

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**1º Ten NAYLOR SARDINHA DE MELO**

**COMPORTAMENTO MECÂNICO DO POLICARBONATO EXPOSTO À  
RADIAÇÃO GAMA**

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

Orientador: Prof. João Carlos Miguez Suarez – D.C.

Rio de Janeiro

2004

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**1º Ten NAYLOR SARDINHA DE MELO**

# **COMPORTAMENTO MECÂNICO DO POLICARBONATO EXPOSTO À RADIAÇÃO GAMA**

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

Orientador: Prof. João Carlos Miguez Suarez - D. C.

Aprovada em 16 de fevereiro de 2004 pela seguinte Banca Examinadora:

---

Prof. João Carlos Miguez Suarez – D.C. do IME - Presidente

---

Prof<sup>a</sup>. Clara Marize Firemand Oliveira – D.C. do IMA/UFRJ

---

Prof Helio de Carvalho Vital – PhD do IPD/CTEx

---

Prof Cláudio Rios Maria – D.C. do IME

Rio de Janeiro

2004

À minha esposa pela sua compreensão nas noites de estudo, ajuda incansável, apoio incondicional e por estar sempre presente em meus momentos mais difíceis.

Aos meus pais, por terem me possibilitado as condições de estudo necessárias para galgar mais este patamar em minha vida.

### **AGRADECIMENTOS**

Ao Exército Brasileiro, em particular ao Instituto Militar de Engenharia – IME, por disponibilizar meios, recursos e pessoal para a realização desta Dissertação. Ao meu

comandante, Gen Div. Rubens Silveira Brochado, por tornar possível a conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. João Carlos Miguez Suarez, por ter facilitado de forma competente e objetiva o andamento deste trabalho, demonstrando capacidade técnica, amizade e inesgotável paciência.

Aos professores que compõem esta banca, Prof<sup>a</sup> Clara Marize Firemand Oliveira, Prof Hélio Carvalho de Vital e Prof Cláudio Rios Maria, pela sua grande contribuição ao trabalho.

Aos integrantes do grupo de estudo do Prof Miguez, as professoras Amal Elzubair e Cláudia Bonelli, e aos colegas Ricardo Weber e Flavio.

Aos colegas do DE/4, Cardoso, Fabiano, Ricardo, Wagner e Itamar.

Aos funcionários do DE/4 Leonardo, Anderson, Sgt Lemos, Joel e Carlos Roberto, que me ajudaram muito para que eu pudesse realizar os ensaios de caracterização mecânica.

A todos os integrantes do DE/4, que, de forma direta ou indireta, me propiciaram condições para a realização deste trabalho.

Aos colegas Carlos Garção, Tales, à professora Nídia e ao funcionário Paulo Roberto do DE/5, pela enorme paciência e pela forma simpática, solícita e competente com que se dispuseram a colaborar para execução dos ensaios de TGA, DSC e viscosimetria.

Ao Químico Antônio de Araújo Ferreira da PETROFLEX Ind. e Com. S.A., pelo auxílio prestado na realização dos ensaios de DMTA.

À Prof<sup>a</sup> Vera Lúcia Pereira Soares do Instituto de Xistoquímica/UFRJ, pelo apoio durante a os ensaios de impacto Charpy.

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE TABELAS.....	14

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	16
LISTA DE SIGLAS.....	17
<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>20</b>
1.1 Considerações iniciais.....	20
1.2 Objetivo da Dissertação de Mestrado.....	20
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>21</b>
2.1 Introdução a polímeros.....	21
2.1.1 Principais características dos polímeros.....	25
2.2 Policarbonato (PC).....	35
2.2.1 Descrição geral.....	35
2.2.2 Processos de obtenção.....	37
2.2.3 Propriedades do PC de Bisfenol-A.....	39
2.2.3.1 Propriedades físicas.....	39
2.3 Fratura em polímeros.....	41
2.3.1 Mecanismo de deformação e fratura em polímeros.....	41
2.3.1.1 Mecanismo de deformação.....	42
2.3.1.2 Mecanismo de fratura.....	45
2.3.1.3 Fratografia.....	47
2.3.2 Comportamento na fratura do policarbonato.....	49
2.3.2.1 Comportamento em ensaios de tração uniaxial.....	49
2.3.2.2 Comportamento em ensaios de impacto com entalhe.....	51
2.3.2.3 Comportamento em ensaios de tenacidade à fratura.....	53
2.3.2.3.1 Fundamento de mecânica da fratura.....	53
2.3.2.3.2 Mecânica da fratura linear elástica.....	53
2.3.2.3.3 Mecânica da fratura elasto-plástica.....	56
2.3.2.3.4 Mecânica da fratura em polímeros.....	59
2.3.2.3.5 Mecânica da fratura aplicada ao policarbonato.....	60
2.3.2.3.6 Aspectos fractográficos de policarbonato em tração uniaxial.....	63
2.3.2.3.7 Aspectos fractográficos de policarbonato com entalhe.....	64
2.4 Irradiação de materiais poliméricos.....	65
2.4.1 Radiação de alta energia.....	65

2.4.1.1	Radioatividade.....	65
2.4.1.2	Radiação ionizante e não-ionizante.....	66
2.4.1.3	Radiações ionizantes.....	66
2.4.2	Interação das radiações gama com a matéria.....	70
2.4.2.1	Efeito fotoelétrico.....	70
2.4.2.2	Efeito Compton.....	70
2.4.2.3	Produção de pares.....	71
2.4.3	Absorção e interação da radiação de alta energia pelos polímeros.....	72
2.4.4	Degradação de polímeros.....	75
2.4.5	Aplicações de polímeros processados por irradiação de alta energia.....	78
2.5	Comportamento do policarbonato (PC) sob irradiação.....	81
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>89</b>
3.1	Equipamentos.....	89
3.2	Material.....	90
3.3	Irradiação.....	90
3.4	Métodos de caracterização mecânica.....	91
3.4.1	Dureza Rockwell (escala M).....	91
3.4.2	Tração.....	92
3.4.3	Flexão em três pontos.....	92
3.4.4	Impacto Charpy.....	93
3.4.5	Tenacidade à fratura.....	93
3.5	Métodos de análise fractográfica.....	94
3.6	Métodos de caracterização físico-química.....	94
3.6.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	94
3.6.2	Análise térmica.....	95
3.6.2.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	96
3.6.2.2	Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	96
3.6.2.3	Análise termodinâmico-mecânica (DMTA).....	96
3.6.3	Determinação de peso molecular viscosimétrico médio.....	96
3.6.4	Determinação do coeficiente de degradação G(S).....	98
3.6.5	Transmitância luminosa na região do visível.....	99

<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	100
4.1	Exame visual.....	100
4.2	Caracterização mecânica.....	100
4.2.1	Ensaio de dureza Rockwell (escala M).....	101
4.2.2	Ensaio de tração.....	101
4.2.3	Ensaio de flexão em três pontos.....	103
4.2.4	Ensaio de impacto Charpy.....	105
4.2.5	Ensaio de tenacidade à fratura.....	106
4.3	Análise fratográfica.....	108
4.3.1	Tração.....	108
4.3.2	Impacto Charpy.....	110
4.3.3	Tenacidade à fratura.....	112
4.4	Caracterização físico-química.....	117
4.4.1	Espectroscopia na região do infravermelho.....	117
4.4.2	Análise térmica.....	118
4.4.2.1	Análise termogravimétrica (TGA).....	118
4.4.2.2	Calorimetria de varredura diferencial (DSC).....	119
4.4.2.3	Análise termodinâmico-mecânica (DMTA).....	120
4.4.3	Determinação de peso molecular viscosimétrico médio.....	122
4.4.4	Coeficiente de degradação G(S).....	123
4.4.5	Transmitância luminosa na região do espectro visível.....	124
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	126
<b>6.</b>	<b>SUGESTÕES</b> .....	128
<b>7.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	129
<b>8.</b>	<b>APÊNDICES</b> .....	136
8.1	APÊNDICE 1: RESULTADOS INDIVIDUAIS DE DUREZA.....	137
8.2	APÊNDICE 2: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DO ENSAIO DE TRAÇÃO UNIAXIAL.....	138
8.3	APÊNDICE 3: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DO ENSAIO DE	140

	FLEXÃO EM 3 PONTOS.....	
8.4	APÊNDICE 4: RESULTADOS INDIVIDUAIS DE ENERGIA ABSORVIDA NO ENSAIO DE IMPACTO CHARPY.....	142
8.5	APÊNDICE 5: CURVAS FORÇA-DESLOCAMENTO OBTIDAS NO ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA.....	143
8.6	APÊNDICE 6 : CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO.....	145
8.7	APÊNDICE 7 : CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA).....	148
8.8	APÊNDICE 8 : CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC).....	150



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1.1:	Estrutura em hélice do polipropileno isotático.....	22
FIG. 2.1.2:	Representação esquemática das cadeias macromoleculares.....	22
FIG. 2.1.3:	Taticidade de um polímero .....	23
FIG. 2.1.4:	Grupo epóxi.....	25
FIG. 2.1.5:	Distribuição de peso molecular e valores de peso molecular médio de um polímero.....	26
FIG. 2.1.6:	Curvas típicas de resfriamento de um polímero .....	28
FIG. 2.1.7:	Efeito do peso molecular sobre a temperatura de fusão.....	31
FIG. 2.1.8:	Célula unitária ortorrômbica de um polímero.....	32
FIG. 2.1.9:	Modelo da micela franjada.....	33
FIG. 2.1.10:	Modelo das cadeias dobradas.....	33
FIG. 2.1.11:	Estrutura esferulítica .....	34
FIG. 2.2.1:	Estrutura básica do policarbonato de Bisfenol-A.....	36
FIG. 2.2.2:	Estrutura do Bisfenol-A e do fosgênio.....	38
FIG. 2.3.1:	Comportamento viscoelástico dos polímeros.....	42
FIG. 2.3.2:	Curvas tensão-deformação típicas para polímeros.....	43
FIG. 2.3.3:	Mecanismo de deformação de polímeros semi-cristalinos.....	44
FIG. 2.3.4:	Mecanismo de crescimento de trinca a partir do microfissuramento	46
FIG. 2.3.5a:	Microfissuramento em uma amostra de poliestireno.....	46
FIG. 2.3.5b:	Microfotografia eletrônica de um microfissuramento em PPO.....	46
FIG. 2.3.6:	Influência da velocidade de deformação e da temperatura sobre a tensão de escoamento e tensão de fratura.....	47
FIG. 2.3.7:	Influência da velocidade de deformação e da temperatura sobre o comportamento tensão-deformação de polímeros.....	47
FIG. 2.3.8:	Curva tensão – deformação típica do policarbonato.....	50
FIG. 2.3.9:	Temperatura de transição dúctil-frágil <i>versus</i> taxa de deformação para corpos de prova de policarbonato, com entalhe.....	52
FIG. 2.3.10:	Modos de abertura da trinca.....	53
FIG. 2.3.11:	Zona plástica em forma de osso à frente do entalhe.....	55
FIG. 2.3.12:	Corpo de prova de tenacidade à fratura sob deformação plana.....	56
FIG. 2.3.13:	Corpo de prova, contendo um entalhe com profundidade <i>a</i> .....	58

FIG. 2.3.14:	Esquema da superfície de fratura em corpo de prova de tração de PC	63
FIG. 2.3.15:	Aspectos típicos da superfície de fratura de PC com entalhe.....	65
FIG. 2.4.1:	Interação de ondas eletromagnéticas com a matéria.....	72
FIG. 2.5.1:	Mecanismo de formação dos radicais fenil, fenóxi e isopropila.....	81
FIG. 2.5.2:	Mecanismo de recombinação preferencial.....	82
FIG. 2.5.3:	Decomposição do radical isopropila pela radiação gama.....	82
FIG. 2.5.4:	Mecanismo de decomposição do carbonato de fenila.....	83
FIG. 2.5.5:	Varição da energia de fratura, resistência à tração e do alongamento na ruptura em função da dose de radiação.....	86
FIG. 2.5.6:	Varição da $T_g$ com a dose de radiação.....	87
FIG. 2.5.7:	Varição da rugosidade com a dose de radiação.....	87
FIG. 2.5.8:	Resistência à tração e alongamento do PC irradiado a 150°C.....	88
FIG. 3.1:	Irradiador de pesquisa do IPD.....	91
FIG. 3.2:	Configuração do corpo de prova para ensaio de tração uniaxial, de acordo com o tipo I da norma ASTM D638-01.....	92
FIG. 3.3:	Configuração geométrica de corpo de prova para ensaio de flexão, de acordo com a norma ASTM D 790-93.....	92
FIG. 3.4:	Corpo de prova de flexão em três pontos, entalhado, para o ensaio de determinação de tenacidade à fratura sob condições de deformação plana, de acordo com a norma ASTM D5045-99.....	93
FIG. 4.1:	Fotografia do antes e após a irradiação gama.....	100
FIG. 4.2 :	Varição da dureza com o aumento da dose de radiação.....	101
FIG. 4.3:	Resistência à tração e alongamento na ruptura em função da dose de radiação.....	103
FIG. 4.4:	Curvas de tensão-deformação típicas em tração para o PC não irradiado e irradiado com 125 kGy.....	103
FIG. 4.5:	Varição da tensão de escoamento e do alongamento no escoamento em flexão com a dose de radiação gama.....	104
FIG. 4.6:	Curvas típicas do ensaio de flexão em três pontos, para o PC não irradiado e irradiado com 50 kGy e 125 kGy.....	105
FIG. 4.7:	Varição da energia absorvida com a dose de radiação.....	106
FIG. 4.8:	Varição da tenacidade à fratura aparente com a dose de radiação e com a velocidade de ensaio.....	107

FIG. 4.9:	Corpos de prova típicos dos ensaios de tração, após a ruptura.....	108
FIG. 4.10:	Micrografias obtidas por SEM da região de início de fratura nos corpos de prova de PC ensaiados em tração uniaxial a 5 mm/min.....	109
FIG. 4.11:	Microfotografia obtida por SEM da superfície de fratura dos corpos de prova de tração para o PC irradiado com 125 kGy.....	110
FIG. 4.12:	Aspecto macroscópico das superfícies de fratura dos corpos de prova de ensaio de impacto Charpy, antes e após a irradiação, (a) 0 kGy, (b) 25 kGy, (c) 50 kGy, (d) 75 kGy, (e) 100 kGy e (f) 125 kGy	110
FIG. 4.13:	Microfotografias SEM da região do início de fratura em corpos de prova de impacto.....	111
FIG. 4.14:	Microfotografia eletrônica da superfície de fratura do corpo de prova de impacto Charpy irradiado com 100 kGy.....	112
FIG. 4.15:	Aspecto macroscópico das superfícies de fratura dos corpos de prova dos ensaios de tenacidade à fratura, antes e após a irradiação...	113
FIG. 4.16:	Microfotografias SEM da região do início de fratura em corpos de prova ensaiados a 10 mm/min, (a) 0 kGy; (b) 25 kGy; (c) 50 kGy; (d) 75 kGy; (e) 100 kGy e (f) 125 kGy.....	114
FIG. 4.17:	Aspecto da superfície de fratura dos corpos de prova do ensaio de tenacidade à fratura do material não irradiado testado a 500 mm/min	115
FIG. 4.18:	Aspecto da superfície de fratura do corpo de prova de tenacidade à fratura, não irradiado, ensaiado a 500 mm/min.....	115
FIG. 4.19:	Fotografias das regiões 2 e 3 da superfície de fratura do corpo de prova de policarbonato não irradiado ensaiado a 500 mm/min.....	116
FIG. 4.20:	Microfotografias da região 4 da superfície de fratura do corpo de prova de policarbonato não irradiado ensaiado a 500 mm/min.....	117
FIG. 4.21:	Variação do índice de carbonila com a dose de radiação.....	118
FIG. 4.22:	Curvas TGA do policarbonato, antes e após a irradiação.....	119
FIG. 4.23:	Variação da $T_g$ do policarbonato com a dose de radiação.....	120
FIG. 4.24:	Curvas de DMTA para o PC, antes e após a irradiação.....	121
FIG. 4.25:	Variação da $T_g$ com a dose de radiação no ensaio de DMTA do policarbonato, antes e após a irradiação.....	122
FIG. 4.26:	Curvas de regressão linear obtidas a partir da viscosidade das soluções de policarbonato em clorofórmio, antes e após a irradiação.	122

FIG. 4.27:	Determinação de G(S) para o policarbonato.....	124
FIG. 4.28:	Variação da transmitância luminosa na região do visível, para o policarbonato em função da dose de radiação.....	125
FIG. 8.2.1	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração (100 kGy).....	138
FIG. 8.2.2	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração (25 kGy).....	138
FIG. 8.2.3	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração (50 kGy).....	138
FIG. 8.2.4	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração (75 kGy).....	139
FIG. 8.2.5	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração (100 kGy).....	139
FIG. 8.2.6	Curvas tensão-deformação do ensaio de tração (125 kGy).....	139
FIG. 8.3.1	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão (0 kGy).....	140
FIG. 8.3.2	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão (25 kGy).....	140
FIG. 8.3.3	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão (50 kGy).....	140
FIG. 8.3.4	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão (75 kGy).....	141
FIG. 8.3.5	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão (100 kGy).....	141
FIG. 8.3.6	Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão (125 kGy).....	141
FIG. 8.5.1	Curvas do ensaio de tenacidade à fratura (0 kGy).....	143
FIG. 8.5.2	Curvas do ensaio de tenacidade à fratura (25 kGy).....	143
FIG. 8.5.3	Curvas do ensaio de tenacidade à fratura (50 kGy).....	143
FIG. 8.5.4	Curvas do ensaio de tenacidade à fratura (75 kGy).....	144
FIG. 8.5.5	Curvas do ensaio de tenacidade à fratura (100 kGy).....	144
FIG. 8.5.6	Curvas do ensaio de tenacidade à fratura (125 kGy).....	144
FIG. 8.6.1	Espectro de absorvância para a amostra não-irradiada.....	145
FIG. 8.6.2	Espectro de absorvância para a amostra irradiada com 25 kGy.....	145
FIG. 8.6.3	Espectro de absorvância para a amostra irradiada com 50 kGy.....	146
FIG. 8.6.4	Espectro de absorvância para a amostra irradiada com 75 kGy.....	146
FIG. 8.6.5	Espectro de absorvância para a amostra irradiada com 100 kGy.....	147
FIG. 8.6.6	Espectro de absorvância para a amostra irradiada com 125 kGy.....	147
FIG. 8.7.1	Curva termogravimétrica (0 kGy).....	148
FIG. 8.7.2	Curva termogravimétrica (25 kGy).....	148
FIG. 8.7.3	Curva termogravimétrica (50 kGy).....	148
FIG. 8.7.4	Curva termogravimétrica (75 kGy).....	149
FIG. 8.7.5	Curva termogravimétrica (100 kGy).....	149
FIG. 8.7.6	Curva termogravimétrica (125 kGy).....	149

## LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1.1:	Influência da rigidez da cadeia sobre a $T_g$ .....	29
TAB. 2.1.2:	Influência das dimensões do grupo pendente sobre a $T_g$ .....	29
TAB. 2.1.3:	Influência das forças de interação entre as cadeias sobre a $T_g$ .....	30
TAB. 2.1.4 :	Principais diferenças entre polímero amorfos e semi-cristalinos.....	34
TAB. 2.1.5:	Influência da temperatura e da cristalinidade nas propriedades.....	35
TAB. 2.2.1:	Propriedades típicas do policarbonato de Bisfenol-A .....	40
TAB. 2.4.1:	Energia e velocidades típicas para vários tipos de radiação.....	70
TAB. 2.4.2:	Efeitos da radiação em polímeros.....	75
TAB. 2.4.3:	Tipos de degradação em função do modo de iniciação.....	75
TAB. 2.4.4 :	Rendimento da química das radiações de polímeros.....	77
TAB. 3.1:	Propriedades comerciais do policarbonato Lexan Margard.....	90
TAB. 3.2 :	Termos mais empregados em viscosimetria de soluções .....	97
TAB. 3.3:	Preparação das soluções diluídas .....	98
TAB. 4.1:	Valores médios de dureza em função da dose de radiação.....	101
TAB. 4.2:	Resistência à tração e alongamento na ruptura, antes e após a irradiação.....	102
TAB. 4.3:	Resistência ao escoamento e alongamento no escoamento, antes e após a irradiação.....	104
TAB. 4.4:	Energia absorvida no ensaio de impacto Charpy.....	105
TAB. 4.5:	Valores de $K_{ap}$ em função da dose e da velocidade de ensaio.....	107
TAB. 4.6:	Intensidades de absorção para o PC, antes e após a irradiação.....	117
TAB. 4.7:	Variação da temperatura de degradação antes e após a irradiação.....	119
TAB. 4.8:	Variação da temperatura de transição vítrea com a dose de radiação obtida por DSC para o policarbonato, antes e após a irradiação.....	120
TAB. 4.9:	Variação da $T_g$ com a dose de radiação no ensaio de DMTA do policarbonato, antes e após a irradiação.....	121
TAB. 4.10:	Viscosidade intrínseca e peso molecular viscosimétrico médio para o policarbonato, antes e após a irradiação.....	123
TAB. 4.11 :	Variação da transmitância luminosa na região do visível, para o policarbonato em função da dose de radiação.....	124

TAB. 8.1.1:	Resultados individuais do ensaio de dureza	137
TAB. 8.2.1:	Resistência à tração e alongamento na ruptura (0 kGy).....	138
TAB. 8.2.2:	Resistência à tração e alongamento na ruptura (25 kGy).....	138
TAB. 8.2.3:	Resistência à tração e alongamento na ruptura (50 kGy).....	138
TAB. 8.2.4:	Resistência à tração e alongamento na ruptura (75 kGy).....	139
TAB. 8.2.5:	Resistência à tração e alongamento na ruptura (100 kGy).....	139
TAB. 8.2.6:	Resistência à tração e alongamento na ruptura (125 kGy).....	139
TAB. 8.3.1:	Tensão de escoamento e alongamento no escoamento (0 kGy).....	140
TAB. 8.3.2:	Tensão de escoamento e alongamento no escoamento (25 kGy).....	140
TAB. 8.3.3:	Tensão de escoamento e alongamento no escoamento (50 kGy).....	140
TAB. 8.3.4:	Tensão de escoamento e alongamento no escoamento (75 kGy).....	141
TAB. 8.3.5:	Tensão de escoamento e alongamento no escoamento (100 kGy).....	141
TAB. 8.3.6:	Tensão de escoamento e alongamento no escoamento (125 kGy).....	141
TAB. 8.4.1:	Resultados individuais do ensaio de impacto Charpy.....	142
TAB. 8.5.1:	Tenacidade à fratura aparente (0 kGy).....	143
TAB. 8.5.2:	Tenacidade à fratura aparente (25 kGy).....	143
TAB. 8.5.3:	Tenacidade à fratura aparente (50 kGy).....	143
TAB. 8.5.4:	Tenacidade à fratura aparente (75 kGy).....	144
TAB. 8.5.5:	Tenacidade à fratura aparente (100 kGy).....	144
TAB. 8.5.6:	Tenacidade à fratura aparente (125 kGy).....	144
TAB. 8.7.1:	Dados do ensaio de TGA (0 kGy).....	148
TAB. 8.7.2:	Dados do ensaio de TGA (25 kGy).....	148
TAB. 8.7.3:	Dados do ensaio de TGA (50 kGy).....	148
TAB. 8.7.4:	Dados do ensaio de TGA (75 kGy).....	149
TAB. 8.7.5:	Dados do ensaio de TGA (100 kGy).....	149
TAB. 8.7.6:	Dados do ensaio de TGA (125 kGy).....	149
TAB. 8.8.1:	Dados do ensaio de DSC (0 kGy).....	150
TAB. 8.8.2:	Dados do ensaio de DSC (25 kGy).....	150
TAB. 8.8.3:	Dados do ensaio de DSC (50 kGy).....	150
TAB. 8.8.4:	Dados do ensaio de DSC (75 kGy).....	151
TAB. 8.8.5:	Dados do ensaio de DSC (100 kGy).....	151
TAB. 8.8.6:	Dados do ensaio de DSC (125 kGy).....	151

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

DMTA – análise termodinâmica-mecânica  
DSC – calorimetria de varredura diferencial  
Gy – Gray  
IC – índice de carbonila  
PC – policarbonato  
PE – polietileno  
PS - poliestireno  
PPO – poli(óxido de fenileno)  
PP – polipropileno  
PTFE – poli(tetrafluor etileno)  
PVC – poli(cloreto de vinila)  
Rad – radiation absorbed dose  
TGA – análise termogravimétrica

### SÍMBOLOS

eV – elétron volt  
J – Joule  
h – constante de Planck  
 $\eta$  - viscosidade  
 $\nu$  – frequência da radiação  
 $\Delta S$  – variação de entropia  
 $\Delta H$  – variação de entalpia  
DP – grau de polimerização  
 $T_m$  – temperatura de fusão  
 $T_g$  – temperatura de transição vítrea  
Z – número atômico  
m – massa

## **LISTA DE SIGLAS**

IPD – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento

ICRU – International Commission on Radiation Units and Measurements

IMA/UFRJ – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano / Universidade Federal do Rio de Janeiro

ASTM – American Society for Testing and Materials

IME – Instituto Militar de Engenharia



## RESUMO

Foi estudado o comportamento do policarbonato de Bisfenol-A (PC), antes e após a irradiação gama ao ar. O material foi submetido a ensaios mecânicos (dureza, tração, flexão, impacto Charpy e tenacidade à fratura), físico-químicos (espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica, calorimetria de varredura diferencial, análise termodinâmica-mecânica, peso molecular viscosimétrico, coeficiente de degradação G(S) e transmitância) e análise fratográfica (exame visual, microscopia ótica e microscopia eletrônica de varredura).

As propriedades mecânicas do PC foram pouco afetadas pela irradiação gama, na faixa de dose estudada. A exposição do PC à radiação provocou uma pequena redução nos valores de resistência à tração. A tenacidade à fratura aparente foi a propriedade mais afetada pela irradiação.

A temperatura de transição vítrea e a estabilidade térmica do material não apresentaram variação significativa.

A análise por espectroscopia na região do infravermelho comprovou que a degradação do PC ocorre por meio de cisões das cadeias no grupo carbonila, provocando a diminuição do peso molecular.

A análise fratográfica caracterizou, com sucesso, os mecanismos de fratura atuantes e confirmou os valores numéricos dos ensaios mecânicos.

## ABSTRACT

The behavior of polycarbonate (PC) was studied before and after gamma irradiation in the air. The characterization of material was performed through mechanical tests (hardness, tension, bending, impact and fracture toughness), physical chemical tests (infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, thermo-mechanical analysis, viscosimetric molecular weight, G-value and transmittance) and fractography (optical microscopy and scanning electron microscopy).

The mechanical properties of PC were slightly affected by gamma irradiation, in the considered dose range. The exposition of PC to gamma radiation produced a small reduction in values of tensile strength. The apparent fracture toughness was the property more influenced by irradiation.

The glass transition temperature and thermal stability of material doesn't presented expressive change.

The infrared spectroscopy analysis confirmed degradation occurred by chain scission on carbonyl groups, decreasing molecular weight.

Fractography showed, successfully, fracture mechanisms and confirmed the numerical values of mechanical tests.

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS**

O efeito das radiações ionizantes em materiais poliméricos tem despertado grande interesse por parte de pesquisadores e vem crescendo nos últimos anos. A irradiação de polímeros é um processo amplamente utilizado em muitas indústrias, por exemplo, eletrônica, médica, farmacêutica, nuclear e aeroespacial. A microlitografia, processo essencial na fabricação de circuitos integrados, envolve a modificação da solubilidade ou volatilidade de um filme polimérico pela radiação.

A esterilização por radiação de itens médicos e farmacêuticos, fabricados em material polimérico, é uma tendência que vem da conveniência do processo e da preocupação com a toxidez dos esterilizantes químicos, portanto, informações a respeito da radiólise de polímeros naturais e sintéticos utilizados na indústria biomédica é necessária para a manutenção da segurança. O policarbonato vem sendo empregado em dosímetros de radiação e em diversos dispositivos da indústria médica, donde a grande preocupação em determinar seu comportamento sob irradiação gama.

Além disto, embora existam muitas informações a respeito das propriedades mecânicas de termoplásticos não-irradiados, pouco se sabe em relação a materiais poliméricos irradiados. Desta forma, foi escolhido para esta dissertação de mestrado um termoplástico de grande aplicação em engenharia, o policarbonato de Bisfenol-A.

### **1.2. OBJETIVO DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

O objetivo desta Dissertação de Mestrado é estudar a influência da radiação gama sobre as propriedades mecânicas, físicas e químicas do policarbonato de Bisfenol-A, a fim de determinar parâmetros que possibilitem a obtenção de propriedades ótimas, bem como controlar os danos aos quais o material é submetido.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção serão apresentados conceitos necessários à compreensão dos capítulos posteriores.

### 2.1 INTRODUÇÃO A POLÍMEROS

Inicialmente, é necessário distinguir os termos macromolécula e polímero. Macromolécula é uma molécula grande, com alto peso molecular, enquanto que polímeros são macromoléculas caracterizadas por seu formato, estrutura química e composição, apresentando pesos moleculares da ordem de  $10^3$  a  $10^6$ , em cuja estrutura se encontram repetidas unidades químicas simples conhecidas como meros.

Um importante parâmetro na ciência dos polímeros é o grau de polimerização, que é definido como o número de meros da cadeia polimérica sendo representado por DP ou n. O peso molecular do polímero como um todo é dado por (MANO, 1985):

$$(PM)_P = DP \cdot (PM)_M$$

onde  $(PM)_P$  é o peso molecular do polímero e  $(PM)_M$  é o peso molecular do monômero.

Existem várias formas de classificar polímeros, algumas delas são (MANO, 1991):

a) *Quanto à ocorrência* – os polímeros podem ser naturais ou sintéticos:

Naturais - Os polímeros naturais, em geral, possuem estruturas mais complexas que os sintéticos e, normalmente, já existem na natureza. Dentre os mais importantes estão os carboidratos (celulose, amido, glicogênio etc), as proteínas (existentes em todos os seres vivos) e os ácidos nucléicos (existentes no núcleo das células vivas e responsáveis pelas características genéticas dos seres vivos).

Sintéticos - São polímeros fabricados pelo homem, a partir de moléculas simples. Dentre eles estão a poliamida, o polietileno, o poli(cloreto de vinila), o policarbonato etc.

b) *Quanto à conformação da cadeia* – existem duas conformações básicas, zigzag e novelo aleatório. A conformação zigzag é encontrada em polímeros no estado sólido, podendo ser estendida, distorcida ou em hélice, dependendo do grau de ordenação das cadeias. A Figura 2.1.1 mostra, esquematicamente, a estrutura em hélice do polipropileno

(PP). A conformação em novelo pode ser encontrada no estado sólido (quando as cadeias apresentam-se no estado amorfo) e, também, no estado líquido e em solução.

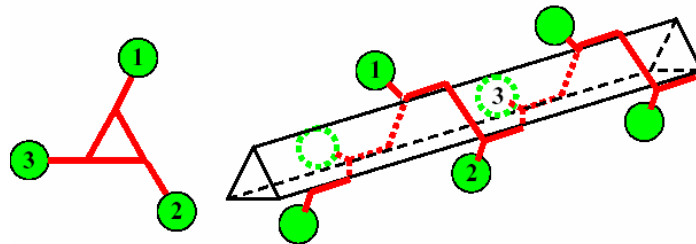


FIG. 2.1.1 – Estrutura em hélice do polipropileno isotático

c) *Quanto à forma molecular* – existem três formas principais: linear, ramificada e reticulada (Figura 2.1.2). Os ramos laterais dificultam a aproximação das cadeias poliméricas e, portanto, diminuem as interações moleculares, acarretando prejuízo às propriedades mecânicas e plastificando internamente o polímero. Os polímeros reticulados têm cadeias mais complexas, com ligações cruzadas. O número de ligações cruzadas pode ser controlado de modo a obter polímeros levemente ou altamente reticulados. Como consequência imediata, surgem propriedades diferentes no produto, especialmente em relação à fusibilidade e solubilidade. A formação de retículos, devido às ligações cruzadas entre as moléculas, “amarra” as cadeias, impedindo seu deslizamento umas sobre as outras, aumentando a resistência mecânica e tornando o polímero infusível e insolúvel.

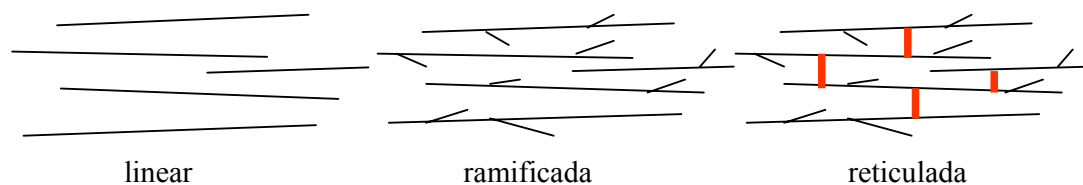


FIG. 2.1.2 – Representação esquemática das cadeias macromoleculares

d) *Quanto às características de fusibilidade* – são denominados *termoplásticos*, os polímeros que fundem por aquecimento e solidificam no resfriamento, em um processo reversível. Os polímeros que não são capazes de tornarem-se fluidos porque as cadeias macromoleculares estão unidas entre si por ligações químicas (reticulação) são denominados *termorrígidos*.

e) *Quanto à isomeria geométrica (configuração)* – quando o monômero possui uma dupla ligação entre os átomos de carbono, o polímero pode apresentar duas configurações *cis* e

*trans*. O polímero será *cis* quando os grupos ligados aos átomos de carbono da dupla ligação estiverem do mesmo lado da cadeia e será *trans* quando eles estiverem em lados opostos.

f) *Quanto ao estereo-isomeria ou taticidade (configuração)* – os polímeros podem ser classificados em isotáticos, sindiotáticos e atáticos, de acordo com posicionamento do grupo substituinte na projeção planar (Figura 2.1.3). Se todos os grupos estiverem projetados do mesmo lado o polímero é isotático, se eles se apresentarem de forma alternada, de um lado e de outro da cadeia, o polímero será sindiotático e se não houver ordenamento ele será atático.

