta \quad \text{Equação 10}$$

$$G'' = (\sigma_0 / \varepsilon_0) \sin \delta = G' \cdot \sin \delta \quad \text{Equação 11}$$

O módulo de perda é diretamente proporcional ao calor dissipado (H) por ciclo, de acordo com a equação:

$$H = \pi G'' \varepsilon_m^2 \quad \text{Equação 12}$$

Onde ε_m é o valor máximo da deformação durante o ciclo.

Essa dissipação de calor é atribuída, por exemplo, ao movimento de longos segmentos da cadeia principal, como ocorre na transição vítrea, ou a relaxações de segmentos laterais resultantes, por exemplo, de rotações em torno de ligações químicas, conforme Figura 11.

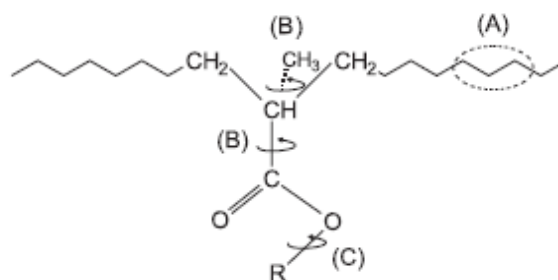


Figura 11 - Representação esquemática dos possíveis modos de movimentos moleculares em relaxação secundária em polímeros vítreos: (A) pequenos movimentos da cadeia principal, (B) movimentos rotacionais de grupos laterais, (C) movimentos localizados internos de uma das unidades que faz parte de um grupo lateral ligado à cadeia principal. (Adaptado de CASSU,2005)

O PC apresenta, além da T_g , relaxações secundárias β e γ que ocorrem, respectivamente, a aproximadamente, 150 °C, 80 °C e -97 °C. A relaxação β depende fortemente da história térmica do polímero sendo reduzida por tratamento térmico do material e é atribuída a tensão causada pela orientação interna dos grupos laterais ou por defeitos que ocorrem durante o empacotamento no estado vítreo, porém alguns autores a relacionam ao dipolo formado por moléculas de água encapsuladas. (MULLIKEN, 2006).

Os módulos dinâmicos de Young, E^* , e de cisalhamento, G^* , podem ser expressos em notação de números complexos em suas componentes:

$$E^* = E' + iE'' \quad \text{Equação 13.}$$

$$G^* = G' + iG'' \quad \text{Equação 14}$$

Dividindo-se a Equação 10 pela Equação 08 tem-se:

$$\frac{E''}{E'} = \frac{E^* \cdot \sin \delta}{E^* \cdot \cos \delta} \quad \text{Equação 15}$$

onde $\tan \delta$ é denominada de fator de perda ou “*damping*”. Essa mesma relação é válida para os parâmetros obtidos em ensaios de cisalhamento, G^* , G' e G'' . (CASSU,2005)

O “*damping*” expressa a capacidade de um material em converter energia mecânica. Sólidos que possuem apenas a componente elástica apresentam $\tan \delta$ igual a zero. Polímeros podem apresentar valores de δ da ordem de alguns graus: em certas faixas de temperatura, por exemplo, na região de transição vítrea, δ aproxima-se de 30°. (MCCRUM,1997)

2.5. Princípios dos Mecanismos de Falhas em Polímeros

Os polímeros podem apresentar deformação elástica, plástica ou mista. A deformação elástica pode ocorrer pelo estiramento das ligações covalentes. O alinhamento das cadeias principais pode provocar deformação elástica ou plástica. A deformação plástica também pode acontecer pelo deslizamento das cadeias. A deformação mista acontece quando a deformação ocorre por meio de combinação dos mecanismos anteriores.

O escoamento em polímeros é determinado pela competição entre os mecanismos de microfissuramento e de cisalhamento, sendo que o mecanismo dominante depende da estrutura molecular, do estado de tensões e da temperatura. Uma grande componente de tensão hidrostática favorece o microfissuramento, enquanto que o escoamento por cisalhamento é favorecido pela componente desviatória. O aumento de temperatura favorece o escoamento por cisalhamento.

O escoamento por cisalhamento pode ocorrer em ângulos que variam entre 30 e 60° em relação à direção da tensão aplicada. Moléculas deslizam umas sobre as outras quando sujeitas a uma tensão crítica.

Os polímeros vítreos, frequentemente, escoam por microfissuramento, que é uma deformação altamente localizada, a qual leva a cavitação e a deformação da ordem de 100%. A zona de microfissuramento se forma perpendicularmente à máxima tensão aplicada, podendo aparecer, macroscopicamente, esbranquiçada, devido ao seu baixo índice de refração. Embora o microfissuramento seja tradicionalmente associado a polímeros amorfos, este mecanismo observa-se, também, em polímeros cristalinos. (NAYLOR, 2004)

O mecanismo de deformação plástica de polímeros semicristalinos é melhor descrito com base nas interações entre lamelas (cristalitos) e domínios amorfos. Este processo ocorre em diversos estágios, que são mostrados esquematicamente na Figura 12.

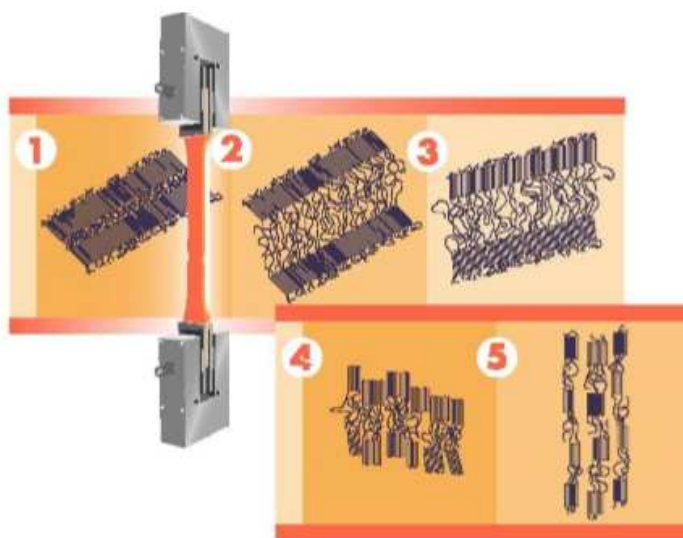


Figura 12 – Mecanismo de deformação de polímeros semicristalinos (Adaptado de CALLISTER, 1997).

No estágio 1, estão mostradas duas lamelas com região amorfa entre elas, antes do carregamento. No estágio 2, o material é carregado e começa a sofrer deformações, as lamelas deslizam e as moléculas de ligação que existem entre a região amorfa e as lamelas são gradativamente esticadas. A continuação da deformação, estágio 3, é caracterizada pelo alinhamento das lamelas com a direção de carregamento. Em seguida, estágio 4, as lamelas se dividem em blocos cristalinos, que permanecem ligados uns aos outros pelas moléculas de ligação. Na última etapa, estágio 5, os blocos e as moléculas de ligação se orientam na direção de carregamento. Isto permite com que grandes deformações produzam estruturas altamente orientadas.

Um aumento na resistência ocorre sempre que é imposta alguma restrição a este mecanismo. O aumento do número de reticulações, a presença de grandes grupamentos funcionais volumosos na cadeia polimérica, o aumento da taxa de deformação sem tempo suficiente para a movimentação da cadeia, inibem o movimento entre as cadeias e então o material se torna mais frágil. (CALLISTER, 1997).

O aumento da temperatura de ensaio pode produzir uma mudança no mecanismo de fratura, de frágil para dúctil, e o aparecimento de um ponto de escoamento antes da fratura. O ponto de escoamento está associado à redução de área da seção reta (estricção).

A solicitação aplicada a um polímero é transmitida às ligações químicas de suas cadeias poliméricas e a tensão resultante é distribuída desproporcionalmente pelos segmentos da cadeia. A não-uniformidade na distribuição da tensão é maior nos polímeros amorfos do que nos cristalinos

Existem, dois tipos de fratura: a frágil e a dúctil. A primeira é caracterizada pela ruptura do material antes de este atingir a deformação plástica. A segunda apresenta um escoamento e uma deformação plástica antes de ocorrer a ruptura propriamente dita.

A fratura frágil é, frequentemente, resultado da presença de muitos microfissuramentos em um volume muito pequeno de material. A fratura dúctil pode resultar de microfissuramento múltiplo ou de escoamento por cisalhamento.

Se a tensão solicitante excede a resistência do material, as ligações se quebram, formando vazios e trincas submicroscópicas ou microfissuras, que coalescem e dão origem às trincas (PERKINS, 1999).

As trincas, depois de iniciadas, se propagam até a ocorrência da falha. Os materiais, de uma forma geral, podem falhar de maneira dúctil ou frágil. A fratura em polímeros apresenta, todavia, aspectos particulares. A orientação molecular das ligações existentes entre os vazios aumenta a resistência desta região, que tem o seu comprimento

aumentado sem sofrer fratura. A fratura do polímero pode ocorrer pela nucleação e propagação de uma trinca no interior desta região porosa, denominada microfissura (“*craze*”), como demonstrado na Figura 13.

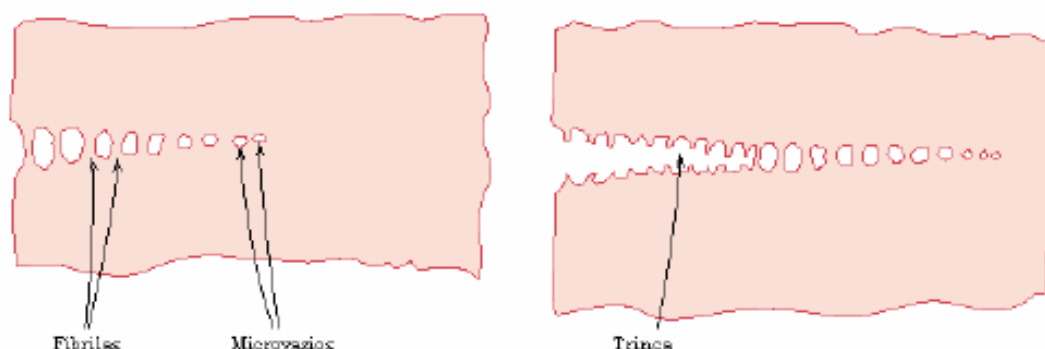


Figura 13 – Mecanismos de Microfissuramento e crescimento de trinca (CALLISTER, 2006)

Geralmente, os polímeros que tendem a escoar por cisalhamento, apresentam falha dúctil, enquanto que os que apresentam microfissuramento apresentam, normalmente, falha frágil.

Os mecanismos de fratura em polímeros dúcteis, embora dependam da propagação de trincas, são muito complexos. O processo de fratura em polímeros dúcteis ocorre em vários estágios, ou seja, o escoamento das moléculas poliméricas, o estiramento à frio das moléculas e o estágio final da fratura. A deformação por cisalhamento consiste na distorção de um formato sem alteração significativa de volume. As bandas de cisalhamento são finas regiões planas de elevada deformação por cisalhamento, são iniciadas em regiões onde há pequena heterogeneidade de formação, devido à imperfeições internas ou da superfície, ou à concentração de tensão.

A fratura dos materiais, em particular dos polímeros, depende da temperatura e da velocidade de deformação, como está demonstrado na Figura 14. Desta forma, os polímeros apresentam a mudança no modo de falha com a variação destes fatores. A transição dúctil-frágil dos polímeros pode ser explicada pelo critério de Ludwig-Davidenkov-Orowan, pelo qual o modo de fratura depende do valor de tensão onde ocorre o escoamento; a fratura muda de dúctil para frágil, quando a tensão de escoamento atinge um valor menor que o da tensão de fratura. Quando a temperatura é reduzida, ou a

velocidade de deformação é aumentada, a tensão de escoamento aumenta mais rápido que a tensão de fratura, e o modo de fratura muda de dúctil para frágil. (INBERG,2000)

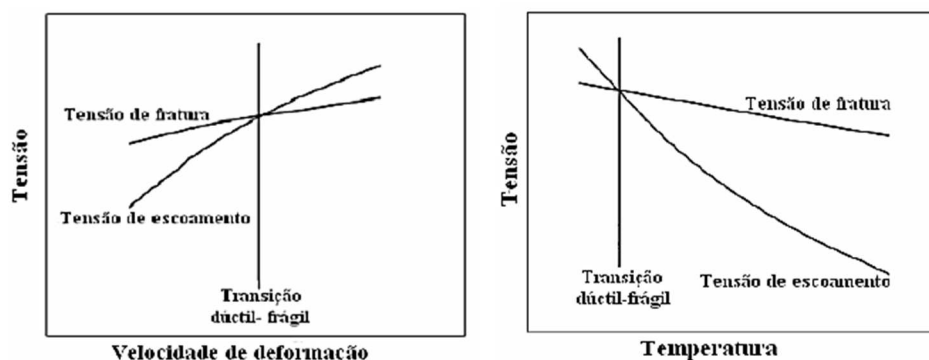


Figura 14 – Influência da velocidade de deformação e da temperatura sobre a tensão de escoamento e tensão de fratura. (INBERG, 2000)

2.5.1 Comportamento da fratura aplicada ao policarbonato

Como mencionado no tópico acima, 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, 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.

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. WEBER (2004)

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

No polycarbonato, as superfícies de fratura podem apresentar aspectos característicos de fratura dútil, frágil ou mista, conforme demonstrado na Figura 15.

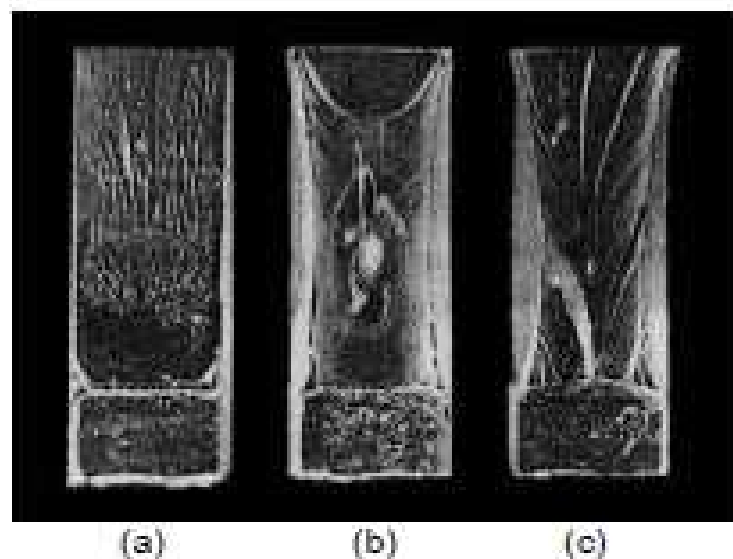


Figura 15 – Superfícies de fratura no Polycarbonato (a) Frágil, (b) mista, (c) dútil (YEE, 1977)

a) 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

b) 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.

c) Dúctil, com zona de cisalhamento lateral, indicando que nesta região ocorreu um estado de tensão plana, e estrias superficiais na região central; (YEE, 1977).

A fratura frágil pode ser dividida em 4 partes distintas. A região I está associada à nucleação da trinca abaixo do entalhe e, normalmente, ocorre ao redor do centro da raiz do entalhe, as marcas de superfície se espalham radialmente a partir desta região. (CHANG,1992).

Segundo Chang (1992), demonstrou que o comprimento da região I aumenta com o peso molecular. A região II é uma região mais rugosa que se torna mais pronunciada em baixas temperaturas e é cercada pela região III, que é mais plana e apresenta superfície finamente estriada com marcas hiperbólicas. A região IV consiste de uma estrutura com bandas uniformemente espaçadas, resultantes de mecanismos de reflexão de ondas de tensão na superfície livre do material, conforme pode ser verificado na Figura 16.

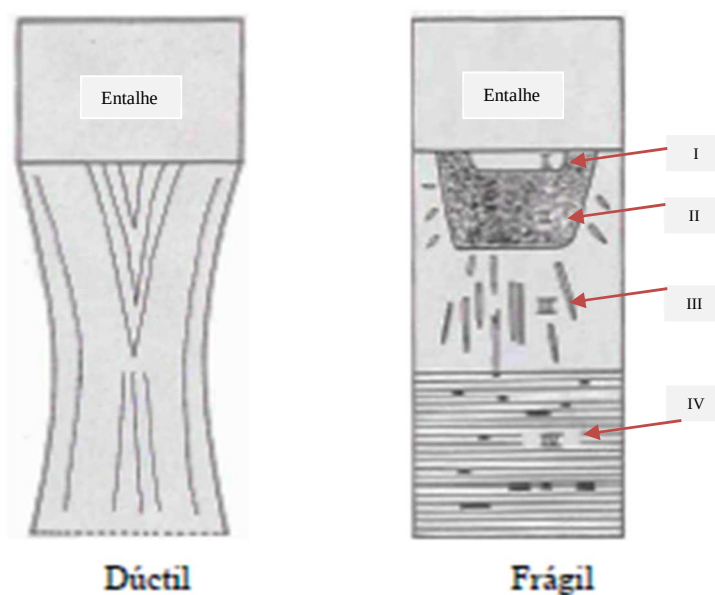


Figura 16 - Aspectos típicos da superfície de fratura de PC com entalhe (HULL e OWEN, 1973).

A resistência à fratura dos materiais poliméricos é baixa quando comparada com a dos metais. Para qualquer fratura, é impossível que a mesma ocorra se não houver a presença de tensão, uma vez que a fratura é um mecanismo de alívio de tensões (SANCHES, 2006).

Com baixos níveis de tensão, as deformações resultantes são relativamente pequenas, o material se deforma elasticamente e a energia de deformação elástica é

armazenada. Com tensões maiores, o material pode apresentar outros mecanismos de absorção de energia, tais como deformação plástica e consequente geração de fissuras (BROUTMAN, 1988).

No caso de termoplásticos amorfos, como o policarbonato, a ocorrência de fissuras se manifesta como regiões lineares de deformação plástica localizada, que se formam perpendicularmente à tensão aplicada. Para que ocorra o desenvolvimento de fissuras, a partir de uma matriz amorfa, é preciso que seja imposta de alguma forma, uma mobilidade molecular considerável em uma estrutura na qual as cadeias poliméricas são essencialmente rígidas (SANCHES, 2006).

Em polímeros amorfos, durante o processo de desenvolvimento de fissuras intrínsecas, que ocorrem na ausência de um ambiente acelerador, observa-se a formação de volumes livres em determinadas regiões do polímero submetido à tensão. Isto ocorre porque as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas adjacentes são relativamente pequenas em relação à tensão de escoamento (*yield stress*) do material. À medida que o volume livre localizado na vizinhança dessas cadeias aumenta a mobilidade molecular também aumenta, e o material se torna, assim, mais flexível. Embora as mesmas forças intermoleculares sejam superadas durante o escoamento, uma característica importante relacionada ao aparecimento de fissuras é que elas se iniciam nos pontos de defeitos, onde a tensão está concentrada. (GENT, 1970)

Muitos fatores podem acelerar este processo, incluindo a concentração de tensões (sensibilidade ao entalhe), aumento da temperatura, cargas cíclicas e contatos específicos com fluidos.

Muitos autores estão buscando o diagnóstico das diferentes morfologias e condição de fratura atribuídas ao policarbonato. Sendo assim, a análise de falhas ocorrida no cartão de policarbonato, caracterizado por uma estrutura de laminado, poderá contribuir para o entendimento da morfologia da fratura deste polímero tão relevante para a engenharia e os processos de design de produtos.

CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS PARA A CARACTERIZAÇÃO DO SISTEMA CARTÃO POLICARBONATO (PC)

3.1. Preparação das Amostras

As amostras dos cartões multicamadas avaliados nos diferentes ensaios mecânicos e as amostras dos diferentes substratos de policarbonato utilizados para a caracterização do material foram cedidas pela empresa Bayer Material Science à Casa da Moeda do Brasil, que viabilizou o desenvolvimento desta dissertação.

Foram ensaiadas e utilizadas as amostras de:

- 1) 04 Filmes de Policarbonato transparente não sensível à laser com espessura de 0,100 mm;
- 2) 02 Filmes de Policarbonato transparente sensível à laser com espessura de 0,075 mm;
- 3) 02 Filmes de Policarbonato branco opaco porém sem elementos gráficos impressos com espessura de 0,150 mm;

Os materiais descritos acima foram utilizados na confecção das amostras e nos ensaios demonstrados nos próximos capítulos. Os cartões foram preparados exclusivo para estes ensaios, sendo uma pequena parte selecionada do lote de produção, sem micro-controlador e com micro-controlador embutidos, para a realização de análises laboratoriais externas à CMB. As fichas técnicas de cada filme de policarbonato utilizado na confecção das amostras e nos ensaios de laboratório podem ser encontradas no Anexo III.

Os cartões de identificação multicamadas foram confeccionados para a análise do policarbonato e a caracterização de suas propriedades, mas não sofreram nenhum processo de impressão. A configuração adotada para a confecção do cartão foi composta por oito camadas distribuídas uniformemente e simetricamente para a formação da estrutura do cartão.

As dimensões médias das amostras de cartões ensaiadas estão conforme descrito no item 2.1 acima e na Tabela 02.

Tabela 2 - Dimensões das amostras de cartões amostrados de um lote piloto

Amostras [unid.]	Característica	Comprimento médio [mm]	Largura média [mm]	Espessura média [mm]
10	Sem chip	85,76	54,15	0,82
3	Com chip de contato	85,63	54,23	0,82

Ao todo foram selecionadas e utilizadas nos ensaios de laboratório 13 amostras de cartões multi-camadas, 10 unidades sem chip e 3 com chip, onde foram submetidas aos respectivos testes de flexão dinâmico, conforme demonstrado na Figura 17, atuando tanto no eixo longitudinal (eixo B) quanto no eixo transversal (eixo A) dos cartões, que apresentavam as seguintes dimensões e especificações abaixo.

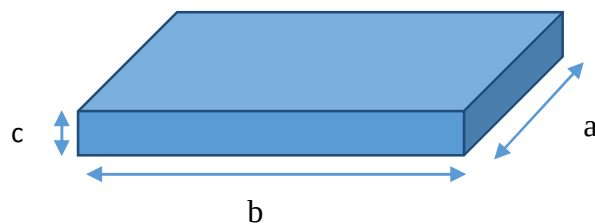


Figura 17 - Dimensões médias das Amostras

Dados:

- Comprimento médio (b): 85,6 mm
- Largura média (a): 54,03 mm
- Espessura média (c): 0,82mm
- Módulo de Elasticidade (E): 2,454 GPa, conforme valor verificado no ensaio de DMA deste trabalho.