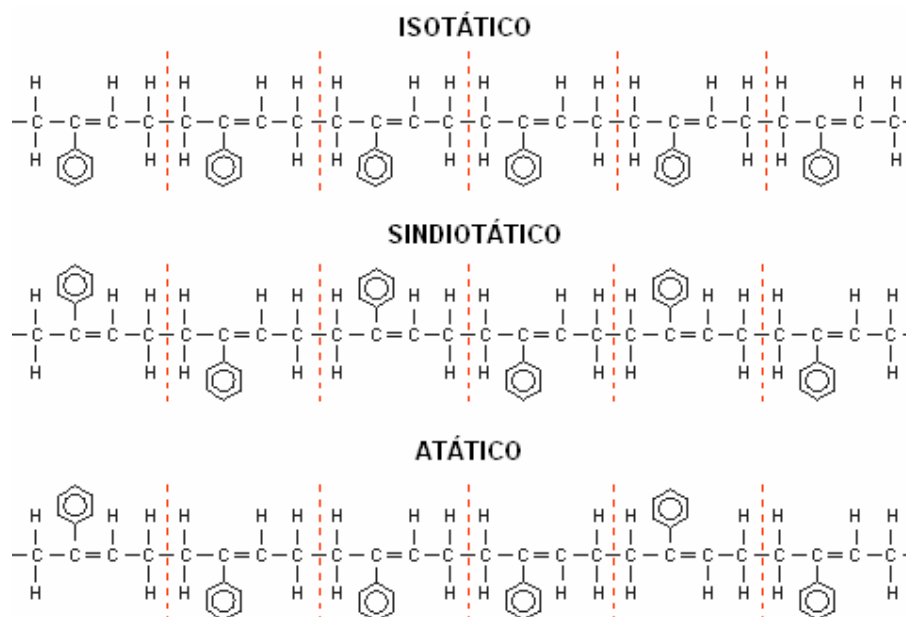


FIG. 2.1.3 – Taticidade de um polímero

g) *Quanto ao comportamento mecânico* – existem três classes principais, que são: plásticos, borrachas ou elastômeros e fibras. Plásticos são materiais que se tornam fluidos e moldáveis por ação isolada ou conjunta de calor e pressão. Borrachas ou elastômeros são materiais macromoleculares que exibem elasticidade em longa faixa à temperatura ambiente. As fibras se caracterizam por uma razão elevada entre o comprimento e as dimensões laterais, são resistentes à deformação e caracterizadas por alto valor de módulo de elasticidade e baixo valor de porcentagem de alongamento.

h) *Quanto à variedade de meros que compõe a cadeia* – os polímeros formados por um único tipo de mero são chamados *homopolímeros*. Uma cadeia de polímeros formada por mais de um tipo de mero é denominado copolímero. Os copolímeros formados por dois tipos

de meros podem ser divididos em: copolímeros aleatórios ou randômicos (estatísticos), copolímeros alternados, em bloco e enxertados.

i) *Quanto ao método de preparação* - Os polímeros podem ser classificados pelo tipo de reação que lhe dá origem, sendo divididos em polímeros de adição e de condensação, conforme ocorra uma simples reação de adição, sem subprodutos, ou uma reação onde ocorre a liberação de pequenas moléculas ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , entre outras).

j) *Quanto ao grupo funcional* – os polímeros podem ser classificados em famílias, de acordo com o grupo funcional presente no mero. Existem diversas classificações de polímeros relatadas na literatura. Algumas das famílias de polímeros são mostradas abaixo (CAS, 1995):

- **Polioléfinas** – são polímeros em que os monômeros têm como base o grupo  $H_2C=CH_2$ . O monômero é acíclico, sem anéis aromáticos e só possui átomos de hidrogênio e carbono. As poliolefinas, em geral, apresentam excelentes propriedades de isolamento elétrico e boa resistência química. Os principais polímeros que fazem parte deste grupo são: polietilenos (PE), polipropilenos (PP), polibutilenos e copolímeros etileno polipropileno (EPDM).

- **Poliestirenos** – são polímeros em que o monômero tem como esqueleto base  $C=C-AA$ , onde AA é um anel aromático. Os poliestirenos, em geral, são amorfos, duros e frágeis, apresentam excelentes propriedades elétricas, boa estabilidade térmica e dimensional e apresentam custo relativamente pequeno. O aumento da resistência ao impacto é obtido pela mistura (blenda) com borracha. O poliestireno de alto impacto (HIPS) é o polímero mais empregado deste grupo.

- **Poliâmidas** – são polímeros que apresentam o grupo  $-CO-NH-$  na cadeia principal. Não pertencem a este grupo polímeros produzidos a partir de amidas insaturadas. As poliâmidas apresentam elevada resistência mecânica, elevada resistência à abrasão, elevada tenacidade e baixo coeficiente de fricção. Os polímeros mais conhecidos deste grupo são os nylons.

- **Poliacrilatos** – são polímeros onde o monômero inicial tem o esqueleto do ácido acrílico:  $H_2C=C(CH_3)-COOCH_3$ . Os poliacrilatos apresentam boa transmitância luminosa na região visível e são duros. Os polímeros mais conhecidos deste grupo são a poliacrilonitrila (PAN) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA).

- **Poliuretanos** – são polímeros que apresentam o grupo  $-O-CO-NH-$  na cadeia principal. Possui resistência à abrasão e ao calor, sendo utilizado em isolamentos, revestimento interno de roupas, calçados e em pranchas de surfe.

- **Resinas epoxídica** – são polímeros de monômeros que apresentam dois ou mais grupos epóxi (Figura 2.1.4) na cadeia principal. São materiais termorrígidos e apresentam excelente combinação de propriedades mecânicas e resistência à corrosão, estabilidade dimensional e boa adesão.

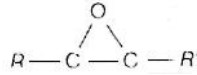


FIG. 2.1.4 – Grupo epóxi

- **Resinas fenólicas** – são polímeros de fenóis com aldeídos. São polímeros termorrígidos de alto desempenho, que apresentam excelente estabilidade térmica, sendo muito empregadas como matriz de materiais compósitos.

- **Poliésteres** – são caracterizados pela presença do grupo –CO-O. Os poliésteres podem ser termorrígidos ou termoplásticos, apresentando propriedades que variam em cada caso. Os poliésteres mais conhecidos são o poli(tereftalato de etileno) (PET) e o poli(tereftalato de butileno) (PBT).

- **Policarbonatos** – são poliésteres que apresentam o grupo O-CO-O na cadeia principal. Estes polímeros apresentam excepcional resistência ao impacto, transparência e estabilidade dimensional.

2.1.1 PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DOS POLÍMEROS (BILLMEYER, 1984; CHANDA, 1987; DOMINGHAUS, 1993, CALLISTER, 1997; LUCAS e colaboradores, 2001).

*Peso molecular* – é talvez a característica mais importante de um polímero e que o distingue das espécies de baixo peso molecular. Os polímeros apresentam uma distribuição de comprimentos de cadeia e, portanto, de diferentes graus de polimerização e peso molecular. Esta distribuição pode ser ilustrada por um gráfico de frequência de cada peso molecular no polímero (Figura 2.1.5).



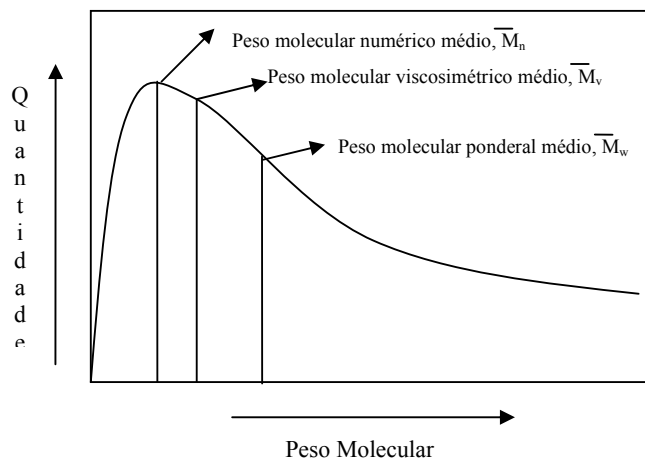


FIG. 2.1.5 – Distribuição de peso molecular e valores de peso molecular médio de um polímero

As medidas de peso molecular, em face desta distribuição, fornecem apenas um valor médio. Os valores de peso molecular normalmente determinados são: peso molecular numérico médio, peso molecular ponderal médio e peso molecular viscosimétrico médio.

A utilização de métodos baseados no número de moléculas ( $N_i$ ) do tipo  $i$ , de peso molecular  $M_i$ , leva a determinação do peso molecular numérico médio, que é definido pela Equação 2.1:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i} \quad \text{EQ. 2.1}$$

O peso molecular numérico médio poderá ser calculado desde que a massa em gramas da amostra polimérica seja conhecida, e o número de moléculas deste polímero possa ser determinado. Métodos baseados em análise de grupo terminal e em medidas de propriedades coligativas (pressão osmótica, ponto de ebulição, pressão de vapor etc.) fornecem o número de moléculas por grama do material e, portanto, são utilizados para a determinação do peso molecular numérico médio.

O peso molecular ponderal é definido por médias ponderadas, com base na fração em peso ( $w_i$ ) das moléculas de um determinado peso molecular e é definido pela Equação 2.2:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i} \quad \text{EQ. 2.2}$$

Os valores de peso molecular ponderal são obtidos por meio de métodos que são mais sensíveis à presença de moléculas de tamanho maior, sendo o do espalhamento de luz, o mais usual.

Os métodos baseados na medida da viscosidade das soluções poliméricas levam ao peso molecular viscosimétrico médio, que é definido pela Equação 2.3:

$$\overline{M}_v = \left[ \frac{\sum N_i M_i^{1+\alpha}}{\sum N_i M_i} \right]^{1/\alpha} \quad \text{EQ. 2.3}$$

Moléculas de baixo peso molecular afetam mais os valores de  $\overline{M}_n$ , enquanto que moléculas de peso molecular mais elevado têm maior influência no cálculo de  $\overline{M}_w$ .

A polidispersão ou distribuição de peso molecular de um polímero é determinada a partir da razão  $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ . Para amostras monodispersas, os valores de  $\overline{M}_w$  e  $\overline{M}_n$  são quase iguais, e a polidispersão é igual a 1.

O peso molecular dos polímeros depende, para cada monômero, das condições de polimerização. Para uma mesma estrutura polimérica, as propriedades variam progressivamente com o peso molecular. A variação torna-se pouco expressiva quando os pesos atingem ou excedem a ordem de grandeza de  $10^5$ . O aumento do peso molecular provoca aumento nas seguintes propriedades:

- Resistência à tração
- Alongamento na ruptura
- Tenacidade
- Resistência ao impacto
- Ponto de fusão
- Viscosidade
- Resistência à fluência
- Dificuldade de processamento.

*Estado vítreo* - A Figura 2.1.6 mostra o comportamento de um polímero quando resfriado a partir do estado líquido. A linha ABCF representa o resfriamento de um polímero cristalino, enquanto que a linha ABDE representa o resfriamento de um polímero vítreo. O segmento BC representa a diminuição de volume, enquanto que as curvaturas dos segmentos AB e FC representam, respectivamente, o coeficiente de expansão térmica nas fases cristalina e líquida. (VAN DER VEGT, 2002).

Os materiais, quando resfriados a partir do estado líquido, se solidificam ao atingirem a temperatura de solidificação. Esta mudança de estado é acompanhada, na maioria dos casos, por diminuição do volume e diminuição de energia térmica (entalpia de fusão).

Os polímeros que não cristalizam (amorfos ou vítreos), quando resfriados abaixo da temperatura indicada por B, permanecem fluidos, solidificando-se em D, sem nenhuma mudança significativa de volume livre. O resfriamento do material continua até que atinja a temperatura ambiente em E. O segmento DE possui a mesma curvatura de FC e, nesta

situação, o material se apresenta num estado sem ordenamento (estado vítreo), o qual apresenta um volume específico maior que o estado cristalino.

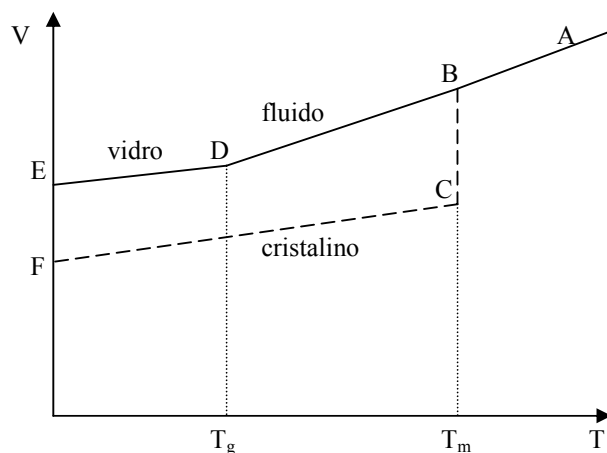


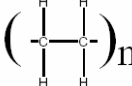
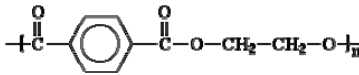
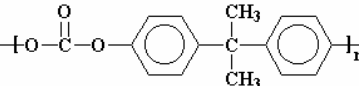
FIG. 2.1.6 – Curvas típicas de resfriamento de um polímero (VAN DER VEGT, 2002)

Existe uma temperatura (ponto D), denominada temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , abaixo da qual o volume livre não sofre grande variação e a partir da qual o volume livre aumenta significativamente com a temperatura. O volume livre no estado vítreo permite movimentos de pequenas partes da cadeia ou pequenos grupos pendentes. Estes movimentos são possíveis a partir de determinadas temperaturas e são detectados devido a uma leve diminuição no módulo de elasticidade. Estas transições são conhecidas como transições secundárias tipo  $\beta$ ,  $\gamma$ , ..., de acordo com a ordem em que aparecem em relação ao resfriamento do material. Além do módulo de elasticidade, estas transições podem ser verificadas pelo fator de perda,  $\tan \delta$ , que é a razão entre o módulo elástico,  $E'$ , e o módulo viscoso,  $E''$ . A  $\tan \delta$  mostra um pico acentuado na  $T_g$  e picos menos pronunciados nas transições secundárias. As transições secundárias são, em geral, importantes para a tenacidade do material, pois criam a possibilidade de dissipar energia em carregamentos dinâmicos, tornando o polímero menos frágil.

A temperatura de transição vítrea é afetada pela flexibilidade da cadeia principal e pelas forças de interação entre as cadeias. A flexibilidade da cadeia principal é função de reticulação, dimensões dos grupos pendentes e rigidez da cadeia. Quanto maior a quantidade de reticulação e rigidez da cadeia principal, maiores serão os valores de  $T_g$ . A presença de anéis aromáticos, duplas ou triplas ligações, e heteroátomos na cadeia principal tende a

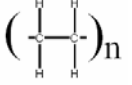
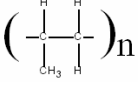
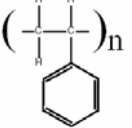
aumentar a rigidez. A Tabela 2.1.1 mostra o efeito da rigidez da cadeia principal sobre a  $T_g$  para alguns polímeros.

TAB. 2.1.1 – Influência da rigidez da cadeia sobre a  $T_g$

Estrutura química	Nome	$T_g$ (°C)
	PE	-120
	PET	70
	PC	150

O efeito das dimensões do grupo pendente pode ser visualizado na Tabela 2.1.2. Em geral, quanto maior o grupo pendente, maior é o valor da  $T_g$ .

TAB. 2.1.2 – Influência das dimensões do grupo pendente sobre a  $T_g$

Estrutura Química	Nome	$T_g$ (°C)
	PE	-120
	PP	-18
	PS	100

Outro fator que influencia a  $T_g$  são as forças de interação entre as cadeias. As forças de interação mais intensas entre as cadeias são as forças de dipolo. A influência destas forças pode ser exemplificada na Tabela 2.1.3, na qual o tamanho dos grupos pendentes é muito próximo.

TAB. 2.1.3 – Influência das forças de interação entre as cadeias sobre a  $T_g$

Estrutura Química	Nome	T <sub>g</sub> (°C)
$\left( \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	PP	-18
$\left( \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right)_n$	PVC	90
$\left( \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C} - \text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{CN} \end{array} \right)_n$	PAN	120

As forças de interação podem ser diminuídas pelo aumento do comprimento das cadeias pendentes, reduzindo a T<sub>g</sub>. Este efeito é maior que o de aumento de rigidez provocado pelo tamanho do grupo pendente.

*Estado cristalino* - Uma condição necessária, mas não suficiente, para a cristalização de um polímero é uma estrutura de cadeia regular, que possibilita a formação de cristais em uma rede cristalina (VAN DER VEGT, 2002). Esta condição pode ser atingida quando, por exemplo:

- os grupos laterais em ambos os lados da cadeia são iguais e a cadeia é simétrica, como ocorre nas cadeias do polietileno, poli(tetrafluor etileno), poli(cloreto de vinilideno), poli(sulfeto de fenileno), entre outros;
- os grupos laterais são pequenos o suficiente para se acomodarem na rede cristalina, como ocorre no poli(álcool vinílico), onde o grupo OH possui dimensões tais que a cristalização acontece em uma rede similar a do PE;
- existem grupos pendentes apenas de um dos lados da cadeia, como no poli(tereftalato de etileno), policarbonato e poliamida;
- existe um arranjo regular do grupo pendente, como polipropileno e polibutileno isotático. Alguns polímeros sindiotáticos podem apresentar um pequeno grau de cristalinidade.

O grau de cristalinidade de um polímero depende da velocidade de resfriamento durante a solidificação e da velocidade de cristalização. A cristalização é dificultada quando o polímero é resfriado em velocidades muito altas. O grau de cristalinidade de um polímero diminui com a velocidade de cristalização (PERKINS, 1999).

O estado cristalino em um polímero é modificado quando, no aquecimento ou no resfriamento, ele atinge uma temperatura de transição, fusão ( $T_m$ ) ou cristalização ( $T_c$ ). Nesta transição, as fases sólida e líquida estão em equilíbrio termodinâmico e, portanto, as energias livres ( $G$ ) são iguais e a temperatura de transição é dada por uma relação entre  $\Delta H$  e  $\Delta S$  (Equação 2.4). Para a temperatura de transição vítrea, não existe uma relação similar, pois  $\Delta H$  e  $\Delta S$  são nulos.

$$G_l = G_s \Rightarrow H_l - TS_l = H_s - TS_s \Rightarrow T_m = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad \text{EQ. 2.4}$$

A diferença de entalpia entre os estados cristalino e líquido, calor de fusão, é governada pela diferença entre as forças de interação no estado líquido e sólido. A diferença de entropia entre os estados sólido e líquido está relacionada ao aumento da desordem quando o material funde. A entropia está, então, associada ao aumento das conformações possíveis da cadeia e, portanto, é governada pela flexibilidade da cadeia. Logo, quanto maiores as forças de interação ( $\Delta H$ ), e menor flexibilidade da cadeia ( $\Delta S$ ), maior será a  $T_m$ .

Outros fatores que podem afetar a  $T_m$  são o peso molecular e as dimensões dos cristais. Quanto menores estas últimas, menor é a  $T_m$ . A influência do peso molecular sobre a  $T_m$  é ilustrada na Figura 2.1.7:

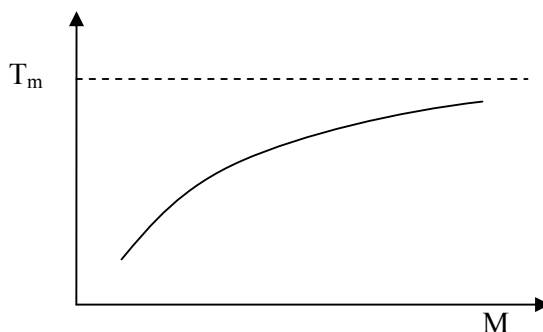


FIG. 2.1.7 – Efeito do peso molecular sobre a temperatura de fusão

Os materiais poliméricos podem ser cristalinos mas, face ao tamanho e complexidade das cadeias, são normalmente, semicristalinos. O estado cristalino envolve arranjos ordenados de moléculas, ao invés de átomos ou de íons isolados, como ocorre nos metais e cerâmicos. Portanto, em polímeros, os arranjos atômicos são mais complexos.

A estrutura zig-zag completamente estendida é a conformação que apresenta a menor energia para uma cadeia isolada, portanto, nas estruturas cristalinas, as conformações de cadeia completamente estendida são as mais favoráveis. Este tipo de estrutura é encontrado

em polietileno, poli(álcool vinílico) e na maioria das poliamidas (BILLMEYER, 1984). A Figura 2.1.8 apresenta a estrutura cristalina do polietileno. A célula unitária é ortorrômbica, com parâmetros de rede  $a = 7,41 \text{ \AA}$ ,  $b = 4,94 \text{ \AA}$  e  $c = 2,55 \text{ \AA}$ , apresentando, em média, dois meros por célula unitária.

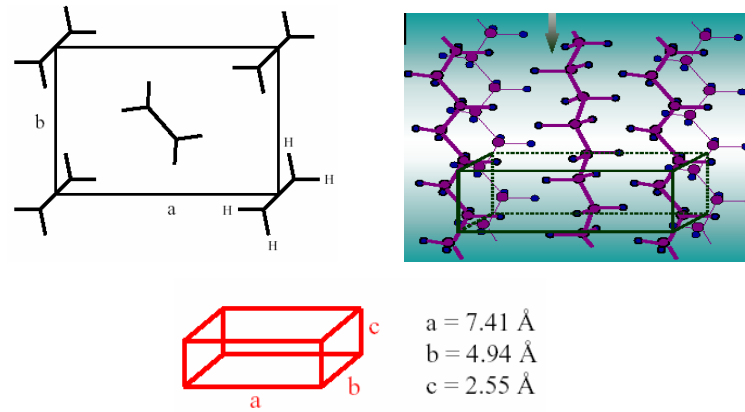


FIG. 2.1.8 – Célula unitária ortorrômbica de um polietileno. (CALLISTER, 1997)

Outra estrutura bastante conhecida é a estrutura helicoidal. Polímeros com grupos pendentes grandes e regularmente espaçados ao longo da cadeia, normalmente, adquirem esta conformação, porque ela permite o empacotamento sem muita distorção das cadeias. Esta estrutura é comum em polímeros isotáticos e no poli(tetraflúor etileno).

Um polímero semi-cristalino é um sistema heterogêneo constituído por regiões cristalinas e amorfas. As regiões ou volumes de matéria em que as unidades estruturais, átomos, íons, ou meros estão arranjadas são chamadas de cristalitos.

O modelo mais antigo da morfologia de polímeros é o da micela franjada. Neste modelo, o polímero semi-cristalino consiste de pequenas regiões cristalinas (cristalitos ou micelas), cada uma com um determinado alinhamento, que estão espalhados dentro de uma matriz amorfa composta de moléculas orientadas aleatoriamente (Figura 2.1.9). Então, uma simples cadeia poderia passar através de vários cristalitos, bem como estender-se por regiões amorfas.

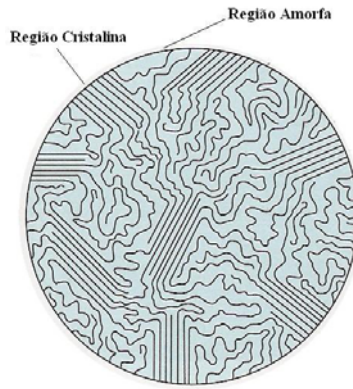


FIG. 2.1.9 – Modelo da micela franjada (CALLISTER, 1997)

Quando os polímeros são cristalizados a partir de soluções diluídas, é possível obter monocristais na forma de finas placas (lamelas) com aproximadamente 10-20 nm de espessura e 10  $\mu$ m de comprimento que aparecem numa estrutura multi-camadas. As cadeias moleculares dentro de cada lamela se dobram, saindo e entrando novamente nas lamelas; estas dobras ocorrem nas faces. Esta estrutura foi chamada de modelo da cadeia dobrada (Figura 2.1.10).

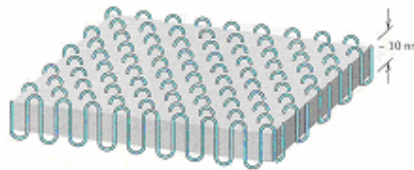


FIG. 2.1.10 – Modelo das cadeias dobradas (CALLISTER, 1997)

Quando a cristalização ocorre a partir de uma massa fundida, ocorre interferência entre as moléculas e o emaranhado entre as moléculas não permite que uma molécula seja arrastada para uma única lamela. Em tal estrutura, cada lamela é constituída por várias moléculas; contudo, o comprimento médio de cada cadeia é muito maior que a espessura da lamela e, portanto uma molécula participa de mais de uma lamela cristalina. Entre as lamelas, surge uma região amorfa constituída de moléculas pertencentes a mais de uma lamela. Estas moléculas fazem a ligação entre as moléculas e são chamadas de moléculas de ligação (“tie-molecules”).

As duas principais morfologias, em uma escala maior que a dos cristalitos, são os esferulitos e axialitos. Os axialitos são uma estrutura na qual o tamanho do cristal na direção da cadeia é essencialmente igual ao comprimento da cadeia. Os esferulitos são caracterizados



por sua estrutura esférica regular e são constituídos de sub-unidades lamelares intercaladas de regiões desordenadas (Figura 2.1.11).

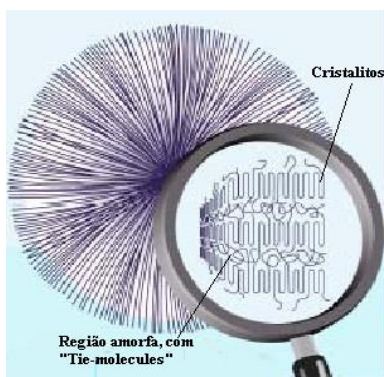


FIG. 2.1.11 – Estrutura esferulítica consistindo de cristalitos (lamelas) separados por regiões amorfas (CALLISTER, 1997)

O tamanho dos esferulitos pode atingir alguns milímetros e, portanto, eles podem ser facilmente observados ao microscópio, mesmo com pequenos aumentos. Conforme a temperatura de cristalização e taxa de resfriamento do polímero, obtêm-se estruturas esferulíticas diferentes, e este é um mecanismo de controle das propriedades mecânicas e ópticas dos polímeros. Em geral, quanto menor o tamanho do esferulito, maior é a tenacidade do material (PERKINS, 1999). As principais diferenças entre polímeros semi-cristalinos e vítreos são ilustradas na Tabela 2.1.4.

TAB. 2.1.4 – Principais diferenças entre polímeros amorfos e semi-cristalinos (VAN DER VEGT, 2002)

	Amorfo	Semi-cristalino
Característica estrutural	- Grupos laterais grandes - Ramificações e/ou reticulações - Forças de interação fracas	- Regularidade do mero - Forças intermoleculares fortes - Rigidez da cadeia
Propriedades	Baixa densidade Baixo ponto de fusão Alta transparência Maior flexibilidade	Ponto de fusão mais alto Maior resistência Maior densidade Menor transparência
Exemplos	Poliamidas (nylons) Polietileno Celulose	Policarbonato Poli(metacrilato de metila) Poliestireno

O efeito da cristalinidade sobre as propriedades de um polímero não é simples e, portanto, não pode ser analisado de forma genérica. A influência da cristalinidade nos polímeros depende fundamentalmente da temperatura. Para analisar o comportamento mecânico, os polímeros devem ser divididos em categorias, de acordo com o grau de cristalinidade e com a temperatura de emprego (Tabela 2.1.5). As melhores propriedades do ponto de vista das aplicações em engenharia são obtidas na faixa de cristalinidade intermediária. Quando a temperatura é muito inferior a  $T_g$ , não há movimento molecular e o material se comporta como um sólido duro e vítreo, independente de ser cristalino ou amorfo.

TAB. 2.1.5 – Influência da temperatura e da cristalinidade nas propriedades mecânicas de polímeros

Propriedades predominantes na faixa de temperatura	Grau de cristalinidade		
	Baixo (5-10%)	Intermediário (20-60%)	Alto (70-90%)
Acima da $T_g$	Borrachoso	Coureado, tenaz	Rígido, duro (frágil)
Abaixo da $T_g$	Vítreo, frágil	Como-chifre, tenaz	Rígido, duro, frágil

O aumento da cristalinidade também influencia outras propriedades. A transparência, em geral, diminui. Polímeros semi-cristalinos parecem opacos devido à diferença no índice de refração entre os domínios amorfos e cristalinos, que leva ao espalhamento da luz. A permeabilidade de pequenas moléculas também diminui com o aumento da cristalinidade. Similarmente, moléculas de solvente têm dificuldade para penetrar em domínios cristalinos e, portanto, a resistência a solventes aumenta com a cristalinidade.

## 2.2 POLICARBONATO (PC)

### 2.2.1 DESCRIÇÃO GERAL

Os poliésteres resultam da condensação de poliácidos (ou também seus anidridos e ésteres) com poliálcoois. Este grupo de polímeros recebe este nome em virtude da presença do grupo carbonila na cadeia principal (-O-C=O). Os poliésteres podem ser subdivididos em três classes:

- Alifáticos;
- Aromáticos;

- Reticulados, que são termorrígidos.

Os policarbonatos (PC) são poliésteres do ácido carbônico com compostos di-hidroxilados aromáticos ou alifáticos, caracterizados por apresentarem uma cadeia com átomos heterogêneos, tipo –OCOO–.

Os policarbonatos alifáticos são preparados a partir de dióis e carbonatos (dietil ou difenil) e o seu peso molecular, que depende do processo, varia entre 500 e 5000 (PAKULL e colaboradores, 1991; DOMINGHAUS, 1993). A escolha do monômero tem forte influência sobre as propriedades do policarbonato resultante. O policarbonato de glicol dietilênico é líquido, na temperatura ambiente. O policarbonato de 2,2-dimetil-propano-1,3-diol tem ponto de fusão de 109°C, e o de trans-tetrametilciclobutanodiol funde em temperaturas acima de 360°C. Em geral, o ponto de fusão dos policarbonatos alifáticos é menor que dos policarbonatos aromáticos. Os grupos carbonato alifáticos podem ser decompostos pelo calor, e assim a sua estabilidade térmica é inferior a dos policarbonatos aromáticos (CHANDA, 1987).

Devido ao seu baixo ponto de fusão e à sua baixa estabilidade térmica, policarbonatos alifáticos não são utilizados como termoplásticos. O PC alifático é muito utilizado na síntese de poliuretanos e ainda, como plastificante e estabilizador de UV do poli(cloreto de vinila) (PVC) (KROSCWITZ, 1991).

Os policarbonatos aromáticos podem ser preparados a partir de vários bisfenóis, sendo o de Bisfenol-A o mais importante, devido à combinação de propriedades obtidas. O PC de Bisfenol-A contém anéis benzênicos e grupos carbonato na cadeia principal e grupos metila ligados à cadeia principal, apresentando a seguinte estrutura básica (Figura 2.2.1):

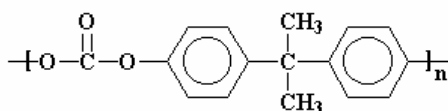


FIG. 2.2.1 – Estrutura básica do policarbonato de Bisfenol-A

O policarbonato de Bisfenol-A é um polímero de engenharia, termoplástico e amorfo, que apresenta excelentes propriedades mecânicas (resistência à tração e ao impacto), ópticas (alta transparência) e térmicas. O policarbonato de Bisfenol-A tem baixa absorção de umidade, boa resistência ao calor, podendo ser empregado até cerca de 140°C, e boa estabilidade térmica e

oxidativa quando fundido. A interação do PC com os agentes ambientais pode, em certas situações, produzir alterações nas suas propriedades.

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

O PC, face as suas boas propriedades de engenharia, tem sido utilizado em diversas aplicações industriais (CALLISTER, 1997):

- área médica (sistemas de diálise, pulmão artificial, seringas etc);
- indústria automotiva;
- indústria de construção;
- produção de artefatos para instalações elétricas;
- produção de embalagens diversas;
- indústria de equipamentos óticos e fotográficos;
- indústria nuclear;
- indústria de material bélico (blindagens balísticas transparentes para proteção pessoal e para veículos de uso civil e militar) etc.

### 2.2.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO

O PC pode ser sintetizado por meio de reações de policondensação do Bisfenol-A (4,4'-difenilol-propano). Os dois processos de obtenção mais conhecidos são:

#### a) Policondensação do líquido ou esterificação;

Neste processo, o PC é sintetizado por meio de uma reação de esterificação entre o Bisfenol-A e o carbonato de bifenila (KROSCWITZ, 1991). Diésteres aromáticos de ácido carbônico com dihidroxidiarila, em presença de catalisador básico, produzem policarbonatos de alto peso molecular. As vantagens da esterificação são a ausência de solventes e de etapas de recuperação associadas. Todavia, o processo de obtenção é difícil, exigindo altas temperaturas e baixas pressões.

#### b) Policondensação interfacial;

Neste processo, o PC é sintetizado por meio de uma reação de policondensação interfacial entre o Bisfenol-A e o fosgênio. Este é o método mais comum de preparação do policarbonato de Bisfenol-A. A Figura 2.2.2 apresenta a estrutura do Bisfenol-A e do fosgênio.

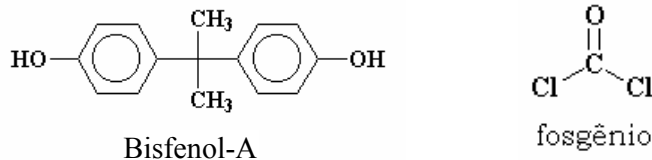
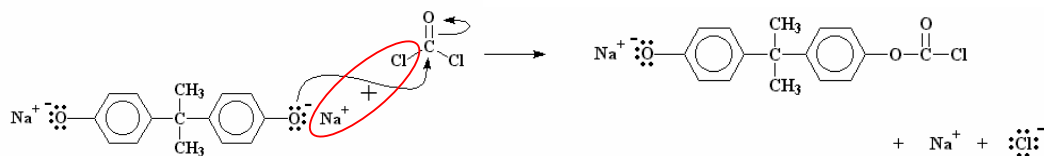


FIG. 2.2.2 – Estrutura do Bisfenol-A e do fosgênio

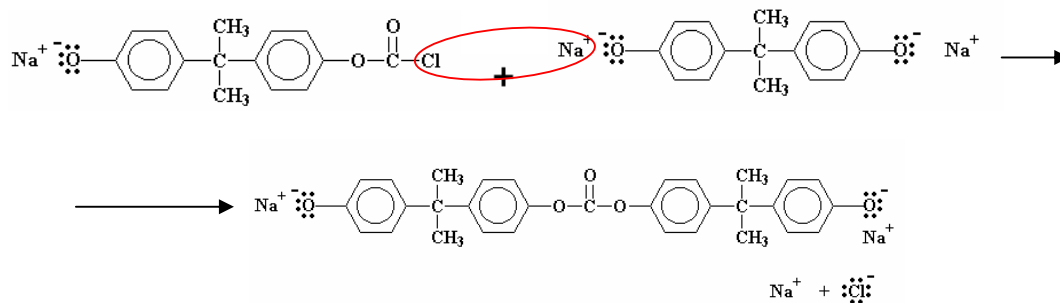
No processo interfacial, o Bisfenol-A é dissolvido em soda cáustica aquosa e o fosgênio é colocado na presença de um solvente inerte, produzindo um PC de alto peso molecular. O processo se inicia quando uma molécula de Bisfenol-A reage com NaOH e forma um sal de Bisfenol-A, com a liberação de duas moléculas de água.



Em seguida, o fosgênio reage com o sal de Bisfenol-A, ocorrendo a formação de um cloroformato e a liberação de NaCl.



O cloroformato reage com outra molécula de sal de Bisfenol-A, da mesma forma que o fosgênio, dando origem a outro cloroformato e desta forma aumentando a cadeia.



O processo ocorre até que não haja mais cloroformatos, dando origem ao policarbonato de Bisfenol-A.

## 2.2.3 PROPRIEDADES DO PC DE BISFENOL-A

### 2.2.3.1 PROPRIEDADES FÍSICAS

a) *Peso molecular* - o peso molecular, dependendo do método de preparação, varia na faixa de 18000-200000.

b) *Cristalinidade e estrutura* - os policarbonatos são, em geral, amorfos, podendo ser cristalizados por aquecimento a elevadas temperaturas, por tratamento com solventes, por estiramento de fibras ou filmes, ou ainda, por misturas com plastificantes e outros polímeros.

c) *Temperatura de fusão* - a temperatura de fusão do policarbonato de Bisfenol-A é da ordem de 275°C. O ponto de fusão do PC cristalino é de cerca de 260°C, sendo este menos solúvel e menos permeável a gases que o policarbonato amorfo.

d) *Temperatura de transição vítrea* - a temperatura de transição vítrea do PC é de 150°C, sendo bastante alta comparada a outros termoplásticos como poliestireno (100°C) e poli(tereftalato de butileno) (40°C). Isto pode ser atribuído à restrição de movimento dos segmentos de cadeia, contendo o anel aromático, e às grandes unidades repetitivas comparadas a outros polímeros.

e) *Estabilidade térmica* - possui excelente estabilidade térmica, podendo o polímero manter sua forma, por horas, em temperaturas da ordem de 310°C. 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. 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.

e) *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-hydroxybenzophenone e 2,2'-dihydroxybenzophenone) evita a decomposição (PAKULL, 1991).

Algumas propriedades do policarbonato de Bisfenol-A são apresentadas na Tabela 2.2.1.

TAB. 2.2.1 – Propriedades típicas do policarbonato de Bisfenol-A (PAKULL e colaboradores, 1991)

PROPRIEDADE	NORMA	VALOR
Transmitância em 550nm [%/mm]	ASTM D1003	88
Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	ASTM D792	1,2
Absorção de água – equilíbrio [ %]	ASTM D570	0,35
Absorção de água – 24 horas [ % ]	ASTM D570	0,1
Resistência à 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 <sub>IC</sub> [MPa m <sup>1/2</sup> ]	ASTM D 5045	2,2
Resistência à abrasão [mg/1000 ciclos]	ASTM D 1044	10-15
Calor específico [kJ/kgK]	-	1.17

f) *Propriedades mecânicas* - as propriedades mecânicas dependem fortemente do peso molecular: resistência à tração, resistência ao impacto e resistência à flexão aumentam com o aumento do peso molecular até 22000, acima deste valor apenas um leve aumento é observado. No processamento do PC, procura-se obter um valor para o peso molecular 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).

O policarbonato é, normalmente, um material tenaz e apresenta fratura dúctil sob várias condições. Apesar da origem da tenacidade do policarbonato de Bisfenol-A permanecer obscura (BENDLER, 1998), 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 ensaio dinâmico mecânico, que ocorre a -100°C e 1Hz. Este pico de perda no estado vítreo é chamado “transição  $\gamma$ ”, porque entre ele e a T<sub>g</sub> (transição  $\alpha$ ) ocorre um pico de menor intensidade e, portanto, uma transição  $\beta$ . A magnitude e a temperatura de localização da transição  $\beta$  são sensíveis à história térmica e mecânica da amostra. A temperatura e a intensidade do pico de perda na transição  $\gamma$  são insensíveis à história termo-

mecânica do material, mostrando que este fenômeno é função de eventos moleculares locais e não de condições de processamento.

A origem molecular da tenacidade no estado vítreo do policarbonato é um desafio a ser isolado e compreendido, pois vários fatores podem influenciar a tenacidade do policarbonato. Alguns destes fatores são listados abaixo:

- Peso molecular médio - o aumento do peso molecular, em geral, aumenta a tenacidade do material (RYAN, 1978);

- História termo - mecânica – o recozimento provoca a redução da tenacidade (NARISAWA e ISHIKAWA, 1983), enquanto que a existência de tensões residuais compressivas, oriundas do processamento, aumentam a tenacidade do material (SO e BROUTMAN, 1976);

- Espessura – quanto maior a espessura, menor a tenacidade (MALLICK e JENNINGS, 1988);

- Temperatura – quanto menor a temperatura de teste, menor é a tenacidade do material (CHANG e HSU, 1994) e

- Velocidade de teste e acuidade do entalhe – quanto maior a velocidade de teste e mais agudo o entalhe, menor é a tenacidade (SELDEN, 1987).

## 2.3 FRATURA EM POLÍMEROS

### 2.3.1 MECANISMO DE DEFORMAÇÃO E FRATURA EM POLÍMEROS

Polímeros são materiais viscoelásticos e, portanto, suas propriedades mecânicas exibem forte dependência da temperatura. O comportamento mecânico de um polímero submetido a uma carga constante é modificado à medida que a temperatura aumenta, conforme mostrado esquematicamente na Figura 2.3.1. O material que, em baixas temperaturas, está no estado vítreo, apresenta, ao atingir a  $T_g$ , uma variação significativa no módulo, passando a apresentar um comportamento semelhante ao couro. Nesta situação, a sua deformação depende do tempo, não sendo totalmente recuperada quando a carga é retirada. A continuação do aquecimento leva a uma estabilização no valor do módulo, produzindo um patamar na curva. Neste patamar, denominado “borrachoso”, o material é facilmente deformado recuperando sua forma após a retirada do carregamento. Com o aumento da temperatura, o material atinge a temperatura de fusão,  $T_m$ , passando a se comportar como um líquido viscoso.



O módulo dos polímeros cristalinos, na  $T_g$ , apresenta uma redução menos pronunciada que no caso de materiais reticulados ou amorfos e apresenta valores relativamente altos até que a  $T_m$  seja atingida. Este comportamento é devido a menor fração vítrea dos polímeros cristalinos. Para um material reticulado, o patamar borrachoso pode se estender até a temperatura de decomposição, pois o material não funde.

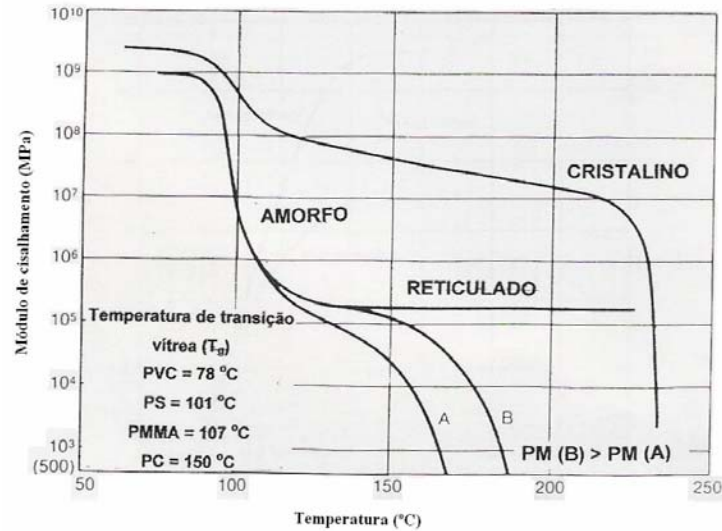


FIG. 2.3.1 - Comportamento viscoelástico dos polímeros

### 2.3.1.1 MECANISMO DE DEFORMAÇÃO

A estrutura molecular do polímero influencia o seu comportamento mecânico. As moléculas reagem de forma espontânea à solicitação aplicada e se rearranjam sob 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. A Figura 2.3.2 apresenta uma classificação dos polímeros em função do seu comportamento mecânico em tração (VAN DER VEGT, 2002).

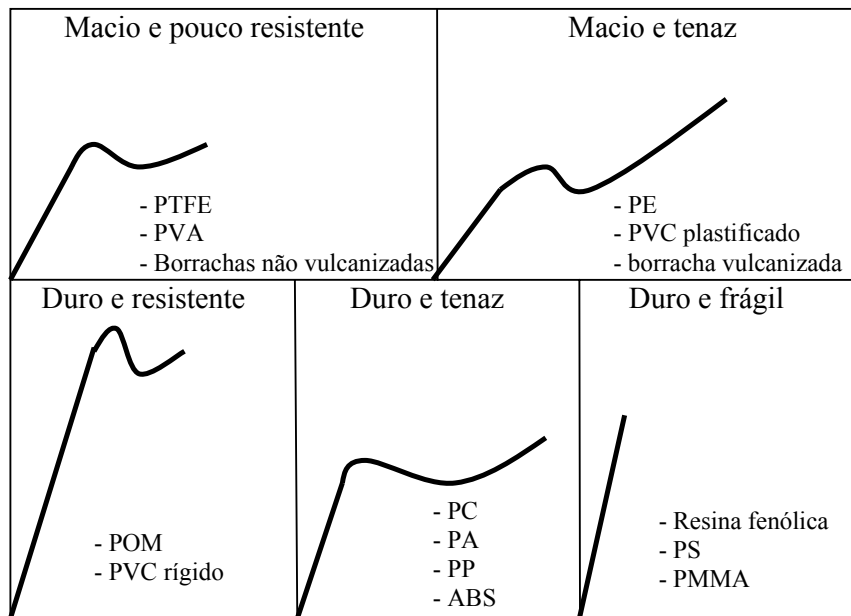


FIG. 2.3.2 – Curvas de tensão – deformação típicas para polímeros

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

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 ocorre em um ângulo que varia entre 30 e 60° em relação à direção da tensão aplicada. O escoamento cisalhante em polímeros se assemelha ao fluxo plástico de metais, do ponto de vista da mecânica do contínuo. 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 à cavitação e a deformações 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 tem sido observado, também, em polímeros cristalinos.

O mecanismo de deformação plástica de polímeros semi-cristalinos 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 2.3.3.

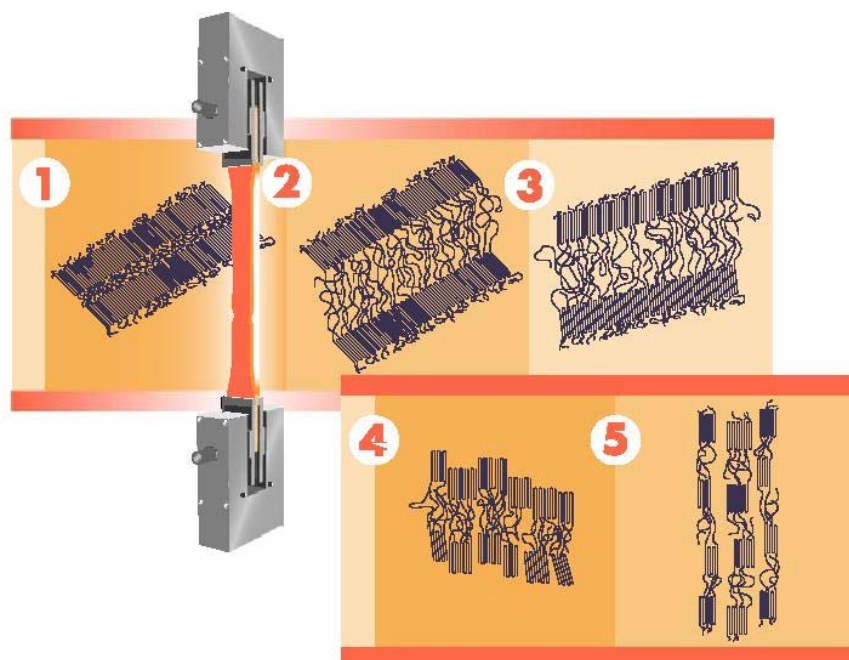


FIG. 2.3.3 – Mecanismo de deformação de polímeros semi-cristalinos (CALLISTER, 1997)

No estágio 1, estão mostradas duas lamelas com a 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. No último estágio, os blocos e as moléculas de ligação se orientam na direção de carregamento. Portanto, grandes deformações produzem estruturas altamente orientadas.

Um aumento na resistência ocorre sempre que é imposta alguma restrição a este mecanismo. Por exemplo, o aumento do número de reticulações (ligações cruzadas) inibe o movimento entre as cadeias e então o material se torna mais frágil. Outro exemplo é o aumento da taxa de deformação, não dando um tempo suficiente para ocorrência do mecanismo de movimento das cadeias.

A temperatura também tem um importante efeito sobre o comportamento em tração dos polímeros. Em temperaturas abaixo da  $T_g$  o polímero apresenta, em tração, um comportamento linear-elástico, podendo fraturar de forma frágil. Neste caso, o alongamento é pequeno e a fratura ocorre abruptamente, embora a iniciação ocorra, provavelmente, por um escoamento localizado ou por microfissuramento.

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). Um aumento de sollicitação, além deste ponto pode produzir trabalho a frio (“cold drawing”) no material. A deformação a frio é controlada pelo equilíbrio entre o aquecimento adiabático e o endurecimento por deformação que ocorrem durante a sollicitação mecânica.

### 2.3.1.2 MECANISMO DE FRATURA

A sollicitação 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 (ANDERSON, 1995). Se a tensão sollicitante 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 ocorre pela nucleação e propagação de uma trinca no interior desta região porosa, denominada microfissura (“craze”). A Figura 2.3.4 mostra este mecanismo

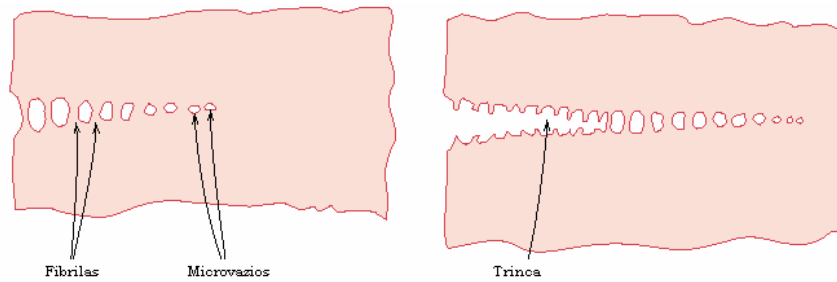


FIG.2.3.4 - Mecanismo de crescimento de trinca a partir do microfissuramento (CALLISTER, 1997)

A principal diferença entre microfissuramento e trinca é que, no primeiro, uma carga é transmitida (CALLISTER, 1997). O processo de crescimento de um microfissuramento, que ocorre antes do surgimento da trinca, absorve energia de fratura, aumentando efetivamente, a tenacidade do polímero. Uma região de microfissuramentos possui, tipicamente, 5 mm de espessura ou menos (Figura 2.3.5).

A fratura frágil é, freqüentemente, 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 (fluxo plástico).

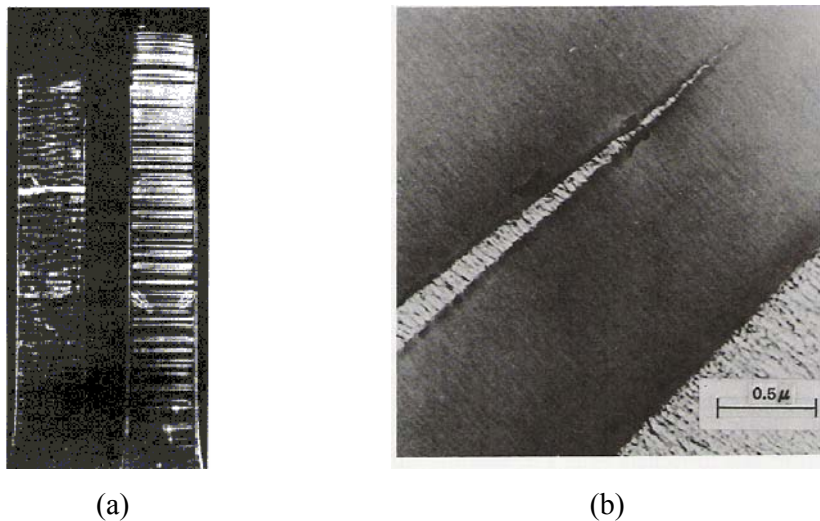


FIG. 2.3.5 - a) Microfissuramento em uma amostra de poliestireno b) Microfotografia eletrônica de um microfissuramento em PPO (CALLISTER, 1997)

A fratura dos materiais, em particular dos polímeros, depende da temperatura e da velocidade de deformação. 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 (Figura 2.3.6). 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 (Figura 2.3.7) (INBERG, 2000).

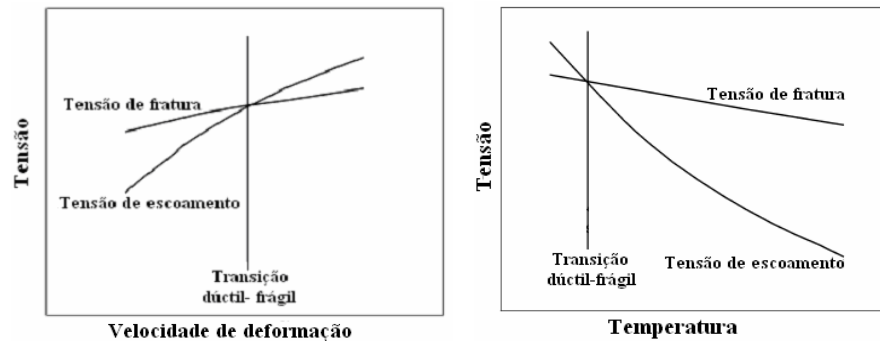


FIG.2.3.6 - Influência da velocidade de deformação e da temperatura sobre a tensão de escoamento e tensão de fratura. (INBERG, 2002)

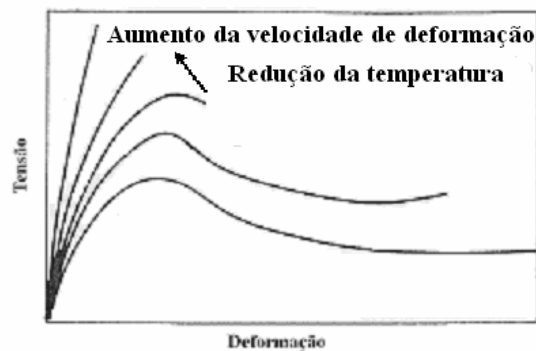


FIG.2.3.7– Influência da velocidade de deformação e da temperatura no comportamento tensão-deformação de polímeros

### 2.3.1.3 FRATOLOGIA

A fratografia envolve o estudo das características macroscópicas e microscópicas das superfícies de fratura. Por meio da análise da morfologia da superfície de fratura, é possível investigar as causas da fratura, os mecanismos atuantes, e identificar os processos básicos de deformação e falha. O relevo da superfície, rugoso ou plano, está relacionado com o micromecanismo de fratura, dúctil ou frágil, dando uma indicação da tenacidade e da ductilidade do material e ainda indicações sobre a distribuição dos componentes em misturas

poliméricas. Vários aspectos topográficos distintos podem ser observados em superfícies de fratura de polímeros tais quais, estrias, facetas, bandas de deformação plástica e zonas de rasgamento. Algumas características topográficas são ressaltadas abaixo:

- Facetas - a presença de facetas indica que o processo de fratura foi descontínuo e que ocorreu pela união de uma trinca principal com trincas secundárias múltiplas nucleadas à frente e fora do plano principal de propagação;
- Estrias e zonas de rasgamento - são formadas pela ação de mecanismos de deformação plástica cooperativos. De um modo geral, quanto maior o número de estrias, maior é a capacidade de deformação plástica do material;
- Vazios equiaxiais (arredondados) ou alongados – fratura por formação e coalescimento de microcavidades;
- Formação de fibrilas compridas – escoamento por microfissuramento;
- Zonas de cisalhamento – inclinadas entre 30 e 60° em relação ao eixo de tração (alívio da triaxialidade de tensões) e
- Marcas de rio – fratura entre os domínios cristalino e amorfo.

A fratura em polímeros pode ser classificada em: fratura dúctil, frágil ou mista.

**Fratura dúctil** – nos polímeros, a deformação plástica localizada é a maior fonte de dissipação de energia. Em deformações suficientemente altas, as cadeias moleculares dão origem a “pacotes” chamados de fibrilas, com diâmetros na faixa de 0,6-30 nm, entre as quais se formam microvazios devido à incompatibilidade de deformações na vizinhança das fibrilas. Em tensões muito altas, as fibrilas se alongam e rompem, causando a coalescência e crescimento de microvazios e iniciando uma trinca. O processo de fratura envolve a formação de microfissuras e a superfície apresenta, normalmente, bandas de deformação plástica e zonas de rasgamento, associadas à rede de vazios e fibrilas. A ductilidade das fibrilas modifica a textura da superfície de fratura. Pode ocorrer, também, o aparecimento de corrugações, que são resultantes da retração das fibras do material, após o rompimento, e que se desenvolvem, em geral, perpendicularmente ao eixo de sollicitação.

**Fratura frágil** – na análise de polímeros com fratura frágil, é possível identificar, sob grandes aumentos, a existência de regiões com deformação plástica localizada e fibrilas, mesmo que o material tenha sido fraturado em baixas temperaturas. Estas regiões deformadas estão contidas em camadas de pequena espessura ( $<1 \mu\text{m}$ ) nas duas superfícies de fratura. Microscopicamente, pode ser observado que as regiões deformadas são caracterizadas por um relevo, formando figuras geométricas (círculos, parábolas e elipses), denominadas línguas,

abertas ou fechadas, geralmente na direção de propagação da trinca (radial ao início da fratura) e degraus. As extremidades dos degraus mostram cantos vivos e, algumas vezes, fibrilas curtas. Os degraus convergem com a propagação da trinca e formam as chamadas marcas de rio, que se unem no sentido de propagação da trinca.

No modo misto são observadas características dos dois tipos de fratura (frágil e dúctil).

## 2.3.2 COMPORTAMENTO NA FRATURA DO POLICARBONATO

### 2.3.2.1 COMPORTAMENTO EM ENSAIOS DE TRAÇÃO UNIAXIAL

O policarbonato é um polímero altamente dúctil que apresenta tensão de cisalhamento menor que a tensão de microfissuramento sob condições ordinárias de teste (ensaio de tração uniaxial em temperatura ambiente) (CHANG, 1995). Vários pesquisadores têm investigado o comportamento em escoamento do PC. HOMES e colaboradores (1972) verificaram que a tensão de escoamento do policarbonato aumenta linearmente com o logaritmo da taxa de deformação a temperatura constante, e diminui linearmente com a temperatura à taxa de deformação constante. YAMAMOTO E FURUKAWA (1995) estudaram a variação da tensão de escoamento de PC com a temperatura. G'SELL e GRENET (1990) desenvolveram um modelo numérico para a propagação de bandas de cisalhamento no policarbonato, utilizando testes de cisalhamento. WALKER (1980) estudou o efeito da história térmica sobre a formação de bandas de cisalhamento em PC. SPITZIG e RICHMOND (1979) estudaram o efeito da pressão hidrostática sobre o escoamento de policarbonato, verificando que esta inibe a estricção e diminui a queda de carga pós-escoamento (amolecimento por deformação).

O policarbonato, quando testado em tração uniaxial, mostra o comportamento apresentado na Figura 2.3.8. Em pequenas deformações, a curva tensão-deformação é linear, as deformações são elásticas, apresentando com o aumento da carga, uma transição do comportamento elástico para o viscoelástico e, então, aparece um pico de carga, caracterizando o escoamento do material. O escoamento do PC ocorre com uma carga de cerca de 60 MPa com 6% de deformação (PAKULL e colaboradores, 1991). A deformação elástica do policarbonato leva à redução de volume e ao aquecimento do material.



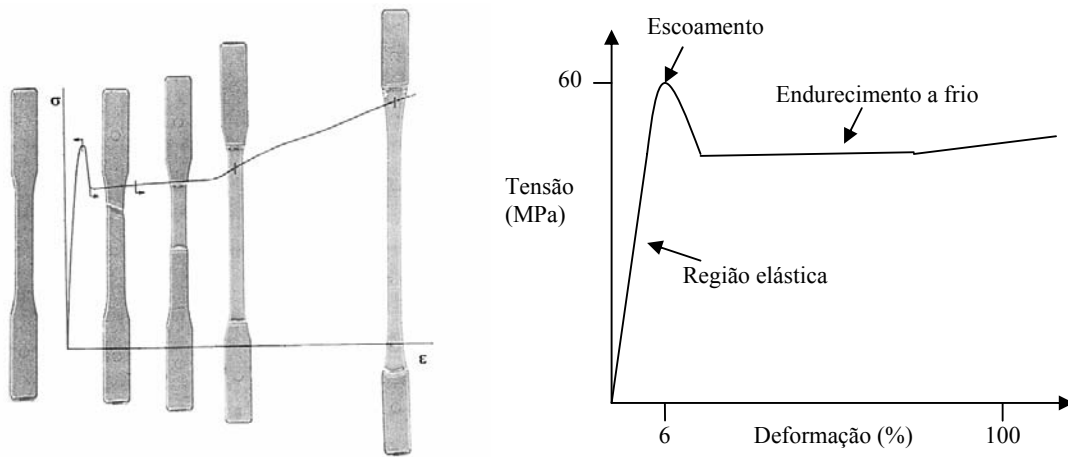


FIG. 2.3.8 - Curva tensão-deformação típica do policarbonato (KAMBOUR e MILLER, 1976)

Durante o escoamento, o sistema atinge um ponto de instabilidade e bandas de Luder se formam, similares àquelas observadas em aços. Embora tal instabilidade leve à iminência de falha em metais, no policarbonato, a instabilidade facilita o deslizamento das moléculas e possibilita a orientação delas na direção da carga (BUISSON e RAVI-CHANDAR, 1990).

Após o escoamento, microfissuras e vazios começam a se desenvolver e isto leva a uma queda rápida da carga. Os vazios coalescem, formando uma trinca, e eventualmente pode ocorrer a fratura do material (TATA e colaboradores, 1998). Simultaneamente, as bandas de deformação se propagam, de forma estável, por todo o comprimento útil do corpo de prova. Este processo é conhecido como endurecimento a frio (encruamento, para os metalúrgicos) e ocorre com um leve aumento de carga. Depois de terminada a fase de endurecimento a frio, isto é, quando a estrição se propaga completamente pelo material, a tensão necessária para produzir deformação aumenta e a curva tensão-deformação volta a subir. Neste estágio, a força aplicada aumenta devido à quebra das ligações covalentes, levando a altas tensões. Estas altas tensões não podem ser aliviadas pelas deformações localizadas, que ocorrem quando o material está desorientado e, então, a ruptura ocorre normal à direção de carregamento. O policarbonato pode se deformar mais que 100% antes da ruptura, mas tratamentos térmicos (resfriamento rápido) podem levar a reduções no alongamento máximo na ruptura e a aumentos na resistência à tração (STOKES e BUSHKO, 1995).

### 2.3.2.2 COMPORTAMENTO EM ENSAIOS DE IMPACTO COM ENTALHE

Os polímeros, da mesma forma que os materiais metálicos, quando submetidos a solicitações de impacto, podem fraturar de maneira dúctil ou frágil. O policarbonato pode apresentar uma temperatura de transição dúctil-frágil na solicitação de impacto, que é induzida por alteração das condições de trabalho ou por modificações na estrutura, sendo esta temperatura de cerca de 10°C (KROSCWITZ, 1991). A literatura apresenta diversos trabalhos técnicos sobre o mecanismo de transição dúctil-frágil no policarbonato. ALLEN e colaboradores (1973) e PITMAN e colaboradores (1978) atribuíram o surgimento da temperatura de transição ao processo de competição entre tensão de cisalhamento e tensão de microfissuramento. BROWN (1982) percebeu que a tensão de cisalhamento e de microfissuramento do policarbonato são quase iguais à temperatura ambiente e propôs um mecanismo de modo misto baseando-se na espessura do corpo de prova para prever a temperatura de transição. WU (1990) enfatizou a importância da razão “tensão de microfissuramento / tensão de cisalhamento”,  $\sigma_z / \sigma_y$ , para controlar o comportamento de fratura. Esta forma simples de analisar a transição dúctil-frágil seria válida em caso de campos de tensão homogêneos, porém, para o caso de corpos de prova com entalhe, onde os campos de tensão não são homogêneos, devem ser levados em conta outros fatores como espessura e raio do entalhe. HULL e OWEN (1973) descreveram a fratura dúctil como deformação plástica em grande escala na raiz do entalhe, onde ocorre o processo de fratura por rasgamento e a tensão é mantida em níveis muito maiores que na fratura frágil. CHANG e CHU (1992) propuseram a existência de uma zona plástica pré-trinca na determinação da transição dúctil-frágil.

A transição dúctil-frágil do policarbonato é afetada pelos seguintes fatores (HAWARD e colaboradores, 1982; INBERG, 2001): peso molecular, temperatura, taxa de carregamento, espessura da amostra, estado de tensão, orientação do material, acuidade da trinca, história térmica da amostra e meio externo. O estudo da influência destes fatores sobre a transição tem sido assunto de diversos trabalhos técnicos. RYAN (1978) mostrou que o aumento do peso molecular aumenta a tenacidade do policarbonato. O efeito da temperatura foi extensivamente estudado por HULL e OWEN (1973); ALLEN e colaboradores (1973); RYAN (1978); CHANG e CHU (1989 e 1992). SAFFEL e colaboradores (1980) mostraram a influência da história termo-mecânica sobre a transição dúctil-frágil. Eles observaram que tensões residuais na superfície do PC aumentam a sua tenacidade. GOLDEN e colaboradores (1967) estudaram

o efeito de recozimento abaixo da  $T_g$  no policarbonato para vários períodos de tempo. Eles verificaram que a energia absorvida durante a fratura diminuía com o aumento da temperatura e do tempo de recozimento.

A concentração de tensões, que ocorre na raiz do entalhe do corpo de prova, constitui uma restrição à deformação plástica. Portanto, o efeito do raio do entalhe e da espessura sobre a fratura do policarbonato também foi objeto de vários estudos (ALLEN e colaboradores, 1973; Ryan, 1978; FRASER e WARD, 1977; CHO e colaboradores, 2003; ANAND e GEARING, 2004). MALLICK e JENNINGS (1988) estudaram a transição dúctil-frágil do policarbonato entalhado, em testes de impacto à temperatura ambiente, em função da espessura. Eles observaram uma redução aguda do valor de energia de impacto de 1,1 J/m para 0,15 J/m por volta da espessura de 5 mm, que foi atribuída a uma transição de estado de tensão plana para estado de deformação plana na ponta da trinca.

A variação da temperatura de transição dúctil-frágil ( $T_{bd}$ ) com a velocidade de teste em ensaios de tração com entalhe (Figura 2.3.9) foi estudada por INBERG e colaboradores (2002), que verificaram que a temperatura de transição dúctil-frágil aumenta com o aumento da taxa de deformação.

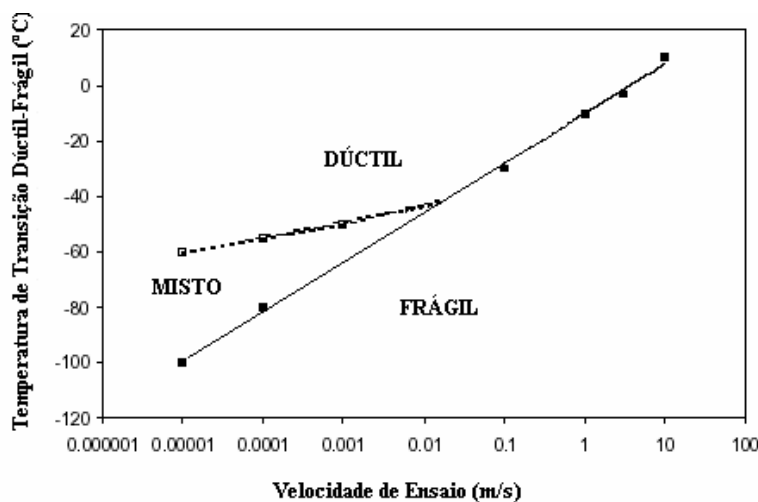


FIG. 2.3.9 - Temperatura de transição dúctil-frágil versus taxa de deformação para corpos de prova de policarbonato, com entalhe (INBERG e colaboradores, 2002)

### 2.3.2.3 COMPORTAMENTO EM ENSAIOS DE TENACIDADE À FRATURA

#### 2.3.2.3.1 FUNDAMENTOS DE MECÂNICA DA FRATURA

A resistência dos materiais é menor do que a prevista teoricamente, porque a tensão aplicada é amplificada por pequenos defeitos internos ou externos, também conhecidos como trincas de Griffith, que atuam como concentradores de tensão. A mecânica da fratura procura caracterizar quantitativamente as condições de falha de um sólido tensionado contendo uma trinca, diferenciando materiais lineares elásticos de materiais elasto-plásticos e separando as fases de iniciação e de propagação de uma trinca. A mecânica da fratura tem uma significativa vantagem sobre outras técnicas de avaliação de tenacidade, que medem apenas o valor final da energia de fratura (iniciação e propagação), pois materiais que resistem à iniciação de trinca podem não resistir à sua propagação e vice-versa.