3.2. Metodologia empregada

A metodologia empregada e a abordagem conceitual empregado envolveram diferentes áreas como: a aplicação do produto, agentes de degradação, processo de fabricação a evolução tecnológica do material. Para a avaliação do ponto central, durabilidade, foram avaliadas as seguintes premissas, conforme definições demonstradas na Figura 18.



Figura 18 – Abordagem conceitual empregada e delineamento de pontos chaves para a avaliação do material.

Foram realizados os ensaios laboratoriais para a caracterização mecânica e do material policarbonato, enquanto filme e produto final. Para tanto, foram realizados testes de Flexão Dinâmica para cartões ID-1, testes de Flexão a 3 pontos, análise termodinâmico mecânica (DMA), calorimetria diferencial por varredura (DSC), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA). Os resultados e as respectivas análises serão apresentados nos tópicos a seguir.

3.3. Métodos

3.1.1 Ensaio de Flexão Dinâmica

O equipamento de teste de flexão dinâmica adotado para os testes nos cartões de policarbonato (PC) é do fabricante Melzer, modelo 2001, com capacidade para os ensaios de flexão em 5 cartões simultâneos. Nestes ensaios se aplicam ciclos repetitivos, onde momentos fletores são aplicados aos cartões no sentido longitudinal e transversal, a uma dada frequência e dentro da condição de deformação elástica aplicada ao material do cartão, segundo recomendado pela Norma ISO 10373-1 e conforme configurações dispostas na Figura 19.

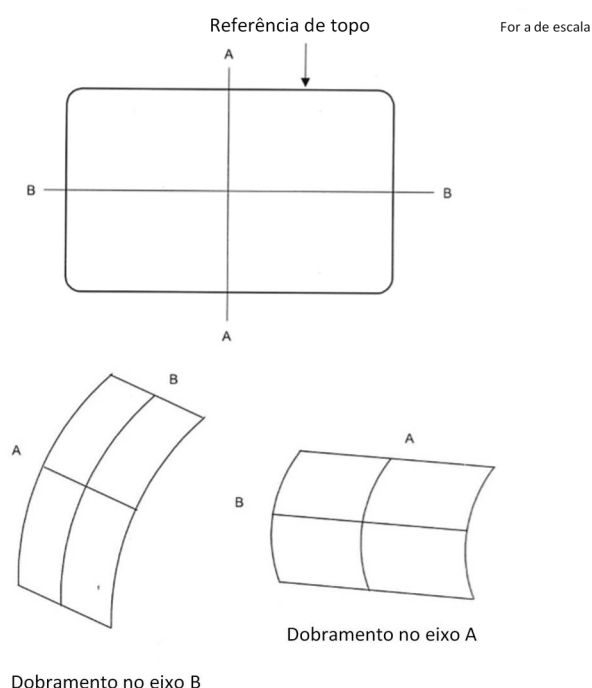


Figura 19 – Eixos de dobramento Dinâmico- Longitudinal (B) e Transversal (A)

A frequência de testes e os esforços de tensão de dobramento foram aplicados com base em um comportamento senoidal cuja frequência utilizada para os ciclos foi de 0,5 Hz. Além disso, segundo a Norma IEC/ISO 10373, define a quantidade de ciclos para avaliação da qualidade do cartão com o mínimo de 1000 ciclos, o qual deve sofrer sem apresentar falhas alguma.

Entretanto, a definição de falha é ampla e complexa pois envolve uma série de variáveis qualitativas e subjetivas. Segundo Callister 2007, a falha de materiais de engenharia é quase sempre um evento indesejável por uma variedade de motivos. As

causas usuais são a seleção e o processamento dos materiais de uma maneira não apropriada, além do projeto inadequado do componente ou a sua má utilização.

Considerando como critério de falha para as amostras de cartões testados, estabelecemos como falha, o surgimento de microfissuras, trincas e aparente fratura da estrutura do cartão, seja no sentido longitudinal ou transversal. Para tanto, o critério de seleção visual orientou a seleção das amostras que falharam. Estas evidências foram observadas nas amostras submetidas após a realização de 8.000 ciclos contínuos de flexão.

O posicionamento dos cartões, frequências e as dimensões de flechas mínimas e máximas são definidas segundo norma ISO específica para cartões e estão descritas abaixo e apresentadas nas Figuras 20 e 21.

Para o eixo B

- Flexão mínima (h_v): 2,00mm $\pm$ 0,50mm
- Flexão máxima (h_w): 20,00mm +0,00 e -1,00mm
- A frequência de teste adotada para os cartões foi de 0,5 Hz.

Para o eixo A

- Flexão mínima (h_v): 1,00mm $\pm$ 0,50mm;
- Flexão máxima (h_w): 10,00mm +0,00 e -1,00mm;
- A frequência de teste adotada para os cartões foi de 0,5 Hz.

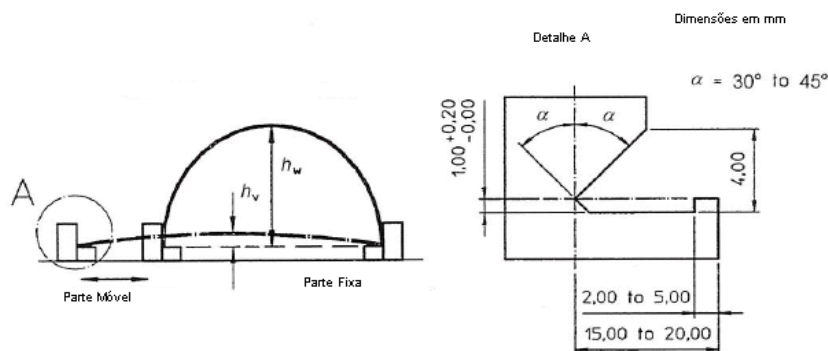


Figura 20 - Configuração dos Testes da Norma ISO/IEC 10373 – Item 5.8.1 – Recursos



Figura 21 - Equipamento de teste de Flexão – ISO 10373-1.

3.1.2 Ensaio de Flexão a 3 Pontos

O equipamento de ensaio universal da fabricante INSTRON. Este equipamento foi utilizado para a avaliação dos valores de referência e propriedades mecânicas em flexão das amostras de cartões multicamadas de policarbonato (PC). Além disso, determinou-se o valor do módulo de elasticidade em flexão das amostras, conforme estabelecido pela norma ASTM D790.

O ensaio normatizado de resistência a flexão a 3 pontos, tipo viga bi apoiada, com a aplicação de carga no centro do corpo-de-prova e com taxa de deformação constante, conforme descrito na Norma ASTM D790, permite obter os dados de tensão máxima, deformação e módulo de elasticidade em flexão, consequentemente, auxiliando na determinação das propriedades de flexão de plásticos reforçados e não reforçados. Esta norma aplica-se à análise de materiais rígidos e semirrígidos. Além disso, as propriedades determinadas por este método são úteis para o controle de qualidade e para a especificação de materiais.

Os parâmetros de testes das amostras foram: velocidade de deslocamento de 13,11mm/min; distância entre pontos de apoio de 25,4 mm; temperatura ambiente climatizada artificialmente entre 20 - 23 °C. Realizaram-se 3 ciclos de testes, envolvendo ao todo as 13 amostras.



Figura 22 – Equipamento de teste de Flexão a 3 pontos – ASTM D790.

Neste ensaio as amostras foram bi apoiadas nas extremidades com a aplicação de uma carga no centro dos cartões, a uma taxa de deformação estabelecida pelo procedimentos B da Norma ASTM D790, a uma velocidade de carga aplicada, resultante da seguinte relação:

$$R = ZL^2 / 6d \quad \text{Equação 16}$$

Onde

R = Taxa de avanço, mm (in)/min,

L = Distância dos apoios, mm (in) (*Support Span*);

d = Espessura da amostra ou da viga ensaiada (*depth of the beam*)

Z = Taxa de estiramento da superfície externa, mm/mm/min. Z deve ser em torno de 0,01 para o procedimento A e 0,1 para o procedimento B.

3.1.3 Caracterização através das técnicas termo analíticas

Para a realização dos testes de caracterização térmica foram utilizadas amostras de policarbonato em filme e em cartões sem terem sido fadigados.

Os métodos de análise térmica medem variação de um determinado parâmetro ocorrido como uma função da temperatura (T), aquecimento ou resfriamento, ou como uma função do tempo (t), a uma temperatura constante, modo isotérmico. As técnicas

termo analíticas empregadas na caracterização do sistema cartão multicamadas de policarbonato, foram:

- ❖ Análise Termogravimétrica (TGA);
- ❖ Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC);
- ❖ Análise Termodinâmico-mecânica (DTMA);

Estas técnicas termo analíticas foram utilizadas para verificar as temperaturas de transição vítrea (T_g) através da técnica por DSC, as temperaturas de degradação do policarbonato (TGA) e os módulos de perda e armazenamento do policarbonato através do teste dinâmico-mecânico (DTMA).

3.1.3.1 Análise termodinâmico-mecânica (DTMA)

A análise termodinâmico-mecânica pode fornecer informação a respeito do comportamento viscoelástico do sistema, desmembrando o módulo de elasticidade em duas componentes: a contribuição elástica, resultante das oscilações em fase, e a contribuição viscosa, resultante das oscilações fora de fase.

O módulo oriundo da componente da tensão resposta em fase com a deformação, E' , é denominado módulo de armazenamento. O módulo oriundo da componente de tensão resposta 90° fora de fase com a deformação, E'' , é denominado de perda. Assim, “um material viscoelástico será caracterizado por dois valores de módulo, o E' e o E'' ”.

O teste de tração foi realizado no equipamento de análise Dinâmico-Mecânico. A frequência do teste foi de 1 Hz, a taxa de aquecimento de 3°C/min e a temperatura final dos testes foi de 250°C .

O ensaio dinâmico mecânico (DTMA) é realizado conforme a norma ASTM D5026.

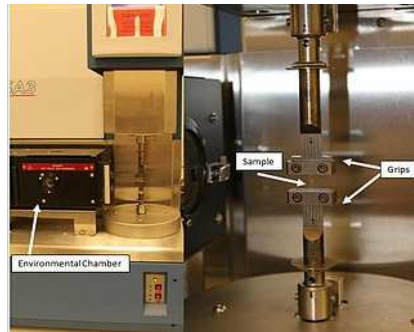


Figura 23 - Equipamento de análise dinâmico mecânica

Para verificarmos o fenômeno da T_g e a obtenção dos módulos de referência para o polycarbonato constituinte das amostras de cartões, foi realizado o teste de DMA, com a deformação mecânica aplicada através dos esforços de tração em virtude da dificuldade da fixação das garras e da manutenção da rigidez do material para os demais métodos, como: flexão a 3 pontos e single cantilever.

Os módulos de perda, de armazenamento e a tangente δ das amostras foram obtidas através de deformação, aplicando-se o ensaio de tração.

3.1.3.2 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória, ou no termo em inglês, *Differential Scanning Calorimetry* (DSC), é uma técnica utilizada para se estudar as transições térmicas de um polímero quando aquecido em função da temperatura.

O equipamento utilizado foi o calorímetro, Perkin Elmer, modelo DSC 8000 Viper. Para cada amostra foram feitas uma primeira varredura para análise preliminar e depois foram aplicadas duas varreduras, sendo posteriormente comparados os resultados obtidos. Foram avaliadas as propriedades térmicas do cartão de polycarbonato e dos filmes individuais (PC laser, PC não laser e PC Branco). Através da avaliação das temperaturas de transição (T_g) relativas a cada substrato que compõem a estrutura laminar dos cartões, assim como, a avaliação da contribuição individual de cada temperatura de transição (T_g) ao comportamento da temperatura de transição global e a respectiva miscibilidade entre camadas da estrutura de polycarbonato resultante.

Como a velocidade de aquecimento influencia no valor da temperatura encontrada para a transformação, a análise poderá ser feita na velocidade de aquecimento

que se desejar ou que forem as mais convenientes, mas em nível de comparação com resultados publicados na literatura, recomenda-se adotar-se a norma.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é realizada conforme a norma ASTM D 3418.

Foram coletadas as amostras dos testes com cerca de 7 a 10 mg cada, foram aquecidas à taxa de 10 °C/min a fim de se obter a Tg de cada amostra.

Os testes com apenas uma curva de aquecimento tiveram a temperatura inicial partindo de 0 °C a 200 °C, enquanto os ensaios com duas curvas de aquecimento tiveram a temperatura inicial partindo de 0 °C a 180 °C.

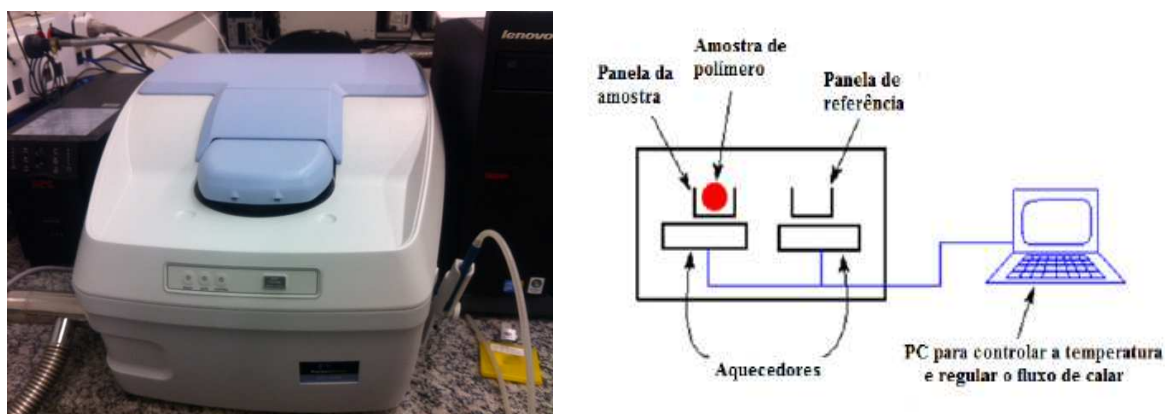


Figura 24 – Desenho esquemático do funcionamento do DSC

Das análise de DSC são extraídas as informações de temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_f), temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e a temperatura de transição vítrea, (T_g).

A T_g , T_f e ΔH_f são calculadas no primeiro aquecimento para que seja possível analisar o efeito do processo de aquecimento no material. Já a T_c e ΔH_c são determinadas na curva de resfriamento. Normalmente utiliza-se corridas a uma taxa de aquecimento de 10°C/min ou 20 °C/min por uma faixa determinada de temperatura que depende do material.

3.1.3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura, ou do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico). A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa.

O resultado da análise termogravimétrica (TG), em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja abcissa contém os registros de temperatura (ou do tempo) e a ordenada, o percentual em massa perdido ou ganho. Ao sofrer degradação, o material perde massa, sob a forma de produtos voláteis, e o sensor vai registrando essa perda de massa.

O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico, *TA Instruments*, modelo Q50. Para cada amostra, de cerca de 10 mg cada, em atmosfera inerte de nitrogênio N₂, utilizando uma faixa de temperatura de 20° a 700° C e velocidade de aquecimento de 20° C/min.

3.1.4 Espectroscopia de Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para verificar o efeito dos diferentes grupamentos químicos que pertencem às camadas de policarbonato utilizadas no cartão. Esta análise é realizada através da identificação das bandas de vibração mais comuns de determinados grupamentos químicos que caracterizam o material e cujas atribuições se encontram catalogadas na literatura.

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e micro-ondas (a região do infravermelho médio se localiza na faixa entre 4000 a 400 cm⁻¹).

A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas ela faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem.

A técnica de infravermelho apresenta várias aplicações entre elas tem-se, a identificação de compostos orgânicos, testes de pureza de compostos e também na caracterização de polímeros, por exemplo, para a determinação de conteúdos amorfos, monitoramento de reações envolvendo oxidação, degradação, enxertia e outros. A vantagem de um instrumento de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier*

Transform Infra Red - FTIR) é que este adquire um interferograma em poucos segundos, podendo assim, coletar dezenas de interferograma da amostra em um pequeno intervalo de tempo. Isto leva à diminuição da razão sinal-ruído o que permite a obtenção de espectros mais precisos. Inúmeros trabalhos já foram publicados usando espectroscopia na região do infravermelho para a caracterização de compostos poliméricos (MOURA, 2006).

O equipamento é um FTIR da Perkin Elmer modelo Spectrum 100 com módulo acessório de ATR., do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais do Instituto de Macromoléculas do Programa de Engenharia de Metalurgia e de Materiais - PEMM, com refletância total atenuada (ATR), as análises foram realizadas com 32 scans e 4000 cm^{-1} a 550 cm^{-1} de resolução.



Figura 25 – Equipamento de análise FTIR – Spectrum 100 Perkin Elmer

CAPÍTULO 4: ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1. Análise do comportamento mecânico

4.1.1 Ensaio de Flexão Dinâmica

O ensaio de flexão dinâmica, segundo a norma ISO/IEC 10373, exerce sobre os cartões esforços de flexão com a aplicação de momentos flettores, positivos e negativos, nos sentidos longitudinais e transversais ao eixo central dos cartões. Neste teste de flexão, as amostras são submetidas a ciclos contínuos, dentro do regime elástico do material, com frequências variando entre 0,5 Hz e 1,0 Hz.

Considerando o sistema do cartão multicamadas após sua confecção como um corpo monolítico, embora constituído por diversas camadas, convencionamos a análise do comportamento do sistema cartão sobre o regime de flexão, com base no comportamento de uma barra ou pilar, e para a avaliação das propriedades teóricas do material de base, policarbonato (PC), a aplicação da teoria de flambagem neste sistema.

Verifica-se que o objetivo final do respectivo teste de flexão busca realizar uma quantidade mínima de ciclos de flexão do cartão de identificação, de forma que não haja falhas visualmente aparentes no material.

Durante os testes de flexão dinâmica, a região de face superior do cartão sofre esforços de tração, enquanto, a região de face inferior do cartão, sofre esforços de compressão.

Os parâmetros de controle do teste de flexão dinâmica realizado nas amostras de cartões multicamadas são as flechas mínimas e máximas descritas na respectiva norma e que estão detalhadas na Figura 20 do subitem 3.1.1. Além disso, após a realização dos testes, os cartões não devem apresentar empenamento significativo, pois este fenômeno traduz a presença de deformação plástica residual ocorrida nos cartões. Este fator pode comprometer as propriedades mecânicas dos cartões e sua durabilidade ao longo de sua utilização.

A flambagem caracteriza-se como o valor da carga axial para o qual a forma reta, de equilíbrio da barra ou pilar, deixa de ser estável. A partir desta carga, o eixo da barra ou pilar se encurva porque a carga estável de equilíbrio passa a ser uma curva, denominada elástica.

Outro aspecto de projeto importante para ser considerado neste teste é o conceito de carga crítica de Euler, como é conhecido na literatura. A avaliação deste sistema

consiste numa barra prismática, perfeitamente reta, articulada nas extremidades e com esbeltez grande o suficiente para flambar no regime elástico quando submetida a compressão centrada. A carga crítica de Euler, N_e , obedecendo às hipóteses citadas, pode ser facilmente deduzida a partir da teoria de barras para pequenos deslocamentos e é dada por:

$$N_e = \frac{\pi^2 EI}{L^2}$$

Equação 17

Onde, E é o módulo de elasticidade do material, I o momento de inércia “*mínimo*” da seção transversal, em relação a um eixo baricêntrico, e L o comprimento da Barra. Além disso, a relação EI caracteriza-se pela rigidez à flexão da barra.

O valor de N_e , dado pela fórmula de Euler, corresponde a uma carga de ruptura, consequentemente. Cabe ressaltar a relação dos diferentes comportamentos das amostras em virtude da geometria das mesmas e a atuação dos momentos fletores em diferentes. Os valores de referência para os momentos de inércia atuantes cargas máxima estão na Tabela 03.

Tabela 3 - Cálculo da Carga Crítica das amostras de Cartões

Avaliação	Unid.	Resultados
Momento de Inércia máximo (b x c) . (10 ⁻¹²)	m ⁴	3,935
Momento de Inércia mínimo (a x c) (10 ⁻¹²)	m ⁴	2,483
Carga Máxima	N	13,00
Carga Mínima – Carga Crítica*	N	8,197

Nota: Para avaliação da Carga Crítica considera-se o I mínimo.

Ao longo dos testes foi observado que os cartões ensaiados com 8000 ciclos contínuos do teste de flexão dinâmico no eixo longitudinal, eixo B, não apresentavam falhas superficiais, tanto para as amostras com chip e com as sem chip.

Entretanto, os cartões ensaiados com 8000 ciclos contínuos do teste de flexão dinâmica no eixo transversal, eixo A, apresentavam falhas visualmente superficiais significativas.

Para uma avaliação quantitativa dos valores de carga aplicadas nos cartões, foi utilizada a relação de carga crítica de Euler, conforme equação 17.

Por definição, a carga para a qual a instabilidade ocorre e a tensão devida a esta carga são designadas de carga crítica e tensão crítica. Portanto, após o cálculo dos valores através da relação acima, esta provocará a curvatura ou flambagem da peça ensaiada a partir de uma carga crítica de 8,197 N a 13 N e submeterá a amostra a incidência cíclica desta carga até o final do teste ou verificação da falha.

Este fenômeno pode estar relacionado às diferentes resistências internas do material, também relaciona-se a distribuição dos esforços e tensões intrínsecas no mesmo, principalmente, considerando a orientação das cadeias do polycarbonato, constituinte do cartão.

Possivelmente, no eixo longitudinal, eixo B, o material possui um alinhamento das moléculas do polycarbonato, que possibilita uma melhor resistência aos esforços de flexão, possuindo uma maior resistência às tensões aplicadas, enquanto que, no sentido transversal, eixo A, o material não apresenta tal propriedade, ocasionando as falhas superficiais aparentes do cartão. Inclusive, este comportamento independe da presença ou não do chip implantado na superfície dos mesmos.

Além disso, é importante ressaltar que durante o processamento destes filmes de polycarbonato, através do processo de extrusão, ocorre um alinhamento de suas cadeias poliméricas no sentido do processamento, característica que pode determinar uma melhor performance dos cartões nos esforços de flexão dinâmica no sentido longitudinal, eixo B, em detrimento de uma baixa resistência do cartão no sentido transversal, eixo A.