#### 2.3.2.3.2 MECÂNICA DA FRATURA LINEAR ELÁSTICA

Muitos fenômenos de falha em materiais podem ser descritos pela mecânica da fratura linear elástica (MFLE), utilizando o fator intensidade de tensão ( $K$ ) e a taxa de liberação de energia ( $G$ ). Estes parâmetros são amplamente empregados para a caracterização do comportamento em fratura de polímeros, particularmente no estado plano de deformação.

a) *Fator intensidade de tensão* – quando uma placa infinita, contendo uma trinca aguda, é carregada com uma tensão remota,  $\sigma$ , um campo de tensão é criado ao redor da ponta da trinca. Existem três modos de abertura da trinca distintos, a saber: I, II e III (Figura 2.3.10). O modo I, com abertura da trinca perpendicular ao plano da trinca, é o mais estudado.

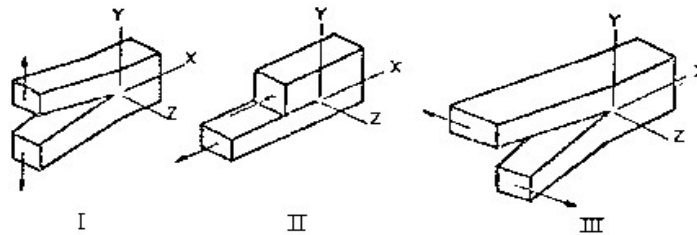


FIG. 2.3.10 – Modos de abertura da trinca (ANDERSON, 1995)

A distribuição das tensões ao redor da ponta da trinca pode ser descrita pela Equação 2.3.1 (BASTIAN e colaboradores, 1987):

$$\sigma_{ij} = \frac{K_I}{\sqrt{2\pi r}} f_{ij}(\theta) \quad \text{EQ. 2.3.1}$$

onde  $f_{ij}$  é uma função do ângulo  $\theta$  a partir do plano da trinca.

A distribuição da tensão no modo de abertura I é completamente caracterizada pelo fator de intensidade de tensão,  $K_I$ , dado por (Equação 2.3.2):

$$K_I = Y \sigma_\infty \sqrt{a} \quad \text{EQ. 2.3.2}$$

onde a tensão remota aplicada é  $\sigma_\infty$ , o comprimento da trinca é  $a$  e o fator geométrico é  $Y$ . Para uma placa infinita,  $Y = \sqrt{\pi}$ . Os valores de  $Y$  estão pré-determinados para várias geometrias diferentes.

Quando o fator intensidade de tensão,  $K_I$ , excede um certo valor crítico,  $K_{IC}$ , a trinca cresce de forma instável e ocorre a fratura. Este critério somente é válido para materiais que apresentam um comportamento linear elástico, podendo ser utilizado para descrever a fratura frágil, por exemplo, em polipropileno ou policarbonato, normalmente em baixas temperaturas.

*b) Taxa de liberação de energia* - um outro parâmetro importante da MFLE é a taxa de liberação de energia,  $G$ . Esta abordagem considera que o crescimento da trinca só pode ocorrer se a liberação de energia elástica acumulada durante o carregamento,  $G$ , for maior que a energia necessária para a formação de uma superfície. Este conceito fornece uma medida da energia necessária para o crescimento de trinca por unidade de área: a taxa de liberação de energia crítica,  $G_{IC}$ .

Em materiais lineares elásticos a energia necessária para o crescimento de uma trinca é igual à energia de superfície envolvida na criação da superfície de fratura. O critério  $G$  é válido quando o tamanho da zona plástica é muito pequeno em relação às dimensões do corpo. Quando o tamanho da zona plástica é muito grande, outros métodos, que levem em conta a energia dissipada pela deformação plástica durante a fratura, devem ser utilizados.

Os dois critérios  $K_{IC}$  e  $G_{IC}$  estão relacionados, quando os materiais se comportam de forma linear elástica (Equação 2.3.3). Pode ser mostrado que (BASTIAN e colaboradores, 1987, ANDERSON, 1995)

$$G_{IC} = \frac{K_{IC}^2}{E^*} \quad \text{EQ. 2.3.3}$$

onde  $E^* = E$  (módulo de Young), em tensão plana e  $E^* = E/(1-\nu^2)$  em deformação plana e a taxa de liberação de energia crítica,  $G_{IC}$ , é dada por (Equação 2.3.4) (BASTIAN e colaboradores, 1987)

$$G_{Ic} = \frac{U}{BW\phi} \quad \text{EQ. 2.3.4}$$

onde  $U$  é a energia de fratura,  $B$  é a espessura,  $W$  é a largura e  $\phi$  é um fator de correção que depende da cedência  $C$  e da razão  $a/W$ .

A determinação de  $G_{IC}$  pode ser feita diretamente a partir da curvatura do gráfico de energia de fratura,  $U$ , versus  $BW\phi$  obtido em experimentos com corpos de prova de diferentes comprimentos de trinca inicial (ANDERSON, 1995).

A MFLE pode ser utilizada quando o tamanho da zona plasticamente deformada na ponta da trinca é pequeno, isto é, menor que 2% das dimensões do corpo de prova e quando a deformação na ponta da trinca ocorre sob condições de deformação plana. A forma e tamanho da zona plástica podem ser descritos pela Equação 2.3.5 (INBERG, 2002):

$$r_p = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{K_I}{\sigma_y} \right)^2 \cos^2 \frac{\theta}{2} \left[ 4(1 - \nu + \nu^2) - 3 \cos^2 \frac{\theta}{2} \right] \quad \text{EQ. 2.3.5}$$

No estado de deformação plana, a deformação é obstruída e a zona plástica é muito reduzida. No estado plano de tensão, uma maior porção do material participa da absorção de energia e, portanto a zona plástica é muito maior que no caso de estado plano de deformação.

A tenacidade à fratura está intimamente relacionada com o tamanho da zona plástica; o valor da tenacidade à fratura é obtido sob condições de deformação plana. Em corpos entalhados, tem-se deformação plana na região central, enquanto que as superfícies estão sob tensão plana. Em conseqüência, uma situação de deformação plana nunca é atingida. A zona plástica apresenta a forma de um osso (Figura 2.3.11).

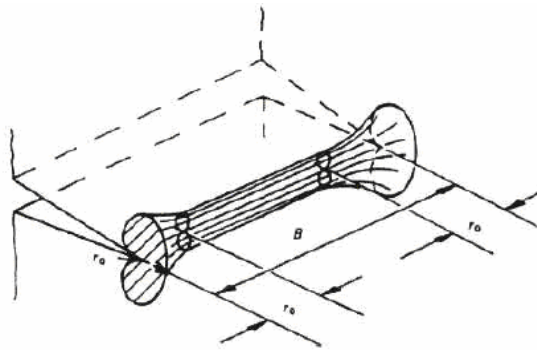


FIG. 2.3.11 – Zona plástica em forma de osso à frente do entalhe (ANDERSON, 1995)

A determinação de  $K_{IC}$  para polímeros e metais é muito similar. Ambos os métodos definem uma carga de aparente iniciação da trinca,  $P_Q$ , por meio da construção de uma secante a 5% de inclinação da curva força-deslocamento. A carga máxima deve ser menor que  $1,1P_Q$ .

Experimentalmente, observou-se que a MFLE pode ser usada quando três condições de geometria são satisfeitas na Equação 2.3.6 (Figura 2.3.12):

$$B > 2.5 (K_{IC}/\sigma_y)^2, (W-a) > 2.5 (K_{IC}/\sigma_y)^2 \text{ e } a > 2.5 (K_{IC}/\sigma_y)^2 \quad \text{EQ. 2.3.6}$$

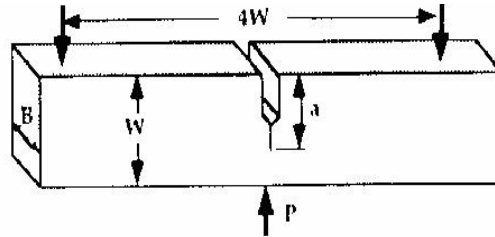


FIG. 2.3.12 – Corpo de prova de tenacidade à fratura sob deformação plana (ANDERSON, 1995)

onde a espessura é  $B$ , a largura é  $W$ , o comprimento da trinca é  $a$ , a tensão de escoamento em tração é  $\sigma_y$ .

### 2.3.2.3.3 MECÂNICA DA FRATURA ELASTO-PLÁSTICA

Para materiais que apresentam excessiva deformação plástica, outros métodos são mais adequados, tais como, CTOD, integral J ou método do trabalho essencial de fratura.

a) *CTOD* - O método CTOD (“Crack Tip Opening Displacement”), ou ainda, abertura crítica da ponta da trinca, foi o primeiro método desenvolvido para analisar a fratura em componentes que apresentam deformação plástica não desprezível, impossibilitando a determinação de um valor de  $K_{IC}$  válido. O modelo foi desenvolvido originalmente por meio da correção da zona plástica, ou seja, considerando um tamanho de trinca efetiva,  $a + r_p$  (raio da zona plástica) nas equações da MFLE (BASTIAN e colaboradores, 1987).

O parâmetro CTOD se refere ao deslocamento normal ao plano da trinca, das faces de uma trinca inicialmente aguda, medida na ponta ou em alguma distância convencionalizada (ANDERSON, 1995). A fratura ocorre quando o CTOD atinge um valor crítico, a partir do qual, o crescimento da trinca é instável.

O CTOD é determinado por meio de ensaio de flexão em três pontos ou ensaio com corpo de prova compacto em tração (ASTM E1290). O teste é realizado com espessura igual à de interesse (ou na maior espessura da estrutura) e na menor temperatura de serviço.

b) *Integral J* – a integral de contorno  $J$  tem obtido grande sucesso como parâmetro de caracterização de fratura de materiais não-lineares. Este conceito foi desenvolvido supondo a deformação elasto-plástica como deformação não-linear elástica.

O parâmetro  $J$  pode ser considerado como a taxa de variação da energia potencial com o aumento da trinca ( $dU/da$ ). Para materiais lineares elásticos,  $J$  é igual a  $G$ . O crescimento da trinca ocorrerá quando  $J$  exceder um valor crítico  $J_C$ . Pode ser mostrado que para ensaios realizados com corpos de prova de flexão em três pontos,  $J$  é dado pela Equação 2.3.7 (ANDERSON, 1995):

$$J = 2U/Bl \quad \text{EQ. 2.3.7}$$

onde  $U$  é a energia total e  $l$  é  $(W-a)$ .

*Obtenção dos valores de U* - deve ser preparada, inicialmente, uma série de corpos de prova para ensaio de flexão em três pontos, de mesmo tamanho, geometria e material, cada um com uma trinca de diferente comprimento. Após o ensaio dos corpos de prova é construída a curva carga *versus* deslocamento. A área sob a curva é o valor da energia. Após a obtenção do valor de  $U$ , são construídas curvas  $J$  *versus* deslocamento, para determinar o valor crítico.

Isto simplifica a análise necessária para determinar o valor crítico de  $J$  para o qual a trinca crescerá. Os valores  $J$  são dependentes da temperatura e velocidade de teste. Normalmente, as medições são realizadas em baixas taxas de teste de até  $10^{-3}$  m/s.

Para testes dinâmicos, ou em casos onde as restrições geométricas não permitem a obtenção de corpos de prova para o ensaio de determinação de  $J_{IC}$ , o método do trabalho essencial de fratura é mais adequado (FRONTINI e colaboradores, 2001).

c) *Trabalho Essencial de Fratura* - o método do trabalho essencial de fratura (EWF) foi originalmente criado para metais, tendo sido, posteriormente, utilizado para o estudo do comportamento de polímeros dúcteis (MAI e colaboradores, 2000). Este método divide o trabalho de fratura em duas partes (Figura 2.3.13): o trabalho essencial de fratura,  $W_e$ , que é desenvolvido na região interna da fratura (zona de processo) e o trabalho não-essencial de fratura,  $W_p$ , que é desenvolvido na zona plástica externa.



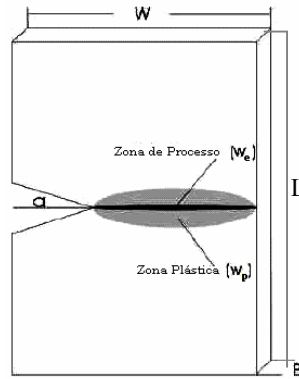


FIG. 2.3.13 - Corpo de prova, contendo um entalhe com profundidade  $a$ . Observa-se a zona de processo (interna) e a zona plástica (externa)

Quando ambas as zonas estão contidas na região do ligamento, existente depois do entalhe,  $W_e$  é proporcional ao comprimento do ligamento,  $l$ , ( $l = W - a$ ) e  $W_p$  é proporcional a  $l^2$ , de acordo com a Equação 2.3.8 (FRONTINI e colaboradores, 2001):

$$W_t = W_e + W_p = w_e l B + \beta w_p l^2 B \quad \text{EQ. 2.3.8}$$

onde o trabalho de fratura essencial específico é  $w_e$ , o trabalho de fratura não-essencial específico é  $w_p$ , a espessura do corpo de prova é  $B$ , o fator de forma dependente da geometria da zona plástica é  $\beta$  e a profundidade do entalhe é  $a$ .

Quando o comprimento  $l$  diminui em relação à espessura,  $B$ , a restrição plástica aumenta na ponta da trinca. Colocando em um gráfico os resultados para o trabalho específico total de fratura  $w_f$  versus  $l$  e extrapolando para  $l = 0$  é possível a determinação do valor verdadeiro para deformação plana do trabalho essencial de fratura  $w_e$ . Este valor representa o trabalho necessário para iniciação e propagação de uma trinca.

A correta aplicação do método do trabalho essencial de fratura depende de algumas condições (FRONTINI e colaboradores, 2001):

- o comprimento do ligamento não pode ser superior a duas vezes o raio da zona plástica, a fim de garantir o escoamento completo;
- o comprimento do ligamento não pode ser superior a 1/3 da largura do corpo de prova para evitar efeitos de borda;
- o comprimento do ligamento deve estar entre  $3B$  e  $5B$ , a fim de garantir estado plano de tensões.

#### 2.3.2.3.4 MECÂNICA DA FRATURA EM POLÍMEROS

Desde o início do desenvolvimento da indústria de polímeros, a ocorrência de falhas frágeis foi reconhecida como uma limitação ao emprego dos polímeros como materiais estruturais, em particular os termoplásticos (poliestireno, poli(metacrilato de metila) e policarbonato) (PARVIN e WILLIAMS, 1975; MILLS, 1976; CHO e colaboradores, 2003).

Os valores de tenacidade à fratura de polímeros são, em geral, menores que os de metais e cerâmicos. A tenacidade à fratura de metais pode variar de 20 a 150 MPa m<sup>1/2</sup>, enquanto os cerâmicos apresentam valores entre 2 e 5 MPa m<sup>1/2</sup>. Valores típicos para polímeros estão entre 1 e 3,5 MPa m<sup>1/2</sup>.

A tenacidade de um polímero é uma função complexa da geometria, modo de carregamento, taxa de carregamento, ambiente e propriedades do material (peso molecular, empacotamento, taticidade, alinhamento e composição).

Embora muitos aspectos dos ensaios de tenacidade à fratura sejam similares para metais e polímeros, existem diferenças importantes. As metodologias da MFLE e da MFEP foram inicialmente desenvolvidas para materiais com comportamento independente do tempo. As principais limitações para a aplicação destas metodologias aos polímeros decorrem de seu comportamento mecânico, que é fortemente dependente da variável tempo (material viscoelástico) e, no caso de materiais compósitos, da violação dos pressupostos da mecânica do contínuo.

A mecânica da fratura linear elástica (MFLE) é um dos métodos mais utilizados para caracterizar a fratura de polímeros. Em materiais viscoelásticos lineares, a tensão remota e as tensões locais obedecem às mesmas relações que os materiais com comportamento linear elástico. Conseqüentemente, as tensões na ponta da trinca obedecem à Equação 2.3.1 e para este tipo de material pode ser adotada a metodologia da MFLE na determinação de valores de tenacidade à fratura. Quando a fratura de polímeros ocorre com pouca deformação plástica, um modelo de MFLE modificado pode ser empregado para estudar a tenacidade à fratura. Contudo, a caracterização da tenacidade à fratura utilizando a MFLE se torna difícil para polímeros dúcteis, especialmente misturas (mistura física) de polímeros, pois ocorre a formação de uma grande zona plástica antes da iniciação da trinca, o que viola a validade da MFLE.

A integral J tem sido utilizada para superar este problema, e tem sido empregada, como alternativa à MFLE, com muito sucesso em polímeros dúcteis. A metodologia da integral J

apresenta algumas limitações com relação à sua aplicação para determinação da tenacidade de polímeros dúcteis. Quando o tamanho da zona plástica é muito grande, a técnica da integral J se torna inválida, pois o material na ponta da trinca, quando a trinca cresce, fica sujeito a carregamento e descarregamento desproporcional, e a integral J deixa de ser independente do caminho.

O método da integral J pode fornecer medidas racionais da tenacidade de materiais viscoelásticos, mas a aplicabilidade dos dados obtidos em laboratório a componentes estruturais não é muito segura.

O emprego da integral J apresenta limitações devido à dificuldade e custo da avaliação da tenacidade à fratura em altas taxas de carregamento, que são necessárias para avaliação da tenacidade de misturas poliméricas e ao fato de que os requisitos de tamanho impedem a determinação da tenacidade em filmes poliméricos.

Na última década (BEGUELIN e colaboradores, 2003) a metodologia do trabalho essencial de fratura (EWF) vem sendo adotada para determinar parâmetros de tenacidade à fratura de polímeros dúcteis. Embora interessante, a aplicabilidade da metodologia do EWF, em condições de impacto, ainda está em debate (FRONTINI e colaboradores, 2001).

A tenacidade à fratura de polímeros que exibem comportamento linear pode ser avaliada, com sucesso, pela MFLE. Quando se deseja determinar um valor válido de  $K_{IC}$  para materiais que apresentam significativa deformação plástica, os efeitos da espessura, de temperatura e de velocidade de ensaio se tornam muito importantes.

#### 2.3.2.3.5 MECÂNICA DA FRATURA APLICADA AO POLICARBONATO

O policarbonato, um polímero dúctil, possui uma significativa sensibilidade ao entalhe, de forma que apresenta modo de falha frágil, quando entalhado. A presença de um entalhe gera um estado de tensão hidrostática muito elevado à frente do entalhe (GEARING e ANNAND, 2004). Observações experimentais de corpos de prova de policarbonato com entalhe, ensaiados em flexão, em taxas de deformação lentas e à temperatura ambiente mostram que:

(a) Se a raiz do entalhe possui um raio grande, então a fratura é iniciada por rasgamento dúctil na raiz do entalhe (GEARING e ANNAND, 2004);

(b) Se o raio é pequeno, então a fratura se inicia por microfissuramento na zona plástica ao redor da ponta do entalhe, na região de alta tensão hidrostática (ISHIKAWA e colaboradores, 1977).

PARVIN e WILLIAMS (1975) propuseram um modelo para a determinação da tenacidade à fratura do policarbonato, levando em conta a existência de um estado misto de tensão, onde  $K_{IC}$ , é dividido em duas contribuições:  $K_{C1}$ , para estado de deformação plana (centro) e  $K_{C2}$ , para estado de tensão plana (laterais). O modelo proposto foi o seguinte (Equação 2.3.9):

$$K_{Ic} = K_{c1} + \frac{2r_p}{B}(K_{c2} - K_{c1}) \quad \text{EQ. 2.3.9}$$

que reflete o efeito da espessura,  $B$ , sobre  $K_{IC}$ .

A tenacidade do policarbonato é influenciada pela espessura, pois a zona plástica é grande. Para o policarbonato, os valores de  $K_{C1}$  e  $K_{C2}$ , são, respectivamente,  $2 \text{ MN/m}^{3/2}$  e  $5 \text{ MN/m}^{3/2}$  (PARVIN e WILLIAMS, 1975).

A espessura  $B$ , na qual ocorre a transição de estado de tensão plana para estado de deformação plana, pode ser calculada para o policarbonato, de acordo com a Equação 2.3.6. O valor de  $K_{IC}$  para o policarbonato é, tipicamente,  $2,24 \text{ MPa m}^{1/2}$  e a sua tensão de escoamento em ensaio de tração uniaxial é de cerca de  $64 \text{ MPa}$  (PAKULL e colaboradores, 1991). Em corpos de prova, com entalhe agudo são necessárias espessuras maiores que  $3,1 \text{ mm}$  para que a fratura ocorra sob deformação plana. PARVIN (1981) relatou uma espessura de transição de  $3,2 \text{ mm}$ , ele percebeu que este valor pode ser deslocado para maiores espessuras com a adição de pequenas quantidades de polímeros dúcteis.

PARVIN e WILLIAMS (1975) realizaram testes com policarbonato entalhado com espessuras de  $3$  e  $5 \text{ mm}$ . Eles perceberam que em corpos de prova com espessura inferior a  $5 \text{ mm}$ , o policarbonato apresenta elevada plasticidade na ponta da trinca, impossibilitando a aplicação da MFLE ao PC. A determinação de um valor válido de  $K_{IC}$  está sujeita ao aumento da velocidade de ensaio, diminuição da temperatura ou aumento da espessura. Eles observaram que o policarbonato de  $3 \text{ mm}$  apresentava fratura dúctil, independente da velocidade de ensaio e que o de  $5 \text{ mm}$  de espessura apresentava comportamento em fratura dependente da velocidade de teste. A  $500 \text{ mm/min}$ , a maioria dos corpos de prova apresentou fratura frágil. A diminuição da velocidade de teste provocou um aumento do número de corpos de prova com fratura dúctil.

PARVIN (1981) estudou o efeito do recozimento sobre a tenacidade à fratura do PC. Ele constatou que a tenacidade à fratura do policarbonato diminui com o recozimento abaixo da  $T_g$ . Os corpos de prova de policarbonato recozidos com  $3 \text{ mm}$  de espessura apresentaram

falha dúctil com extensivo escoamento e contração lateral, de modo que a mecânica da fratura linear elástica não pôde ser aplicada. Contudo o recozimento tornou o material frágil.

MALLICK e JENNINGS (1988) observaram que a propagação de trinca no policarbonato apresenta grande dependência da espessura. Para materiais com espessura menor que um valor crítico, uma mistura de tensão plana e deformação plana foi observada.

GOOLSBY e MILLER (1984) realizaram estudos para determinar a tenacidade à fratura do policarbonato como função da velocidade de teste. De modo a possibilitar a comparação entre os resultados, eles calcularam um valor de tenacidade à fratura aparente,  $K_{ap}$ . Os valores de  $K_{ap}$  foram calculados com base na carga máxima do ensaio de flexão em três pontos com entalhe. Quando o material apresentava comportamento linear elástico o valor de  $K_{ap}$  era o de  $K_{IC}$ . Eles perceberam que a tenacidade à fratura do policarbonato diminui com o aumento da velocidade de teste e ainda que o material apresenta uma transição dúctil-frágil com o aumento da velocidade de teste.

CHANG e colaboradores (1992) observaram que a tenacidade à fratura do policarbonato a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  diminui com a redução do peso molecular.

KIM e colaboradores (1995) estudaram o efeito da espessura e da adição de partículas de borracha sobre os valores de  $J_{IC}$  do policarbonato em três diferentes temperaturas, usando vários corpos de prova do tipo compacto em tração, que foram pré-trincados por fadiga. Os valores de  $J_{IC}$  diminuíram com o aumento da espessura na faixa de 3,18-6,35mm, mas as diferenças entre 6,35 e 9,53mm eram muito pequenas.

Diversos trabalhos foram realizados sobre a determinação da tenacidade à fratura do PC pela metodologia do trabalho essencial de fratura (VU-KHANH, 1988; WU e MAI, 1996).

Matrizes homopoliméricas podem ser grosseiramente classificadas em frágeis e pseudo-frágeis. Muitos pesquisadores têm desenvolvido trabalhos para a tenacificação de policarbonato com partículas de borracha. Existem vários trabalhos publicados sobre a tenacificação de policarbonato com copolímeros de metacrilato de metila- butadieno-estireno (MBS) (YEE e colaboradores, 1977; CHANG e colaboradores, 1992), com copolímeros de acrilonitrila- butadieno-estireno (ABS) (PAUL e colaboradores, 1999; INBERG, 2002) e com modificadores do tipo núcleo-casca (“core-shell”) (YEE e colaboradores, 1990). YEE verificou que a presença destes modificadores aumenta a resistência ao impacto do PC. CHANG e colaboradores (1992) relataram que adições de até 20 % de MBS têm um efeito pronunciado sobre a tenacidade do PC. PAUL e colaboradores (1999) relataram que a adição de ABS melhora a processabilidade do material, além de reduzir a sensibilidade a baixas

temperaturas e entalhes agudos. INBERG e colaboradores (2002) constataram que a tenacidade aumenta com a fração volumétrica de ABS até 30%, resultando em maiores valores de tenacidade.

#### 2.3.2.3.6 ASPECTOS FRACTOGRÁFICOS DE POLICARBONATO EM TRAÇÃO UNIAXIAL (PASSAGLIA, 1987)

A superfície de fratura é caracterizada pela existência de três regiões razoavelmente distintas: uma zona inicial, com trincas radiais, correspondente ao início da trinca, seguida de uma zona de transição, caracterizada por um leve aumento da rugosidade superficial e linhas circunferenciais, que terminam em uma região plana.

A fratura se inicia na quina do corpo de prova e se espalha simetricamente até a quina mais próxima, formando uma região côncava (Figura 2.3.14). A região inicial é de crescimento lento, de forma que várias trincas similares podem ser encontradas emanando, radialmente, da quina do corpo de prova antes de ocorrer a transição. A região de crescimento rápido da trinca apresenta uma aparência mais lisa que a região inicial, onde podem ser observadas finas linhas se espalhando ao longo do comprimento do corpo de prova. Quando o regime de crescimento rápido é atingido, o material falha.

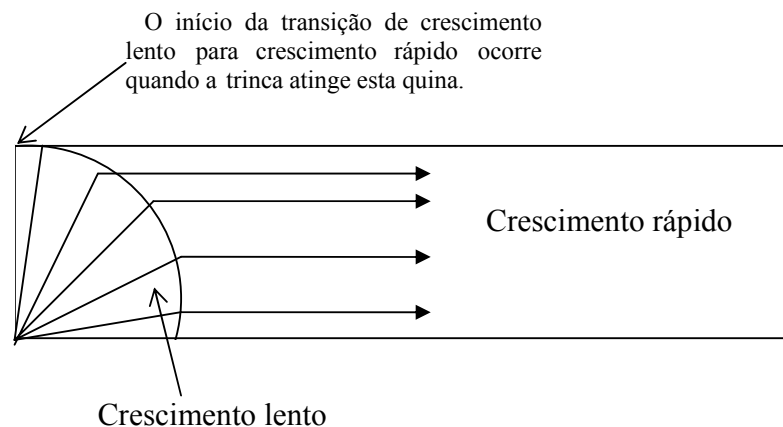


FIG. 2.3.14 – Esquema da superfície de fratura em corpo de prova de tração de PC.

#### 2.3.2.3.7 ASPECTOS FRACTOGRÁFICOS DE POLICARBONATO COM ENTALHE

O policarbonato pode se apresentar dúctil (com extensivo escoamento e contração lateral) ou frágil (com pequena deformação e sem contração lateral).

No modo totalmente dúctil, a propagação da trinca é estável, formando-se uma zona plástica macroscópica com zonas de cisalhamento que se propagam através do polímero. A superfície de fratura mostra linhas de deformação claramente visíveis na superfície de fratura.

No modo totalmente frágil, a propagação de trinca macroscópica é instável, a zona plástica não se forma, e o estado de tensões na ponta da trinca provoca o surgimento de microcavidades ou microfissuramentos (INBERG e colaboradores, 2002). A superfície de fratura é caracterizada por uma zona espelhada próxima à ponta do entalhe, seguida por uma superfície mais rugosa, onde aspectos topográficos tipo “marca de pena” (“hackle”) e “espinha de peixe” (“mackerel”) podem ser observados (INBERG e colaboradores, 2002).

HULL e OWEN (1973) dividiram as superfícies de fratura do policarbonato com entalhe em dois grupos, que são mostrados esquematicamente na Figura 2.3.15. Para a fratura dúctil, as superfícies de fratura apresentam contração lateral e formação de zonas de cisalhamento laterais (“shear lips”). Abaixo do entalhe, o corpo de prova escoou e mostra uma redução na espessura, indicando condições de tensão plana. As estrias na superfície de fratura se espalham uniformemente a partir da raiz do entalhe paralelas à direção de propagação da trinca. As estrias se tornam mais pronunciadas quando se afastam da raiz do entalhe e a fratura ocorre por rasgamento dúctil.

A fratura frágil pode ser dividida em 4 partes distintas (HULL e OWEN, 1973). 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 e colaboradores (1992) mostraram 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.

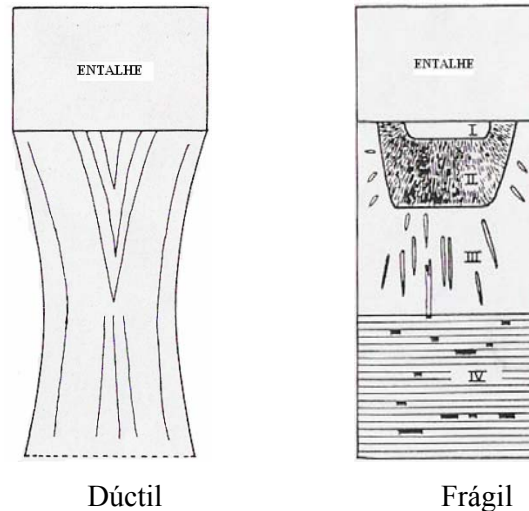


FIG. 2.3.15 – Aspecto típico da superfície de fratura de policarbonato com entalhe (HULL e OWEN, 1973)

A ocorrência da fratura mista em PC tem sido observada nos trabalhos de alguns pesquisadores. FRASER e WARD (1977), utilizando corpos de prova de impacto com 3 mm de espessura, constataram este tipo de fratura mista com tenacidade intermediária. A observação da superfície de fratura mostrou uma região inicial com fratura tipicamente dúctil, e uma região final com fratura tipicamente frágil. Em outro trabalho (YEE, 1977) com corpos de prova de impacto, foi relatado um modo misto de fratura, onde a morfologia é caracterizada por uma região plana triangular exatamente após o entalhe.

## **2.4 IRRADIAÇÃO DE MATERIAIS POLIMÉRICOS**

### **2.4.1 RADIAÇÃO DE ALTA ENERGIA**

#### 2.4.1.1 RADIOATIVIDADE

Todo material existente na natureza é constituído de átomos ou de suas combinações. Atualmente, sabemos que o átomo é a menor estrutura da matéria que apresenta as propriedades de um elemento químico.

O núcleo do átomo é formado, basicamente, por partículas de carga positiva, os prótons, e de partículas de, aproximadamente, as mesmas dimensões, mas sem carga, denominadas nêutrons. O número de prótons (número atômico) identifica o elemento químico, caracterizando seu comportamento em relação aos outros elementos.



O número de nêutrons no núcleo pode ser variável, pois eles não têm carga elétrica. Assim, um mesmo elemento químico pode ter massas diferentes.

O esquecimento de uma rocha de urânio sobre um filme fotográfico virgem levou à descoberta de um fenômeno interessante: o filme foi velado (marcado) por “algo”, que saía da rocha, na época denominada raios ou radiações. Outros elementos pesados, com massas próximas a do urânio, como o rádio e o polônio, também mostraram a mesma propriedade. Este fenômeno foi denominado radioatividade e os elementos que apresentavam essa propriedade foram chamados de elementos radioativos (CNEN, 2002).

#### 2.4.1.2 RADIAÇÃO IONIZANTE E NÃO-IONIZANTE

As radiações (partículas ou ondas) podem ser ionizantes ou não ionizantes (SHAPIRO, 1990). A ionização acontece quando a energia da radiação incidente sobre um material é suficiente para arrancar elétrons dos seus átomos. A radiação é dita não ionizante quando sua energia não é suficiente para arrancar elétrons dos átomos. Neste caso, pode ocorrer a excitação do átomo, onde elétrons são levados para as camadas mais externas do átomo, sem serem ejetados. Este tipo de radiação possui energia inferior a 4 eV, por exemplo, ondas de rádio, luz visível, lasers etc.

Para a excitação de um átomo, a energia fornecida pela radiação deve ser igual à diferença de energia entre os níveis de origem e de destino do elétron. Este fato ocorre porque os elétrons se encontram em níveis de energia bem definidos nas camadas eletrônicas dos átomos.

#### 2.4.1.3 RADIAÇÕES IONIZANTES

Segundo a ICRU (International Commission on Radiation Units and Measurements – 1971), as radiações ionizantes devem ser separadas em radiações diretamente ionizantes e indiretamente ionizantes (PEREIRA, 2002). As radiações diretamente ionizantes são partículas eletricamente carregadas, que transferem sua energia diretamente para a matéria através da interação coulombiana entre a partícula e a matéria durante seu percurso dentro da mesma. As radiações indiretamente ionizantes são fótons ou nêutrons que ao interagirem com a matéria, transferem sua energia, totalmente ou em parte, para as partículas carregadas. As

partículas carregadas transferem suas energias para a matéria, através da interação coulombiana entre a partícula e a matéria durante seu percurso dentro da mesma.

A energia necessária para retirar um elétron do átomo varia de 4 a 25 eV, logo para que uma radiação possa ser considerada ionizante, ela deve apresentar valores de energia superiores a esta faixa. O resultado da ionização é a produção de elétrons livres negativamente carregados e átomos ionizados positivamente carregados. As radiações ionizantes podem ser classificadas em dois grupos (ATTIX,1986):

- Eletromagnéticas (fótons), como raios- $\gamma$  e raios-X;
- Corpuscular (partículas), como partículas alfa, partículas beta e nêutrons.

A velocidade de propagação da radiação eletromagnética em um dado meio é sempre constante, atingindo seu valor máximo no vácuo (cerca de 300000 km/s). Apesar de não possuir carga ou massa, carrega energia e momento. A radiação eletromagnética é absorvida e emitida pela matéria em quanta (plural de quantum, palavra grega para "pacote") de energia, fótons.

As radiações corpusculares são mais ionizantes; as interações das partículas com a matéria resultam em excitação e ionização. Elas apresentam um potencial de ionização diretamente proporcional à massa e à carga que possuem e um poder de penetração inferior ao das radiações eletromagnéticas.

Todos os tipos de radiação ionizante podem remover elétrons, mas cada uma interage de forma diferente com a matéria. A faixa de energia encontrada, normalmente, nas radiações ionizantes (fótons ou partículas) varia entre 10 keV e 10 MeV. A energia de ionização é apresentada na forma de energia cinética no caso de partículas ou na forma quantizada para radiações eletromagnéticas.

Considerando a energia mínima necessária para gerar a ionização do átomo, verifica-se que radiações eletromagnéticas com comprimento de onda inferior a 320 nm permitem a ionização do átomo. Nota-se que este espectro inclui a radiação ultravioleta (10-400 nm).

As principais fontes de radiação ionizante são (CNEN, 2002):

*Partículas  $\alpha$*  - é uma radiação constituída de dois prótons e dois nêutrons, carga  $2^+$  e com bastante energia cinética, emitida por núcleos instáveis de elevada massa atômica. As intensidades e as energias das radiações alfa emitidas por um núcleo, servem para identificá-lo numa amostra. Muitos núcleos radioativos naturais como, urânio, tório, bismuto e radônio emitem várias radiações alfa, em suas transições nucleares.

Devido à sua massa, as radiações alfa possuem velocidade relativamente baixa tendo assim um poder de penetração muito reduzido e uma alta taxa de ionização. Ao atravessar a matéria, são rapidamente freadas porque perdem muita energia ao arrancar elétrons em sua passagem. Quanto mais denso o meio, mais rapidamente são freadas. No ar, as partículas  $\alpha$  têm um alcance típico de poucos centímetros. Uma folha de papel comum consegue barrar completamente a radiação alfa. No corpo humano, a penetração é tão pequena que não consegue sequer atravessar a nossa pele, e as exposições superficiais são inofensivas, pois não conseguem atravessar as primeiras camadas epiteliais. Todavia, quando os núcleos radioativos são ingeridos ou inalados, por mecanismos de contaminação natural ou acidental, as radiações alfa, podem, quando em grande quantidade, causar danos significativos na mucosa que protege os sistemas respiratório e gastrointestinal e as células dos tecidos adjacentes.

As partículas  $\alpha$  são obtidas pela aceleração coulombiana produzida nos geradores de Van de Graaff, nos ciclotrons, nos aceleradores de partículas pesadas, nos decaimentos radioativos (decaimentos  $\alpha$ ) e na fissão de elementos pesados.

*Partículas  $\beta$*  (elétrons ou pósitrons rápidos) - consiste de um elétron negativo ( $\beta^-$ ) ou positivo ( $\beta^+$ ) emitido pelo núcleo na busca de sua estabilidade, quando um nêutron se transforma em próton ou um próton se transforma em nêutron, respectivamente, acompanhado de uma partícula neutra de massa desprezível, denominada de neutrino. Por compartilhar, aleatoriamente, a energia da transição com o neutrino, sua energia é variável, apresentando um espectro contínuo até um valor máximo.

As partículas beta têm um poder de ionização (capacidade de arrancar elétrons dos átomos à sua passagem) menor que das partículas  $\alpha$  e, por isso, têm um alcance maior. No ar caminham cerca de 30 cm. Uma chapa fina de alumínio é suficiente para barrar sua passagem e, no corpo humano, caminham poucos milímetros. Esta propriedade permite o seu emprego em aplicações médicas nos tecidos da pele ou na aceleração da cicatrização de cirurgias plásticas ou do globo ocular.

As partículas beta são obtidas nos decaimentos radioativos, nos aceleradores lineares, nos betatrons, nos geradores de Van der Graaf e nos microtrons. Quando emitidas por um núcleo são denominados raios  $\beta$  e, se resultam da colisão de partículas carregadas, são denominados raios  $\delta$ .

*Nêutrons ( $n$ )* - podem ser produzidos por vários dispositivos como, reatores nucleares, aceleradores de partículas providos de alvos especiais e por fontes de nêutrons. Neles são

induzidas reações nucleares por meio de feixes de radiação [ reações ( $\gamma$ ,n), (p,n), ( $\alpha$ ,n)], por radioisótopos [reações ( $\alpha$ ,n) ] ou por fissão.

Os nêutrons são muito penetrantes devido à sua grande massa e ausência de carga elétrica. Podem, inclusive, ser capturados por núcleos do material alvo, tornando-os radioativos.

*Raios X* - os raios X utilizados nas aplicações técnicas são produzidos por dispositivos denominados de tubos de raios X, que consistem, basicamente, em um filamento que produz elétrons por emissão termoiônica (catodo), que são acelerados fortemente por uma diferença de potencial elétrica (quilovoltagem) até um alvo metálico (anodo), onde colidem. A maioria dos elétrons acelerados são absorvidos ou espalhados, produzindo aquecimento no alvo. Cerca de 5% dos elétrons sofrem reduções bruscas de velocidade, e a energia dissipada se converte em ondas eletromagnéticas, denominadas de raios X. Os eletrodos estão contidos numa ampola de vidro onde se fez vácuo, para evitar a sua oxidação. Devido ao processo como são produzidos, são também denominados de radiação de freamento (Bremsstrahlung).

Uma vantagem de um dispositivo de raios X ou feixe de elétrons é que ao desligá-los eles deixam de emitir radiação. Não constituem, portanto, equipamentos radioativos, mas máquinas geradoras de radiação. Raios X de alta energia podem ser obtidos por freamento de feixes de elétrons de alta energia, produzidos por aceleradores de partícula, ao colidirem com alvos metálicos. Para radiações acima de 10 MeV, efeitos de ativação de materiais podem ocorrer, devido à ocorrência de reações nucleares.

*Radiação gama* - é uma radiação emitida por um núcleo atômico com excesso de energia (no estado excitado) o qual busca configuração mais estável. Por depender do núcleo, a intensidade e a energia com que é emitida permite caracterizar o radioisótopo.

A radiação gama perde energia ao interagir com a matéria, o que resulta na ejeção de elétrons dos átomos. A probabilidade de penetração depende da energia da radiação, da composição e da espessura do meio a ser penetrado.

É importante ressaltar que os elétrons que absorvem a energia da radiação provocam danos na matéria pela subsequente ionização e excitação do meio. A radiação gama é bastante penetrante e, conforme sua energia, é capaz de atravessar grandes espessuras. Por isso, é bastante utilizada em aplicações médicas de radioterapia e aplicações industriais, como medidores de nível e gamagrafia. A blindagem a este tipo de radiação deve ser feita com o emprego de um meio denso e espesso.

A Tabela 2.4.1 mostra as velocidades e energias típicas das radiações ionizantes.

TAB. 2.4.1 – Energia e velocidades típicas para vários tipos de radiação (CNEN, 2002)

<b>Radiação</b>	<b>Energia (MeV)</b>	<b>Velocidade (m/s)</b>
Alfa	1 a 20	$7 \times 10^6$ a $1,4 \times 10^7$
Beta	0,1 a 1	$1,6 \times 10^8$ a $2,8 \times 10^8$
Nêutron	$2,5 \times 10^{-8}$ a 0,1	$2,2 \times 10^3$ a $1,4 \times 10^7$
Próton	1	$1,4 \times 10^8$
Raio X	Qualquer	$3 \times 10^8$
Gama	Qualquer	$3 \times 10^8$

## 2.4.2 INTERAÇÃO DAS RADIAÇÕES GAMA COM A MATÉRIA

A interação da radiação gama com a matéria pode se dar através de três processos: efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de pares (ATTIX, 1986).

### 2.4.2.1 EFEITO FOTOELÉTRICO

O efeito fotoelétrico acontece quando um fóton incide num átomo, transferindo toda a sua energia a um único elétron orbital, fazendo com que ele seja ejetado. A energia  $E_e$  do elétron ejetado é a diferença entre a energia  $E_f$  do fóton incidente e a energia  $E_B$  de ligação do elétron orbital:

$$E_e = E_f - E_B$$

O efeito fotoelétrico é predominante para baixas energias e para elementos de elevado número atômico  $Z$ , sendo proporcional a  $Z^5$ .

Devido à alta probabilidade de interação fotoelétrica com elementos de número atômico elevado, utilizam-se elementos como o chumbo como blindagem para raios-X e para radiação gama de baixas energias.

### 2.4.2.2 EFEITO COMPTON

O efeito Compton ocorre quando um fóton incide sobre um elétron periférico dos átomos do absorvedor. O fóton e o elétron são espalhados. O elétron recebe apenas parte da energia

da radiação incidente e o fóton terá energia menor que a inicial, bem como outra direção de propagação.

O efeito Compton é predominante para radiações de energias intermediárias, de modo que o elétron de valência pareça "livre" devido à sua baixa energia de ligação com o átomo comparada à energia da radiação incidente. Este efeito depende também da densidade do elemento e tem intensidade decrescente com a energia dos fótons incidentes. O efeito Compton é inversamente proporcional à energia do fóton e proporcional ao número atômico do átomo absorvedor.

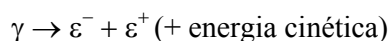
A energia dos fótons espalhados após a colisão é dada por:

$$h\nu' = h\nu / \{1 + [h\nu / m_0c^2 (1 - \cos\theta)]\},$$

onde  $h\nu$  é a energia do fóton incidente,  $h\nu'$  a energia do fóton espalhado e  $m_0c^2$  a energia de repouso do elétron.

#### 2.4.2.3 PRODUÇÃO DE PARES

A produção de pares ocorre quando fótons com energia maior ou igual a 1,02 MeV passam próximos a núcleos de número atômico elevado. A radiação incidente interage com o núcleo transformando-se em duas partículas, o par elétron-pósitron:



O pósitron, após ser criado, interage com um elétron, produzindo a aniquilação de ambos, e dando origem a uma radiação gama.

A criação de pares ocorre em altas energias e com elementos de grande número atômico e é proporcional a  $Z^2$ .

A Figura 2.4.1 mostra a probabilidade de ocorrência dos efeitos: fotoelétrico, Compton e produção de pares em função da energia da radiação eletromagnética incidente e do número atômico  $Z$  do absorvedor. Para fótons de baixa energia, o efeito fotoelétrico é dominante. A produção de pares pode ocorrer apenas com fótons com energia superior a 1.02 MeV (o dobro da massa de repouso do elétron).

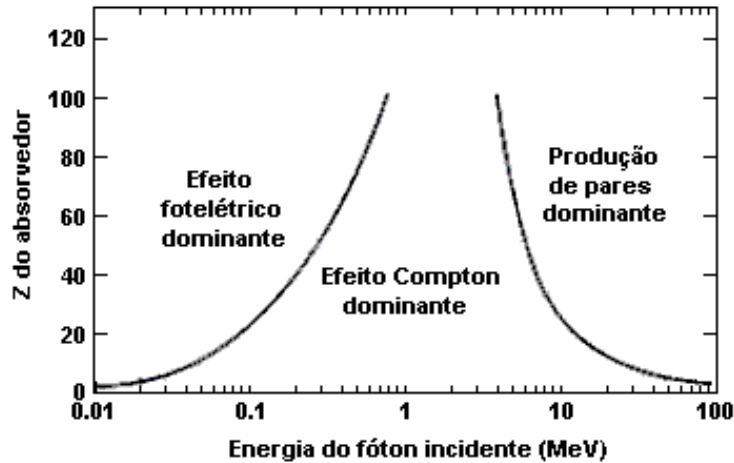


FIG. 2.4.1 – Interação de ondas eletromagnéticas com a matéria (ATTIX, 1986)

### 2.4.3 ABSORÇÃO E INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO DE ALTA ENERGIA PELOS POLÍMEROS

A absorção das radiações de alta energia (ou radiações ionizantes), seja de natureza eletromagnética ou corpuscular ocorre através de interações da radiação com o núcleo e com a nuvem eletrônica dos átomos. A extensão e caráter das mudanças químicas e físicas dependem da composição química do material irradiado e da natureza da radiação. A interação de radiações de alta energia com polímeros envolve a formação de espécies ionizadas e excitadas, que se comportam como reagentes químicos. Embora íons e moléculas excitadas possam produzir reações químicas, verifica-se que a formação de radicais livres e cadeias poliméricas, que perderam um átomo de hidrogênio, é o mecanismo predominante na química dos materiais orgânicos.

Pares de radicais podem ser formados quando um átomo de hidrogênio livre interage com outro átomo de hidrogênio de uma cadeia polimérica adjacente ou quando a radiação causa interações suficientes para remover dois átomos de hidrogênio. Uma ligação intra-molecular ou trans-insaturação pode ser formada por dois átomos de hidrogênio adjacentes perdidos de uma mesma molécula. Outra consequência da irradiação é a evolução gasosa (hidrogênio, na maioria, e gases orgânicos).

A dose absorvida, é dada pela energia absorvida por unidade de massa e é, normalmente expressa em Gy.

$$1\text{Gy} = 100 \text{ rad} = 1 \text{ J/kg} = 6,24 \times 10^{15} \text{ eV/g}$$

As mudanças na estrutura molecular e no peso molecular podem provocar:

- Redução ou aumento de propriedades mecânicas;
- Perda de transparência;
- Microfissuras;
- Amarelamento etc.

Tais modificações podem ser observadas por diversas técnicas de caracterização físico-química, morfológica e mecânica, como: cromatografia de exclusão por tamanho (SEC); espectroscopia de absorção na região do infravermelho; calorimetria de varredura diferencial; resistência à tração; microscopia eletrônica etc.

Uma grande gama de aplicações está baseada no fato de que a absorção de radiação de alta energia causa a geração de produtos intermediários reativos (radicais livres e íons) no substrato. Assim, a utilização de radiação de alta energia é um método aplicado para a iniciação de reações químicas que acontecem por meio de radicais livres ou mecanismos iônicos. A exposição às radiações ionizantes é, ainda, um método muito útil para a modificação das características de um polímero, pois, sendo um processo de fácil aplicação e controle, permite a obtenção de adequadas propriedades para um fim específico.

As alterações moleculares resultantes das reações induzidas pelas radiações podem ocorrer devido a um dos seguintes efeitos: (i) cisão (degradação) da cadeia principal do polímero, evidenciada pela diminuição do peso molecular, produzindo uma deterioração nas propriedades; e (ii) formação de ligações cruzadas (reticulação) nas cadeias dos polímeros, resultando em um aumento no peso molecular, devido às reações dos radicais livres na matriz polimérica e, geralmente, uma melhoria nas propriedades. Alguns polímeros, tais como o poli(metacrilato de metila) (PMMA), poli(acetato de vinila) (PVAc) etc, apresentam cisão das cadeias, enquanto que em outros como polietileno (PE), poliestireno (PS), poli(cloreto de vinila) (PVC), borracha natural etc, ocorre reticulação. Em certos casos, os dois processos, cisão e reticulação, podem coexistir, ocorrendo ou não a predominância de um sobre o outro. O efeito produzido depende da estrutura do polímero e da natureza das condições de irradiação (temperatura, dose, ambiente etc). A estabilidade dos polímeros na presença de radiações ionizantes é influenciada pela sua estrutura molecular. Em qualquer situação, o melhor comportamento sob irradiação tem sido obtido em polímeros ricos em anéis aromáticos (CLOUGH, 1988). A resistência à radiação de um polímero é caracterizada pela dose semiredutora (half-value dose – HVD), que é a dose absorvida capaz de reduzir em 50%

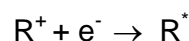


o valor inicial de uma propriedade mecânica característica do material, sob condições específicas de irradiação (PEREIRA, 2002).

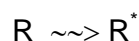
Independente de qual mecanismo é predominante na interação da radiação de alta energia com o material polimérico, o primeiro evento que ocorre é sempre o mesmo. Este evento é a ejeção de um elétron com alta energia:



Forças de atração coulombianas causam a recombinação dos íons carregados positivamente com os elétrons, produzindo estados eletrônicos altamente excitados:



A energia transferida para um elétron orbital pode não ser suficiente para produzir ionização. Neste caso, ocorre a produção de um estado excitado:



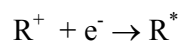
A energia de excitação localiza-se, rapidamente, numa determinada ligação da molécula, resultando em uma cisão homolítica, acarretando a formação de radicais:



Caso a energia transferida ao elétron orbital seja suficiente para produzir ionização:



Moléculas altamente excitadas surgem como resultado da neutralização de cargas:



O grau de cristalinidade pode afetar o curso das alterações induzidas por radiação e a cristalinidade pode, por ela mesma, alterar-se de acordo com a dose radioativa (PEREIRA, 2002). A cristalinidade freqüentemente decresce em função da irradiação, especialmente, em altas doses e para moléculas que apresentam preferencialmente o mecanismo de reticulação.

Para alguns materiais, que apresentam preferencialmente cisão de cadeia, a cristalinidade pode aumentar inicialmente, aparentemente, porque moléculas curtas são menos tensas nas regiões amorfas e são mais acessíveis para se orientar no arranjo cristalino (PEREIRA, 2002).

A reticulação é constatada em líquidos pelo aumento na viscosidade e em sólidos pelo aumento na dureza e fragilidade. O processo de cisão de cadeias resulta em líquidos menos viscosos e sólidos mais dúcteis. Constatou-se que o processo de reticulação melhora as propriedades dos polímeros, aumentando o peso molecular, a temperatura de fusão e a resistência à tração e diminuindo a solubilidade e o alongamento do polímero (Tabela 2.4.2).

TAB. 2.4.2 - Efeitos da radiação em polímeros (PEREIRA, 2002)

<b>Propriedade</b>	<b>Reticulação</b>	<b>Cisão</b>
Peso molecular	Aumenta	Diminui
Resistência mecânica	Aumenta	Diminui
Alongamento	Diminui	Aumenta
Elasticidade	Diminui	Diminui
Fragilização	Ocorre	Ocorre
Dureza	Aumenta	Diminui

#### 2.4.4 DEGRADAÇÃO DE POLÍMEROS

O termo “degradação de polímeros” é um nome genérico utilizado para indicar as mudanças nas propriedades físicas e químicas resultantes da interação dos polímeros com agentes modificadores (SCHNADEL, 1981). Existem vários modos de classificação da degradação, sendo a mais usual baseada nos diferentes modos de iniciação (Tabela 2.4.3).

A degradação por iniciação química se refere, exclusivamente, aos processos induzidos por agentes químicos (ácidos, bases, solventes, gases etc.) colocados em contato com o polímero. Em geral, quanto maior a temperatura, maior o efeito destes agentes.

A degradação por iniciação mecânica se refere a efeitos macroscópicos provocados por esforços mecânicos. Processos induzidos por tensão produzem, normalmente, rompimento das ligações químicas na cadeia principal do polímero. Isto pode ser utilizado, por exemplo, para a síntese de copolímeros em bloco e enxertados.

TAB. 2.4.3 - Tipos de degradação em função do modo de iniciação (SCHNADEL, 1981)

<b>Tipo de degradação</b>	<b>Agente</b>	<b>Exemplos</b>
Química	Ar (oxidação)	Atmosfera, ventos
	Água (hidrólise)	Chuva, mares, rios
	Produtos químicos	Ácidos, bases, solventes, gases
Mecânica	Cisalhamento	Processamento de plásticos
	Usinagem	
Térmica	Calor	Sol, processamento de plásticos
Biodegradação	Microorganismos	Bactérias, fungos
	Seres superiores	Insetos, roedores
Fotodegradação (baixa energia)	Radiação luminosa	Luz solar (UV próximo e visível)
Radiação de alta energia	Radiação corpuscular	Nêutrons, elétrons, produtos de fissão nuclear
	Radiação eletromagnética	Raios-X, raios gama

A degradação por iniciação térmica se refere às mudanças químicas induzidas no polímero pela exposição a elevadas temperaturas, sem o envolvimento simultâneo de um outro composto. A distinção entre degradação térmica e termoquímica é muito difícil, pois os polímeros, raramente, são materiais puros.

A degradação por iniciação biológica está intimamente relacionada à degradação química. Ela é resultado da interação de microorganismos que produzem grande variedade de enzimas, capazes de reagir com polímeros naturais e sintéticos. O ataque enzimático do polímero é um processo químico induzido pelos microorganismos para a obtenção de alimento (polímero são fontes de carbono).

A degradação induzida pela luz, ou fotodegradação, é resultante de mudanças físicas e químicas induzidas no polímero pela luz ultravioleta ou visível. Este tipo de degradação depende da existência de grupos cromóforos no polímero (ou nos aditivos). A importância da fotodegradação em polímeros resulta do fato de que a radiação ultravioleta solar pode ser absorvida por vários materiais poliméricos, provocando severa deterioração de suas propriedades.

A degradação induzida por radiação de alta energia (radiações ionizantes), como radiação eletromagnética (raios  $\gamma$  e X) ou radiação corpuscular (partículas  $\alpha$ , elétrons rápidos, nêutrons, produtos de fissão nuclear etc.) não é específica com relação à absorção. A extensão e caráter das alterações físicas e químicas dependem da composição química do material e da natureza da radiação.

Normalmente, os polímeros são submetidos a processos simultâneos de degradação, tal como ocorre nos processos ambientais, que envolvem a ação de oxigênio, luz UV e emissões atmosféricas.

Os mecanismos de degradação envolvem, inicialmente, a quebra da ligação covalente da cadeia principal ou de grupos laterais da macromolécula, podendo levar à (CLOUGH, 1988):

- Cisão de cadeia;
- Reticulação;
- Despolimerização;
- Moléculas com insaturações e grupos oxigenados.

Estas reações podem ocorrer simultaneamente; a predominância de uma reação sobre a outra vai depender do polímero em questão. A degradação está associada à cisão da molécula e redução das propriedades físicas do polímero. A reticulação pode ser considerada o oposto da degradação.

Para a discussão dos mecanismos químicos, os efeitos das radiações ionizantes são avaliados por meio do rendimento químico das radiações, medido pelo valor G, que é o número de eventos (ligações cruzadas, cisões, moléculas de produto etc.) induzidos por cada 100 eV de energia absorvida, isto é, o número de ligações químicas modificadas por cada 100 eV (GRASSIE e SCOTT, 1985). O valor G pode ser dividido G(s) e G(x) que representam, respectivamente, o número de cisões da cadeia principal e de reticulações intermoleculares para cada 100 eV absorvidos pelo polímero irradiado. A determinação dos valores de G(s) e G(x) é feita através da equação de Charlesby-Pinner (GRASSIE e SCOTT, 1985).

A Tabela 2.4.4 apresenta o valor de G para alguns dos polímeros mais comuns. É importante assinalar que existe uma grande discrepância destes valores na literatura. Verifica-se que os valores de G(s) são relativamente pequenos para os polímeros formados por cadeias de átomos somente de carbono, exceto quando a cadeia apresenta carbono quaternário, tal como ocorre no poli(metacrilato de metila). Para o poli( $\alpha$ -metil-estireno) o valor de G(s) é pequeno, confirmando a regra na qual é estabelecido que os compostos com grupos aromáticos apresentam uma elevada estabilidade na presença de radiações. O polietileno mostra grande capacidade de reticulação, G(x) = 3,5, em contraste com a policaprolactama, que apresenta cisão, G(s) = 4,1. Existe grande discrepância entre os valores de G na literatura.

TAB. 2.4.4 – Rendimento da química das radiações de polímeros (GRASSIE e SCOTT, 1985)

Polímero	G(x)	G(s)	Processo dominante
Polietileno	3,5	-	reticulação
Polipropileno	0,9	0,6	reticulação
Poliestireno	0,03	0,005	reticulação
Poli(acetato de vinila)	0,26	0,03	cisão
Poli(cloreto de vinila)	2,15	-	reticulação
Poli(dimetil siloxano)	2,7	-	reticulação
Poli(metacrilato de metila)	-	1,8	cisão
Poli( $\alpha$ -metil-estireno)	-	0,25	cisão
Policaprolactama	0,7	2,4	cisão
Poli(tereftalato de etileno)	2,3	0,07	reticulação

## 2.4.5 APLICAÇÕES DE POLÍMEROS PROCESSADOS POR IRRADIAÇÃO DE ALTA ENERGIA

Há aproximadamente 50 anos, os cientistas começaram a expor materiais poliméricos a radiações ionizantes e perceberam a ocorrência de reticulação e outros efeitos úteis. O processamento de materiais poliméricos utilizando raios gama, raios-X ou feixes de elétrons tem demonstrado ser um meio bastante efetivo de alterar as propriedades finais de um polímero. Dentre os produtos processados por radiação destacam-se (CLOUGH, 2001; CHENG e KERLUKE, 2003):

- Fios e cabos - a reticulação de isolamentos de fios e cabos elétricos foi uma das primeiras aplicações práticas de processamento por radiação. Os polímeros usados nesta aplicação incluem polietileno, poli(cloreto de vinila), borrachas etileno-propileno e copolímeros etileno-tetrafluoretileno. Benefícios obtidos pela irradiação dos produtos incluem: aumento da tolerância a altas temperaturas e a sobrecargas de condutores, retardo de chama, aumento da resistência à abrasão e resistência à tração, aumento da resistência a solventes e a ambientes corrosivos. Fios irradiados são normalmente empregados em automóveis, veículos militares, aviões, naves espaciais e muitas outras aplicações em que é necessário alto desempenho.

- Produtos que se contraem pelo calor – tubos plásticos de paredes finas e filmes são irradiados para obter materiais com efeito memória. A reticulação, por radiação, fixa as dimensões originais dos tubos ou filmes. Quando o material é aquecido acima da temperatura onde o material não irradiado estaria fundido, ele se torna elástico e pode ser expandido ao menos duas vezes em relação às suas dimensões originais. Quando resfriado, ele mantém as dimensões expandidas, mas retém a memória das dimensões originais. Quando aquecido novamente ele se contrai e retorna à sua forma inicial. O polietileno é comumente usado para este tipo de aplicação.

- Pneus de borracha - as bandas de rodagem do pneu são irradiadas para obter reticulação parcial antes do pneu ser montado. Isto estabiliza sua espessura durante o processo térmico final de cura. O resultado é um pneu de maior qualidade com espessura mais uniforme. Esta técnica permite que o pneu seja mais fino para economizar material e reduzir custos. As doses empregadas variam de 30 a 50 kGy.

- Tubulações plásticas - dutos plásticos reticulados são empregados para distribuir água potável quente e para aplicações de aquecimento de paredes e pesos. As tubulações podem ser

feitas inteiramente de polietileno, ou podem ser de um compósito cuja camada interna é de polietileno, a camada fina do meio é de alumínio, e a camada externa é de polietileno para resistir à abrasão. As camadas de polietileno são irradiadas para melhorar a resistência à abrasão e garantir a estabilidade térmica. O PVC também é reticulado por radiação.

- Dispositivos ortopédicos - dispositivos como juntas de quadril são normalmente feitos de polietileno de altíssimo peso molecular (UHMWPE). A reticulação por radiação pode significativamente melhorar as propriedades de resistência ao desgaste da superfície destes dispositivos.

- Hidrogels - um hidrogel é um material polimérico que tem a capacidade de inchar quando colocado em água e reter uma significativa fração (cerca de 20%) da água dentro de sua estrutura quando dissolvido na água. A fabricação de hidrogel necessita que as cadeias poliméricas sejam reticuladas (“cross-linked”) por ligações químicas covalentes. Esta reticulação pode ser obtida usando radiação ionizante. Alguns polímeros que podem formar hidrogels são poli(álcool viinílico) (PVA), poliacrilamida (PAAm), poli(vinil- pirrolidona) (PVP), poli(óxido de etileno) (PEO) e metilcelulose (MC). Hidrogels têm excelente biocompatibilidade e vêm sendo utilizados em curativos, pele artificial, lentes de contato e materiais super absorventes. Hidrogels com resposta a estímulo, que se contraem sob a influência de fatores externos, tais como, calor ou ph, estão sendo empregados como reguladores de liberação de medicamentos.

- Cura de tintas, revestimentos e adesivos - é uma combinação de polimerização e reticulação iniciada pela irradiação de monômeros e oligômeros. As principais vantagens da cura pela irradiação são a redução ou até eliminação de compostos orgânicos voláteis, possibilidade de cura de grandes peças e a rapidez. Materiais compósitos avançados, tais como, resinas poliméricas reforçadas por fibras de carbono, são utilizados em diversas aplicações devido às suas excelentes propriedades mecânicas e baixo peso. Normalmente, os compósitos são curados por meio térmico, empregando autoclaves ou fornos e com necessidade de altas temperaturas para a ocorrência das reações químicas de cura (polimerização e reticulação da resina polimérica). As principais resinas curadas por este processo são as resinas epoxídicas. As doses são da ordem de 100 a 200 kGy. O principal potencial das aplicações são as indústrias automotiva e aeroespacial.

- Redução do tamanho de partícula de pós finos – um exemplo bem conhecido de aplicação da irradiação é tornar fino o pó de poli(tetraflúor etileno), PTFE. Como resultado da degradação do PTFE, o material passa a apresentar maior fragilidade. O material não-

irradiado é muito tenaz, pastoso e escorregadio para ser moído, porém o material irradiado é facilmente triturado. As doses necessárias estão entre 500 e 1000 kGy.

- Ajuste do índice de fluidez (MFI) – os polímeros podem ser intencionalmente degradados para melhorar a processabilidade por extrusão etc. PP irradiado pode ser misturado a PP não-irradiado, e o grau de degradação pode ser controlado, de modo que as propriedades mecânicas não sejam significativamente deterioradas, e, assim, obter melhores MFI.

- Melhora da compatibilidade de um polímero pela oxidação – quando polímeros, como o PTFE, são irradiados ao ar, o oxigênio e a umidade do ar provocam oxidação e, então, deterioração das propriedades mecânicas. Os grupos funcionais polares, tais como, ácidos carboxílicos do PTFE, podem ajudar a melhorar a compatibilidade com outros polímeros.

- *Grafting* ou enxerto iniciado por radiação é conhecido como uma excelente técnica para alteração de propriedades superficiais de materiais poliméricos. Estas propriedades podem ser modificadas pela copolimerização por enxerto (*graft*) com diferentes monômeros. A graftização pode ser acompanhada pela irradiação em polímeros comuns como polietileno, polipropileno e polímeros fluorados. Grande parte das aplicações de polímeros graftizados está associada a filmes poliméricos, membranas, fibras e tecidos naturais e sintéticos. Existem vários exemplos de graftização de acrilonitrila, anidrido maleico, estireno, N-vinilpirrolidona, ácido acrílico e vários monômeros acrilato sobre polietileno e polímeros fluorados. Outros exemplos são a ligação de estireno sobre celulose, vinilpiridinas sobre seda e p-nitroestireno sobre PE, PP e PVC.

- Esterilização - a indústria farmacêutica utiliza fontes radioativas de grande porte para esterilizar seringas, luvas cirúrgicas, gaze e material farmacêutico descartável. Em geral, seria praticamente impossível esterilizar, pelos métodos convencionais que necessitam de altas temperaturas, tais materiais, que se deformariam ou se danificariam de tal forma que não poderiam ser mais utilizados. A maior vantagem deste processo, no entanto, é a eliminação dos resíduos tóxicos do processo químico tradicional com óxido de etileno.

- Outras aplicações – melhora da biocompatibilidade, produção de membranas de troca iônica, de separação por permeação, promoção de adesão superficial, revestimento de metais preciosos etc.. As doses necessárias podem ser menores que 10 kGy. A maioria destas pesquisas ainda não existe em escala comercial.

## 2.5. COMPORTAMENTO DO POLICARBONATO (PC) SOB IRRADIAÇÃO

O policarbonato, devido a sua alta estabilidade radiolítica e excelentes propriedades mecânicas, tem sido empregado em situações onde o material permanece exposto a radiações ionizantes, em particular na engenharia e na medicina (MIRANDA e SCIANI, 1994; ARAÚJO, 1998; MCILVAINE, 2003). Todavia, a exposição às radiações provoca danos no PC, provocando evolução de gases (CO e CO<sub>2</sub>) e mudança de cor (amarelamento). Adicionalmente, a radiação pode ocasionar redução do peso molecular, fragilização com redução de resistência à tração, do alongamento na ruptura, da tenacidade, da dureza e da temperatura de transição vítrea.

Embora a boa estabilidade radiolítica do policarbonato esteja relacionada à existência de grupos aromáticos (anéis benzênicos) na sua cadeia macromolecular, o amarelamento do PC resulta, principalmente, da foto-oxidação destes anéis.

A irradiação gama provoca cisão da cadeia principal, predominantemente, nos grupos carbonila, formando diversas espécies paramagnéticas e radicais livres, entre os quais se destacam radicais do tipo fenil, fenóxi e  $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2$  (Figura 2.5.1).