Entretanto, o efeito da geometria dos cartões também contribui para uma maior ou menor resistência aos esforços de flexão. A relação de rigidez dos mesmos em função da distribuição dos carregamentos de tração e compressivos atuantes nos eixos longitudinais e transversais, também podem contribuir para uma menor resistência do material no sentido transversal.

4.1.2 Análise de falha após os testes de Flexão Dinâmica

Os cartões de polycarbonato foram submetidos aos ensaios de flexão dinâmica de acordo com os parâmetros de teste descritos no item acima. A aplicação dos esforços de

flexão na região longitudinal e transversal do cartão proporcionou o sentido do aparecimento de microfissuras e trincas aparentes nas superfícies do cartão.

Para a análise das falhas aparentes foi utilizado o equipamento VSC modelo 5000, Comparador Espectral de Vídeo, da fabricante Foster Freeman. Este equipamento é geralmente usado para análise pericial em documentos, porém permite a ampliação da imagem original em até x77. Para os cartões ensaiados apresentamos algumas imagens do surgimento de falhas visualmente observáveis, ocorridas na estrutura dos cartões testados após a realização dos ensaios de flexão dinâmica, conforme estabelecido pela norma ISO 10373.

Na Figura 26 estão demonstrados na parte superior dos cartões, que sofrem esforços trativos, os resultados dos testes de flexão dinâmica nos cartões sem chip. Nas amostras ensaiadas foram verificados até o reconhecimento visual, o resultados dos microfissuramentos internos, através da verificação de trincas aparentes na superfície superior dos mesmos.

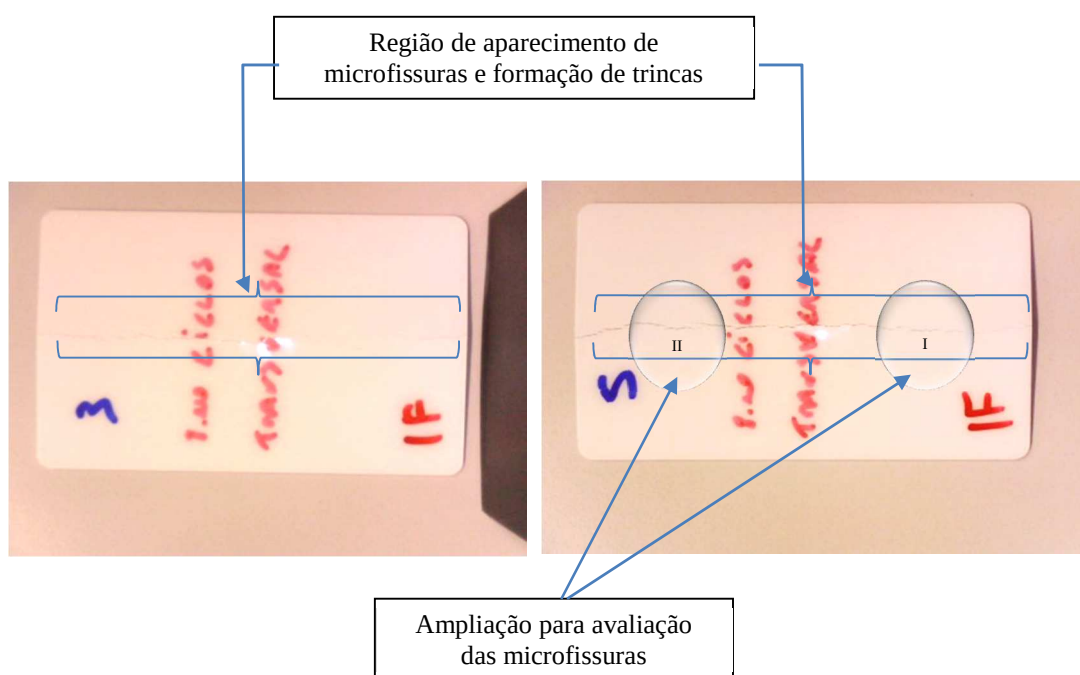


Figura 26 – Amostra de cartão multicamada de policarbonato ensaiado pelo teste de Flexão Dinâmica – ISO 10.373. Os cartões foram submetidos ao limite de 8000 ciclos de flexão com a flecha sendo aplicada na região transversal ao cartão.

Na Figura 27 apresentamos algumas imagens com ampliação de 77 vezes à imagem original. A região analisada está indicada na Figura 26, com os algarismos I e II.

Nela podemos observar, por exemplo, os microfissuramentos e o aparecimento de trincas na superfície dos cartões sem chip de contato implantados.

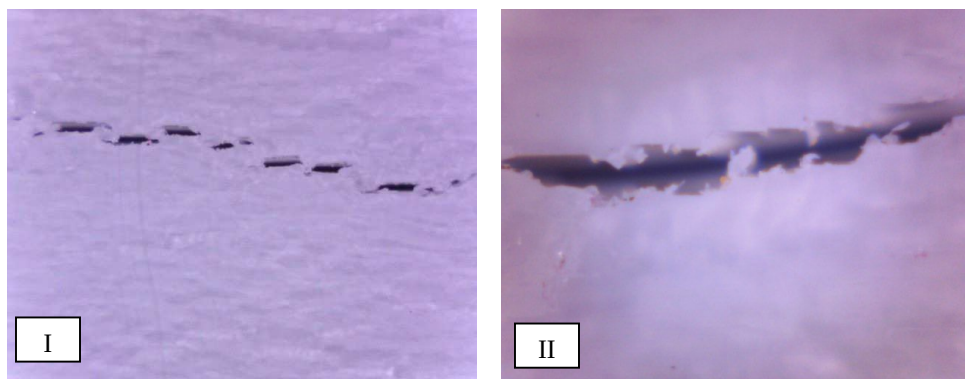


Figura 27 – Amostras de cartões multicamadas de policarbonato ensaiados pelo teste de Flexão Dinâmica – ISO 10373-1. Falhas observadas na amostra ensaiada de Número 5.

É importante ressaltar que após a realização dos testes e amostragem do exemplares analisados foi observado a presença residual de deformação plástica nos cartões, o que pode indicar que o policarbonato do cartão tenha alcançado o seu limite de escoamento. Este fenômeno está relacionado aos repetidos ciclos de flexão dinâmica submetidos nas amostras de cartões.

Para uma avaliação e comparação do comportamento foram ensaiadas amostras de cartões multicamadas com chip implantados e que sofreram a fresagem mecânica para a criação da cavidade para o implante do chip.

Este processo provoca entalhes na superfície superior do cartão, que pode provocar um aumento de microfissuras internas, consequentemente, o surgimento e propagação de trincas ao longo do cartão. Entretanto, estas amostras quando ensaiadas no sentido longitudinal, também não apresentaram fissuramento e ou trincas aparentes, enquanto, no sentido transversal, apresentaram fissuras e trincas ao longo da superfície do cartão, como podemos observar na Figura 28.

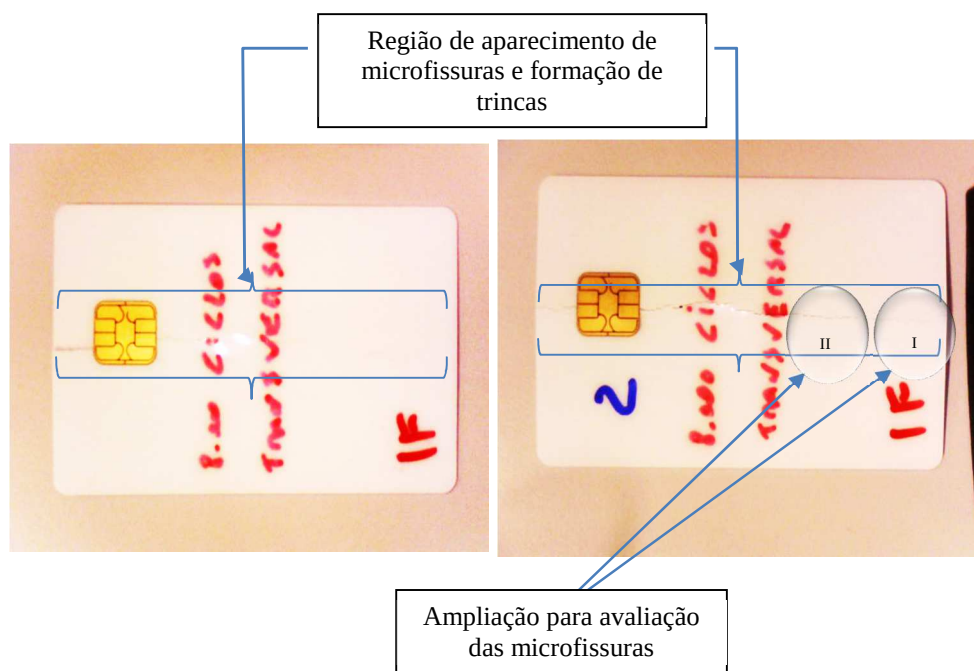


Figura 28 - Amostras de Cartões multicamadas de policarbonato ensaiados pelo teste de Flexão Dinâmica – ISO 10373-1. Os cartões foram submetidos ao limite de 8000 ciclos de flexão contínuos com a flecha sendo aplicada na região transversal ao cartão.

As amostras ensaiadas com a inserção de chip na superfície do cartão testadas no teste de flexão dinâmica também apresentaram a presença de microfissuras e trincas aparentes na superfície dos cartões. As regiões I e II apontadas na Figura 28, estão ampliadas na Figura 29.

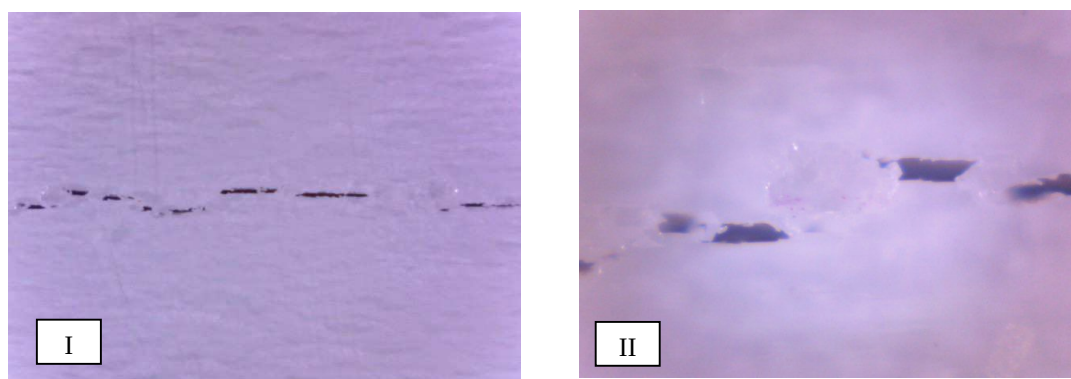


Figura 29 – Amostras de Cartões multicamadas de policarbonato com a inserção de chip na superfície, ensaiados pelo teste de Flexão Dinâmica – ISO 10373-1. Falhas observadas no eixo transversal, eixo A nas amostras – a) amostra número 1 e b) amostra de número 2.

Após os ensaios, foram recolhidas as amostras que apresentaram as falhas acima descritas, e realizou-se o corte na região da falha em um dos cartões ensaiados para a caracterização e avaliação do modo de falha do material. Foi avaliada uma seção do cartão onde verificou-se a ocorrência de fratura na estrutura do cartão. Foi observado também que o policarbonato apresentou na superfície da seção de falha, a formação de uma zona de cisalhamento com estrias superficiais, que poderia indicar o regime de fratura entre frágil-dúctil para os cartões de policarbonatos ensaiados, conforme podemos observar na Figura 30.



Figura 30 – Amostras de seção de cartão de policarbonato com falha ampliada

4.1.3 Ensaio de Flexão a 3 pontos

As propriedades de flexão são reportadas e calculadas em torno da tensão-deformação máxima que ocorrem na face externa do pilar ou da barra testada. Muitos polímeros não fraturam sob esforços de flexão mesmo depois de uma deflexão longa que torna a determinação da resistência máxima à flexão impraticável para alguns polímeros. Nestes casos, a prática recomendada é relatar a tensão de escoamento em flexão quando a deformação na fibra ou superfície externa da amostra alcançar 5%.

Para o cálculo da tensão de flexão, deformação e do módulo de flexão adotamos as seguintes equações descritas abaixo, conforme disposto na norma ASTM D790.

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2}$$

Equação 18

$$\varepsilon_f = \frac{6Dd}{L^2}$$

Equação 19

$$E_B = \frac{\sigma}{\varepsilon_f}$$

Equação 20

Onde

σ_f = tensão na superfície mais externa no centro da carga aplicada, [MPa];

P = Força aplicada, [N];

L = Distância dos apoios (*support spans*), [mm];

D = Deflexão [mm];

b = Largura da viga ou amostra testada, [mm];

d = Espessura da viga ou amostra testada, [mm];

ε_f = deformação na superfície mais externa, [mm/mm];

Para a realização do ensaios foi adotado o procedimento B, conforme descrito pela Norma ASTM D790, com taxa de deformação de 0,1 mm/mm/min pois a respectiva norma recomenda que seja utilizado este procedimento para os casos de materiais que não rompem antes de alcançar 5% de deformação.

Para a análise das amostras utilizou-se a relação recomendada no item 7.2.2 da respectiva Norma, que descreve que para materiais com espessura menores de 1,6mm (1/16 in.), a amostra deve ser no mínimo 50,8mm de comprimento por 12,7mm de largura (1/2 in.), testadas com distância mínima entre os apoios (*Support Span*) de 25,4mm (1 in.). Além disso, a Nota 6 deste item, descreve que as amostras mais largas ou distanciamento dos apoios curtos, ou ambos, podem ser usados, porém adotando-se a

relação entre a distância mínima dos apoios (L) x Espessura da amostra (d) seja de 14:1. Todas as dimensões devem ser relatadas na descrição dos ensaios. (ASTM D790, 1998)

A Tabela 04 demonstra os parâmetros de testes adotados nas amostras de cartões multicamadas sem chip e com chip nos ensaios de flexão a 3 pontos para a caracterização das especificações tanto do material, policarbonato, quanto o produto, cartão sem ou com chip.

Tabela 4 - Parâmetros do teste de Flexão a 3 pontos – Procedimento B

Descrição da amostras	Distância dos Suportes – L [mm]	Espessura das amostras [mm]	Relação L:d	Taxa de Deformação [Z] mm/mm/min	Velocidade de avanço R(b)
Amostras sem chip	25,4	0,82	31	0,1	13,11
Amostras com chip	25,4	0,82	31	0,1	13,11

Para a avaliação das propriedades mecânicas, avaliação do comportamento tensão-deformação dos cartões e o estabelecimento do módulo de elasticidade foram ensaiadas ao todo 13 amostras, sendo distribuídas em cartões com chip e sem chip.

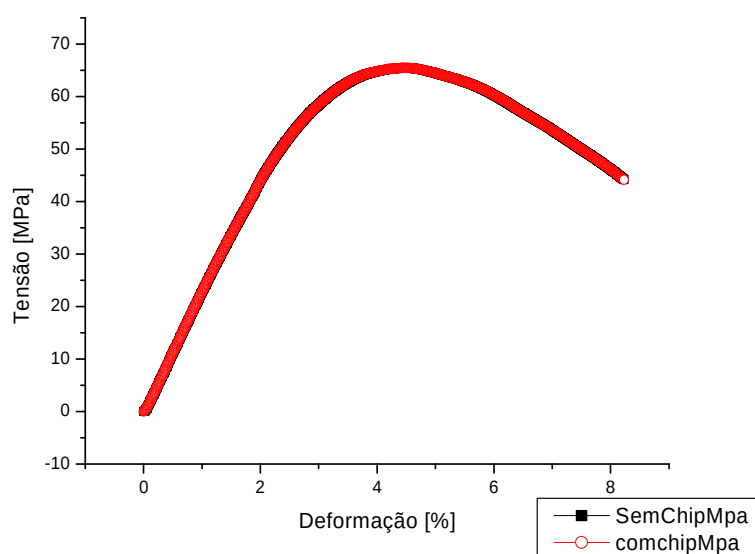


Figura 31– Ensaio de Flexão a 3 pontos - Curvas de tensão x deformação em flexão obtidas para as amostras de cartões com chip e sem Chip

Segundo Naylor (2004) que estudou o comportamento do polycarbonato exposto à radiação gama, avaliando as propriedades mecânicas do polímero puro e doses de radiações, a curva resultante dos testes de flexão a três pontos obtida é bastante similar a obtida nos ensaios das amostras de cartões de polycarbonato, como pode se verificar na Figura 32.

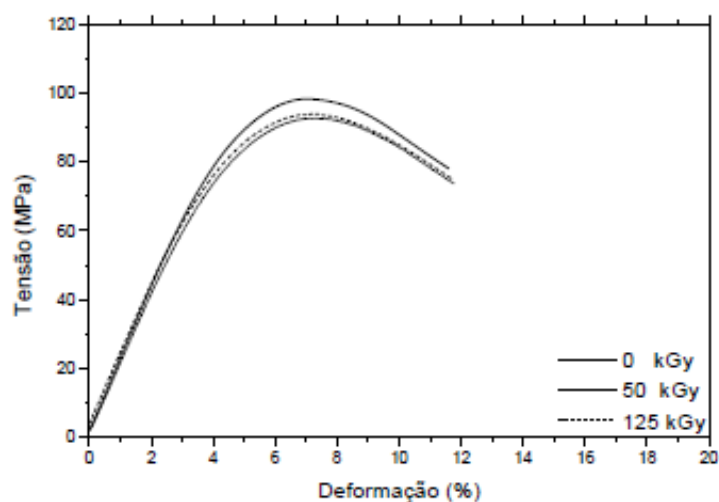


Figura 32 - Curvas típica de ensaio de flexão a três pontos para o material polycarbonato de Bisfenol A puro ou irradiado. (NAYLOR, 2004)

O módulo de elasticidade obtido nos ensaios de flexão a 3 pontos nas amostras de cartões de polycarbonato estão descritos na Tabela 05:

Tabela 5 - Valores dos Módulos de Elasticidade a flexão para as amostras de cartões de polycarbonato ensaiados [MPa]

Descrição das Amostras	Módulo de Elasticidade Máximo [MPa]	Desvio Padrão [MPa]
Amostras com Chip	2.283	594,74
Amostras sem Chip	2.274	601,23

O gráfico de tensão versus deformação em flexão obtido para as amostras ensaiadas demonstra que tanto o comportamento de cartões com chip quanto os cartões

sem chip apresentaram resultados e comportamento equivalente. Neste ensaio verifica-se a boa propriedade mecânica do policarbonato que o diferencia dos demais polímeros.

O PC apresenta um comportamento dúctil a temperatura ambiente e possui boa resistência ao escoamento, com uma tensão de escoamento da ordem de 60 Mpa e sua deformação permite uma transição dúctil.

Entretanto, um fator importante a ser considerado para a seleção do material é a temperatura de serviço. Na Figura 33, apresentamos a influência da temperatura no comportamento mecânico do policarbonato. Neste gráfico, observamos o comportamento similar ao demonstrado nas análises acima descritas.

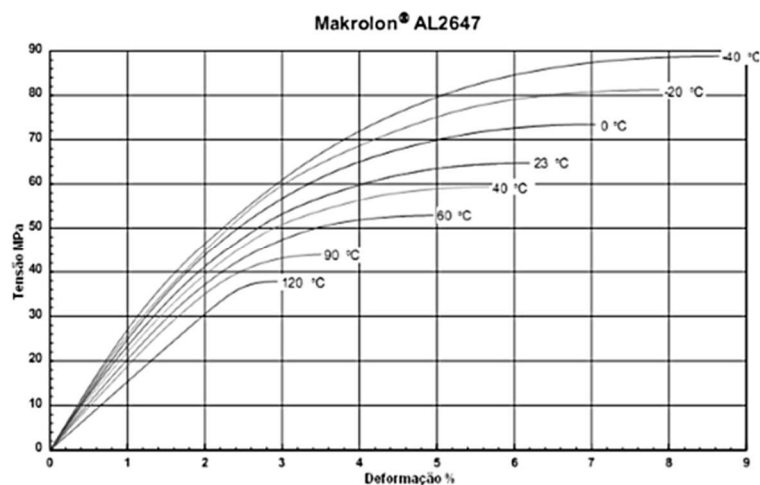


Figura 33 - Curva de Tensão deformação para o policarbonato Makrolon AL2647 (Adaptado de DAMASCENO, 2010)

Segundo WEBER (2010), o comportamento em compressão do policarbonato difere do em tração. O policarbonato apresenta, após o escoamento, um grande encruamento, ou seja, endurecimento por deformação. Este comportamento tem sido explicado face o policarbonato apresentar escoamento por banda de cisalhamento em virtude do estado de tensão na compressão. Este fato pôde ser verificado nos ensaios de flexão dinâmica e nas falhas observadas através do mecanismo de *crazing* para as amostras de cartões.

Entretanto, no ensaio de flexão de 3 pontas, a determinação da distância entre os apoios (L) é um elemento crítico para a determinação dos valores de resistência a flexão das amostras de cartões. Observou-se que a medida que há um aumento do distanciamento

entre os apoios, as amostras dos cartões escorregam entre os mesmos, diminuindo significativamente os valores de tensão obtidas e descaracterizando o ensaio.

Os valores de especificação do material e da curva de tensão (MPa) versus deformação (%) obtidos nos ensaios podem servir para a análise e especificação de projetos de cartões nas mais variadas aplicações. Portanto, considerando os dados e análises obtidas verificamos que os valores de tensão de escoamento e deformação serão em torno de 65 MPa e 3% respectivamente.

Os resultados obtidos neste ensaio devem servir apenas como referências estimativas de projeto, uma vez que a geometria dos cartões, a espessura e a rigidez dos mesmos, poderão variar para cada fabricante.

4.2. Avaliação do comportamento térmico

4.2.1 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O polycarbonato apresenta características de material amorfo o que reflete na ausência das temperaturas de cristalização e de fusão para este material. Por isso, verifica-se o fenômeno de transição vítrea que está relacionado às movimentações e transições secundárias das cadeias pertencentes a este polímero.