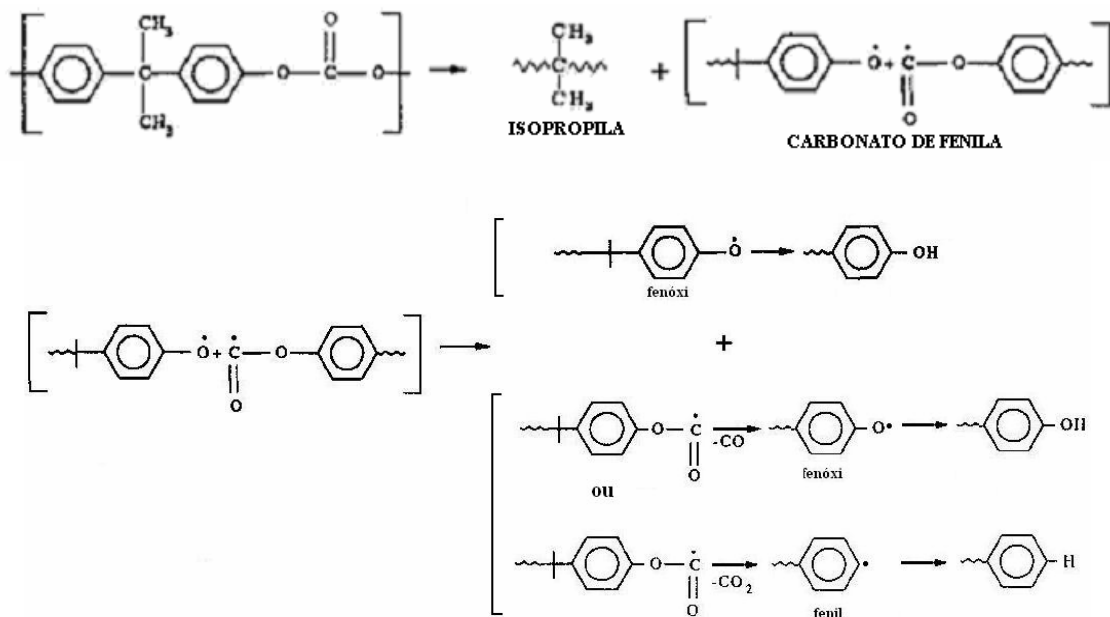


FIG. 2.5.1 – Mecanismo de formação dos radicais fenóxi, fenil e isopropila



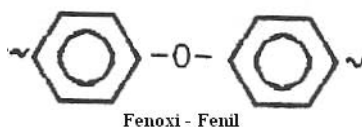


FIG. 2.5.2 – Mecanismo de recombinação preferencial

Grande parte destes radicais se recombina imediatamente após a sua formação segundo o mecanismo apresentado na Figura 2.5.2 (MIRANDA e SCIANI, 1994), enquanto que outros permanecem estáveis na matriz, decaindo lentamente, na temperatura ambiente, ao longo do tempo.

FACTOR (1995) realizou estudos sobre os produtos da irradiação de policarbonato em vácuo e observou a formação dos seguintes gases:  $\text{CO} > \text{CO}_2 \gg \text{H}_2 \gg \text{CH}_4 \gg$  benzeno. A decomposição do radical isopropil (Figura 2.5.3) está associada à liberação de  $\text{H}_2$  e  $\text{CH}_4$  portanto, durante a irradiação gama o grupo isopropila não é tão reativo quanto o grupo carbonila. Apesar da energia ser absorvida aleatoriamente no polímero, a cadeia principal sofre cisão principalmente nos grupos carbonila, com formação de diversas espécies paramagnéticas e radicais livres dos tipos fenil e fenóxi.

Foi verificado (HAMA e SHINOHARA, 1970), ainda, que a produção do  $\text{CO}$  é praticamente duas vezes maior que a de  $\text{CO}_2$  e, portanto, a formação de radicais livres do tipo fenóxi é preferencial em relação a de fenil. A maioria dos produtos obtidos pela irradiação do PC resulta de recombinação destes radicais (Figura 2.5.4).

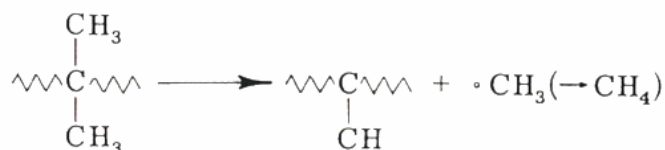


FIG. 2.5.3 - Decomposição do radical isopropila pela radiação gama (GOLDEN e DAVIS, 1969)

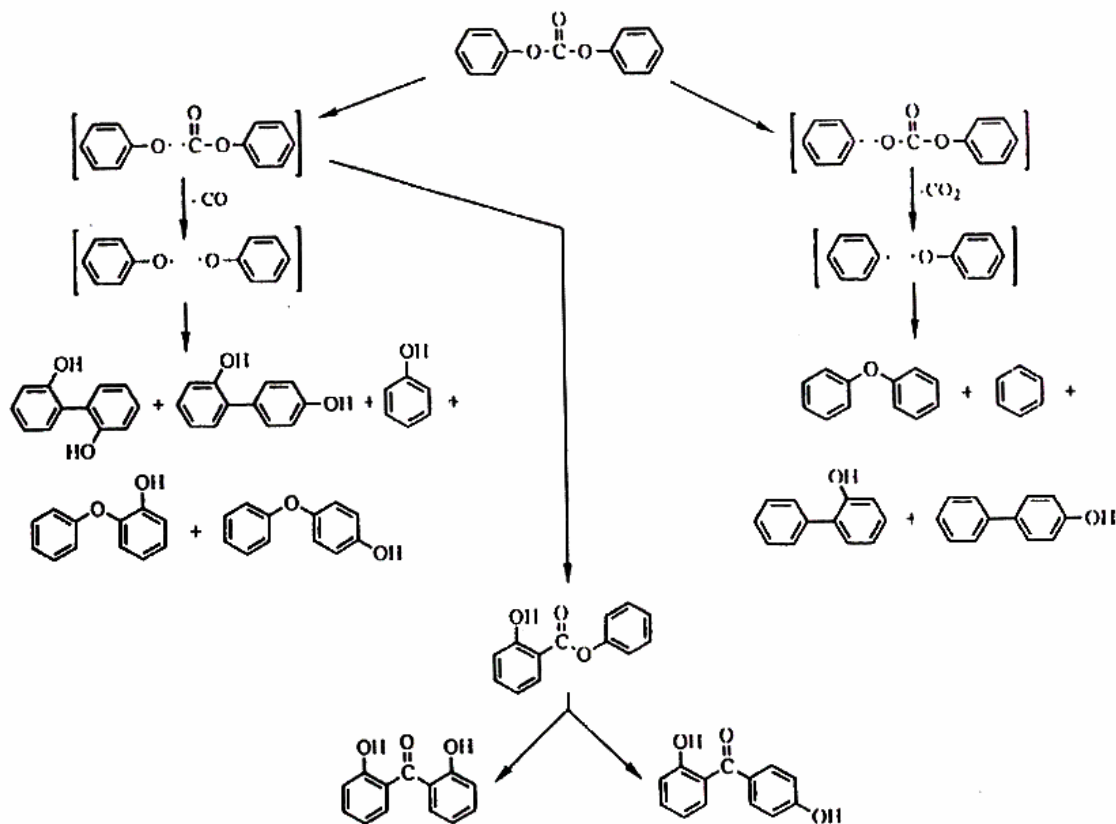


FIG. 2.5.4 -- Mecanismo de decomposição do carbonato de fenila (FACTOR, 1995)

ARAÚJO e colaboradores (1998) verificaram que na faixa de 10 a 200 kGy, o valor de G(s) para o policarbonato DUROLON é de 1,49 cisões para cada 100 eV de radiação e, portanto, são necessários 67,1 eV para ocorrer a cisão de cadeia.

A cisão de cadeia no grupo carbonila pode também ser verificada pela análise dos espectros de infravermelho (KALKAR e colaboradores, 1992; ARAÚJO e colaboradores, 1998). Foi observado que a intensidade do pico de absorção referente ao estiramento do grupo carbonila ( $1775\text{ cm}^{-1}$ ) diminuiu com o aumento da dose de radiação aplicada ao polímero e que a intensidade do pico de absorção referente à flexão fora do plano da ligação C-H do anel aromático não se alterou para doses de até 700 kGy.

A esterilização de produtos fabricados com policarbonato pode ser realizada por meio de irradiação gama. O PC quando exposto a baixas doses de irradiação gama, 25 a 50 kGy, mostra boa retenção de propriedades mecânicas mas adquire uma cor moderadamente amarela. A origem desta variação de cor ainda não foi satisfatoriamente explicada (FACTOR, 1995), tendo sido atribuída a benzofenonas substituídas (GOLDEN e DAVIS, 1969), radicais livres (HAMA e SHINOHARA, 1970; TORIKAI colaboradores, 1984), compostos altamente

conjugados (GIBERSON, 1962) ou radicais isopropila rearranjados (LUNDY e KRISHNAN, 1990). GOLDEN e DAVIS (1969) constataram que o policarbonato adquire uma coloração esverdeada devido à produção de radicais livres quando é irradiado por meio de um feixe de elétrons, a 77K no vácuo. Verificaram, ainda, que o polímero adquire uma coloração âmbar-marrom quando o oxigênio se difunde no mesmo, tendo a análise de UV indicado que esta cor está associada com os picos de absorção que ocorrem em 305 nm e 320 nm. Em estudo similar, BARKER e MOULTON (1960) relataram o surgimento de picos de absorção em 340 e 400 nm após irradiação com feixe de elétrons no vácuo de amostras de PC. Um envelhecimento ao ar realizado depois da irradiação provocou o desaparecimento do pico de 400nm, cujo aparecimento foi atribuído a existência de radicais livres. HAMA e SHINOHARA (1970) observaram o surgimento de uma cor verde escura e um forte sinal na análise por ressonância eletrônica de spin (ESR) quando o policarbonato foi exposto a 7 kGy de radiação gama, no vácuo a 77 K. A exposição à luz visível ou aquecimento provoca diminuição na intensidade da cor e no sinal ESR. Os autores atribuíram a cor à presença de elétrons aprisionados e cátions. Estudos posteriores (TORIKAI, e colaboradores, 1984) mostraram que a cor verde produzida por irradiação gama do policarbonato, a 77K no vácuo, foi devida a uma larga banda de absorção que ocorre em cerca de 415 nm e que desaparece quando a amostra é aquecida ou exposta à luz visível. Os autores atribuíram a cor verde à presença de ânions carbonato. O amarelamento do policarbonato pela exposição à radiação gama foi estudado em diversos outros trabalhos (MASLYAR e THOMAS, 1980; FADEL e colaboradores, 1981, BAILEY e HAAG,1983; SHAMSHAD e colaboradores, 1997). Foi observado que o amarelamento do policarbonato é proporcional à dose de radiação aplicada e esta característica torna o policarbonato muito interessante para aplicações que envolvem medidas dosimétricas.

Além da evolução de gases (CO e CO<sub>2</sub>) e mudança de cor (amarelamento), a irradiação do policarbonato (temperatura ambiente, em presença de oxigênio) provoca redução do peso molecular médio, redução da resistência à tração, aumento do alongamento na ruptura, redução da tenacidade do material, de dureza e da temperatura de transição vítrea.

Vários trabalhos sobre a irradiação do policarbonato confirmam que o material apresenta redução do peso molecular com o aumento da dose de radiação, confirmando o mecanismo de cisão de cadeias. A formação de gel não é observada em amostras de policarbonato irradiadas, com doses de até 100 kGy, em qualquer temperatura, por medida de solubilidade em clorofórmio (GOLDEN e DAVIS, 1969) e diclorometano (KALKAR e colaboradores, 1992).

Foi observado (ACIERNO e colaboradores, 1980) um aumento no peso molecular viscosimétrico em pequenas doses, com um máximo em 30 kGy. Este aumento estaria associado à predominância de reticulação para irradiação com pequenas doses. Em todos os outros trabalhos (GOLDEN e DAVIS, 1969; FADEL e colaboradores, 1981; TORIKAI e colaboradores, 1984; MIRANDA e SCIANI, 1994; SHAMSHAD e colaboradores, 1997; ARAÚJO e colaboradores, 1998) observou-se que, na irradiação com doses de até 100 kGy, os valores do peso molecular são bastante estáveis apresentando apenas pequena redução em relação ao material não-irradiado. O número de cisões da cadeia é dependente do ambiente, sendo maior em oxigênio do que no vácuo. A redução do peso molecular do polímero é refletida pela deterioração das propriedades mecânicas.

O policarbonato apresenta redução da transmitância luminosa na região do espectro visível, que varia com a dose, taxa de dose e condições de irradiação (temperatura, umidade, presença de oxigênio). BAILEY e HAAG (1983) relataram uma redução de 3,6% para irradiação com dose de 25 kGy e 4,8% para dose de 50 kGy, em relação ao material não-irradiado. (ARAÚJO e colaboradores, 1998) constataram que a transmitância foi reduzida de 90 % no material não-irradiado para 76% no material irradiado com 100 kGy e que, para doses de até 20 kGy, não ocorre mudança significativa na transmitância.

As alterações nas propriedades mecânicas do policarbonato foram objeto de diversos estudos. GOLDEN e DAVIS (1969); WEYERS e colaboradores (1978); BAILEY E HAAG (1983); ARAÚJO e colaboradores (1998) estudaram a variação da resistência à tração e do alongamento na ruptura com a dose de radiação aplicada. Foi determinado que a variação das propriedades acompanha o peso molecular, ou seja, são estáveis até 100 kGy, diminuindo a partir deste valor.

O material irradiado, quando entalhado, apresenta pequena redução de sua tenacidade com o aumento da dose, para doses de até 100 kGy. BAILEY e HAAG (1983) relataram que para o material irradiado com até 50 kGy, pouca mudança ocorreu na tenacidade. ARAÚJO e colaboradores (1998) constataram que, para doses a partir de 100 kGy, o material começa a apresentar uma redução mais acentuada nos valores de energia de fratura absorvidas nos ensaios de impacto Izod. Um gráfico típico mostrando a variação da resistência à tração, alongamento na ruptura e energia do impacto Izod com doses de radiação gama de até 1MGy é apresentado na Figura 2.5.5.

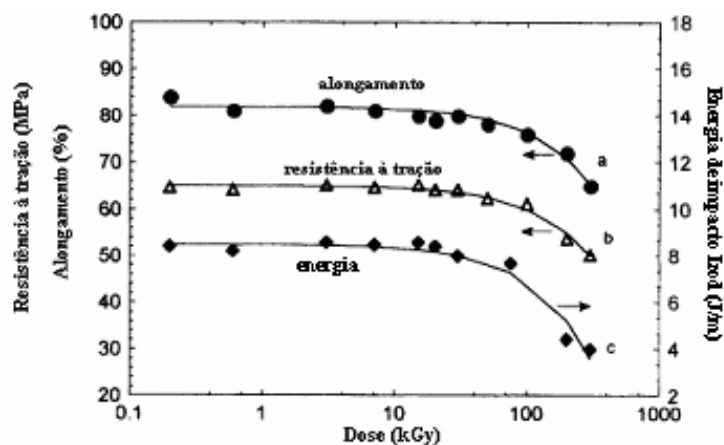


FIG. 2.5.5 – Variação da energia de fratura, resistência à tração e alongamento na ruptura em função da dose de radiação (ARAÚJO e colaboradores, 1998)

A resistência à flexão apresenta um comportamento similar ao da resistência à tração, diminuindo lentamente com a dose até cerca de 100 kGy. Para valores de dose maiores, ocorre uma queda acentuada e o policarbonato começa a perder a sua utilidade (GOLDEN e DAVIS; BAILEY e HAAG, 1983).

As propriedades térmicas do policarbonato não sofrem alterações significativas quando o material é irradiado com pequenas doses, na presença de oxigênio e à temperatura ambiente. SHAMSHAD e colaboradores (1997) mostraram que a temperatura de início de degradação térmica do policarbonato irradiado com 400 kGy, é, praticamente, constante, como comprovado por testes de análise termogravimétrica (TGA).

O efeito da radiação gama sobre a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do policarbonato está ilustrado na Figura 2.5.6. (KALKAR e colaboradores, 1992). A  $T_g$  diminui rapidamente para doses de até 150 kGy, a partir deste valor, a redução é menos acentuada. A  $T_g$  diminui do valor de cerca de 149°C, no material não-irradiado, para 134 °C, no material irradiado com 680 kGy.

Outro estudo sobre a influência da dose de radiação sobre a  $T_g$  (MIRANDA e SCIANI, 1994) relataram uma variação menos acentuada, variando de cerca de 148°C no material não-irradiado até 143°C no material irradiado com 100 kGy. A irradiação ao provocar a cisão de cadeia, reduz o peso molecular e aumenta o volume livre. Estas alterações são responsáveis pela redução da  $T_g$  (KALKAR e colaboradores, 1992).

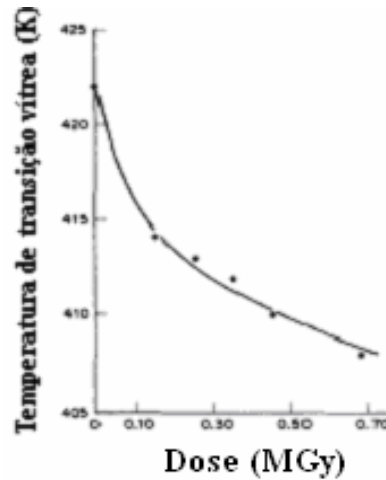


FIG.2.5.6 – Variação da  $T_g$  com a dose de radiação (KALKAR e colaboradores, 1992)

A rugosidade do policarbonato aumenta com a irradiação gama do polímero (GÜVEN e colaboradores, 1997). O aumento na rugosidade está associado à saída dos produtos gasosos formados durante a irradiação do material, principalmente hidrogênio, provocando a formação de protruções irregulares. A variação da altura de um determinado pico na superfície do policarbonato com a dose de radiação é mostrada na Figura 2.5.7.

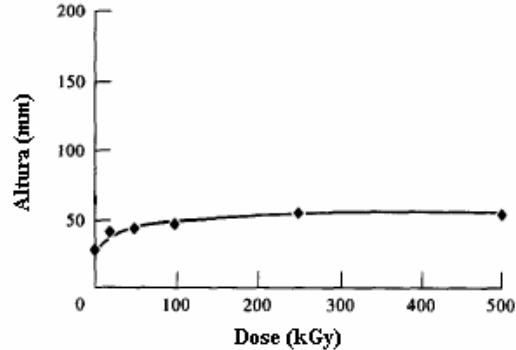


FIG.2.5.7 - Variação da rugosidade com a dose de radiação (GÜVEN e colaboradores, 1997)

A irradiação gama vem sendo empregada para produzir alteração nas propriedades do policarbonato. SEGUCHI e colaboradores (2002) notaram que a dureza, a 25°C, tende a diminuir com o aumento da dose, enquanto que, a 150°, aumenta rapidamente para pequenas doses, diminuindo a partir de 5 kGy. O valor máximo de dureza foi obtido após exposição a uma dose de 3,6 kGy, à 150°C. O aumento de dureza está associado ao rearranjo molecular provocado pelo efeito sinérgico de irradiação e da alta temperatura.

A resistência à tração e alongamento na ruptura são mostrados na Figura 2.5.8, para o PC irradiado com até 9 kGy a 150°C (SEGUCHI e colaboradores, 2002). A resistência à tração não é praticamente alterada, mas o alongamento na ruptura é reduzido para cerca de metade de seu valor original na dose de 4 kGy. Na irradiação à temperatura ambiente, o alongamento, nestas doses, é quase constante.

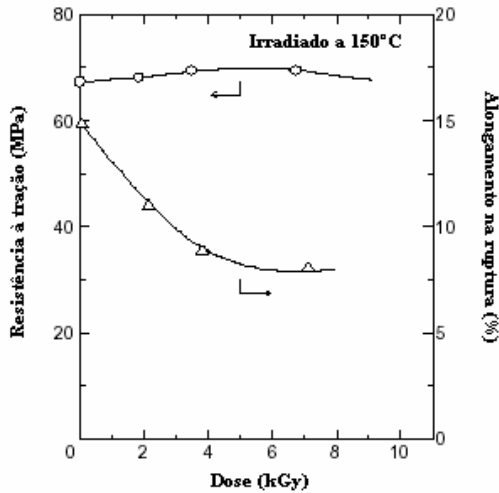


FIG. 2.5.8 - Resistência à tração e alongamento na ruptura de PC irradiado a 150°C (SEGUCHI e colaboradores, 2002)

A densidade varia para diferentes doses de radiação. A densidade do PC aumenta após irradiação com 3,6 kGy e 150°C, tendendo a diminuir na irradiação a 25°C (SEGUCHI e colaboradores, 2002).

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

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

#### 3.1 EQUIPAMENTOS

Além de aparelhagem e vidraria comuns aos laboratórios de pesquisa, foram empregados os seguintes equipamentos:

- Durômetro Süssen-Wolpert, modelo testor HT1a<sup>(1)</sup>;
- Máquina de ensaios universal EMIC, modelo DL 10000, controlado por computador<sup>(1)</sup>;
- Máquina de ensaios de impacto EMIC, modelo AIC, com martelo de 10,8J<sup>(2)</sup>;
- Microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800LV<sup>(1)</sup>;
- Microscópio ótico OLYMPUS, modelo PME-3<sup>(1)</sup>;
- Espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 1710, controlado por computador<sup>(1)</sup>;
- Analisador térmico Shimadzu, serie TA-50, modelo DSC-50, controlado por computador<sup>(1)</sup>;
- Analisador térmico Shimadzu, serie TA-50, modelo TGA-50, controlado por computador<sup>(1)</sup>;
- Analisador Rheometrics Scientific modelo DMTA 3E<sup>(3)</sup>;
- Viscosímetro Ubbelohde 0B<sup>(4)</sup>;
- Espectro-radiômetro infravermelho OL 746 da Optronic Laboratories<sup>(5)</sup>;



- Irradiador de pesquisa Brookhaven, com cavidade blindada e fonte de  $^{137}\text{Cs}$  <sup>(5)</sup>.

(1) IME – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.

(2) Instituto de Xistoquímica – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

(3) Petroflex Indústria e Comércio S.A, Duque de Caxias, RJ

(4) IMA – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.

(5) IPD/CTEx – Instituto de Pesquisa e Desenvolvimento / Centro Tecnológico do Exército, Rio de Janeiro, RJ.

### 3.2 MATERIAL

Nesta Dissertação de Mestrado foram utilizadas placas de policarbonato, do tipo Lexan Margard (GE Plastics, USA), cujas características comerciais estão apresentadas na Tabela 3.1. O material foi fornecido pela empresa INBRA-Blindados Ltda (SP), na forma de placas quadradas com 30 mm de lado e 4 mm de espessura nominal.

TAB. 3.1 – Propriedades comerciais do policarbonato Lexan Margard (Catálogo comercial GE Plastics, 2003)

<b>PROPRIEDADES</b>	<b>NORMA</b>	<b>VALOR</b>
Densidade	ASTM D792	1,20 g/cm <sup>3</sup>
Transmitância	ASTM D1003	84-90 %
Resistência à tração	ASTM D638	60-70 MPa
Alongamento na ruptura, em tração	ASTM D638	90-120 %
Resistência ao escoamento, em flexão	ASTM D790	85-90 MPa
Módulo de elasticidade, em flexão	ASTM D790	2200-2350 MPa
Dureza Rockwell	ASTM D785	70-80 HRM
Energia Absorvida em impacto IZOD com entalhe, 23° C	ASTM D256	>908 J/m

A etapa seguinte foi a fabricação dos corpos prova, que foram retirados em direções ortogonais para determinar a existência de orientação preferencial nas placas, sendo constatada a isotropia do material em todos os ensaios.

### 3.3 IRRADIAÇÃO

Na irradiação das amostras, utilizou-se o irradiador de pesquisa do IPD/CTEx. O irradiador é uma instalação robusta, pesando 19 toneladas, classificada como do tipo cavidade blindada, com fonte gama movimentada por um sistema pneumático, através de um painel eletrônico, cuja foto é mostrada na Figura 3.1. A atividade atual de sua fonte de  $^{137}\text{Cs}$ , de 51 kCi, gera uma taxa de dose máxima de, aproximadamente, 2,0 kGy/h em um volume útil total, distribuído em duas câmaras de irradiação (uma acima e outra abaixo do plano central da fonte), com aproximadamente 80 litros (VITAL, 1996).

Os corpos de prova, previamente usinados, foram irradiados ao ar com taxa máxima de dose de 2 kGy/h, na temperatura ambiente. O material foi submetido a doses de 25, 50, 75, 100 e 125 kGy.



FIG. 3.1 - Irradiador de pesquisa do IPD

O material foi caracterizado, antes e após a irradiação, por meio de ensaios mecânicos (dureza, tração, flexão, impacto Charpy e tenacidade à fratura), microscopia óptica e eletrônica de varredura e ensaios físico-químicos (espectroscopia na região do infravermelho, análise termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura, análise termodinâmico mecânica, viscosimetria, determinação do coeficiente de degradação G(S) e transmitância).

### 3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

#### 3.4.1 DUREZA ROCKWELL (ESCALA M)

O ensaio de dureza Rockwell foi realizado na temperatura ambiente, em um durômetro marca Süssen-Wolpert, modelo testor HT1a, segundo a norma ASTM D785, utilizando-se a escala M (100 kg e esfera de aço de 6,35 mm). Foram utilizados corpos de prova empilhados, tendo sido realizadas 5 impressões para cada dose estudada.

### 3.4.2 TRAÇÃO

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina de ensaios universal marca EMIC, modelo DL 10000, segundo a norma ASTM D638-01. Os corpos de prova, padronizados, do tipo I, foram fabricados por usinagem mecânica a partir das placas (Figura 3.2). O ensaio foi realizado à temperatura ambiente, com uma velocidade de ensaio de 5 mm/min, determinando-se a resistência à tração e o alongamento na ruptura. Foram realizados 5 (cinco) ensaios para cada dose de radiação, totalizando 30 (trinta) corpos de prova.

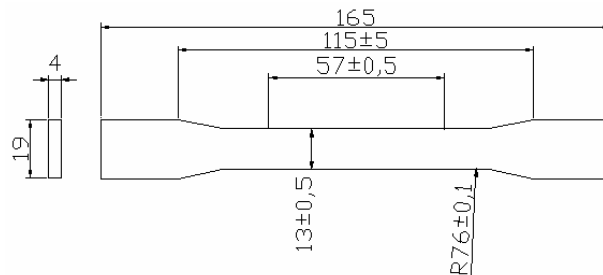


FIG. 3.2 – Configuração do corpo de prova para ensaio de tração uniaxial, de acordo com o tipo I da norma ASTM D638-01

### 3.4.3 FLEXÃO EM 3 PONTOS

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado em uma máquina de ensaios universal marca EMIC, modelo DL 10000, segundo o procedimento B da norma ASTM D790-93. Os corpos de prova foram fabricados por usinagem mecânica a partir das placas, com a configuração mostrada na Figura 3.3. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente, com velocidade de ensaio de 17 mm/min e afastamento entre roletes de 64 mm. A deformação máxima permitida foi fixada em 12 % para garantir o escoamento do material, pois o mesmo não apresenta fratura durante o ensaio. Foram determinados os valores de resistência ao

escoamento e alongamento no escoamento, a partir de do ponto de carga máxima.. Para cada dose foram ensaiados 5 (cinco) corpos de prova, totalizando 30 (trinta) corpos de prova.

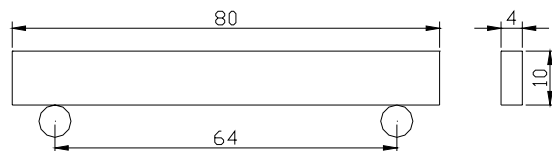


FIG. 3.3 – Configuração geométrica de corpo de prova para ensaio de flexão em corpos de prova de 4 mm de espessura, de acordo com a norma ASTM D 790-93

#### 3.4.4 IMPACTO CHARPY

O ensaio de impacto Charpy foi realizado em uma máquina de ensaios de impacto marca EMIC, modelo AIC, martelo com energia máxima de de 10,8 J, segundo a norma ASTM D256-93a. Os corpos de prova do tipo Charpy com entalhe em V, de 127mm x 12,7mm x 4mm. foram fabricados por usinagem mecânica. Os entalhes centrais foram produzidos por brochadeira tendo 2 mm de profundidade e ângulo de 45°. O ensaio foi realizado na temperatura ambiente, sendo determinada a energia absorvida em cada impacto. Foram realizados 5 (cinco) ensaios para cada dose, totalizando 30 corpos de prova ensaiados.

#### 3.4.5 TENACIDADE À FRATURA

O ensaio foi realizado em uma máquina de ensaios universal marca EMIC, modelo DL10000, segundo a norma ASTM D5045-99. Os corpos de prova empregados foram do tipo SENB (flexão em três pontos entalhados) com razão  $W/B=3$ , de acordo com a Figura 3.4.

A abertura da trinca foi realizada em dois estágios; no primeiro estágio, foi utilizado um disco de diamante, com 0,35 mm de espessura, para a abertura de um entalhe de 5 mm de profundidade. Em seguida, foi empregada uma lâmina fina e afiada, que foi puncionada rapidamente sobre a raiz do entalhe e produziu uma trinca com 0,7 mm de profundidade, totalizando 5,7 mm.

O ensaio foi realizado na temperatura ambiente com velocidades de ensaio de 10 mm/min, 100 mm/min e 500 mm/min..

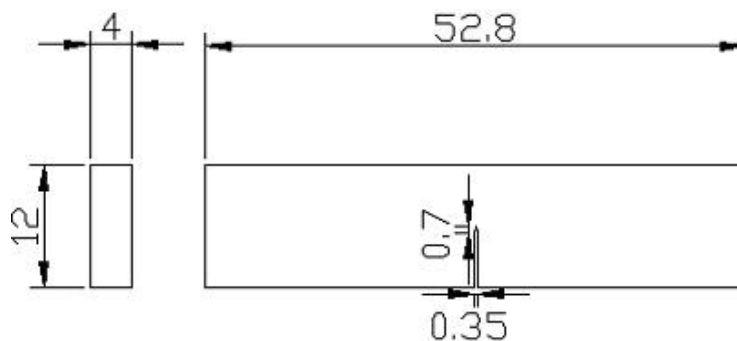


FIG. 3.4 – Corpo de prova de flexão em três pontos, entalhado, para o ensaio de determinação de tenacidade à fratura sob condições de deformação plana, de acordo com a norma ASTM D5045-99

A espessura do material não permitiu a obtenção de valores válidos de tenacidade à fratura sob deformação plana,  $K_{IC}$  e, por isto, foi determinado um valor de tenacidade à fratura aparente,  $K_{ap}$ . A tenacidade à fratura aparente,  $K_{ap}$ , do policarbonato foi determinada utilizando como carga crítica o valor da carga máxima. Quando o comportamento do material é completamente elástico,  $K_{ap}$  é equivalente à tenacidade à fratura sob deformação plana,  $K_{IC}$ . Nas condições em que o material não obedeceu às condições de validade da norma ASTM D5045, o valor de  $K_{ap}$ , foi calculado apenas para fins de comparação. Foram ensaiados 6 (seis) corpos de prova para cada dose, totalizando 36 (trinta e seis) corpos de prova ensaiados.

### 3.5 MÉTODOS DE ANÁLISE FRATOGRÁFICA

A análise fratográfica teve como objetivo a identificação dos mecanismos de fratura atuantes, dúctil ou frágil, de modo a correlacioná-los com os ensaios mecânicos e físico-químicos. Foram analisadas as superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados em tração, impacto Charpy e tenacidade à fratura.

Foi realizado um exame visual, inicialmente, para verificar aspectos macroscópicos das superfícies de fratura e em seguida foram efetuadas as análises por microscopia óptica e eletrônica de varredura.

As superfícies de fratura dos corpos de prova de tenacidade à fratura foram analisadas por microscopia óptica em um microscópio óptico marca OLYMPUS, modelo PME-3.

As superfícies de fratura dos corpos de prova de tração, impacto Charpy e tenacidade à fratura foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura, sendo utilizado um

microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM 5800LV. Antes dos exames, as superfícies de fratura foram recobertas com prata, em um metalizador Balzers, sob vácuo.

### 3.6 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

#### 3.6.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A análise por infravermelho tem como objetivo verificar a existência de alterações na composição estrutural do material irradiado, correlacionando-as com a dose absorvida. Permite, ainda, detectar a presença de grupos oxigenados, como a carbonila.

Para a determinação da degradação causada pela radiação gama foi calculado o índice de oxidação (IO), que representa a variação da quantidade de grupos carbonila. Este índice foi calculado por meio da razão entre a intensidade do pico de absorção em  $1775\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da carbonila e à intensidade do pico de absorção em  $769\text{ cm}^{-1}$ , referente à flexão fora do plano da ligação C-H do anel aromático (ARAÚJO e colaboradores, 1998).

$$IO = A(1775) / A(769)$$

onde:

$A(1775)$  – intensidade do pico referente à absorção em  $1775\text{ cm}^{-1}$  (entre  $1694 - 1840\text{ cm}^{-1}$ )

$A(769)$  – intensidade do pico referente à absorção em  $769\text{ cm}^{-1}$  (entre  $744 - 796\text{ cm}^{-1}$ ).

Os espectros de infravermelho do policarbonato, antes e após a irradiação, foram obtidos por meio de um espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 1710. Foi utilizada a técnica de transmissão, sendo realizadas 32 varreduras com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ , na região de  $400$  a  $4000\text{ cm}^{-1}$ .

O ensaio foi realizado em filmes de policarbonato que foram obtidos da seguinte forma:

- 1) Massas de 10 a 20 mg de policarbonato foram dissolvidas em 2 ml de diclorometano;
- 2) A solução ficou vedada de um dia para o outro de modo a garantir a completa diluição do policarbonato;
- 3) A solução foi vazada sobre uma placa de KBr e então o filme foi formado pela evaporação do solvente;
- 4) O filme ficou exposto à ventilação forçada por três horas para garantir a completa eliminação do solvente;

5) O espectro foi obtido, a partir do filme.

### 3.6.2 ANÁLISE TÉRMICA

A análise termogravimétrica, TGA, e a calorimetria de varredura diferencial, DSC, foram realizadas em um analisador térmico, marca Shimadzu, série TA-50. O ensaio termodinâmico-mecânico, DMTA, foi realizado em um equipamento Rheometrics Scientific modelo DMTA 3E.

#### 3.6.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

No ensaio de TGA, as amostras foram aquecidas até 700 °C, na velocidade de 10°C/min, em um fluxo de 30 ml/min de N<sub>2</sub> (nitrogênio). Neste ensaio determinou-se, para cada valor de dose, a variação da temperatura de início da decomposição do policarbonato tomando-se como início da degradação o pico de máxima intensidade na primeira derivada da curva de TGA.