Geralmente, realiza-se, dois ciclos de aquecimento e resfriamento iguais, sendo o primeiro registro desprezado. Entretanto, certos processos de transformação são registrados somente durante o primeiro ciclo, como por exemplo, a reação de reticulação de polímeros (cura). (LUCAS,2001)

Para polímeros amorfos como o polycarbonato a temperatura de transição vítrea pode ser definida através da observação da mudança da capacidade calorífica do material. A Tg em material amorfo tem um importante impacto nas propriedades mecânicas de artigos moldados, pois pode implicar em um amolecimento do material ao ponto deste perder sua capacidade de sustentação de carga. (JANSEN,2002).

Entretanto, para avaliação das amostras do produto, cartões multicamadas de polycarbonato, confeccionados a partir de diferentes substratos, cada um com sua

característica, as amostras foram divididas conforme a Tabela 06 e apresentaram os seguintes resultados após serem submetidos aos ciclos de testes de DSC.

Tabela 6 - Resultados dos testes de DSC para as amostras de policarbonato

Amostras	Tg – Uma curva de aquecimento			Tg – Duas curvas de aquecimento			Tg - Três curvas de aquecimento		
	Tg onset [°C]	Tg [°C]	ΔC_p [J/g °C]	Tg onset [°C]	Tg [°C]	ΔC_p [J/g °C]	Tg onset [°C]	Tg [°C]	ΔC_p [J/g °C]
PC não laser	146,8	148,3	0,285	146,3	149,0	0,338	146,8	148,3	0,283
PC laser	160,9	149,4	0,237	146,9	148,5	0,240	147,2	160,9	0,076
PC Branco Opaco	147,0	148,3	0,214	147,0	148,2	0,182	146,9	145,9	0,196
PC SC – Cartão	146,4	147,1	0,276	147,1	148,3	0,190	147,3	147,4	0,240

Onde:

- Tg – Temperatura de Transição Vítrea, na qual a entalpia não sofre variação, mas o calor específico sofre uma mudança repentina;
- ΔC_p – Variação do calor específico do material, ou seja, variações do fluxo de calor com a temperatura medida para a amostra e para a substância padrão.

As figuras abaixo demonstram os termogramas comparativos para as temperaturas de transição vítrea (Tg) obtidas após os ensaios de DSC para as diferentes amostras de policarbonatos utilizados. Inclusive, os valores observados serviram para a análise da miscibilidade das camadas, pois após o processo de prensagem a quente e à frio (processo de laminação dos conjuntos na indústria de cartões), pôde-se observar a estrutura do cartão tornou-se uniforme e monolítica. Os termogramas completos com os valores obtidos na 1ª varredura e 2ª varredura podem ser encontrados no apêndice 1 desta dissertação. Nos termogramas abaixo, apresentamos os resultados obtidos para as amostras submetidas à 3 ciclos de aquecimento e resfriamento consecutivos.

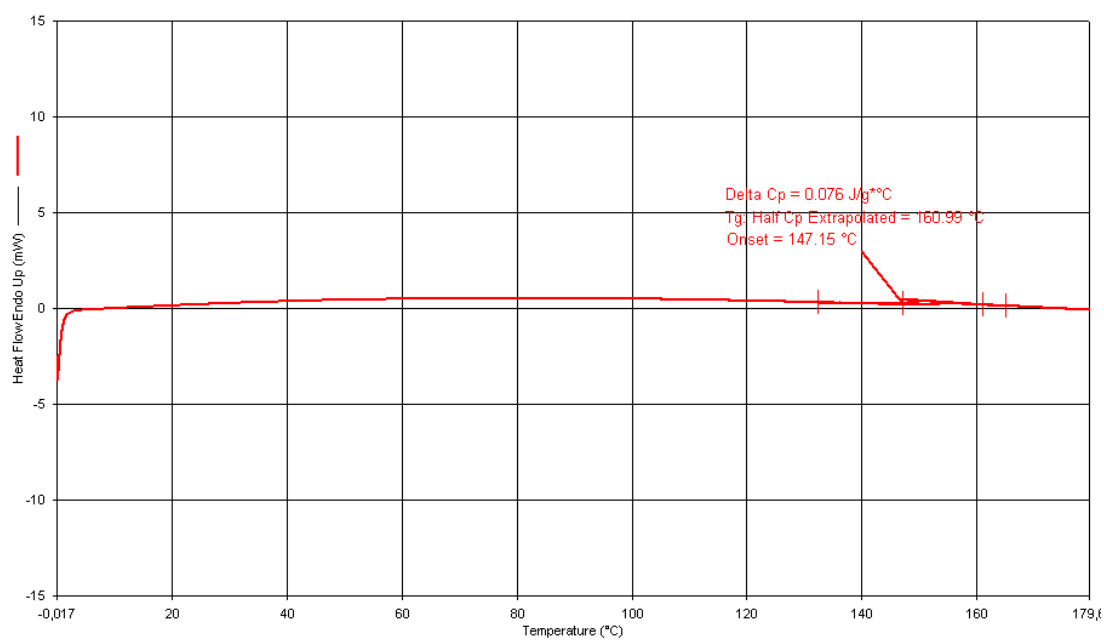


Figura 34 - Análise de DSC com três ciclos de aquecimento da amostra de filme de policarbonato transparente para radiação à laser – PC Laser.

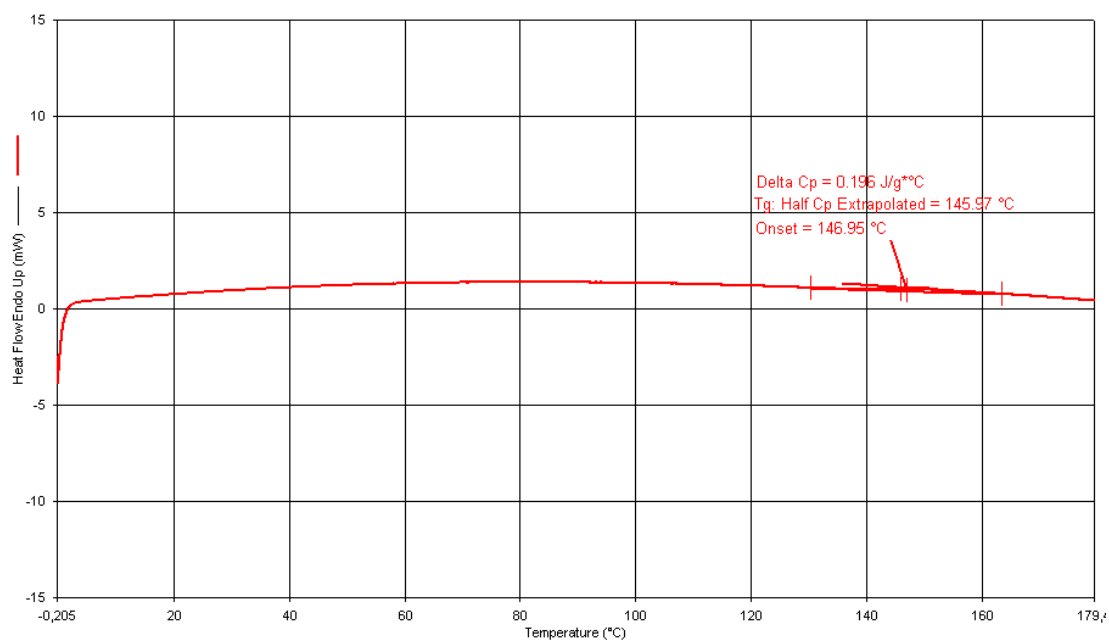


Figura 35 - Análise de DSC com três ciclos de aquecimento da amostra de filme de policarbonato com aditivos para opacidade – PC Branco.

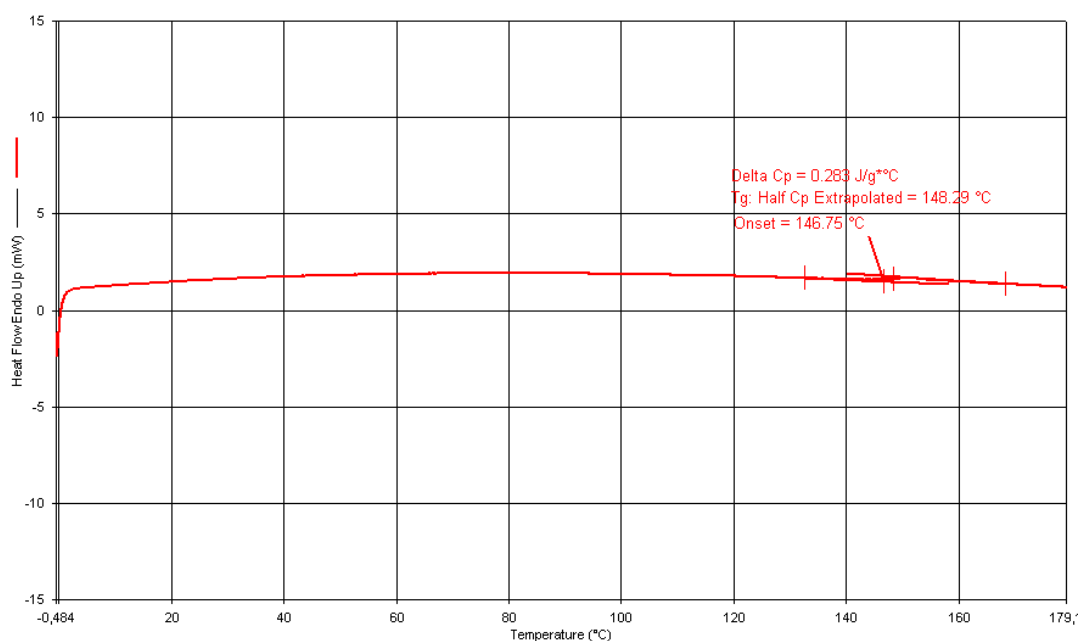


Figura 36 - Análise de DSC com três ciclos de aquecimento da amostra de filme de policarbonato transparente sem aditivos a radiação a laser – PC Não Laser.

Além da análise das temperaturas de transição (T_g) individuais, também foi investigado a propriedade de compatibilidade e adesão entre as camadas do cartão através da metodologia de análise da miscibilidade entre copolímeros e blendas poliméricas. Para esta verificação utilizou-se a metodologia proposta por Fox e Ultracki e Couchman, através da verificação da T_g resultante do cartão multicamada de PC.

A regra das misturas, caracteriza-se por ser a primeira relação estabelecida. Esta equação é adequada a sistemas miscíveis e amorfos com interações fracas. (WITOLD,2008)

$$T_g \text{ 1/2} = W_1 \times T_{g1} + W_2 \times T_{g2} \quad \text{Equação 21}$$

Onde

$T_g \text{ 1/2}$ - Temperatura de transição da mistura 1/2

T_{g1} - Temperatura de transição do homopolímero A

T_{g2} - Temperatura de transição do homopolímero B

W1 - Fração mássica do componente A

W2 - Fração mássica do componente B

Quando esta equação não descreve de forma adequada os valores de Tg de sistemas de misturas físicas miscíveis e copolímeros aleatórios, pode ser empregada a equação de Fox.

$$\frac{1}{Tg_{1,2}} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2}$$

Equação 22

Outra relação para um sistema multicomponentes está descrita na equação de Ultracki e Couchman abaixo:

$$\ln Tg_{1,2} = \frac{\sum W_n \Delta C_{p_n} \cdot \ln Tg_n}{\sum W_n \Delta C_{p_n}}$$

Equação 23

Onde

ΔC_{pn} = Variação da capacidade calorífica observada para cada componente.

A Tabela 07 apresenta os resultados obtidos a partir da definição individual e o resultado obtido para a transição vítrea resultante da avaliação através da análise do material extraído do cartão.

Dois ou mais polímeros podem ser considerados miscíveis sob o ponto de vista termodinâmico; entretanto, devido à natureza viscosa do polímero no estado fundido e a processos de difusão lenta, a miscibilidade irá depender das características do processamento, como: intensidade, duração da mistura, temperatura, entre outros. (FREIRE, 2007)

Tabela 7 - Resultados: análise da Tg e do calor específico para o polycarbonato das amostras

Distribuição das camadas do Cartão		Espessura Nominal Total	massa	fração	Tg	Delta Cp
Amostras	Quantidade	mm	g	W	°C	J/g °C
Filme PC não laser	4	0,40	75,031	45%	149,03	0,283
Filme PC laser	2	0,15	28,137	17%	148,49	0,076
Filme PC Branco	2	0,30	62,839	38%	148,28	0,196
Massa total:			166,007			

Os resultados apresentados para os valores teóricos e reais a partir da verificação dos valores individuais da Tg obtidos através das análise de DSC foram:

- I. Relação de Fox – Valor teórico da Tg = 148,66 °C
- II. Relação Ultracki e Couchman Valor teórico da Tg = 148,74 °C;
- III. Valor Real de Tg do material de PC do cartão – Tg = 147,43 °C

Diante dos resultados apresentados, todos estão próximos aos valores obtidos na literatura. Os valores teóricos da Tg apresentaram variações menores que 1% ao valor real. Portanto, podemos aferir que há plena miscibilidade entre as camadas de polycarbonato que formam a estrutura dos cartões multicamadas, reforçando a constituição de uma estrutura monolítica após seu processamento. Após o processo de laminação dos substratos dos cartões, é promovida a adesão entre as camadas. Esta é uma das características de segurança do produto, conferida pelo material, e tal propriedade confere maior vida útil ao cartão. A temperatura de referência para o processo de prensagem a quente e a frio, deve ser a partir de sua temperatura de transição vítrea do polycarbonato, englobando o intervalo entre 148 a 152 °C, onde o fenômeno de miscibilidade das camadas deverá provocar uma estrutura homogênea e com as propriedades equivalentes às do polycarbonato utilizado na confecção do produto cartão.

Foi possível também a avaliação da capacidade calorífica suportada pela camada sensível a laser quando irradiada por feixe de laser com potência e comprimento de onda específicos. Esta etapa de irradiação à laser é uma etapa crucial no processo de fabricação

dos cartões, pois neste momento é realizada uma queima do polímero para a gravação dos dados variáveis, biométricos e biográficos, a serem personalizados no cartão. A realização desta operação de queima à laser deverá ser executada com qualidade, assegurando: ausência de bolhas, deformações, falta de resolução da imagem, entre outras características.

Para tanto, na Tabela 08 foi avaliado o comportamento teórico da capacidade térmica do policarbonato sensível à laser (PC à Laser) quando submetido por um determinado tempo à irradiação à laser. A fonte de irradiação à laser foi obtida através de diodo de laser, neodímio-vanadato (Nd:YVO4), com comprimento de onda de 1064 nm e potência de 20 W, conforme os dados a seguir:

- o Potência do laser: 20W
- o Conversão: 17,2 Kcal/h (= 4,8 Cal/s)
- o Variação do Calor Específico do filme de PC sensível à Laser (Cp)
 - o Delta Cp
 - (Cp 0,237 J/g °C) – Com base na 1ª varredura do DSC
 - (Cp 0,240 J/g °C) – Com base na 2ª varredura do DSC
 - (Cp 0,076 J/g °C) – Com base na 3ª varredura do DSC

A relação para o cálculo da temperatura e capacidade calorífica estimada para o policarbonato ensaiado está descrita abaixo.

$$\Delta T = Q/C$$

Equação 24

Onde, ΔT = Variação de Temperatura do material, Q = Quantidade de calor absorvido e C = Capacidade térmica do material.

Tabela 8 - Resultados da análise da Capacidade Térmica do Policarbonato a Laser versus o tempo de exposição para cada variação de Calor Específico.

Tempo de Exposição	Capacidade Calorífica do PC (Cp 0,237 J/g °C)	Capacidade Calorífica do PC (Cp 0,240 J/g °C)	Capacidade Calorífica do PC (Cp 0,076 J/g °C)
Unid. [seg]	Unid. [°C]	Unid. [°C]	Unid. [°C]
0,1	8,39	8,29	26,19
0,2	16,79	16,59	52,38
0,3	25,19	24,88	78,58
0,4	33,59	33,18	104,77
0,5	41,99	41,47	130,96
0,6	50,39	49,77	157,16
0,7	58,79	58,06	183,35
0,8	67,19	66,36	209,55
0,9	75,59	74,65	235,74
1	83,99	82,95	261,93
1,1	92,39	91,24	288,13
1,2	100,79	99,54	314,32
1,3	109,19	107,83	340,52
1,4	117,59	116,13	366,71
1,5	125,99	124,42	392,90
1,6	134,39	132,72	419,10
1,7	142,79	141,01	445,29
1,8	151,19	149,31	471,49

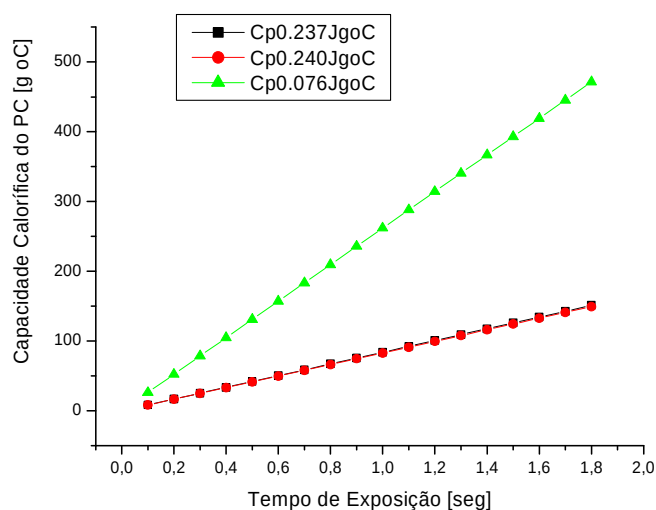


Figura 37 - Análise da capacidade térmica do cartões exposto ao laser.

Com base nos dados apresentados acima, verificamos que para determinados tempos de exposição da camada de policarbonato sensível a laser, podemos alcançar temperaturas superiores à temperatura de transição (T_g) característica do policarbonato. Além disso, outro fator importante é a variação do calor específico observado após os diversos ciclos de aquecimento submetidos ao polímero base. Considerando que o policarbonato sofre diferentes ciclos de aquecimento, desde sua preparação como filme no processo de extrusão, passando pelo ciclo de prensagem a quente e resfriamento para a formação do cartão. Até a etapa de personalização dos dados variáveis, o PC sofre variações de suas propriedades térmicas. Quando é submetido por uma fonte de calor que é o laser, o comportamento térmico do policarbonato é importante. Este comportamento pode resultar em limitações do material e de problemas de qualidade que poderão comprometer a sua personalização e a entrega do cartão.

Abaixo, demonstramos um exemplo de parametrização de um cartão para a personalização à laser, onde um dos parâmetros, a taxa de ajuste do laser para a resolução foi de 400 dpi (*dots per inch* ou pontos por polegada) por 20 microssegundos. Entretanto, outras variáveis como foco, resolução e dimensões poderão variar a relação de incidência do laser sobre o policarbonato.

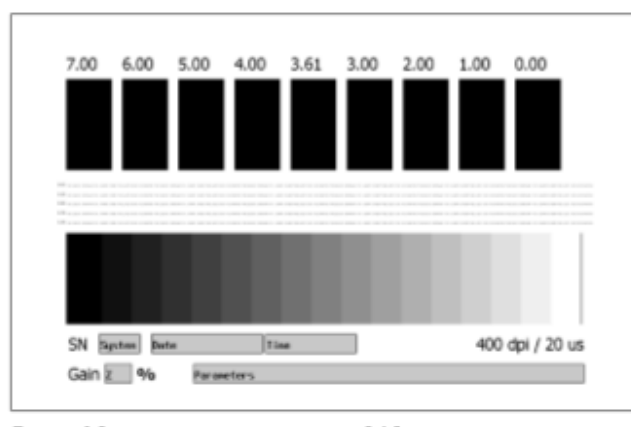


Figura 38 - Exemplo de Ajuste da gravação à Laser no cartão de Policarbonato.

4.2.3 Análise termodinâmico-mecânica (DTMA)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) ou análise termodinâmico-mecânica (DTMA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, as relaxações moleculares

associadas a mudanças conformacionais e a deformação microscópica gerada a partir de rearranjos moleculares. (CASSU, 2005 e WUNDERLICH,1997)

A análise dinâmico-mecânica (DMA) consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude a um sólido ou líquido viscoso, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante, respectivamente, sob variação de frequência ou de temperatura. O comportamento mecânico ou dinâmico-mecânico de um material será governado por sua viscoelasticidade, que será função do tipo de ensaio e de solicitação aplicados. Dependendo da resposta ao estímulo mecânico, o material pode ser classificado como elástico, viscoso e ou viscoelástico.

A Figura 39 demonstra o início das movimentações e relaxações secundárias que ocorrem em nível molecular e o valor da tangente de perda, $\tan \delta$, denominada também de fricção interna ou amortecimento, onde é a razão entre a energia dissipada por cada ciclo e a energia potencial máxima armazenada durante o ciclo. Como pode-se verificar a partir do declínio da curva do módulo de armazenamento, E' , verifica-se que o sistema armazena energia até a temperatura de $135,8^\circ \text{C}$. Até esta temperatura o policarbonato guarda boas propriedades mecânicas, com o módulo de elasticidade variando do início do teste de 2,5 GPa para até a temperatura de $135,8^\circ \text{C}$ em torno de 1,5 GPa. A partir desta temperatura o PC inicia uma série de relaxações secundárias intrínsecas ao material até o seu estado borrachoso, compreendido entre $135,8$ a $152,9^\circ \text{C}$. Nesta temperatura, caracterizada pela Tg de referência do sistema cartão multicamada, o material não armazena mais energia mecânica interna. Nesta fase, a componente elástica não atua significativamente, passando a componente viscosa da deformação do polímero ditar o comportamento mecânico do sistema.

Quando há uma ascensão da curva da tangente de perda ($\tan \delta$), culminando no seu pico exatamente na temperatura de $152,9^\circ \text{C}$, mesmo momento quando a curva do módulo de armazenamento toca o eixo das abscissas e não mais absorve energia. A partir desta temperatura, o sistema desce de nível de energia e conseqüentemente a curva de tangente de perda desce. Entretanto, o fenômeno caracteriza a temperatura de transição vítrea do policarbonato, pois nesta temperatura há um rearranjo das cadeias poliméricas e o estabelecimento de um novo nível de energia para o sistema.