#### 3.6.2.2 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

O ensaio de DSC foi realizado para analisar as possíveis mudanças de entalpia e de linha base associadas, respectivamente, às transições de primeira e de segunda ordem. A transição vítrea foi determinada tomando-se a temperatura referente ao pico de intensidade máxima na primeira derivada da curva de DSC, segundo a norma ASTM D3418-99. Foram utilizadas amostras com massa variando entre 5 e 10 mg, que foram submetidas a um duplo ciclo de aquecimento de 30 °C a 350 °C, na velocidade de 10°C/min, sob um fluxo de N<sub>2</sub> (nitrogênio) de 20 ml/min. Foram computados os resultados do segundo ciclo de aquecimento, pois o primeiro apenas eliminou a história térmica do material.

#### 3.6.2.3 ANÁLISE TERMODINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

O ensaio de DMTA tem por finalidade determinar a influência de movimentos moleculares sobre as propriedades mecânicas do policarbonato. Os testes foram realizados em

corpos de prova usinados com dimensões de 20 mm x 10 mm x 4 mm, em flexão, com temperaturas variando entre -120 °C e 180°C, na frequência de 1 Hz.. Foi determinada a temperatura de transição vítrea do material.

### 3.6.3 DETERMINAÇÃO DE PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO MÉDIO

A viscosimetria pode fornecer informações importantes a respeito da morfologia da partícula hidrodinâmica. A Tabela 3.2 apresenta os termos viscosimétricos empregados nesta Dissertação.

A viscosidade intrínseca  $[\eta]$  se relaciona com a massa molecular de um polímero monodisperso pela equação semi-empírica de Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM^a$$

onde  $K$  e  $a$  são constantes que dependem do polímero, do solvente e da temperatura. Estas variáveis são calculadas através de medidas viscosimétricas de diversas frações monodispersas de um determinado polímero.

O peso molecular viscosimétrico médio do policarbonato foi determinado a partir de soluções diluídas de policarbonato em clorofórmio. A determinação do peso molecular foi realizada por meio das seguintes etapas:

a) Material utilizado e limpeza

O material utilizado para a determinação do peso molecular foi o seguinte:

- Banho de água com controle de temperatura
- 1 Viscosímetro Ubbelohde 0B
- 4 balões volumétricos de 25 ml
- 1 pipeta volumétrica de 10 ml
- 1 pipetador de sucção
- 1 becher de 50 ml
- 1 Termômetro
- 4 balões volumétricos de 50 ml
- 1 proveta de 10 ml
- 1 pipeta volumétrica de 2 ml
- 1 becher de 100 ml

Inicialmente, a proveta, as pipetas, os balões volumétricos, o viscosímetro e os becheres foram limpos e “rinsados” (molhados) com clorofórmio.

TAB. 3.2 – Termos mais empregados em viscosimetria de soluções

Termos empregados	Fórmula	Observação
-------------------	---------	------------



Viscosidade relativa	$\eta_{rel} = \frac{\eta_{sol}}{\eta_0} = \frac{t_{sol}}{t_0}$	Relação entre a viscosidade do soluto e do solvente puro, portanto $\eta_{rel} > 1$ e é adimensional
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \frac{\eta_{sol} - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{rel} - 1$	$\eta_{sp}$ é adimensional e depende da concentração do soluto
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$	A unidade da viscosidade reduzida é em $\text{cm}^3/\text{g}$ (CGI) ou $\text{m}^3/\text{Kg}$ (SI); a unidade $\text{dl}/\text{g}$ também é muito difundido na literatura científica.
Viscosidade intrínseca	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$	A viscosidade intrínseca é obtida pela extrapolação gráfica da relação da viscosidade reduzida com a concentração. Sua unidade é $\text{cm}^3/\text{g}$ (CGI) ou $\text{m}^3/\text{kg}$ (SI). $[\eta]$ exprime o efeito de uma partícula isolada (sem influências de interações intermoleculares) sobre a viscosidade do solvente.

b) Preparação da solução-mãe:

A solução-mãe nada mais é do que a solução a partir da qual foram realizadas as diluições necessárias à determinação da viscosidade intrínseca. Para cada dose de radiação estudada, foram pesados 250 mg do material que foi colocado em um becher de 100 ml, onde, em seguida, foram adicionados, aproximadamente, 30 ml de clorofórmio. Após a dissolução do policarbonato, o material foi colocado em um balão volumétrico de 50 ml, com o auxílio de pipetas e do pipetador de sucção. O balão volumétrico foi fechado com a tampa e colocado em uma geladeira por 24 horas, a fim de garantir a homogeneização da solução.

c) Diluições

A concentração da solução-mãe foi aferida antes do preparo das diluições. As soluções foram fabricadas com concentrações variando entre 0,004 e 0,0015 g/ml, da seguinte forma:

- solução com 0,004 g/ml: foram retirados, da solução-mãe, 20 ml que foram colocados em um balão de 25 ml, onde em seguida, foram adicionados 5 ml de clorofórmio;
- soluções com as outras concentrações: foram preparadas de forma similar, de acordo com a Tabela 3.3.

TAB. 3.3 – Preparação das soluções diluídas

Concentração (g/ml)	Retirada da solução-Mãe (ml)	Acréscimo de clorofórmio (ml)
0,004	20	5
0,003	15	10
0,002*	12,5	12,5

0,0015*	12,5	12,5
---------	------	------

\* para as soluções de 0,002 e 0,0015 g/ml, as soluções-mãe foram, respectivamente, as soluções de 0,004 e 0,003 g/ml.

### 3.6.4 DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE DEGRADAÇÃO G(S)

O número de cisões da cadeia para cada 100 eV de energia absorvida, G(S), pode ser determinado a partir do peso molecular viscosimétrico médio. Na degradação do policarbonato pela irradiação, em particular, a cisão ocorre preferencialmente nos grupos carbonila. Estas cisões reduzem o peso molecular de um valor inicial  $M_V$  para um valor  $M_{V'}$  conforme a dose absorvida D (kGy).

O relacionamento entre  $M_V$ ,  $M_{V'}$ , G(S) e D (kGy) pode ser expresso por uma equação linear, determinada por (Araújo, 1993):

$$\frac{10^6}{M_{V'}} = \frac{10^6}{M_V} + \frac{0,104G(S)D}{[\Gamma(a+2)]^{1/a}}$$

onde  $\Gamma$  é a função gama, “a” é o expoente de Mark-Houwink e o valor de G(S) pode ser determinado a partir da inclinação da reta. Para o policarbonato com  $a = 0,83$  (BRANDRUP, 1999), a equação se transforma em:

$$\frac{10^6}{M_{V'}} = \frac{10^6}{M_V} + 0,054G(S)D$$

### 3.6.5 TRANSMITÂNCIA LUMINOSA NA REGIÃO DO VISÍVEL

A análise da transmitância luminosa tem como objetivo verificar a sua variação no policarbonato, na região do espectro visível, em função da dose de radiação recebida pelo material, uma vez que uma das principais do PC propriedades é a transparência.

A medida da transmitância foi realizada em um espectro-radiômetro infravermelho OL 746 da Optronic Laboratories, que é composto de um monocromador simples 735IR, um amplificador lock-in 736 e um controlador 740-1C/D.

Os ensaios foram realizados em corpos de prova quadrados com 50 mm de lado e 4 mm de espessura, segundo a norma ASTM D1003 (1998).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos durante a realização desta Dissertação. A influência da exposição à radiação gama sobre as propriedades mecânicas e físico-químicas do policarbonato de Bisfenol-A será ressaltada.

### 4.1 EXAME VISUAL

A Figura 4.1 mostra o aspecto superficial do policarbonato, antes e após a irradiação gama. O exame visual, a olho nu, permitiu observar que o material, inicialmente transparente e incolor, apresentou um progressivo amarelamento com o aumento da dose de radiação, principalmente para doses acima de 50 kGy. Este comportamento indica uma intensificação do mecanismo de formação de grupos cromóforos, possivelmente pelo rompimento dos grupos carbonila da cadeia principal. A irradiação gama produz cisão da cadeia e formação de radicais livres dos tipos fenil e fenóxi, que estão associados ao amarelamento do material. O nível de amarelamento é aparentemente proporcional à dose de radiação gama (SHAMSHAD e colaboradores, 1997).



a) 0kGy    b) 25 kGy    c) 50kGy    d) 75 kGy    e) 100 kGy    f) 125 kGy

FIG. 4.1 – Fotografia do antes e após a irradiação gama

### 4.2 CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

O comportamento mecânico do material foi avaliado por meio de ensaios de dureza, tração, flexão, impacto e tenacidade à fratura. Os resultados dos ensaios foram complementados pelo exame das superfícies de fratura dos corpos de prova ensaiados por microscopia óptica e eletrônica de varredura (SEM).

#### 4.2.1 ENSAIO DE DUREZA ROCKWELL (ESCALA M)

Os resultados individuais dos corpos de prova ensaiados, referentes ao policarbonato, antes e após, a irradiação, estão mostrados no Apendice 1. A Tabela 4.1 e a Figura 4.2 mostram as médias dos valores obtidos para cada dose, a partir dos valores obtidos para cada corpo de prova.

Os resultados mostram que o policarbonato apresenta uma pequena redução da dureza com o aumento da dose de irradiação, devido, provavelmente, ao mecanismo de cisão da cadeia que facilita o movimento entre elas, permitindo maior penetração do indentedor.

TAB. 4.1 – Valores médios de dureza em função da dose de radiação

Dose (kGy)	Dureza (HRM)
0	78
25	78
50	76
75	78
100	75
125	75

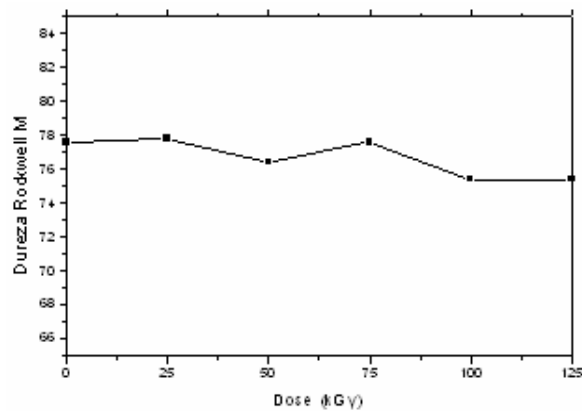


FIG. 4.2 – Variação da dureza com o aumento da dose de radiação

#### 4.2.2 ENSAIO DE TRAÇÃO

Os resultados individuais dos corpos de prova ensaiados em tração, resistência à tração e alongamento na ruptura, referentes ao policarbonato, antes e após, a irradiação, estão mostrados no Apêndice 2. A Tabela 4.2 e a Figura 4.3 mostram as médias dos valores obtidos para cada dose, a partir dos valores obtidos para cada corpo de prova.

Quando o material foi solicitado, a carga aumentou, atingiu um máximo, e então diminuiu abruptamente, provocando o surgimento de uma estrição localizada (pescoço). A continuação da solitação resultou na propagação do “pescoço” por todo o comprimento útil do material, isto é, ocorreu propagação estável do “pescoço” sem aumento de carga e sem deformação da região estricção. A partir do momento em que todo o comprimento útil do material apresentou redução de área da seção reta, a carga voltou a aumentar, resultando em um aumento da deformação da região estricção, até a ruptura do material.

Os resultados mostraram que a resistência à tração do material apresentou uma queda contínua, porém pouco significativa, refletindo a excelente resistência à radiação gama do PC, em doses de até 125 kGy. Os valores de resistência à tração variaram de 63,6 MPa no policarbonato não irradiado até 60,9 MPa no material irradiado com 125 kGy, mostrando uma redução inferior a 5% do valor original. O alongamento na ruptura apresentou uma redução significativa de seu valor, apresentando uma diminuição de cerca de 10% de seu valor original quando a dose aplicada foi de 125 kGy. Estas alterações, provavelmente, estão associadas ao mecanismo de cisão da cadeia principal do policarbonato, que provoca a redução do peso molecular médio, reduzindo a resistência à tração e o alongamento na ruptura.

TAB. 4.2 – Resistência à tração e alongamento na ruptura, antes e após a irradiação

Dose (kGy)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
0	63,6	103,7
25	62,8	99,4
50	60,9	99,3
75	60,8	94,5
100	61,2	94,9
125	60,9	94,4

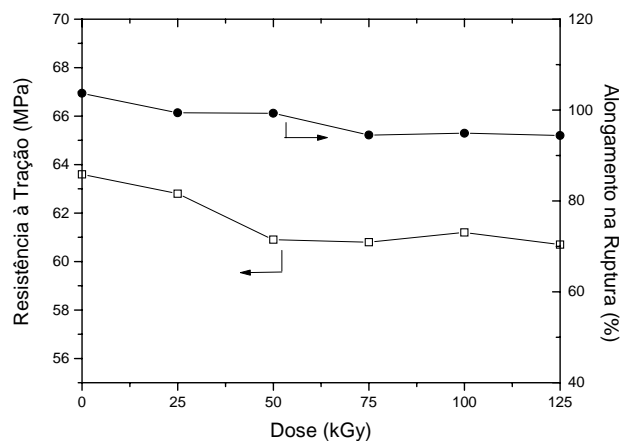


FIG. 4.3 – Resistência à tração e alongamento na ruptura em função da dose de radiação

A Figura 4.3 mostra curvas típicas obtidas para o policarbonato não irradiado e irradiado com 125 kGy, onde verifica-se que a variação no alongamento na ruptura é mais significativa que a da resistência à tração.

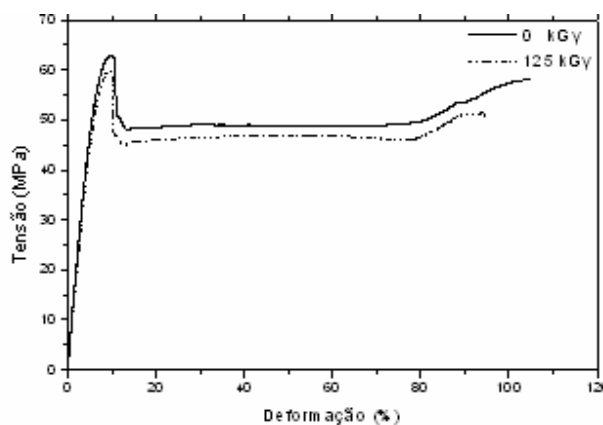


FIG. 4.4 – Curvas de tensão-deformação típicas em tração para o PC não irradiado e irradiado com 125 kGy.

#### 4.2.3 ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

Os resultados individuais dos corpos de prova ensaiados em flexão, resistência ao escoamento e alongamento no escoamento, referentes ao policarbonato, antes e após a irradiação, estão mostrados no Apêndice 3. A Tabela 4.3 e a Figura 4.5 mostram as médias dos valores obtidos para cada dose, a partir dos valores obtidos para cada corpo de prova.

TAB. 4.3 – Resistência ao escoamento e alongamento no escoamento, antes e após a irradiação

Dose (kGy)	Resistência ao escoamento (MPa)	Alongamento no escoamento (%)
0	98,5	7,6
25	94,6	7,3
50	92,8	7,2
75	93,4	7,3
100	90,9	7,2
125	94,1	7,2

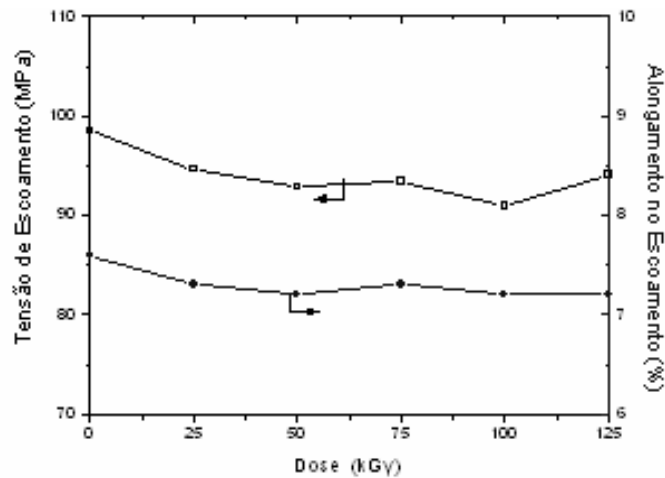


FIG. 4.5 – Variação da tensão de escoamento e do alongamento no escoamento em flexão com a dose de radiação gama

Os valores de resistência ao escoamento variaram de 98,5 MPa no material não irradiado até 94,1 MPa no material irradiado a 125 kGy. O alongamento no escoamento apresentou redução de cerca de 6% em relação ao seu valor original. Portanto, os resultados mostraram uma variação pouco significativa da resistência ao escoamento e do alongamento no escoamento.

A Figura 4.6 mostra curvas típicas de tensão-deformação do ensaio de flexão em três pontos. A variação na tensão de escoamento é um pouco maior que a do alongamento no escoamento.

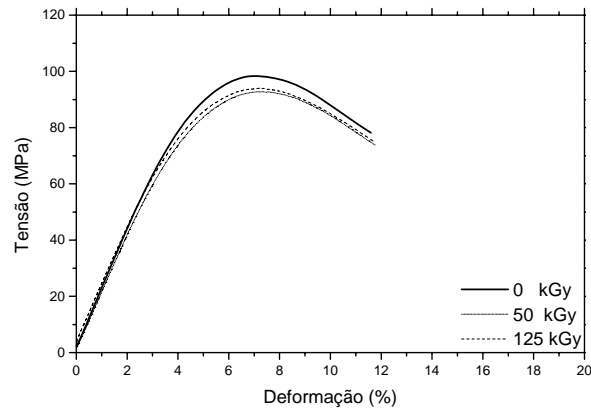


FIG. 4.6 – Curvas típicas do ensaio de flexão em três pontos, para o PC não irradiado e irradiado com 50 kGy e 125 kGy

#### 4.2.4 ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

Os resultados individuais dos corpos de prova ensaiados em impacto, energia absorvida, referentes ao policarbonato, antes e após, a irradiação, estão mostrados no Apêndice 4. A Tabela 4.4 e a Figura 4.7 mostram as médias dos valores obtidos para cada dose, a partir dos valores obtidos para cada corpo de prova.

TAB. 4.4 – Energia absorvida no ensaio de impacto Charpy

Dose (kGy)	Energia absorvida (J)
0	5,1
25	4,8
50	4,7
75	4,8
100	4,6
125	4,6

Os resultados mostraram que a energia absorvida diminui com o aumento da dose de radiação, ou seja, ocorre uma redução da tenacidade do material. Os valores médios de energia absorvida variaram de 5,13 J no policarbonato não irradiado até 4,63 J no PC irradiado com 125 kGy, mostrando uma redução de, cerca de, 10 % em relação ao seu valor inicial.



A redução da tenacidade está, provavelmente, associada à cisão das cadeias, pois com as cadeias mais curtas o processo de rearranjo molecular não é capaz de absorver a carga aplicada. Este comportamento está de acordo com o observado no ensaio de tração, onde o alongamento na ruptura mostrou, também, uma redução da mesma ordem de grandeza. Estas duas propriedades são indicadoras da plasticidade de um material e mostram que o PC apresenta uma tendência à ocorrência de fratura frágil com o aumento da dose de radiação.

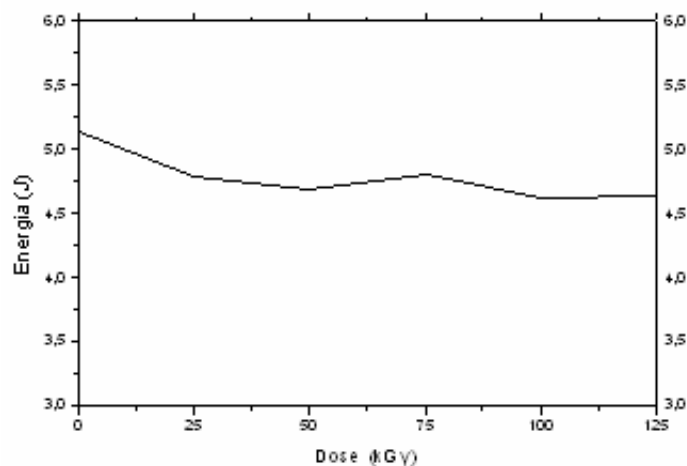


FIG. 4.7 – Variação da energia absorvida com a dose de radiação

#### 4.2.5 ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA

Os resultados individuais dos corpos de prova ensaiados em tenacidade à fratura referentes ao policarbonato, antes e após, a irradiação, estão mostrados no Apêndice 5. A Tabela 4.5 e a Figura 4.8 mostram a tenacidade à fratura aparente,  $K_{ap}$ , como função da dose de radiação para cada velocidade de ensaio. A partir das curvas, pode ser observado que a tenacidade diminui com o aumento da dose de radiação – os corpos de prova irradiados com maiores doses apresentam menor tenacidade que aqueles irradiados com menores doses e o não-irradiado. Os valores de  $K_{ap}$  variaram de  $3,72 \text{ MPa.m}^{1/2}$  no policarbonato não-irradiado testado a  $10 \text{ mm/min}$  até  $3,02 \text{ MPa.m}^{1/2}$  no material irradiado a  $125 \text{ kGy}$  testado a  $500 \text{ mm/min}$ . Estes resultados mostram que a tenacidade à fratura do policarbonato passa por uma transição caracterizada pela redução de  $K_{ap}$  quando a dose de radiação gama atinge valores maiores que  $50 \text{ kGy}$ . Embora este valor não possa ser considerado como a dose que provoca a queda da propriedade para metade de seu valor original (*half-value-dose*), fica claro que o PC

apresenta uma transição dúctil-frágil quando a dose de radiação aumenta, confirmando os resultados numéricos de tração e de impacto.

A tenacidade do policarbonato depende também da velocidade de ensaio. Os resultados mostram que a tenacidade à fratura do policarbonato diminui quando a velocidade de ensaio aumenta; no material não-irradiado, nas velocidades de 100 mm/min e 500 mm/min, foi observada uma acentuada diminuição na tenacidade à fratura aparente. Então, quanto maior a velocidade de teste, menor é a dose de radiação gama na qual ocorre a transição dúctil-frágil.

A Tabela 4.4 mostra a variação da tenacidade à fratura em função da dose de radiação aplicada ao policarbonato.

TAB. 4.5 – Valores de  $K_{ap}$  em função da dose e da velocidade de ensaio

Dose (kGy)	$K_{ap}$ (MPa m <sup>1/2</sup> ) 10 mm/min	$K_{ap}$ (MPa m <sup>1/2</sup> ) 100 mm/min	$K_{ap}$ (Mpa m <sup>1/2</sup> ) 500 mm/min
0	3,72	3,66	3,22
25	3,67	3,50	3,12
50	3,56	3,42	3,09
75	3,46	3,30	3,06
100	3,48	3,12	3,05
125	3,45	3,07	3,02

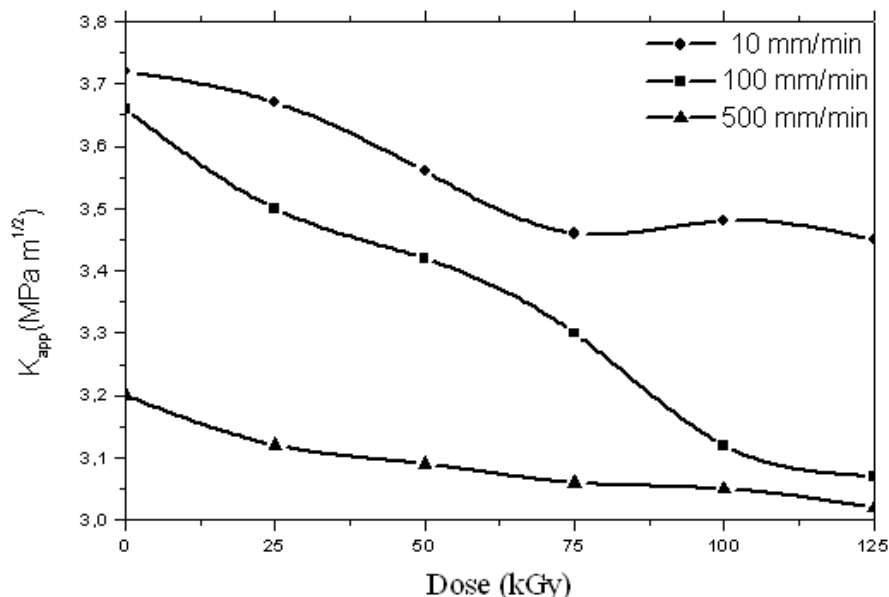


FIG. 4.8 – Variação da tenacidade à fratura aparente com a dose de radiação e com a velocidade de ensaio

### 4.3 ANÁLISE FRATOGRÁFICA

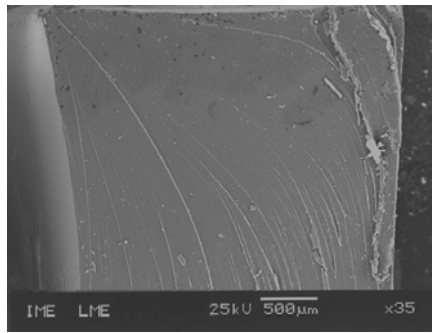
#### 4.3.1 TRAÇÃO

A Figura 4.9 apresenta o aspecto macroscópico dos corpos de prova de tração, antes e após a irradiação. Observa-se que o policarbonato, para todas as doses de radiação, mostra estrição na fratura, caracterizando um modo de fratura dúctil. Todavia verifica-se que, com o aumento da dose de radiação, o material apresenta uma redução no valor de estrição, confirmando os valores numéricos obtidos no ensaio de tração, onde o alongamento na ruptura diminui com o aumento da dose de radiação.

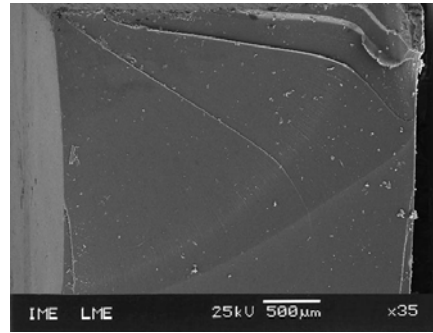


FIG. 4.9 – Corpos de prova típicos dos ensaios de tração, após a ruptura

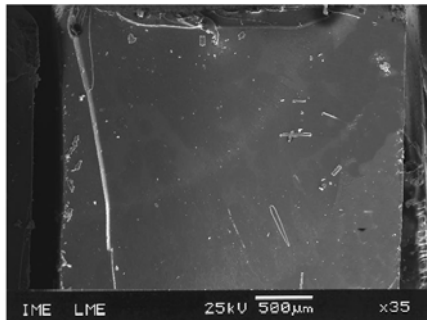
As micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração do PC, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, são apresentadas na Figura 4.10, mostrando aspectos de fratura muito semelhantes. A observação por microscopia eletrônica de varredura mostrou uma morfologia típica de fratura – uma região inicial, uma zona de transição e uma região final plana.



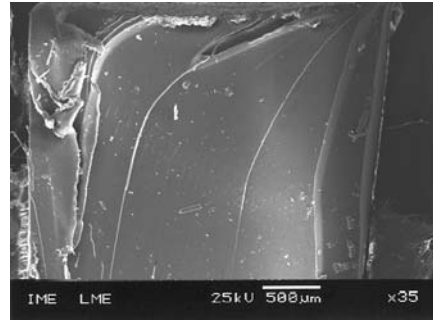
(a) 0 kGy



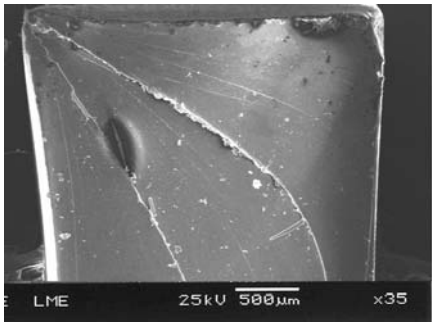
(b) 25 kGy



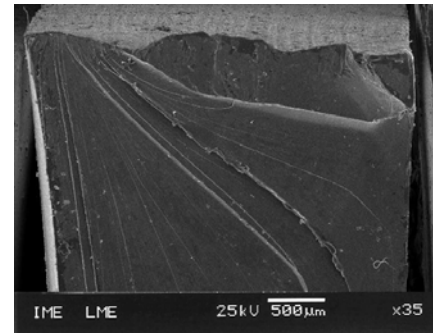
(c) 50 kGy



(d) 75 kGy



(e) 100 kGy



(f) 125 kGy

FIG. 4.10 – Micrografias obtidas por SEM da região de início de fratura nos corpos de prova de policarbonato ensaiados em tração uniaxial a 5 mm/min

A Figura 4.11 apresenta uma montagem fotográfica desta morfologia de fratura, para o policarbonato irradiado com 125 kGy, ensaiado em tração.

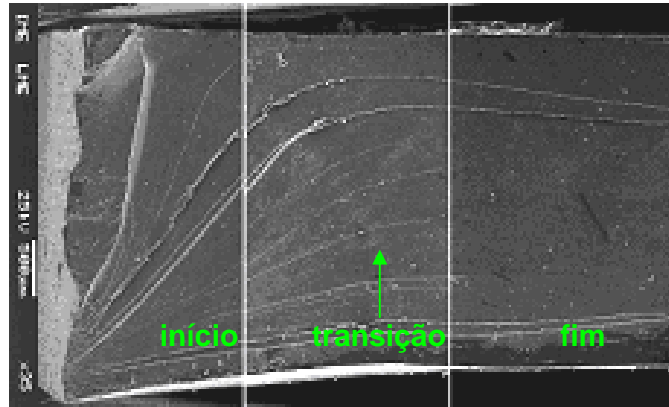


FIG. 4.11 – Microfotografia obtida por SEM da superfície de fratura dos corpos de prova de tração para o PC irradiado com 125 kGy

#### 4.3.2 IMPACTO CHARPY

A Figura 4.12 apresenta os aspectos macroscópicos das superfícies de fratura dos corpos de prova Charpy. O exame, a olho nu, destas superfícies mostra morfologias de fratura bastante semelhantes, antes e após a irradiação. Verifica-se que todos os corpos de prova ensaiados apresentaram zonas de cisalhamento junto às faces laterais com uma área central escura, caracterizando um comportamento dúctil.

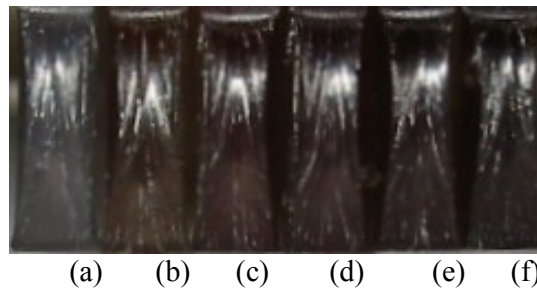


FIG. 4.12 – Aspecto macroscópico das superfícies de fratura dos corpos de prova de ensaio de impacto Charpy, antes e após a irradiação, (a) 0 kGy, (b) 25 kGy, (c) 50 kGy, (d) 75 kGy, (e) 100 kGy e (f) 125 kGy

As microfotografias eletrônicas da região de início da fratura dos corpos de prova de impacto são mostradas na Figura 4.13. A observação ao microscópio confirma o que foi visto macroscopicamente: contração lateral dos corpos de prova, zonas de cisalhamento e zonas de rasgamento, evidenciando um modo dúctil de fratura.

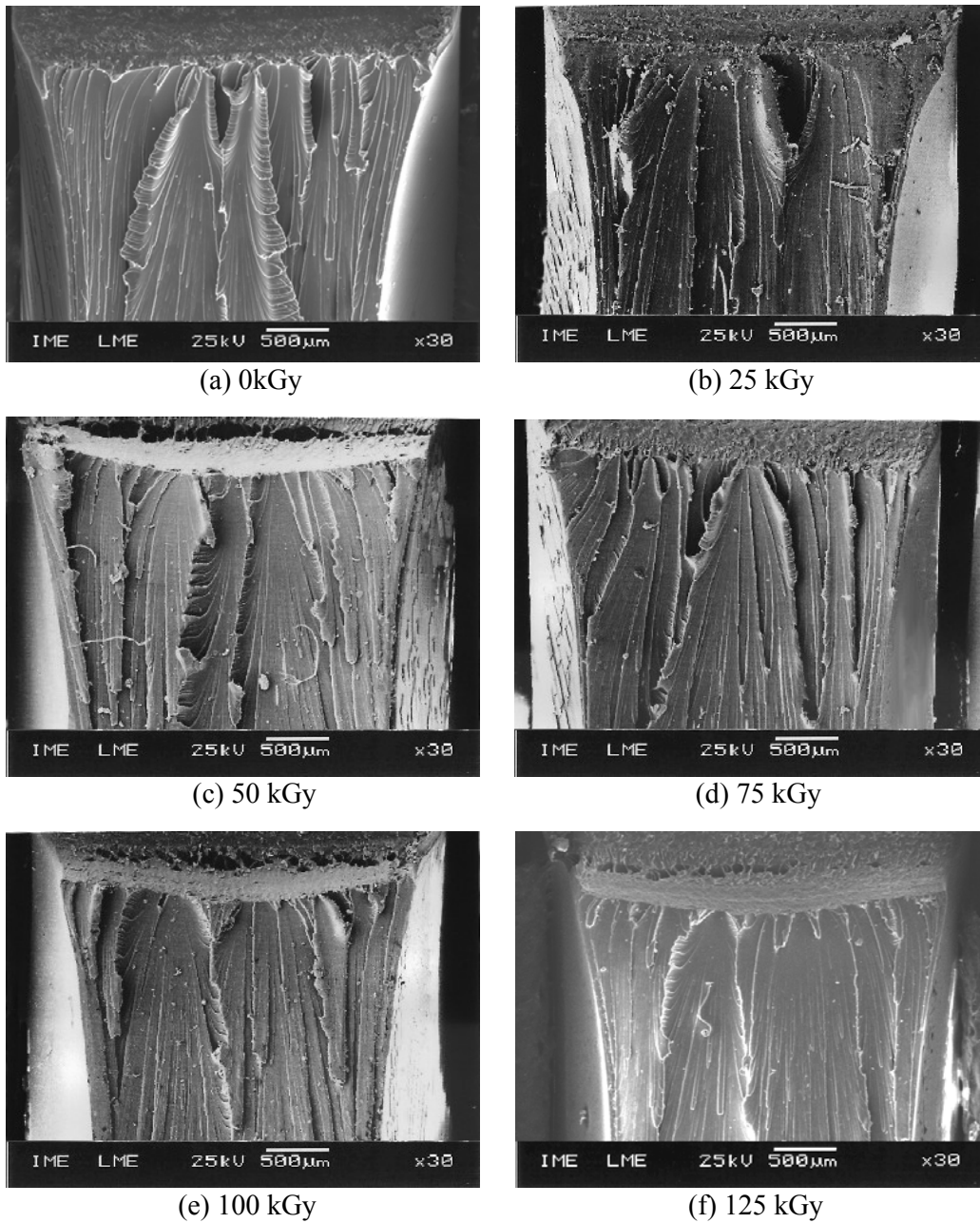


FIG. 4.13 - Microfotografias SEM da região do início de fratura em corpos de prova de impacto

A região de início da fratura apresentou um aspecto mais plano e com menos rasgamento à medida que a dose de radiação aumentou. O corpo de prova irradiado com 125 kGy mostrou uma região de início da fratura sensivelmente mais plana que a do material não irradiado. Não foi observada qualquer alteração significativa na largura das zonas de cisalhamento com o

aumento da dose de radiação. O entalhe dos corpos de prova, tendo um raio de curvatura grande, não foi suficiente para induzir mais fragilidade no material.