Além disso, observa-se que a temperatura de 200° C, o teste se interrompe em virtude do material não mais apresentar rigidez suficiente, provavelmente, resultante do processo de escoamento das cadeias poliméricas, de forma que não é mais possível estabelecer-se correlações de suas propriedades dinâmico mecânicas em função de sua temperatura.

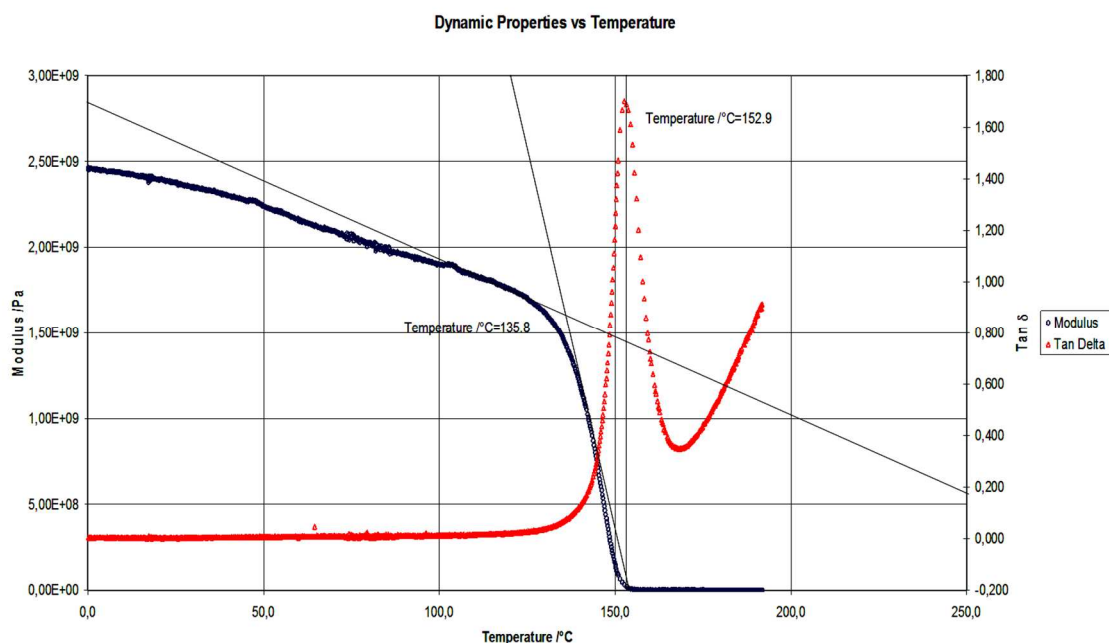


Figura 39 - Análise de DMA da amostra do cartão de polycarbonato ensaiada através do método de tração.

Segundo NAYLOR 2004, o polycarbonato é, normalmente, um material tenaz e apresenta fratura dúctil sob várias condições. A origem da tenacidade do polycarbonato de Bisfenol-A ainda é motivo de estudo. Muitas evidências empíricas indicam que o notável mecanismo de absorção de energia no estado sólido está de alguma forma ligado ao acentuado pico de perda observado no estado vítreo, que geralmente ocorre a -100 °C e 1Hz no ensaio de DTMA, e é chamado “transição γ ”, porque entre ele e a Tg (transição α) ocorre um pico de menor intensidade, portanto, uma transição β . A magnitude e a temperatura de localização β são sensíveis à história térmica e mecânica da amostra. A temperatura e a intensidade do pico de perda na transição γ são insensíveis à história termomecânica do material, mostrando que este fenômeno é função de eventos moleculares locais e não de condições de processamento.

4.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

Durante todo o ciclo de vida útil os polímeros são submetidos a diversas condições que levam a sua degradação, resultando na depreciação das suas propriedades. A degradação fotoquímica, ocasionada pela exposição a radiações com energia suficiente para iniciar e propagar reações foto-oxidativas, e a degradação térmica, tendo a exposição ao calor como agente causador são os principais processos de degradação em polímeros.

A degradação térmica ocorre em altas temperaturas durante o processamento ou em aplicações específicas e na temperatura ambiente em processos degradativos em longo prazo, sendo influenciada intensamente pela estrutura da cadeia polimérica, pela presença de impurezas no material, tais como resíduos de catalisadores e resíduos metálicos, e por aditivos incorporados ao material para modificar as suas propriedades. (MOLLER, 2008 e WU, 2008)

Para a análise do comportamento da variação de massa das amostras de cartões de policarbonato, foram medidas individualmente as curvas de cada policarbonato que compõem a estrutura dos cartões e comparados com a curva resultante da variação de massa do polímero formado a partir do processo de fabricação dos cartões.

As amostras para os testes e a realização da análise de TGA foram separadas 10mg de cada filme de policarbonato e do próprio material do cartão.

Na Figura 40 abaixo se observa a curva de variação de massa do filme de policarbonato caracterizado como branco opaco. Para este filme verifica-se que a partir da temperatura entre 350 – 450° C, há início da perda de massa, em virtude da degradação da camada polimérica e evaporação de voláteis, como por exemplo, éteres e fenóis. Porém, durante o intervalo entre 450 – 550° C, há uma aceleração da perda de massa do policarbonato. Este filme de PC branco apresenta uma opacidade obtida, possivelmente, a partir da utilização de aditivos como cargas do policarbonato, que resultaram na perda de 60 – 70% de constituintes. Entretanto, há compostos que não se degradam até a temperatura limite de 700° C. Isto pode estar relacionado à presença de compostos inorgânicos que são utilizados como cargas em polímeros para o beneficiamento de alguma propriedade requerida. Para o caso do filme de policarbonato requerido para a

confecção de cartões a opacidade é necessária, devido à necessidade de impressão gráfica nestes filmes para a composição do cartão.

Em geral, na indústria de polímeros adota-se o dióxido de titânio (TiO_2) para o estabelecimento de opacidade branca brilhante em diversos polímeros. Este material já está estabelecido há bastante tempo como principal pigmento branco e esta é a aplicação que em geral mais se conhece. Contudo, o dióxido de titânio oferece à indústria de polímeros mais do que apenas a opacidade branca brilhante. O dióxido de titânio é um material sensível à luz – seu valor está na interação com a luz, por exemplo, essa interação pode ser a conhecida dispersão que produz opacidade ou pode ser a absorção da radiação ultravioleta, que protege o polímero da degradação provocada por esses raios. As aplicações continuam a ser desenvolvidas, todas baseadas na interação da partícula de dióxido de titânio com a luz para a promoção desta opacidade.

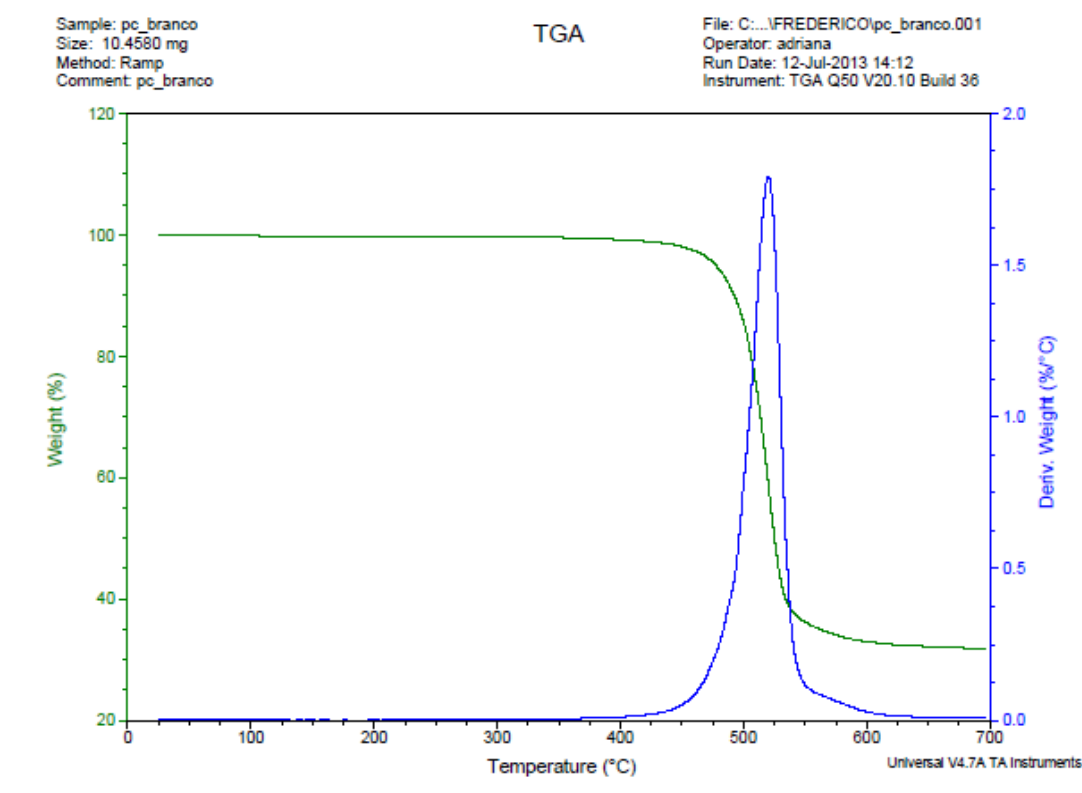


Figura 40 - Análise de TGA para a amostra de policarbonato Branco Opaco

Mas, o comportamento do termograma (TGA) dos filmes de policarbonato transparentes é sensivelmente diferente do termograma para o filme de policarbonato opaco.

O polímero transparente e não laser, possui um intervalo de início de perda de massa, também em torno de 350 – 450° C, porém o intervalo de perda de massa global deste substrato modifica-se para a faixa entre de 400 – 525° C, como podemos verificar nas Figura 41 e 42, com perda de massa em torno de 80%. Uma das causas para esta variação, está relacionada à característica do filme de policarbonato transparente, pois para estas camadas, não são utilizadas cargas inorgânicas para a promoção de opacidade, com isso, percebe-se uma sensível redução no percentual de massa remanescente, ou seja, há maior degradação e evaporação de compostos químicos constituintes do policarbonato. Os valores resultantes de perda de massa para ambos filmes transparente, tanto policarbonato não laser quanto para o policarbonato laser, foi de 20% de massa remanescente até a temperatura de 700 °C.

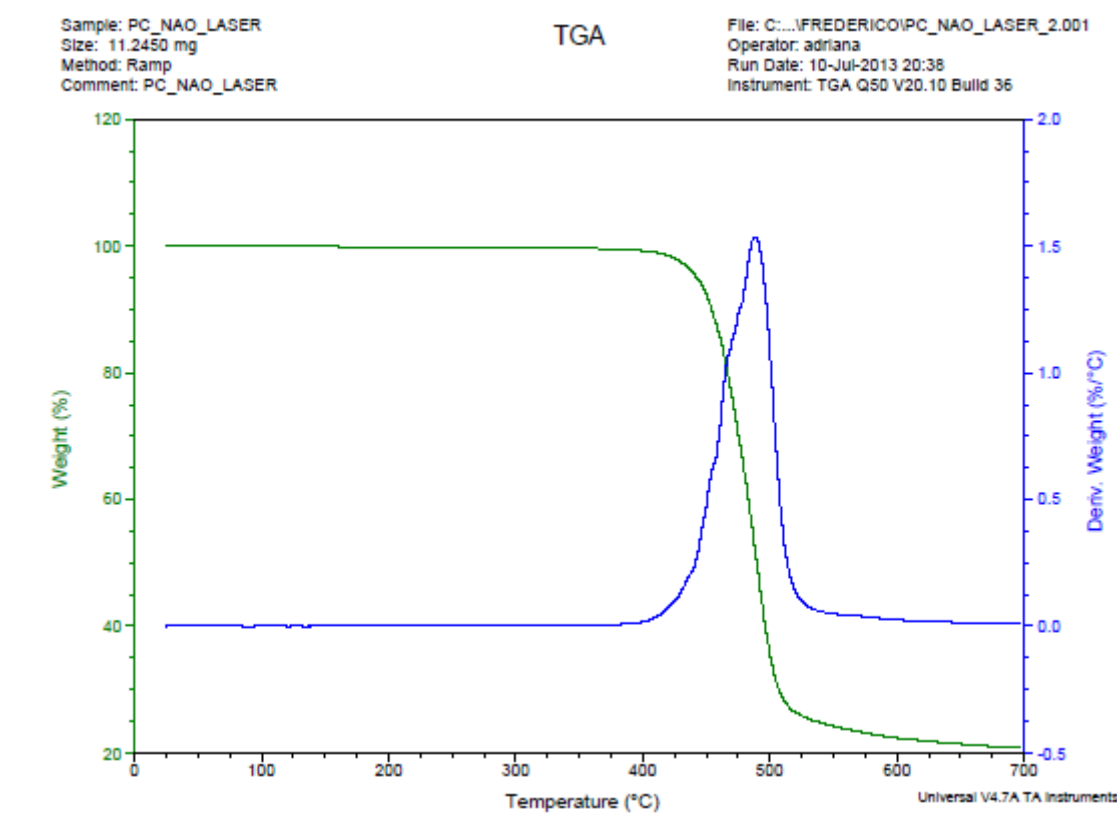


Figura 41 - Análise de TGA para a amostra de policarbonato Não Laser

Para o termograma do material extraído do cartão, prevalece o comportamento similar ao verificado no termograma do filme de policarbonato branco, conforme Figura 43.

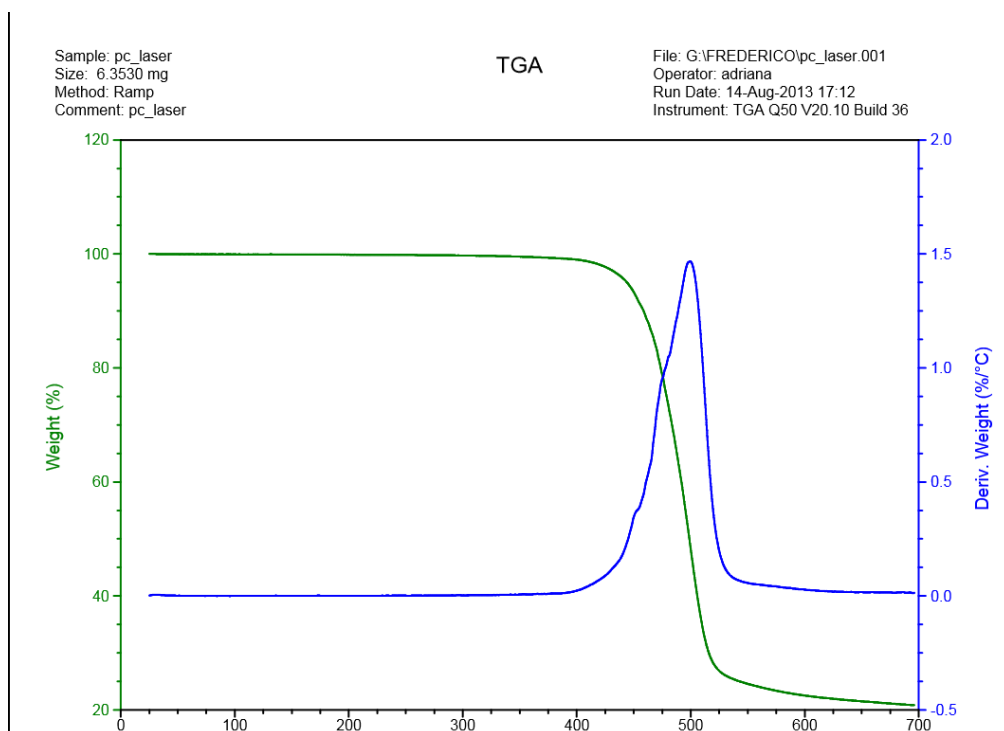


Figura 42 - Análise de TGA para a amostra de policarbonato Laser

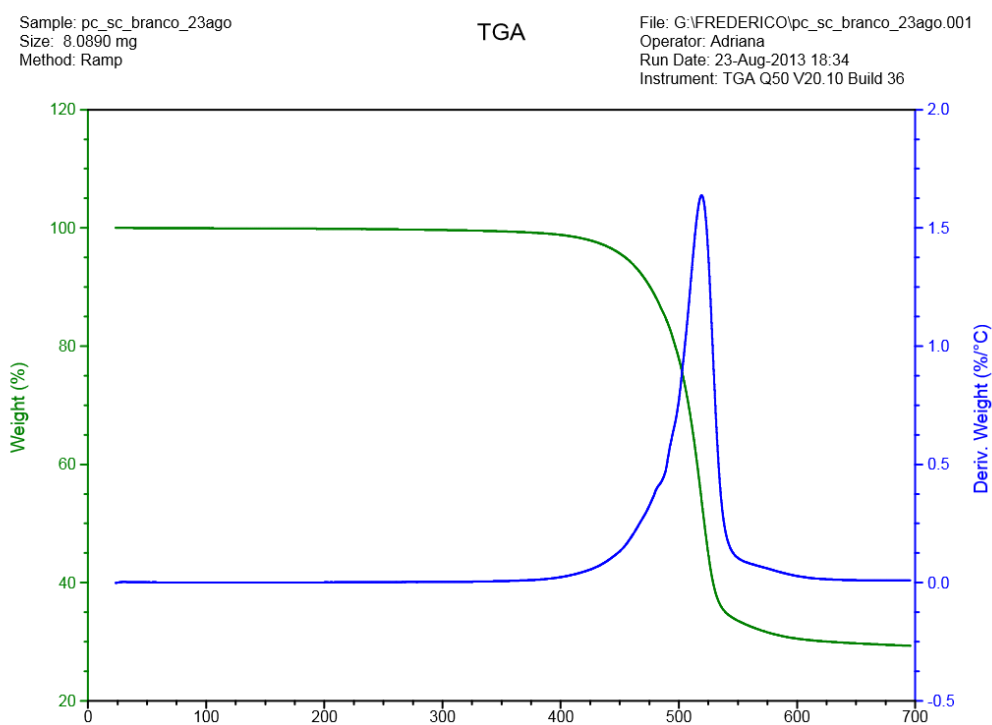


Figura 43 - Análise de TGA para a amostra de policarbonato do material do cartão com chip ou SmartCard – PC SC Branco

Os termogramas obtidos através das análises termogravimétricas apontam para um material homogêneo e com comportamento uniforme. As temperaturas de degradação de todos os substratos estiveram em torno de 400 a 550 °C, sendo obtido os picos das taxas de degradação também nesta faixa. Esta análise evidencia que o material constituinte do cartão de polycarbonato é um material com características e comportamento similares entre os diferentes filmes, conforme Tabela 9.

Tabela 9 – Tabela com os resultados dos ensaios e análise por termogravimetria (TGA).

Filme	Intervalo de maior taxa de degradação [°C]	Percentual de Perda de Massa	Temperatura Final [°C]
PC Branco	450 - 550 °C	60 – 70%	700
PC transparente Não laser	450 - 525 °C	80%	700
PC transparente laser	450 - 525 °C	80%	700
PC Cartão	450 - 550 °C	60 – 70%	700

Os polycarbonatos aromático-aromáticos possuem alto percentual de massa a 500° C. Em seu estudo, Sweileh, avaliou o comportamento de polycarbonatos produzidos a partir de reações de policondensação de diacetatos de Bisphenol A com alquilenos e arilenos difenil bicarbonatos. (SWEILEH,2010)

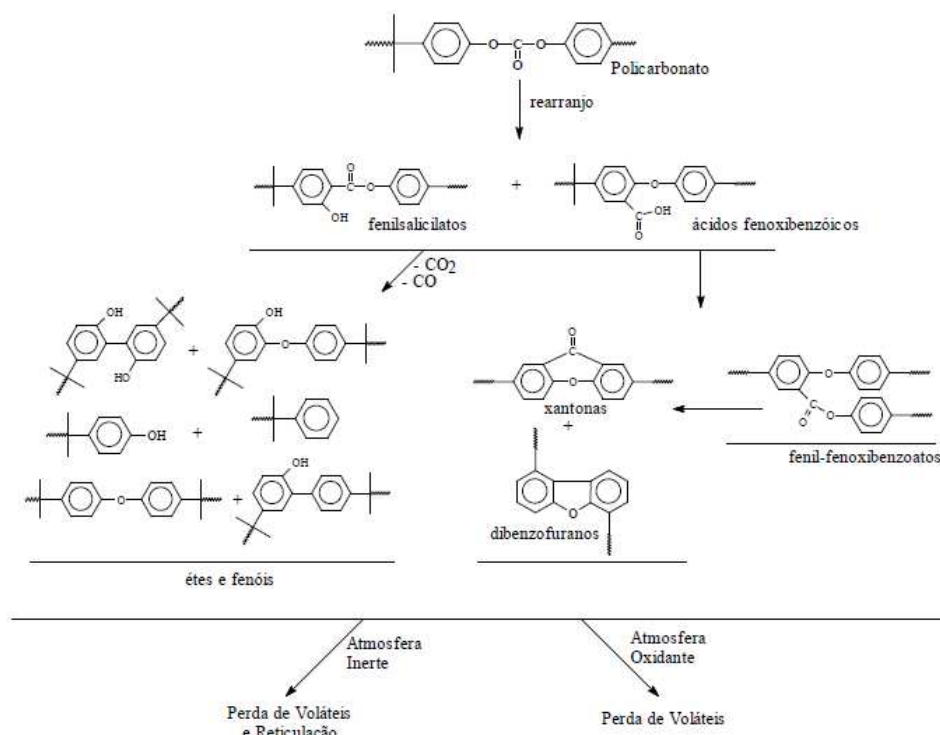


Figura 44 - Mecanismo de decomposição térmica do policarbonato. (Adaptado de SARON, 2009)

As curvas de TGA de policarbonato demonstram uma pequena perda iniciando entre 250 – 400° C, relativamente, uma perda de massa rápida ocorrendo entre 350 – 500°C. No caso particular, as curva de TGA de policarbonatos aromático-aromáticos apresentam que estes polímeros possuem uma boa estabilidade térmica e demonstra típico estágio padrão com relativa perda de massa ocorrendo a temperaturas maiores das que as observadas para outros polímeros, como, cloreto de polivinila – PVC, polietileno – PE, polipropileno- PP, dentre outros.

Esta análise permitirá a indústria de cartões avaliar a capacidade resultante da reciclagem de material plástico e dimensionarem os recursos necessários para a realização da reciclagem e do descarte do material que não puder ser recuperado.

4.2.5 Análise por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier

Considerando a espectroscopia vibracional de absorção de infravermelho como técnica utilizada para a identificação, determinação de grupos funcionais e para estudos de conformação e estrutura de macromoléculas, foram realizadas análises de espectroscopia na região de infravermelho (FTIR) para a caracterização dos diferentes filmes de polycarbonato (PC) que compõem o cartão, a saber: polycarbonato sensível a laser – PC laser, polycarbonato não sensível a laser – PC não laser e polycarbonato branco – PC Branco. Também foi analisado o espectro resultante do polycarbonato extraído do cartão plástico resultante do processo de confecção do cartão e considerando a plena miscibilidade entre camadas do cartão testado.

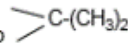
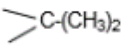
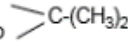
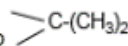
A radiação infra vermelho não possui energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas faz com que os átomos vibrem de forma diferenciada. Estas vibrações são quantizadas e quando ocorrem, os compostos absorvem energia IV em certas regiões do espectro. Nas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem pequenas molas unindo os átomos. Quando os átomos vibram, só podem oscilar com certas frequências, e as ligações sofrem várias deformações. Quando a ligação absorve energia, ela sofre alterações e, ao retornar ao estado original, libera essa energia, que então é detectada pelo espectrômetro.

A frequência de uma vibração de estiramento no espectro de IV pode se relacionar com dois fatores: as massas dos átomos ligados (átomos mais leves vibram com frequências maiores) e a rigidez relativa da ligação. As ligações triplas vibram com frequências mais altas que as duplas e estas, com frequências mais altas que as simples. Isto porque, enquanto uma ligação simples, sendo mais maleável, permite um estiramento mais longo, as duplas têm menor capacidade de alongar-se. Logo, enquanto uma ligação simples sofre um estiramento máximo, as duplas e triplas sofrem estiramentos menores, porém, mais vezes, num mesmo intervalo de tempo. Nem todas as vibrações moleculares provocam absorção de energia no IV. Para que uma vibração ocorra com absorção de energia no IV o momento de dipolo da molécula deve se alterar quando a vibração se efetua. É possível observar nos espectros de IV os harmônicos das bandas de absorção fundamentais embora estes harmônicos apareçam com intensidades muito reduzidas. Também aparecem no espectro bandas de combinação e bandas de diferença. Como o espectro de IV tem muitos picos de absorção, a possibilidade de dois compostos ter o

mesmo espectro é praticamente inexistente. Por isso, o espectro de IV é a "impressão digital" das moléculas.

Na Tabela 10 apresentamos as bandas de vibração características para os compostos que constituem a molécula de policarbonato.

Tabela 10 - Definições das bandas de vibração para o policarbonato (PC). (MOURA, 2006)

Absorções (cm ⁻¹)	Atribuições
3066	est. =C-H anel aromático
3041	est. =C-H anel aromático
2969	est. asm. C-H do CH ₃
2874	est. sim. CH do CH ₃
1776	est. C=O
1600	est. no plano grupo fenileno
1505	def. axial -C=C- anel aromático
1409	def. C-H anel aromático
1365	oscilação C-C do 
1235	def. axial C-C(=O)-O
1194	est. C-C do 
1164	oscilação C-C do 
1104	def. no plano =C-H
1081	def. no plano =C-H
1015	oscilação C-C do 
886	vib. C-H fora plano do anel aromático
832	vib. C-H fora plano do anel aromático
558	vib. C-H dentro plano do anel aromático

est.: estiramento; def.: deformação; sim.: simétrica; asm.: assimétrica e vib.: vibração.

Nas Figuras de 45 a 49 relacionamos o comportamento para cada filme de policarbonato constituinte do cartão e investigamos as composições das amostras com o foco a avaliarmos se existem diferentes componentes que possam alterar o comportamento químico, físico e determinadas propriedades do policarbonato, enquanto substrato, e do cartão, enquanto produto.

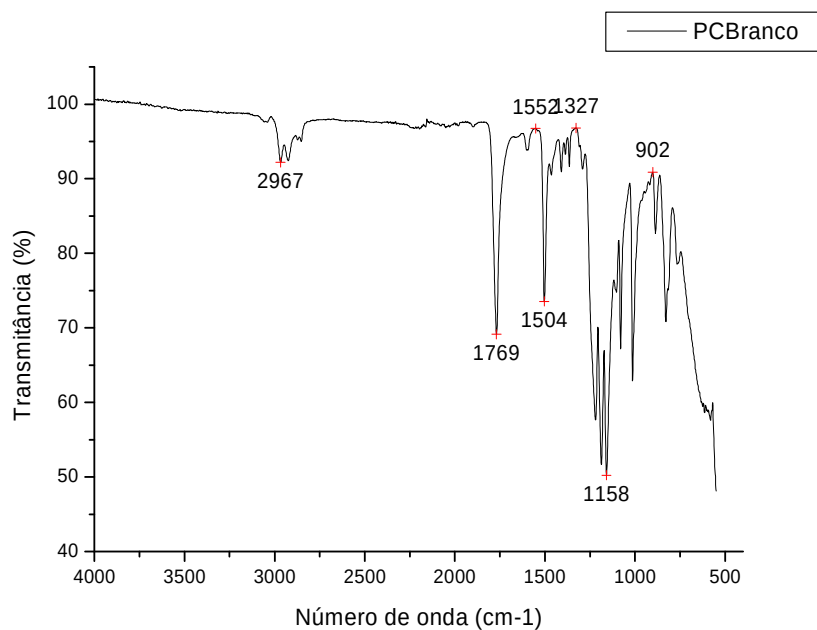


Figura 45 - Análise de FTIR para o filme de policarbonato – PC Branco.

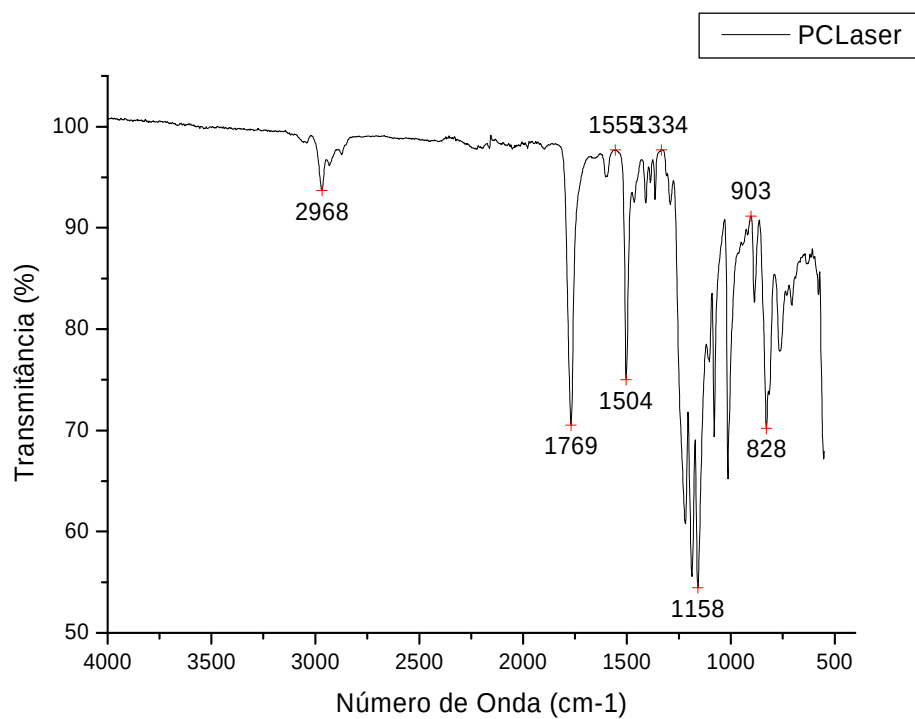


Figura 46 - Análise de FTIR para o filme de policarbonato – PC Laser.

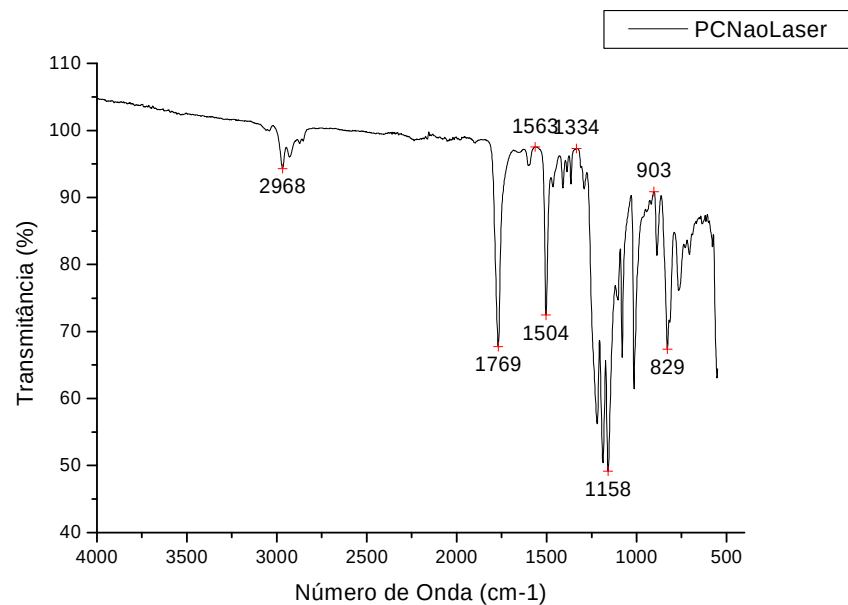


Figura 47 - Análise de FTIR para o filme de policarbonato – PC Não Laser.

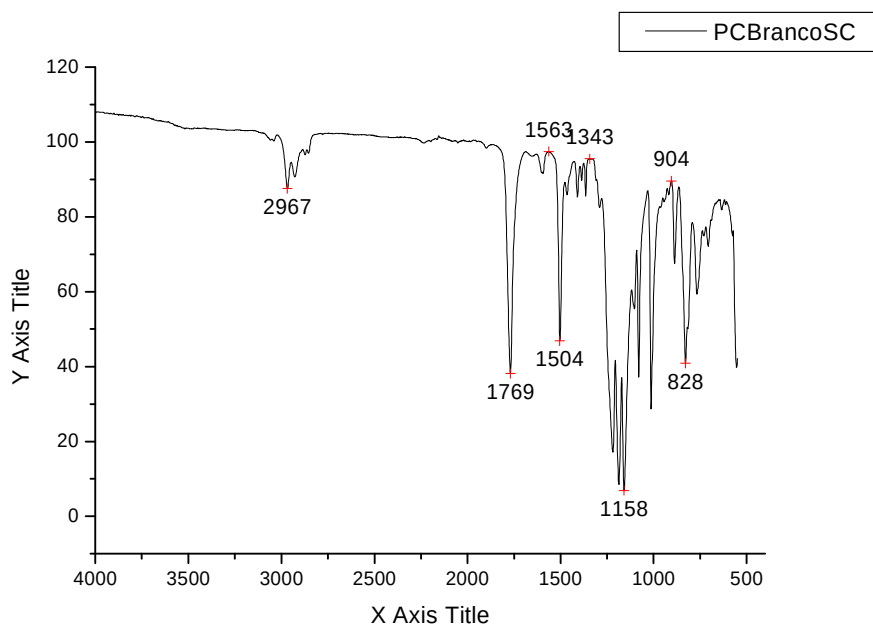


Figura 48 - Análise de FTIR para o filme de policarbonato – PC Branco SC, material resultante do cartão de PC após manufaturado

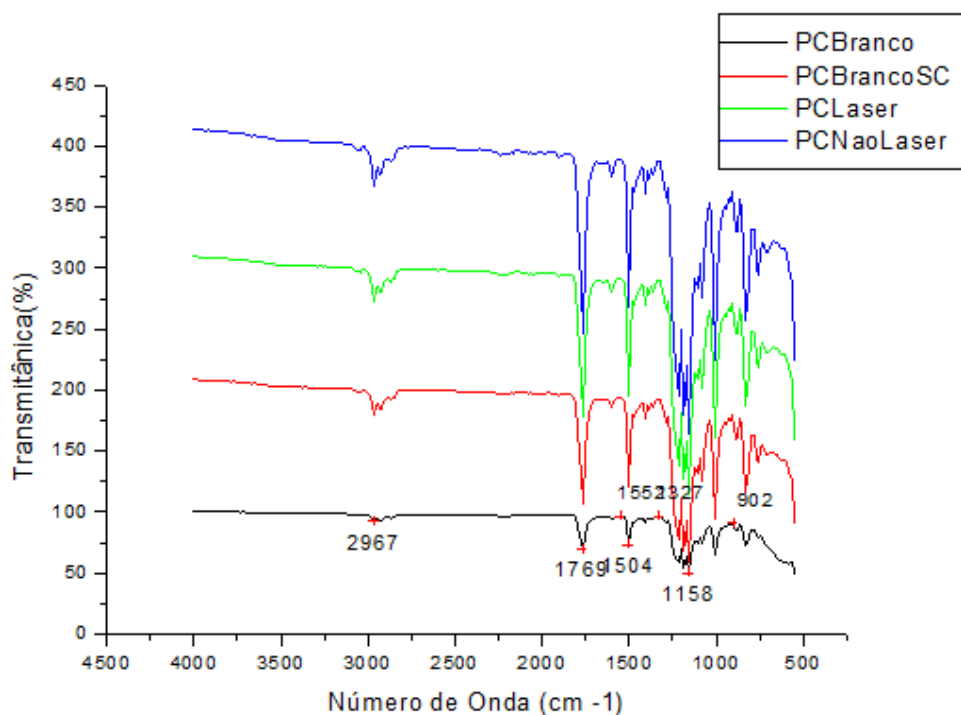


Figura 49 - Análise de FTIR comparativa de todos os Policarbonatos

Os filmes de policarbonato individuais e o policarbonato do cartão foram caracterizados pela análise de FTIR. De acordo com os dados obtidos nos gráficos acima, as bandas de absorção a 2967 a 2968 cm^{-1} representam os modos de vibração de estiramento assimétrico do C-H do CH_3 , grupamento metil. Já a vibração principal da carbonila, C = O, foi obtida com valores de 1769 cm^{-1} . A presença do anel do benzeno nos filmes de policarbonato é estabelecido pelas vibrações de estiramento do grupo fenileno que foram obtidas com valores 1552 a 1555 cm^{-1} . Já as oscilações da ligação C – C do - C – $(\text{CH}_3)_2$ foram obtidas com os valores entre 1327 a 1334 cm^{-1} e 1158 cm^{-1} . Para o anel aromático observa-se que a bandas de vibração de deformação axial do – C = C – ocorre a valores 1504 cm^{-1} . A distribuição dos anéis de benzeno é representada pela banda 828 a 902 cm^{-1} que representam a deformação para fora do plano do C-H do anel aromático.

Os aspectos de infravermelho não apresentam variações significativas na composição química que reflitam diferenciações específicas em virtude das diferentes camadas do policarbonato. Tratam-se de camadas similares e do mesmo material

polimérico base. Este fato pode ser verificado devido a homogeneidade das curvas apresentadas na análise de infravermelho - IV. Contudo, percebe-se que o percentual de transmitância (%) diminuiu, significativamente, para o policarbonato resultante do cartão, policarbonato PC SC, mas a faixa da banda de vibração permaneceu a mesma. Este fato está relacionado com o ciclo de aquecimento e resfriamento para a formação do cartão que pode provocar uma variação na massa molecular do policarbonato, que poderá alterar as moléculas do policarbonato, diminuindo a energia transmitida durante o ensaio.

CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES

Tendo em vista o objetivo principal desta dissertação, buscou-se a caracterização de algumas propriedades críticas do polycarbonato enquanto matéria-prima para a manufatura e utilização em documentos de identificação. Algumas das propriedades do polycarbonato foram constatadas neste trabalho e permitiram as seguintes conclusões:

- Boas propriedades térmicas que indicam que o PC é um polímero que suporta altas temperaturas de trabalho, mantendo a sua estabilidade térmica à temperaturas até 130 °C, próxima a sua temperatura de transição vítrea (Tg).
- Observamos o comportamento viscoelástico do produto cartão de PC multicamadas. Na análise observamos o regime de transições vítrea do PC sendo desencadeado a partir da temperatura de 135,8°C, com as relaxações primárias caracterizadas pela temperatura de transição vítrea (Tg), alcançando o pico de movimentação inter-moleculares na temperatura de 152,9°C.
- Identificou-se uma característica de maior resistência mecânica do PC, quando foi submetido às tensões de flexão no sentido longitudinal, enquanto submetido às tensões de flexão transversal nos cartões multicamadas, pôde-se observar uma menor resistência mecânica, com a propagação de trincas, inclusive, até a apresentação de micro vazios internos, fenômeno denominado “*crazing*”.
- O sentido de alinhamento das cadeias poliméricas durante o processamento pode contribuir para uma maior resistência no sentido longitudinal, enquanto, no sentido transversal do cartão há uma menor resistência. Entretanto, o fenômeno da diferenciação do sentido da resistência pode estar relacionado a geometria dos cartões durante os testes;
- O módulo de elasticidade em flexão e a tensão do PC em flexão observados estão em torno de 2,3 GPa e 60 MPa, respectivamente. O que permite deduzir uma alta durabilidade do cartão quando acondicionado em carteiras e submetido à sucessivos e prolongados ciclos de flexão;
- As temperaturas de degradação do PC são significativamente altas, em torno de 400 – 550°C. As maiores taxas de degradação foram obtidas taxas de perda de massa na faixa de 70-80%. Como exceção, o PC pigmentado (branco), apresentou perda de massas percentual de 60 – 70%. Este fenômeno estaria relacionado com a adição de cargas inorgânicas (TiO₂).

CAPÍTULO 6: SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As análises de caracterização de policarbonato desenvolvidas nesta dissertação para a aplicação em documentos de identificação permitem sugerir os seguintes assuntos para trabalhos futuros:

- Avaliação de novos materiais para a indústria de documentos de identificação adaptando às condições nacionais e a utilização de outros materiais poliméricos, como polipropileno (PP), polietileno (PE), Polietileno Tereftalato (PET), dentre outros, como materiais a comporem o cartão, porém avaliando as suas contribuições e durabilidade.
- Investigação da durabilidade dos vários tipos de cartões inteligentes com micro controladores (chip) embutidos, avaliando quanto esta variável e matéria-prima refletiria na durabilidade do produto.
- Investigação mais ampla a respeito da durabilidade dos cartões com a coleta de cartões de policarbonato em circulação em diferentes ambientes do Brasil e no mundo, avaliando o comportamento do material recolhido em amostras de laboratório versus o comportamento do material obtido nas amostras em circulação, traçando uma curva de durabilidade em função do tempo e ambientes de exposição.
- Estabelecer em função de sua durabilidade, a curva de ciclo de vida do produto, considerando uma análise da sistemática de substituição das unidades ao longo dos anos até uma possível alteração tecnológica do produto;

CAPÍTULO 7: REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

CALLISTER, W.D., “Materials science and engineering: An Introduction”, John Wiley&Sons, Inc., 7th edition, USA, New York, 2007.

CANEVAROLO, S.V.J., “Ciência dos Polímeros”, Ed. Artliber, 2^a edição, 2010.

CANEVAROLO Jr, S.V., Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo, Artliber Editora, 2007.

CASSU, S.N. et al, 2005, “Comportamento Dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas”, Revista Técnica Química Nova, Vol. 28, No 2, p. 255-263, 2005.

DAMASCENO, L. G., 2010, “Resistência do policarbonato ao Environmental Stress Cracking (ESC) sob a influência de concentradores de tensão em contato com o álcool isopropílico e metanol”, Dissertação de MSc, Programa de Pós-Graduação em Gestão e Tecnologia, SENAI CIMATEC, Salvador, Brasil, 2010.

DELPECH, M.C et al, 2001, “Bisphenol A polycarbonate: characterization of commercial samples”, Polymer testing Journal, No 21, p. 155-161, 2001.

GENT, A. N. Hypothetical mechanism of crazing in glassy plastics. J. Mater. Science, 5, 925-932, 1970.

GOMES, H.C., “Verificação de pilares de aço à flexão composta considerando comprimentos de flambagem, forças horizontais, fictícias e análise avançada”, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.

GRECIUS S., et al, 2012, “Structural integrity verification of polycarbonate type personal identity documents”, Mechanika article, University of KAUNAS, Lituania, Vol. 18, p. 239-244, 2012.

INBERG, J.P.F., et al., “Strain Rate effects in polycarbonate and polycarbonate/ABS Blends”, Polymer, v. 43, p. 2795 – 2802, 2002.

JANSEN, J. A, “Characterization of plastics in failure analysis”, Adv. Material process, Stock Technimet Inc., May 2002, p.437 – 459

KANASHIRO, M.M., 2011, “Biometria no Brasil e Registro de Identidade Civil: novos rumos para o Brasil”, Tese de Doutorado, DSc. Programa de Pós-Graduação em Sociologia da Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2011.

KRISHMAN, A.; BERG, E., “Stress cracking of polycarbonate exposed to sunscreen”, Delphi Automotive LLP, SAE International paper, 2011-01-0037, 2011.

KROSCHWITZ, J. “Polymers: As encyclopedic sourcebook of engineering properties”, 1st Ed., 1987.

LUCAS, E.F., et al “Caracterização de Polímeros – Determinação de Pesos Molecular e Analise térmica”, Ed. E-papers, 1ª edição, Rio de Janeiro, 2001.

LYON, D. 2009, “ National IDs in a Global world: surveillance, security, and citizenship”, Journal of Science, Vol 42:607, p. 607 – 623, 2010.

MARK , R., et al., “Nonlinear variable temperature creep of low density polyethylene Journal of Rheology” , John Wiley & Sons, v.22, p. 471 -492, 1978.

MCCRUM, N. G.; et al., 1997, “Principles of Polymer Engineering”, 2nd ed., Oxford University Press Inc., Nova York, cap. 4, 1997.

MERAT, P.P., 2005, “Avaliação do comportamento molecular do policarbonato de Bisfenol A por Ressonância magnética nuclear” Dissertação de Mestrado, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro-UFRJ, Brasil.

MOLLER, J., STROMBERG, E., KARLSSON, S., “Comparison of extraction methods for sampling low molecular compounds in polymers degraded during recycling”, European Polymer journal, v.44, n. 6, pp. 1583-1593,2008;

MOURA, A.P., 2006, “ Estudo das Propriedades Térmicas e Luminescentes de Blendas de PC/PMMA Dopadas com Complexos de Er⁺³, Tb⁺³ e Eu⁺³”, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá - PR, Brasil.

NAYLOR, S.M., 2004, “Comportamento mecânico do policarbonato exposto a radiação gama” Tese de DSc, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, Brasil.

NORMA ASTM D5026 – Dynamic Mechanical Properties– Standard Test Methods for – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1998.

NORMA ISO/IEC 10373-1-2006 – Mechanical Test for Identification Cards.

NORMA ASTM D790 – Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics– Standard Test Methods for – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1998.

NOVA IDENTIDADE civil dos brasileiros começa a vigorar em 2011. Ministério da Justiça, Notícias – Segurança Pública, 31 dez 2010. Disponível em <<http://portal.mj.gov.br/>> Acesso disponível em: 15 Nov. 2013.

PAKULL, R., GRIGO, U., FREITAG, D., Rapra Review Reports-Current Developments in Materials Technology and Engineering, Report 42, Polycarbonates, Pergamon Press, 1991.

SANCHES, N.B, Avaliação dos parâmetros que influenciam na resistência de poli(tereftalato de etileno) a fissuras provocadas por tensão sob ação de agentes químicos . 2006. 179p. Dissertação – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SARON, C.et. al, “Influencia de colorantes na degradação termo-oxidativa do policarbonato”, Revista Matéria, v. 14, n.3, PP 1028 – 1038, 2009.

SMARTCARDS, Exemplos de SmartCard. Universal Smartcards, Reino Unido, 20 out 2013. Disponível em < <http://www.usmartcards.com/dual-interface-twin-cards.html> > Acesso disponível em 20 out 2013.

SWEILEH, B.A, et al, “Synthesis and characterization of polycarbonates by melt phase interchange reactions of alkylene and arylene diacetates with alkylene and arylene diphenyl dicarbonates”, Journal of Molecules, p. 3661 – 3682, 2010.

SILVERSTAIN, R. M., BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C.; Spectrometric Identification of Organic Compounds, 5 ed, New York, John Wiley & Sons, 1991.

SWEILEH, B.A. et al, “Synthesis and characterization of Polycarbonates by Melt Phase interchange reactions of Alkylene and Arylene Diacetates with Alkylene and Arylene Diphenyl Dicarbonates, Molecules Journal, p. 3661-3683, 2010.

SOONTARANUM, W.; et al, “ Rheology and thermodynamics in partially miscible polymer blends, J. Non-Newtonian Fluid Mech., No 67, p. 191 – 212, 1996.

TOMLIN, D.W.; et al, “ Negative excesso enthalpy in a van der Waals polymer mixture”, Macromolecules, No 25, p. 2994-2996, 1992.

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

WARD, I. M. et al, “Mechanical properties of solid polymers”, John Wiley & Sons Ltd, England, 1993.

WASILKOSKI, C.M., 2002, “Caracterização do polietileno de baixa densidade através da técnica de análise dinâmico-mecânica e comparação com a análise por impedância dielétrica”, Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, Brasil.

WEBER, R. P, 2010, “Influência do envelhecimento no comportamento dinâmico do policarbonato”, Tese de DSc., Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do Instituto Militar de Engenharia (IME), Rio de Janeiro, Brasil;

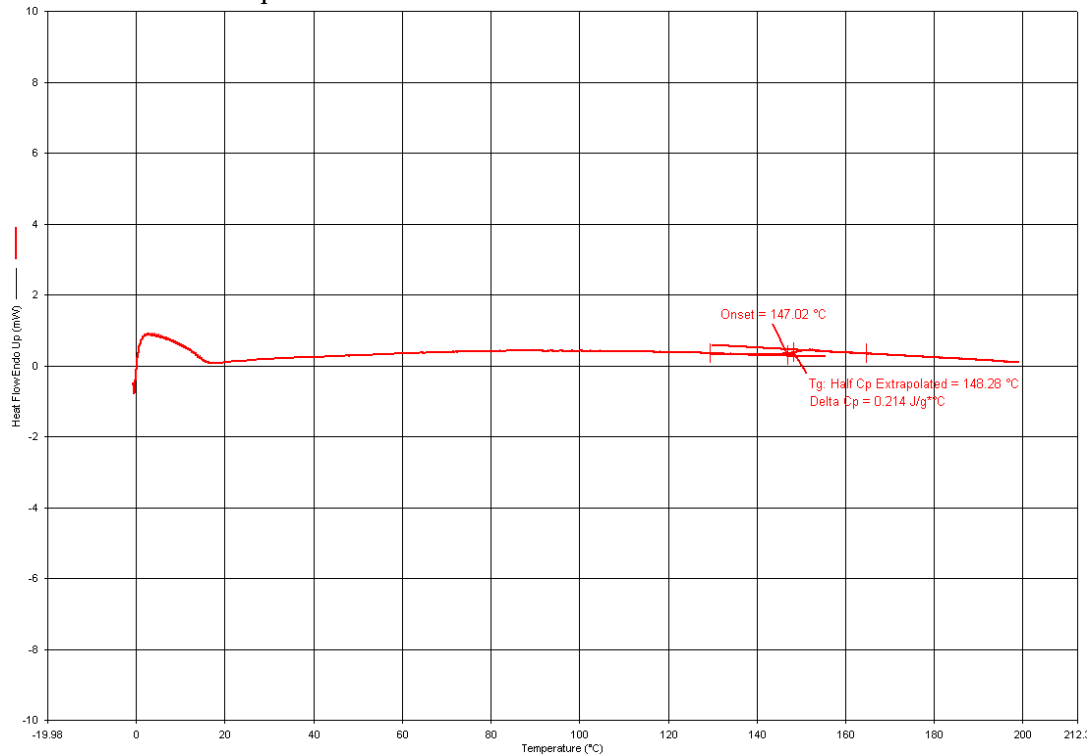
WITOLD, B., et al “Prediction of Glass transition temperatures: binary blends and copolymers”, Materials Letters 62, Science Direct, p. 3152 – 3155, 2008.

WU, D.Y., MEURE, S., SOLOMON, D., “Self-healing polymeric materials: A review of recent developments”, Progress in Polymer Science, v.33, pp. 479-522, 2008.

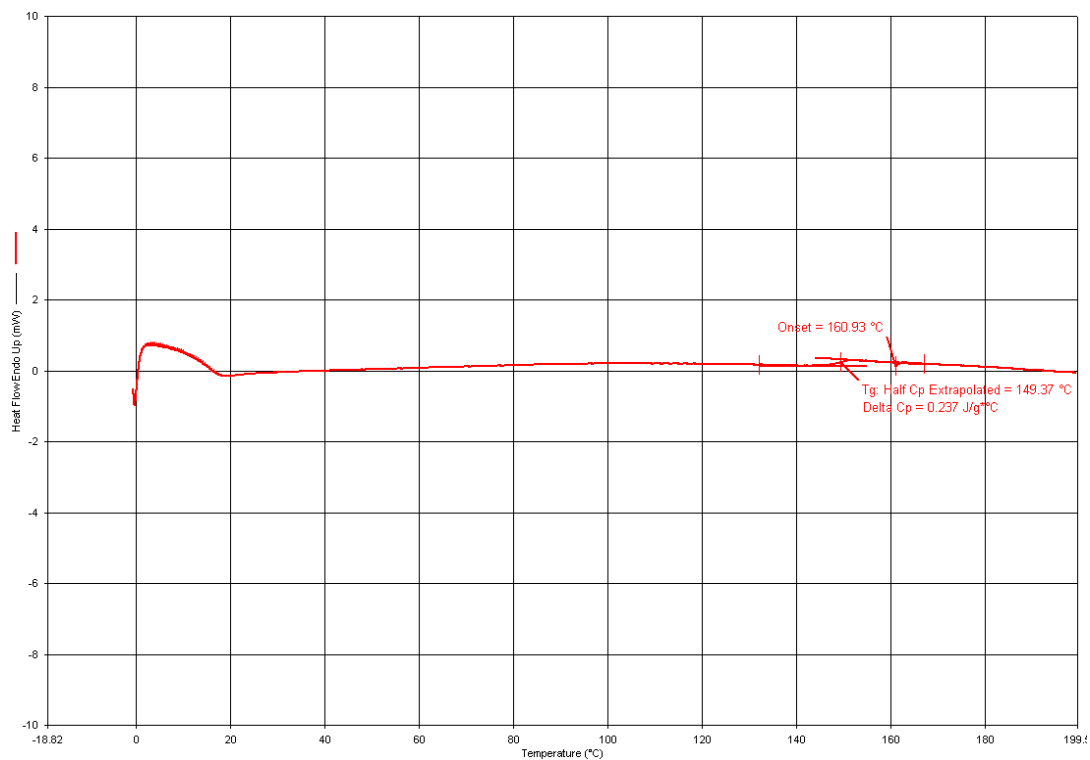
WUNDERLICH, B., “Thermal Characterization of Polymer Materials”, 2nd ed., Academic Press Inc.: New York, vol. 1, p. 305, 1997.

ANEXO 1: CURVAS DE DSC (PRIMEIRO E SEGUNDO AQUECIMENTOS) DO POLICARBONATO EM FUNÇÃO DO TEMPO E DA CONDIÇÃO DE ENVELHECIMENTO.

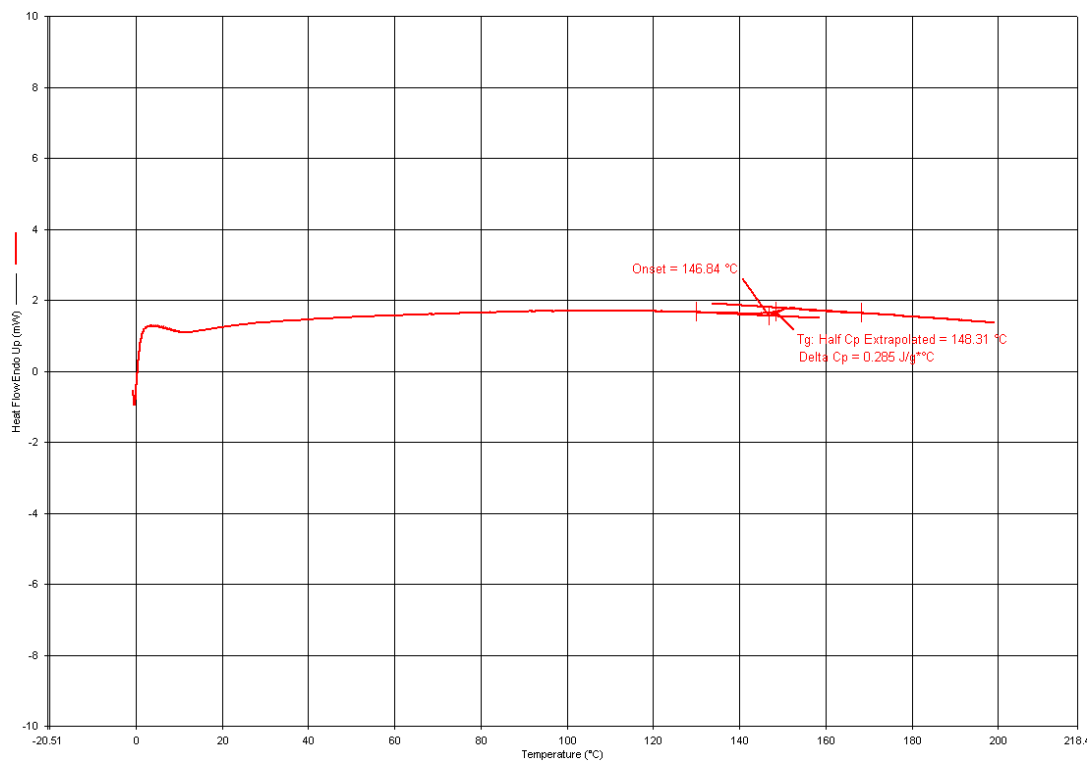
PC BRANCO – 1º Aquecimento



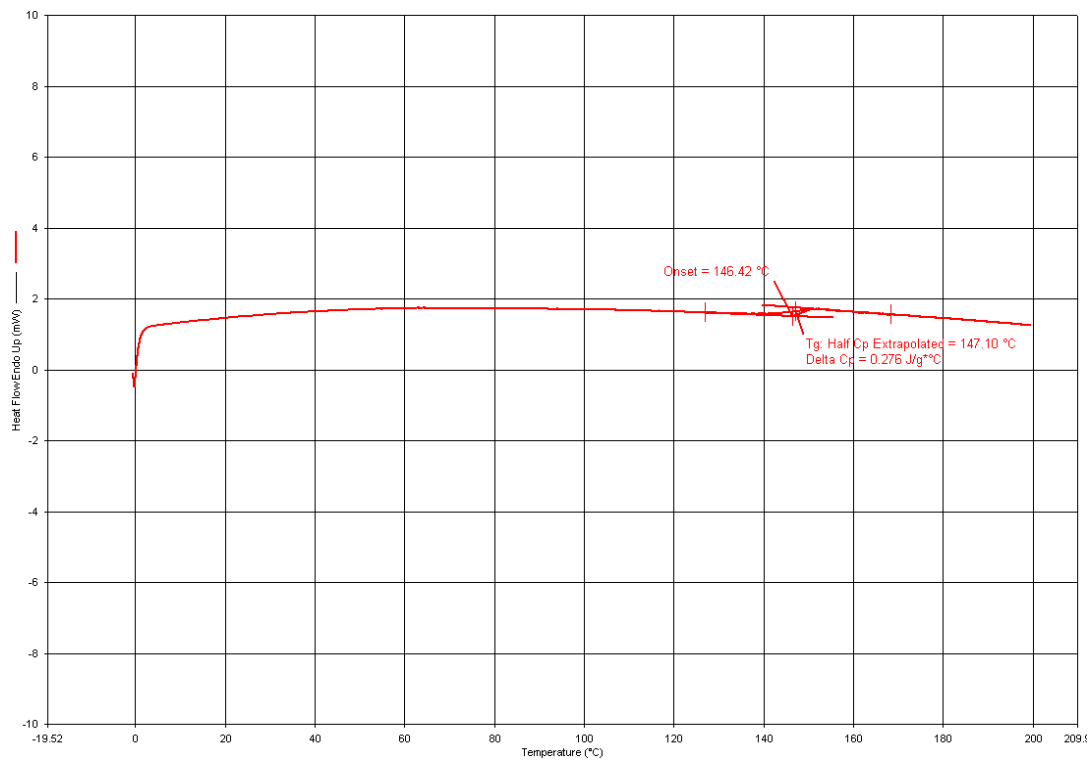
PC LASER – 1º Aquecimento



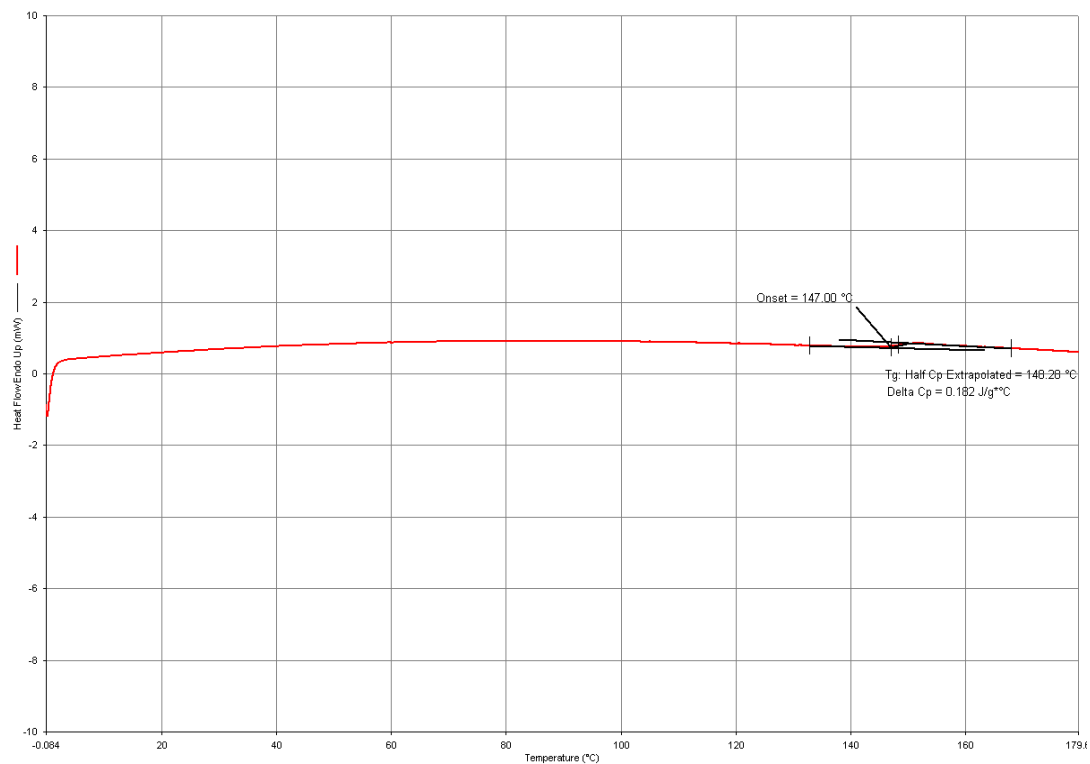
PC NÃO LASER – 1º Aquecimento



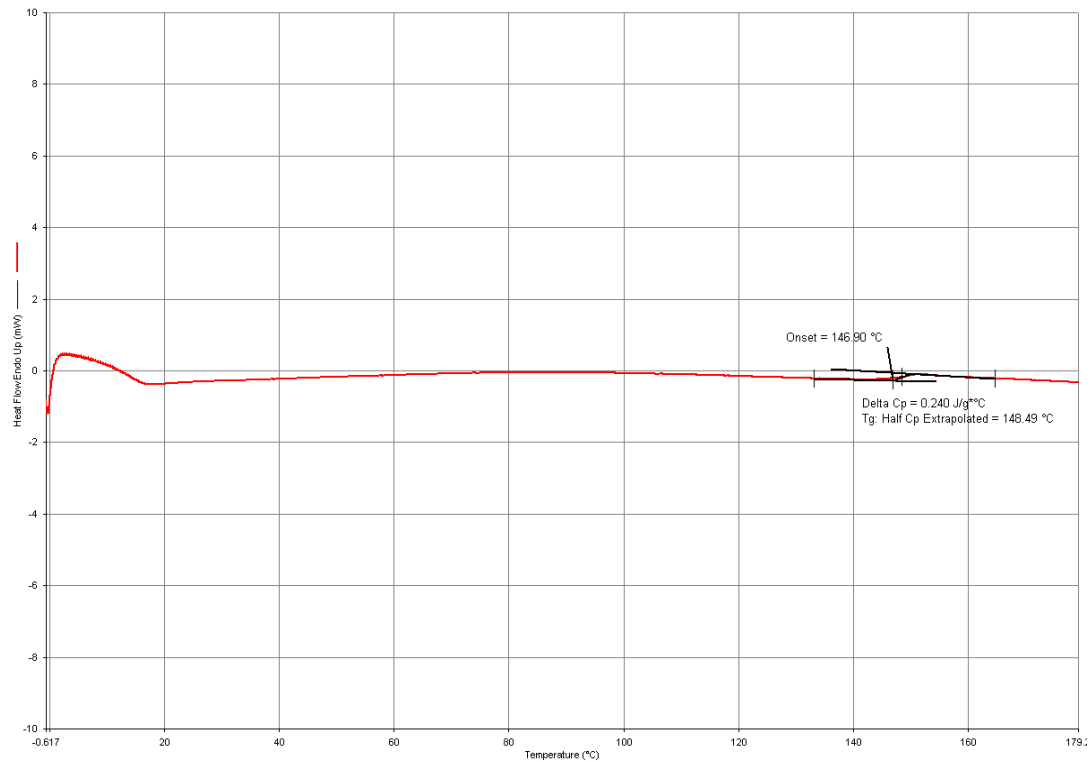
PC SC BRANCO – 1º Aquecimento



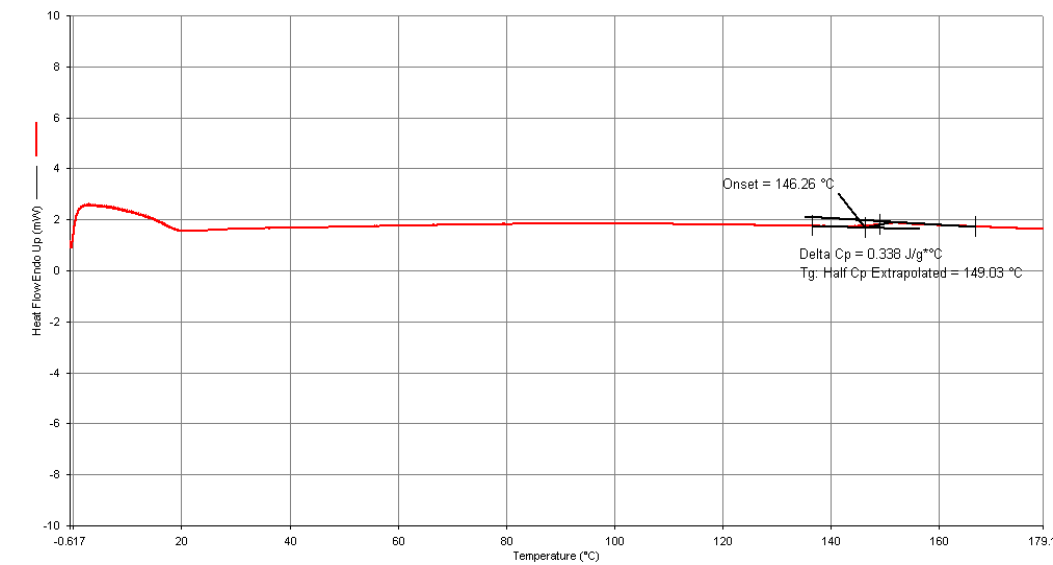
PC BRANCO – 2º Aquecimento



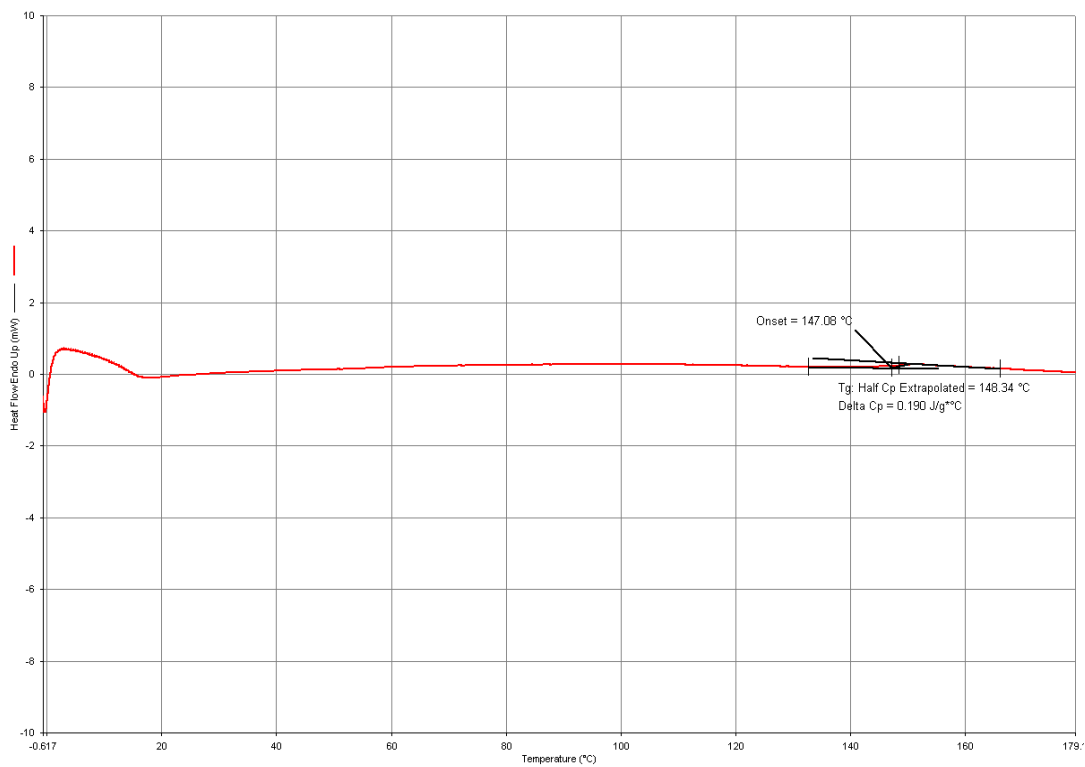
PC LASER – 2º Aquecimento



PC NÃO LASER – 2º Aquecimento



PC BRANCO SC – 2º Aquecimento



ANEXO 2: RESULTADOS MÉDIOS DOS TESTES DE FLEXÃO A 3 PONTAS CORRIGIDOS OS VALORES DE TENSÃO DE FLEXÃO, DEFORMAÇÃO E O MÓDULO DE FLEXÃO, PELAS EQUAÇÕES APRESENTADAS NA NORMA ASTM D790.

(Amostras de cartões com chip e sem chip, demonstrando os valores máximos do módulo de elasticidade alcançados para cada ensaio).

VALORES MÉDIOS DOS ENSAIOS DAS AMOSTRAS DE CARTÕES SEM CHIP

Load kgf	Load [N]	Flexure stress MPa	Flexure extension mm	Flexure strain %	Flexure load kgf	Corrected Position mm	Tensao ASTM [MPa] -	Deflection [D]	Flexure Strain - Deformation %	Módulo de Elasticidade [Gpa]
- 2,22	21,81	22,88	1,50	1,14	2,22	- 1,50	22,89	131,97	1,01	2,27441
- 2,21	21,65	22,71	1,49	1,13	2,21	- 1,49	22,72	131,01	1,00	2,27425
- 2,24	21,97	23,04	1,51	1,15	2,24	- 1,51	23,05	132,93	1,01	2,27380
- 2,26	22,12	23,21	1,52	1,16	2,26	- 1,52	23,22	133,89	1,02	2,27369
- 2,19	21,49	22,54	1,47	1,12	2,19	- 1,47	22,55	130,04	0,99	2,27367
- 2,16	21,17	22,21	1,45	1,11	2,16	- 1,45	22,21	128,12	0,98	2,27349
- 2,17	21,33	22,37	1,46	1,12	2,17	- 1,46	22,38	129,08	0,98	2,27348
- 2,27	22,28	23,37	1,53	1,17	2,27	- 1,53	23,38	134,86	1,03	2,27327
- 2,29	22,44	23,54	1,54	1,17	2,29	- 1,54	23,55	135,82	1,04	2,27323
- 2,13	20,85	21,87	1,43	1,09	2,13	- 1,43	21,87	126,19	0,96	2,27307
- 2,30	22,59	23,70	1,55	1,18	2,30	- 1,55	23,71	136,79	1,04	2,27283
- 2,14	21,00	22,03	1,44	1,10	2,14	- 1,44	22,04	127,16	0,97	2,27278
- 2,11	20,68	21,69	1,42	1,08	2,11	- 1,42	21,70	125,23	0,95	2,27247
- 2,32	22,75	23,86	1,56	1,19	2,32	- 1,56	23,87	137,75	1,05	2,27210
- 2,09	20,52	21,52	1,41	1,07	2,09	- 1,41	21,53	124,26	0,95	2,27205
- 2,33	22,90	24,02	1,57	1,20	2,33	- 1,57	24,03	138,71	1,06	2,27192
- 2,35	23,06	24,19	1,58	1,21	2,35	- 1,58	24,20	139,68	1,07	2,27167
- 2,37	23,22	24,35	1,60	1,22	2,37	- 1,60	24,36	140,64	1,07	2,27126
- 2,04	20,03	21,01	1,38	1,05	2,04	- 1,38	21,02	121,37	0,93	2,27105
- 2,38	23,37	24,52	1,61	1,22	2,38	- 1,61	24,52	141,61	1,08	2,27094
- 2,07	20,35	21,35	1,40	1,07	2,07	- 1,40	21,35	123,30	0,94	2,27081
- 2,06	20,19	21,18	1,39	1,06	2,06	- 1,39	21,18	122,34	0,93	2,27078
- 2,03	19,87	20,84	1,37	1,04	2,03	- 1,37	20,85	120,41	0,92	2,27053
- 2,40	23,53	24,68	1,62	1,23	2,40	- 1,62	24,69	142,57	1,09	2,27050
- 1,98	19,39	20,34	1,33	1,02	1,98	- 1,33	20,35	117,52	0,90	2,27042
- 1,99	19,55	20,51	1,34	1,02	1,99	- 1,34	20,51	118,48	0,90	2,27038
- 2,01	19,71	20,67	1,35	1,03	2,01	- 1,35	20,68	119,44	0,91	2,27033
- 2,41	23,68	24,84	1,63	1,24	2,41	- 1,63	24,85	143,53	1,09	2,27017

VALORES MÉDIOS DOS ENSAIOS DAS AMOSTRAS DE CARTÕES COM CHIP

Load kgf	Load [N]	Flexure stress [Mpa]	Flexure extension [mm]	Flexure strain %	Flexure load [kgf]	Corrected Position mm	Tensao ASTM [MPa] -	Deflection [D]	Flexure Strain - Deformation %	Módulo de Elasticidade [Gpa]
- 2,20	7,29	22,62	1,47	1,12	2,20	- 1,47	22,63	130,04	0,99	2,2820675
- 2,23	7,39	22,96	1,50	1,14	2,23	- 1,50	22,97	131,97	1,01	2,2820231
- 2,13	7,08	21,95	1,43	1,09	2,13	- 1,43	21,96	126,19	0,96	2,2820142
- 2,18	7,23	22,45	1,46	1,12	2,18	- 1,46	22,46	129,08	0,98	2,2819609
- 2,17	7,18	22,29	1,45	1,11	2,17	- 1,45	22,29	128,12	0,98	2,2817327
- 2,21	7,34	22,79	1,49	1,13	2,21	- 1,49	22,79	131,01	1,00	2,2816334
- 2,15	7,12	22,12	1,44	1,10	2,15	- 1,44	22,12	127,15	0,97	2,2815937
- 2,28	7,55	23,45	1,53	1,17	2,28	- 1,53	23,46	134,86	1,03	2,2813681
- 2,26	7,49	23,29	1,52	1,16	2,26	- 1,52	23,29	133,89	1,02	2,2812484
- 2,25	7,43	23,12	1,51	1,15	2,25	- 1,51	23,12	132,93	1,01	2,2810231
- 2,12	7,02	21,77	1,42	1,08	2,12	- 1,42	21,78	125,23	0,95	2,2807045
- 2,07	6,86	21,27	1,39	1,06	2,07	- 1,39	21,28	122,34	0,93	2,2806448
- 2,08	6,91	21,44	1,40	1,07	2,08	- 1,40	21,44	123,30	0,94	2,2806060
- 2,29	7,59	23,61	1,54	1,17	2,29	- 1,54	23,62	135,82	1,04	2,2805415
- 1,99	6,59	20,43	1,33	1,02	1,99	- 1,33	20,44	117,52	0,90	2,2805276
- 2,31	7,65	23,78	1,55	1,18	2,31	- 1,55	23,79	136,79	1,04	2,2805111
- 2,10	6,96	21,60	1,41	1,07	2,10	- 1,41	21,61	124,26	0,95	2,2802779
- 2,34	7,76	24,11	1,57	1,20	2,34	- 1,57	24,12	138,71	1,06	2,2802611
- 1,97	6,53	20,26	1,32	1,01	1,97	- 1,32	20,27	116,56	0,89	2,2802537
- 2,05	6,80	21,10	1,38	1,05	2,05	- 1,38	21,10	121,37	0,93	2,2799743
- 2,00	6,64	20,59	1,34	1,02	2,00	- 1,34	20,60	118,48	0,90	2,2799064
- 2,03	6,74	20,92	1,37	1,04	2,03	- 1,37	20,93	120,41	0,92	2,2796367
- 2,02	6,70	20,76	1,35	1,03	2,02	- 1,35	20,76	119,44	0,91	2,2796238
- 2,33	7,71	23,94	1,56	1,19	2,33	- 1,56	23,95	137,75	1,05	2,2795425
- 1,94	6,42	19,92	1,30	0,99	1,94	- 1,30	19,93	114,63	0,87	2,2794999
- 1,89	6,26	19,42	1,27	0,97	1,89	- 1,27	19,42	111,74	0,85	2,2794059
- 1,92	6,38	19,75	1,29	0,98	1,92	- 1,29	19,76	113,67	0,87	2,2792941
- 1,90	6,32	19,58	1,28	0,97	1,90	- 1,28	19,59	112,70	0,86	2,2792864
- 1,95	6,48	20,09	1,31	1,00	1,95	- 1,31	20,09	115,59	0,88	2,2792243
- 2,36	7,80	24,27	1,58	1,21	2,36	- 1,58	24,28	139,68	1,07	2,2790864

ANEXO 3: FICHA TÉCNICA DOS FILMES DE POLICARBONATO UTILIZADOS NA CONFEÇÃO DAS AMOSTRAS DOS CARTÕES MULTICAMADAS E NAS ANÁLISES DAS PROPRIEDADES DOS DIFERENTES FILMES.

- FICHA TÉCNICA DO FILME DE POLICARBONATO BRANCO – MAKROFOL ID 4-4 WHITE



Makrofol® ID 4-4 white

Description and Application Information

Makrofol® ID 4-4 white is available in different colour grades (010170, 010207) and is the top choice inlay-material in cards. The surface structure of Makrofol® ID 4-4 is both sides fine matte. It is available in various standard thicknesses between 105 microns to 620 microns, other thicknesses on request. Available as roll and sheets. Typical applications are identity cards, credit cards, driving licences and passports.

Guide data*

General properties			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Density	1,34	g/cm³	ISO 1183, 20°C method C
Gloss, 60° top side	≤ 25	Digits	ISO 2813
Gloss, 60° reverse side	≤ 25	Digits	ISO 2813
Mechanical properties			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Tensile Modulus	≥ 2000	MPa	ISO 527-1,-3
Tensile strength at break, parallel	≥ 50	MPa	ISO 527-1,-3
Tensile strength at break, across	≥ 50	MPa	ISO 527-1,-3
Elongation at break, parallel	≥ 10	%	ISO 527-1,-3
Thermal properties			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Shrinkage, parallel 130°C, 1 h	< 0,5	%	following IEC 60674-2
Shrinkage, across 130°C, 1 h	< 0,5	%	following IEC 60674-2
Burning behavior			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Burning rate (FMVSS 302)	≤ 100	mm/min	ISO 3795

* These values provide general information and are not part of the product specification.

Labeling and REACH applications

This product data sheet is only valid in conjunction with the latest edition of the corresponding Safety Data Sheet. Any updating of safety-relevant information – in accordance with statutory requirements – will only be reflected in the Safety Data Sheet, copies of which will be revised and distributed. Information relating to the current classification and labeling, applications and processing methods and further data relevant to safety can be found in the currently valid Safety Data Sheet.



Makrofol® ID 4-4 white

This product is not designated as "Medical Grade" (1) and therefore shall not be considered for the manufacture of a medical device or of intermediate products for medical devices, which are intended under normal use to be brought into direct contact with the patient's body (e.g., skin, body fluids or tissues, including indirect contact to blood). This product is also not designated for Food Contact (2), including drinking water, or cosmetic applications. If the intended use of the product is for the manufacture of a medical device or of intermediate products for medical devices, for Food Contact products or cosmetic applications Bayer MaterialScience AG must be contacted in advance to provide its agreement to sell such product for such purpose. Nonetheless, any determination as to whether a product is appropriate for use in a medical device or intermediate products for medical devices, for Food Contact products or cosmetic applications must be made solely by the purchaser of the product without relying upon any representations by Bayer MaterialScience.

(1) Please see the "Guidance on Use of Bayer MaterialScience Products in a Medical Application" document.

<http://materialscience.bayer.com/en/Products/Handling-products/Medical-Applications.aspx>

(2) As defined in Commission Regulation (EU) 1935/2004.

This information and our technical advice - whether verbal, in writing or by way of trials - are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check its validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

Editor: CAS Functional Films
Bayer MaterialScience AG,
D-51368 Leverkusen, Germany
www.makrofol.com
makrofol@bayer.com

page 2 of 2
Edition 2010-11-12

Replaces edition dated 2010-08-10

 **MAKROFOL**
Product Datasheet

- FICHA TÉCNICA DO FILME DE POLICARBONATO SENSÍVEL A LASER – MAKROFOL ID 6-2 LASERABLE



Makrofol® ID 6-2 laserable

Description and Application Information

Makrofol® ID 6-2 is available as a laserable film in two different colour grades (750059, 750061). Due to its outstanding optical properties it is the top choice for overlay-materials in cards. With Makrofol® ID 6-2, text as well as images can be lasered in high resolution and contrast. The surface structure is one side fine velvet one side very fine matte.

Available in various standard thicknesses from 30 microns to 150 microns as roll and sheets.

Typical applications are identity cards, driving licences and passports.

Guide data*

General properties			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Density	1,2	g/cm³	ISO 1183, 20°C method C
Gloss, 60° top side	1,5 to 4,5	Digits	ISO 2813
Gloss, 60° reverse side	≤ 15	Digits	ISO 2813
Mechanical properties			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Tensile Modulus	≥ 2000	MPa	ISO 527-1,-3
Tensile strength at break, parallel	≥ 50	MPa	ISO 527-1,-3
Tensile strength at break, across	≥ 50	MPa	ISO 527-1,-3
Elongation at break, parallel	≥ 50	%	ISO 527-1,-3
Thermal properties			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Coefficient of linear thermal expansion, parallel 20 to 120°C	70	10⁻⁵/K	following DIN 53762
Coefficient of linear thermal expansion, across 20 to 120°C	70	10⁻⁵/K	following DIN 53762
Shrinkage, parallel 130°C, 1 h	< 0,5	%	following IEC 60674-2
Shrinkage, across 130°C, 1 h	< 0,5	%	following IEC 60674-2
Optical properties			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Light transmittance	80	%	ISO 13468-2, following DIN 5036
Other properties			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Water absorption (saturation)	0,2	%	following ISO 62

* These values provide general information and are not part of the product specification.

page 1 of 2

Edition 2010-11-12

Replaces edition dated 2010-03-16



Product Datasheet



Makrofol® ID 6-2 laserable

Labeling and REACH applications

This product data sheet is only valid in conjunction with the latest edition of the corresponding Safety Data Sheet.

Any updating of safety-relevant information – in accordance with statutory requirements – will only be reflected in the Safety Data Sheet, copies of which will be revised and distributed. Information relating to the current classification and labeling, applications and processing methods and further data relevant to safety can be found in the currently valid Safety Data Sheet.

This product is not designated as "Medical Grade" (1) and therefore shall not be considered for the manufacture of a medical device or of intermediate products for medical devices, which are intended under normal use to be brought into direct contact with the patient's body (e.g., skin, body fluids or tissues, including indirect contact to blood). This product is also not designated for Food Contact (2), including drinking water, or cosmetic applications. If the intended use of the product is for the manufacture of a medical device or of intermediate products for medical devices, for Food Contact products or cosmetic applications Bayer MaterialScience AG must be contacted in advance to provide its agreement to sell such product for such purpose. Nonetheless, any determination as to whether a product is appropriate for use in a medical device or intermediate products for medical devices, for Food Contact products or cosmetic applications must be made solely by the purchaser of the product without relying upon any representations by Bayer MaterialScience.

(1) Please see the "Guidance on Use of Bayer MaterialScience Products in a Medical Application" document.
<http://materialscience.bayer.com/en/Products/Handling-products/Medical-Applications.aspx>

(2) As defined in Commission Regulation (EU) 1935/2004.

This information and our technical advice – whether verbal, in writing or by way of trials – are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check its validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

Editor: CAS Functional Films
Bayer MaterialScience AG,
D-51368 Leverkusen, Germany
www.makrofol.com
makrofol@bayer.com

page 2 of 2

Edition 2013-11-12

Replaces edition dated 2013-05-16

 **MAKROFOL**
Product Datasheet

- FICHA TÉCNICA DO FILME DE POLICARBONATO TRANSPARENTE NÃO LASER – MAKROFOL ID 6-2 TRANSPARENT



Makrofol® ID 6-2 000000

Description and Application Information

Makrofol® ID 6-2 000000 is a special transparent Polycarbonate film for identity-, credit- and health insurance cards. It comprises both outstanding durability and resistance to thermal and mechanical stress. The surface structure of Makrofol ID 6-2 is one side fine velvet, one side very fine matte. Makrofol® ID 6-2 000000 is available in various standard thicknesses from 30 microns to 600 microns, other thicknesses on request. Available as roll and sheets. Typical applications are identity cards, credit cards, driving licences and passports.

Guide data*

General properties			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Density	1,2	g/cm³	ISO 1183, 20°C method C
Gloss, 60° top side	3,0 to 6,5	Digits	ISO 2813
Gloss, 60° reverse side	1,0 to 50	Digits	ISO 2813
Mechanical properties			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Tensile Modulus	≥ 2000	MPa	ISO 527-1,-3
Tensile strength at break, parallel	≥ 50	MPa	ISO 527-1,-3
Tensile strength at break, across	≥ 50	MPa	ISO 527-1,-3
Elongation at break, parallel	50	%	ISO 527-1,-3
Thermal properties			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Coefficient of linear thermal expansion, parallel 20 to 120°C	70	10⁻⁵/K	following DIN 53752
Coefficient of linear thermal expansion, across 20 to 120°C	70	10⁻⁵/K	following DIN 53752
Shrinkage, parallel 130°C, 1 h	< 0,5	%	following IEC 60674-2
Shrinkage, across 130°C, 1 h	< 0,5	%	following IEC 60674-2
Burning behavior			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Burning rate (FMVSS 302)	≤ 100	mm/min	ISO 3795
Optical properties			
Property	Value	Unit of measurement	Method
Light transmittance	≥ 80	%	ISO 13468-2, following DIN 5036

page 1 of 2
Edition 2012-11-12
Replaces edition dated 2010-08-10



Product Datasheet



Makrofol® ID 6-2 000000

* These values provide general information and are not part of the product specification.

Labeling and REACH applications

This product data sheet is only valid in conjunction with the latest edition of the corresponding Safety Data Sheet.

Any updating of safety-relevant information – in accordance with statutory requirements – will only be reflected in the Safety Data Sheet, copies of which will be revised and distributed. Information relating to the current classification and labeling, applications and processing methods and further data relevant to safety can be found in the currently valid Safety Data Sheet.

This product is not designated as "Medical Grade" (1) and therefore shall not be considered for the manufacture of a medical device or of intermediate products for medical devices, which are intended under normal use to be brought into direct contact with the patient's body (e.g., skin, body fluids or tissues, including indirect contact to blood). This product is also not designated for Food Contact (2), including drinking water, or cosmetic applications. If the intended use of the product is for the manufacture of a medical device or of intermediate products for medical devices, for Food Contact products or cosmetic applications Bayer MaterialScience AG must be contacted in advance to provide its agreement to sell such product for such purpose. Nonetheless, any determination as to whether a product is appropriate for use in a medical device or intermediate products for medical devices, for Food Contact products or cosmetic applications must be made solely by the purchaser of the product without relying upon any representations by Bayer MaterialScience.

(1) Please see the "Guidance on Use of Bayer MaterialScience Products in a Medical Application" document.

<http://materialscience.bayer.com/en/Products/Handling-products/Medical-Applications.aspx>

(2) As defined in Commission Regulation (EU) 1935/2004.

This information and our technical advice – whether verbal, in writing or by way of trials – are given in good faith but without warranty, and this also applies where proprietary rights of third parties are involved. Our advice does not release you from the obligation to check its validity and to test our products as to their suitability for the intended processes and uses. The application, use and processing of our products and the products manufactured by you on the basis of our technical advice are beyond our control and, therefore, entirely your own responsibility. Our products are sold in accordance with the current version of our General Conditions of Sale and Delivery.

Editor: CAS Functional Films
Bayer MaterialScience AG,
D-51368 Leverkusen, Germany
www.makrofol.com
makrofol@bayer.com

page 2 of 2

Edition 2010-11-12

Replaces edition dated 2010-08-10

 **MAKROFOL**
Product Datasheet