A Figura 4.14 apresenta detalhes da região de início de fratura do corpo de prova de policarbonato irradiado com 100 kGy (Figura 4.13e). Observa-se a presença de vazios e fibrilas, típicos da fratura por microfissuramento.

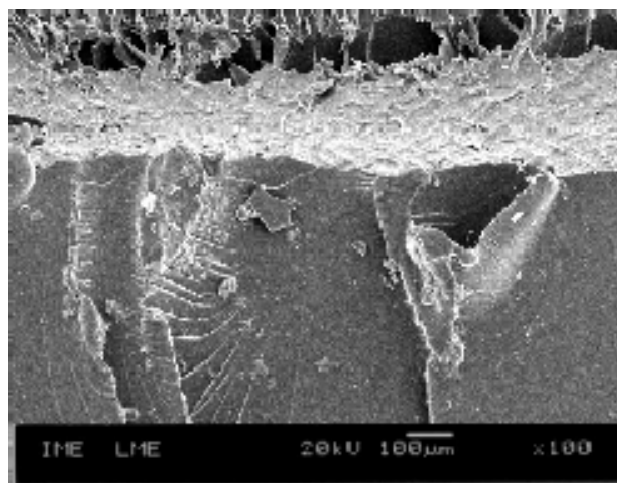


FIG. 4.14 – Microfotografia eletrônica da superfície de fratura do corpo de prova de impacto Charpy irradiado com 100 kGy

#### 4.3.3 TENACIDADE À FRATURA

A Figura 4.15 apresenta os aspectos macroscópicos das superfícies de fratura dos corpos de prova do ensaio de tenacidade à fratura. O exame, a olho nu, destas superfícies mostra morfologias de fratura bastante semelhantes às aquelas apresentadas na literatura (HULL e OWEN, 1973). Verifica-se que para corpos de prova ensaiados a 10 mm/min ocorre uma transição no mecanismo de fratura para doses maiores que 50 kGy. Nos corpos de prova ensaiados com velocidades de ensaio de 100 mm/min, a transição ocorre para doses maiores que 25 kGy. Esta transição não foi verificada nos corpos de prova ensaiados com velocidades de 500 mm/min.

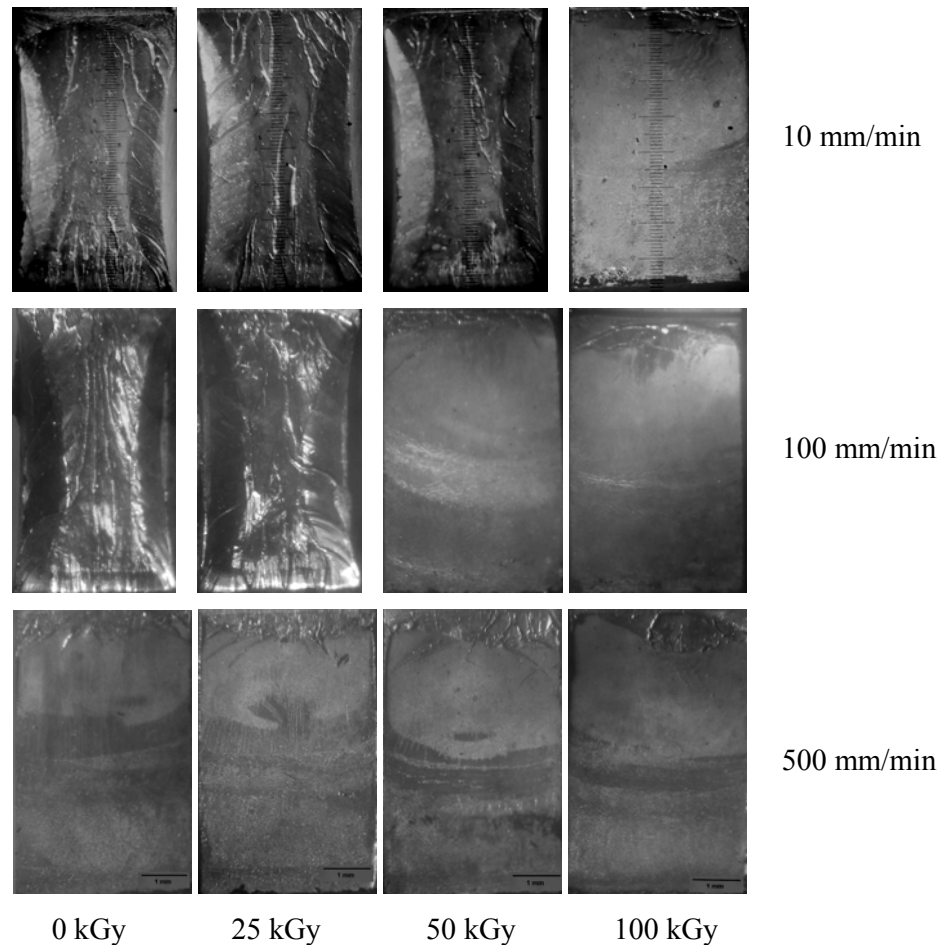


FIG. 4.15 – Aspecto macroscópico das superfícies de fratura dos corpos de prova dos ensaios de tenacidade à fratura, antes e após a irradiação (MO)

Os corpos de prova do ensaio de tenacidade à fratura, testados na velocidade de 10 mm/min, foram analisados por microscopia eletrônica de varredura e as fotografias obtidas estão mostradas na Figura 4.16. Os corpos de prova irradiados com até 50 kGy apresentaram modo de fratura dúctil, muito similar àquele apresentado pelos corpos de prova Charpy, com a existência de zonas de cisalhamento laterais, contração lateral e rasgamento, apesar do entalhe agudo. Para doses de radiação a partir de 75 kGy, o aspecto das superfícies de fratura foi se alterando, podendo ser observado que não ocorreu contração lateral, nem formação de zonas de cisalhamento, com a superfície de fratura mais lisa. Portanto, o material apresentou uma transição dúctil-frágil com o aumento da dose de radiação aplicada. Esta transição está associada, provavelmente, ao efeito conjunto do entalhe agudo e da redução do peso molecular. Estas observações confirmam os resultados numéricos do ensaio de determinação da tenacidade à fratura do material. A transição dúctil-frágil em função da velocidade de teste



está associada à diminuição da tensão de escoamento (INBERG e colaboradores, 2002), pois com o aumento da velocidade, a tensão de fratura é atingida antes da tensão de escoamento.

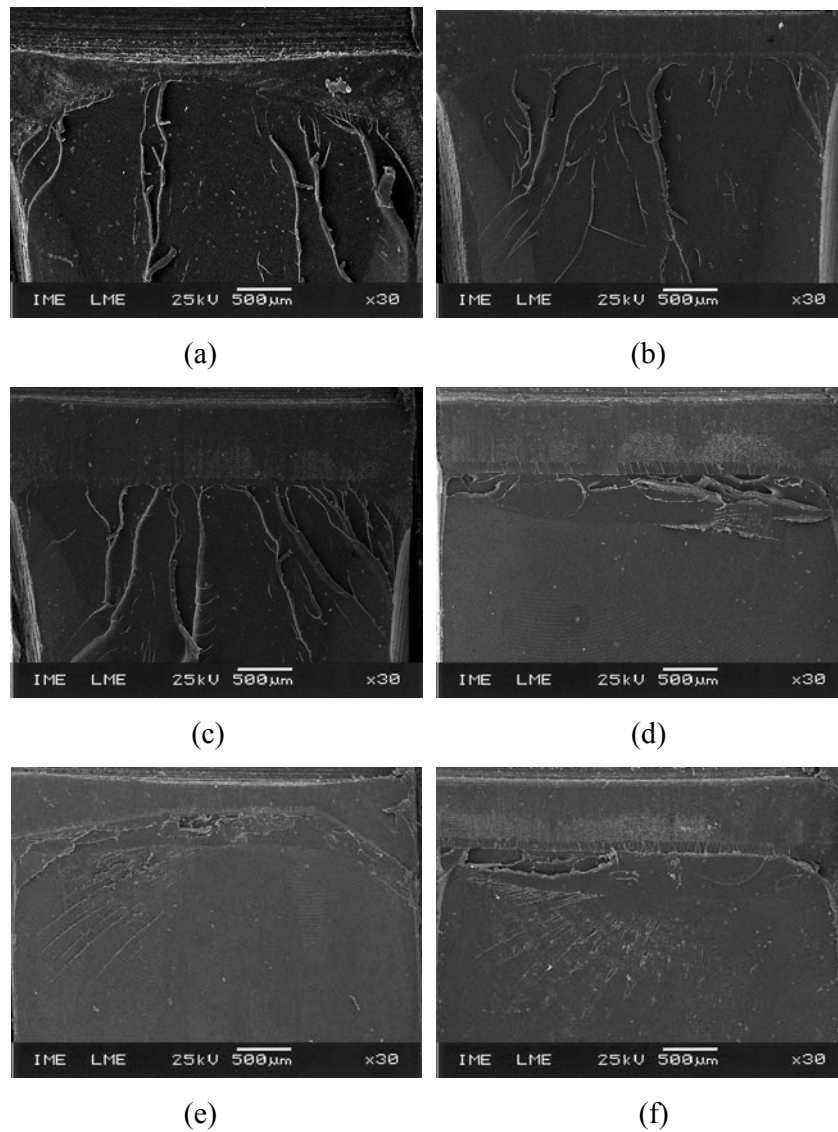


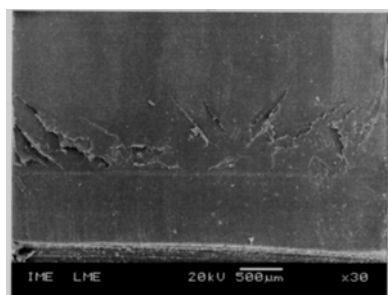
FIG. 4.16 - Microfotografias SEM da região do início de fratura em corpos de prova ensaiados a 10 mm/min, (a) 0 ; (b) 25 ; (c) 50 ; (d) 75 ; (e) 100 e (f) 125 kGy

A Figura 4.17 mostra uma fotografia da superfície de fratura do corpo de prova não irradiado e testado a 500 mm/min, obtida por microscopia ótica (MO). Pode ser observado que a superfície apresentou um modo típico de falha frágil (HULL e OWEN, 1973) para corpos de prova com entalhe agudo. As Figuras 4.18, 4.19 e 4.20 apresentam maior detalhamento de cada uma das regiões.

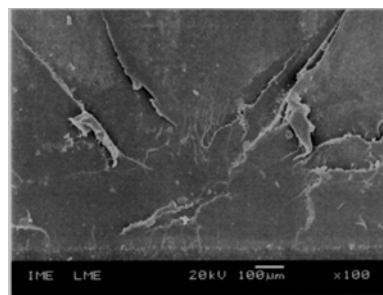
A Figura 4.18 apresenta uma micrografia da região de início da fratura. Esta região está associada à nucleação de uma trinca abaixo da raiz do entalhe. Ela normalmente ocorre no centro do entalhe. O primeiro estágio do processo de fratura é a formação de microfissuramentos abaixo da superfície de fratura. As Figuras 4.18a e 4.18b mostram microfotografias da região de início de fratura, obtidas por SEM. A região elíptica e lisa na Figura 4.18c mostra o local onde ocorre a formação dos microfissuramentos. Em seguida, formam-se trincas nas regiões com orientação preferencial e elas crescem por rasgamento dúctil. A Figura 4.18d mostra a transição entre a região 1 e a região 2, observando-se um aumento da rugosidade na região 2.



FIG. 4.17 – Aspecto da superfície de fratura dos corpos de prova do ensaio de tenacidade à fratura do material não irradiado testado a 500 mm/min



(a) Região de início da fratura (SEM)



(b) Detalhe da região 1 (SEM)



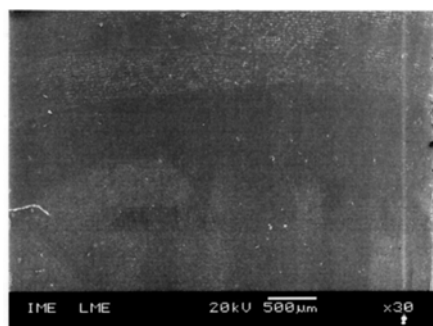
(c) A região lisa mais clara corresponde à região elíptica, onde se inicia o microfissuramento (MO)



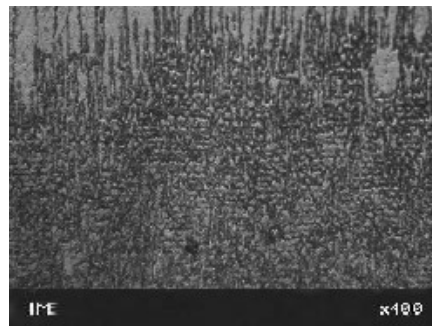
(d) Transição entre as regiões 1 e 2 (MO)

FIG. 4.18 – Aspecto da superfície de fratura do corpo de prova de tenacidade à fratura, não irradiado, ensaiado a 500 mm/min

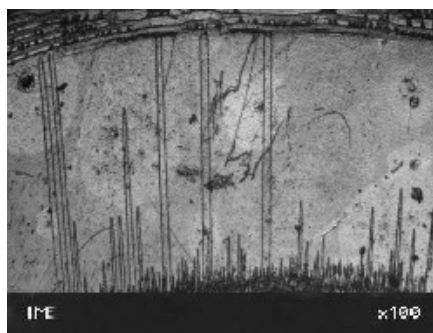
A Figura 4.19 mostra o aspecto das regiões 2 e 3. A Figura 4.19a apresenta uma microfotografia da transição entre as regiões 2 e 3, obtida por SEM. Na região 2, a propagação da trinca é rápida e ocorre através do microfissuramento (craze), ao longo da interface microfissuramento-matriz (MILLS, 1976), enquanto que na região 3, a tensão referente à propagação da trinca diminui, tornando a superfície mais plana.. As marcas hiperbólicas observadas estão associadas a uma mudança na velocidade de propagação da trinca. Nas Figuras 4.19b e 4.19c estão apresentadas as microfotografias ópticas, respectivamente, da região 2 e 3. Observa-se, o aspecto rugoso da região 2 e as marcas hiperbólicas da região 3.



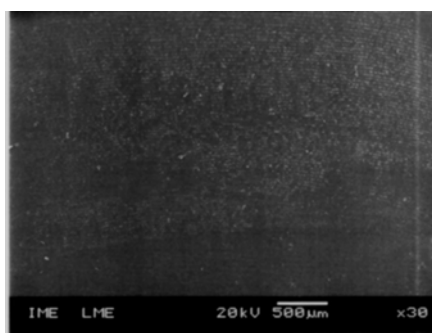
(a) Transição entre as regiões 2 e 3 (SEM)



(b) Detalhe do final da região 2 (MO)



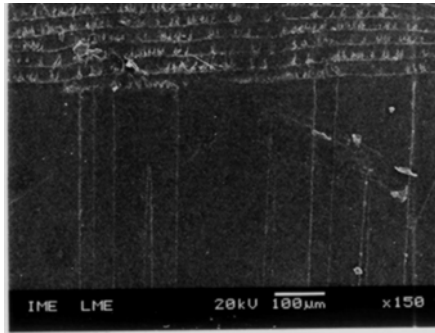
(c) Marcas hiperbólicas na região 3 (MO)



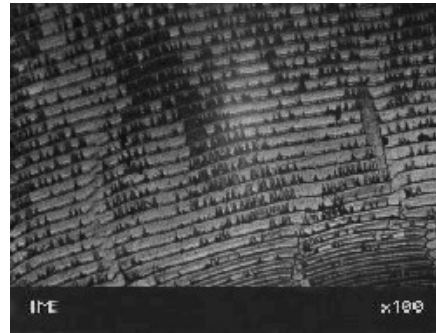
(d) Transição entre as regiões 3 e 4 (SEM)

Figura 4.19 – Fotografias das regiões 2 e 3 da superfície de fratura do corpo de prova de policarbonato não irradiado ensaiado a 500 mm/min

A Figura 4.20 mostra a região 4, que consiste de uma estrutura bem definida com bandas uniformemente espaçadas. Estas bandas marcam a posição instantânea da frente da trinca. A estrutura em bandas está associada a um mecanismo de para-anda (stick-slip), provocado pela queda de tensão e reflexão das ondas de tensão na superfície livre.



(a) Transição entre as regiões 3 e 4 (SEM)



(b) Região 4 (MO)

FIG. 4.20 - Microfotografias da região 4 da superfície de fratura do corpo de prova de policarbonato não irradiado ensaiado a 500 mm/min

#### 4.4 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

##### 4.4.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os resultados individuais referentes ao policarbonato, antes e após a irradiação, estão mostrados no Apêndice 6. A Tabela 4.6 apresenta os valores de intensidade dos picos de absorção em função da dose. Deve ser ressaltado que os valores de intensidade observados são proporcionais à espessura do filme formado. O comportamento das bandas características do policarbonato foi utilizado para analisar as transformações ocorridas no material, antes e após a irradiação.

TAB. 4.6 – Intensidades dos picos de absorção para o policarbonato, antes e após a irradiação

Dose (kGy)	Intensidade do pico 1775 cm <sup>-1</sup> (%)	Intensidade do pico 769 cm <sup>-1</sup> (%)	Índice de carbonila
0	0,924	0,102	9,06
25	0,494	0,005	10,29
50	0,707	0,102	6,93
75	0,636	0,141	4,51
100	0,711	0,183	3,89
125	0,776	0,137	5,66

A Figura 4.21 mostra a variação do índice de carbonila com a dose de radiação. Observa-se que o índice de carbonila se manteve, relativamente constante até 25 kGy e após esta dose houve um decréscimo, aproximadamente linear. A redução do índice de carbonila com o aumento da dose confirma os resultados obtidos em trabalhos anteriores (HAMA e SHINOHARA, 1970; BAILEY e HAAG, 1983; KALKAR e colaboradores, 1992), segundo os quais, a cisão de cadeia no policarbonato ocorre preferencialmente no grupo carbonila.

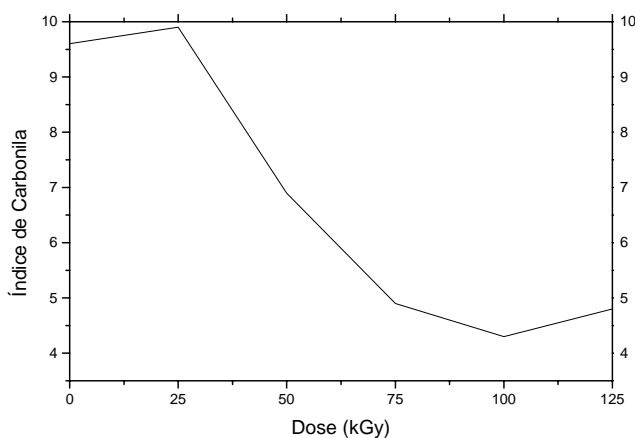


FIG. 4.21 – Variação do índice de carbonila com a dose de radiação

#### 4.4.2 ANÁLISE TÉRMICA

##### 4.4.2.1 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

As curvas termogravimétricas referentes ao policarbonato, antes e após, a irradiação, estão mostrados individualmente no Apêndice 7. A Figura 4.22 mostra as curvas termogravimétricas normalizadas para o policarbonato com doses variando entre 0 e 125 kGy. Observa-se que o material apresentou comportamento independente da dose de radiação.

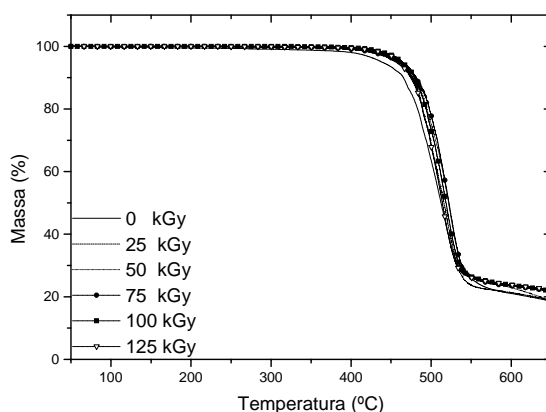


FIG. 4.22 - Curvas de análise termogravimétrica do policarbonato, antes e após a irradiação

A Tabela 4.7 apresenta os valores da temperatura de início da degradação do policarbonato medidos a partir da primeira derivada das curvas termogravimétricas. A temperatura de início de degradação apresentou uma variação percentual inferior a 5 %. O comportamento das curvas mostra que nenhuma alteração significativa na temperatura de início da degradação ocorreu, confirmando os resultados obtidos por (SHAMSHAD e colaboradores, 1997).

TAB. 4.7 –Variação da temperatura de início da degradação antes e após a irradiação

Dose (kGy)	Temperatura de início da degradação (°C)
0	513,7
25	521,9
50	523,7
75	522,3
100	520,3
125	514,7

#### 4.4.2.2 CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

Os resultados individuais referentes ao policarbonato, antes e após a irradiação, estão mostrados no Apêndice 8. A Tabela 4.8 apresenta os valores da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do policarbonato, antes e após a irradiação. Os resultados obtidos mostraram que a  $T_g$  sofreu pequena redução, embora esta não possa ser considerada significativa. A Figura 4.23 mostra a variação da  $T_g$  do policarbonato com a dose. Os valores da  $T_g$  apresentaram

uma pequena redução, provavelmente, devido ao mecanismo de cisão das cadeias, que induziu a redução do peso molecular e, então, da  $T_g$ , confirmando resultados anteriores (MIRANDA e SCIANI, 1994).

TAB. 4.8 – Variação da temperatura de transição vítrea com a dose de radiação obtida por DSC para o policarbonato, antes e após a irradiação

Dose (kGy)	$T_g$ (°C)
0	149
25	151
50	149
75	149
100	148
125	148

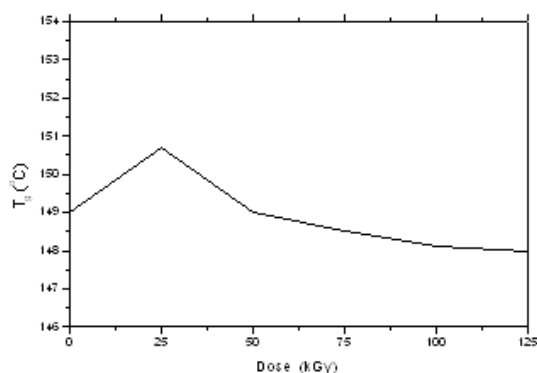


FIG. 4.23 – Variação da  $T_g$  do policarbonato com a dose de radiação

#### 4.4.2.3 ANÁLISE TERMODINÂMICO-MECÂNICA (DMTA)

A Figura 4.24 mostra as curvas obtidas na análise por DMTA. Não foi possível observar a transição  $\beta$ . A largura do pico referente à transição  $\gamma$ , que está relacionada à tenacidade do material, aparentemente, foi pouco influenciada pela irradiação, confirmando os resultados obtidos nos ensaios de impacto Charpy.

A Tabela 4.9 e a Figura 4.25 apresentam os valores da temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do policarbonato, antes e após a irradiação, confirmando que a  $T_g$  diminuiu com o aumento da dose de radiação (MIRANDA e SCIANI, 1994). A pequena discrepância destes resultados em relação aos obtidos por DSC pode ser explicada pelo fato de que os métodos dinâmico-mecânicos são mais sensíveis às transformações (movimentos) que ocorrem em nível molecular (LUCAS e colaboradores, 2001).

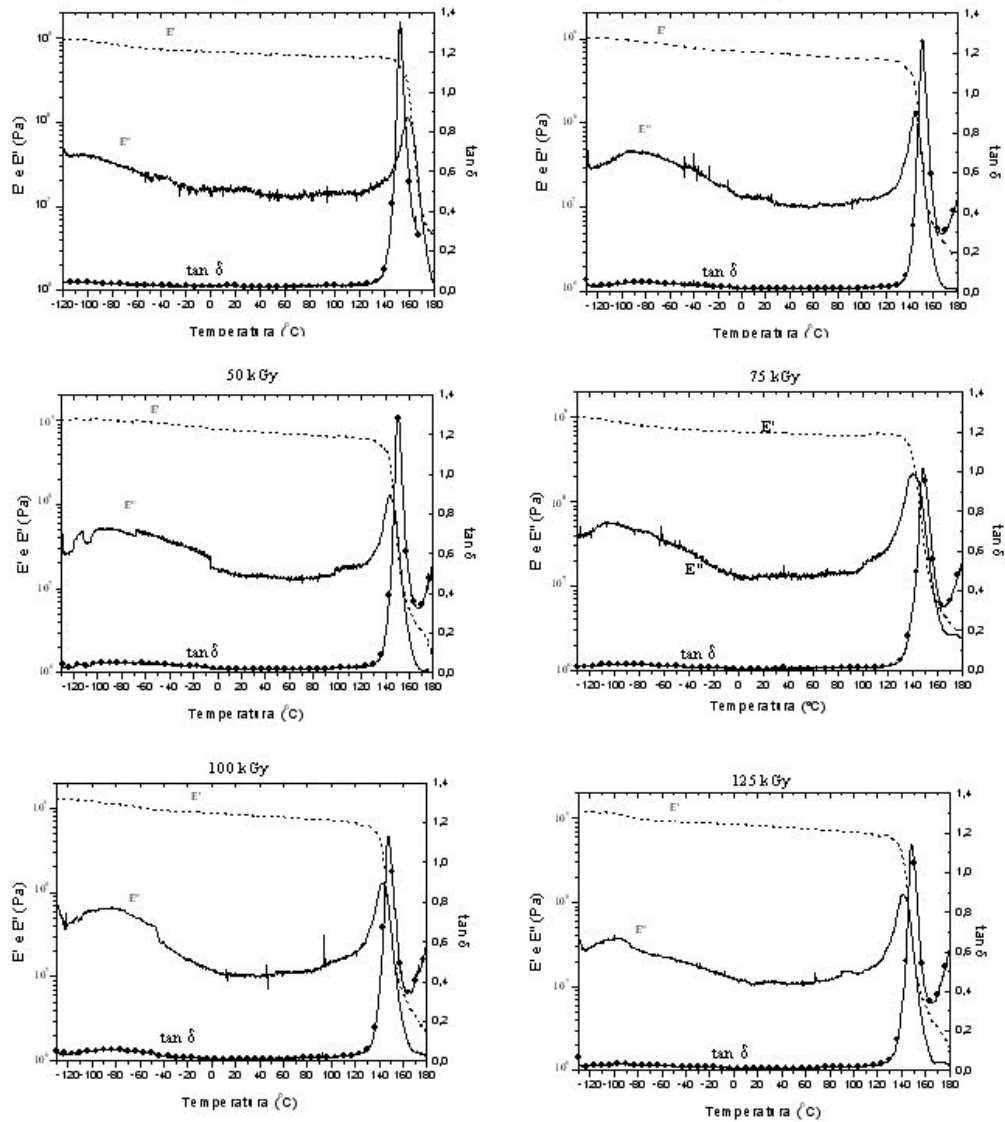


FIG. 4.24 – Curvas de análise termodinâmico-mecânica para o policarbonato, antes e após a irradiação

TAB. 4.9 – Variação da  $T_g$  com a dose de radiação no ensaio de DMTA do policarbonato, antes e após a irradiação

Dose (kGy)	$T_g$ (°C)
0	153,1
25	151,1
50	150,5
75	148,6
100	148,3
125	148,0



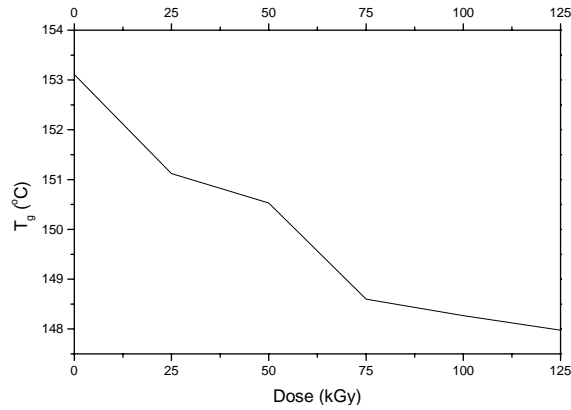


FIG. 4.25 – Variação da  $T_g$  com a dose de radiação no ensaio de DMTA do policarbonato, antes e após a irradiação

#### 4.4.3 DETERMINAÇÃO DE PESO MOLECULAR VISCOSIMÉTRICO MÉDIO

A Figura 4.26 mostra as curvas de regressão linear empregadas para a determinação da viscosidade intrínseca para cada dose de radiação. A Tabela 4.10 apresenta a variação da viscosidade intrínseca e do peso molecular viscosimétrico médio para o policarbonato, antes e após a irradiação.

O policarbonato irradiado foi solúvel em clorofórmio em todas as doses empregadas, o que confirma a predominância do mecanismo de cisão de cadeia na degradação do PC (SHAMSHAD e colaboradores, 1997).

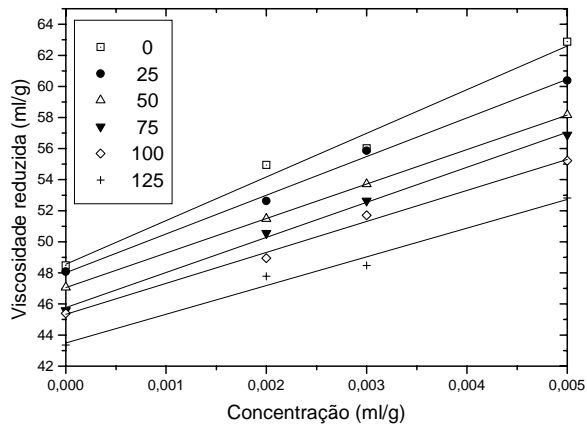


FIG. 4.26 – Curvas de regressão linear obtidas a partir da viscosidade das soluções de policarbonato em clorofórmio, antes e após a irradiação

Os resultados mostraram que o peso molecular viscosimétrico médio diminui com o aumento da dose de radiação, confirmando que a irradiação produz cisão das cadeias e degrada o polímero. Este comportamento corrobora os resultados dos ensaios mecânicos, estando de acordo com o relatado em trabalhos anteriores (GOLDEN e DAVIS, 1969; ARAÚJO, 1998).

TAB. 4.10 – Viscosidade intrínseca e peso molecular viscosimétrico médio para o policarbonato, antes e após a irradiação

Dose (kGy)	Viscosidade intrínseca	Peso molecular
0	48,75	25175
25	47,83	24597
50	47,01	24083
75	46,32	23653
100	45,14	22920
125	43,87	22136

#### 4.4.4 COEFICIENTE DE DEGRADAÇÃO G(S)

A Figura 4.27 apresenta o gráfico utilizado para a determinação do valor G(S) do policarbonato. O valor G(S) determinado a partir da inclinação da curva é de 0,04. A discrepância deste resultado em relação àquele obtido por (ARAÚJO e colaboradores, 1998) pode estar associada à diversos fatores, entre eles: taxa de dose, peso molecular e composição (plastificantes e estabilizadores) (O'DONNELL, 1991).

O pequeno valor de G(S) confirma a alta estabilidade do PC na presença de radiação, devido aos grupos aromáticos presentes em sua estrutura básica (ARAÚJO e colaboradores, 1998).

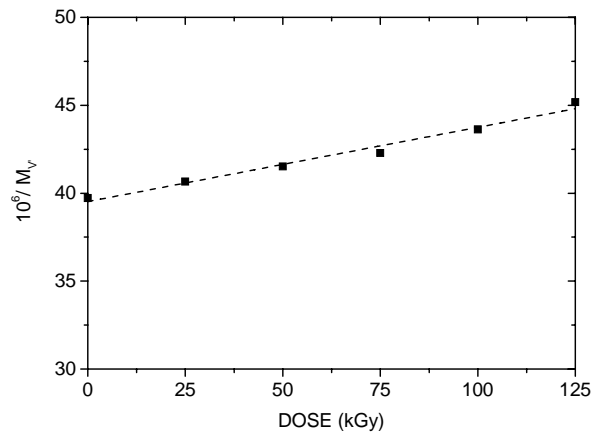


FIG. 4.27 – Determinação de G(S) para o policarbonato

#### 4.4.5 TRANSMITÂNCIA LUMINOSA NA REGIÃO DO ESPECTRO VISÍVEL

A Figura 4.28 e a Tabela 4.11 mostram a variação da transmitância luminosa com o aumento da dose de radiação. A transmitância luminosa na região do espectro visível diminui com o aumento da dose de radiação. A diminuição da transmitância ocorreu de forma quase linear sugerindo que ocorre o aprisionamento de radicais livres no interior do material (GOLDEN e DAVIS, 1969). Esta variação, próxima da linearidade na transmitância luminosa confirma que o PC pode ser utilizado em métodos dosimétricos, relacionando à perda de transmitância do material com a dose de radiação absorvida (BAILEY e HAAG, 1983; SHAMSHAD e colaboradores, 1997).

TAB. 4.11 – Variação da transmitância luminosa na região do visível, para o policarbonato em função da dose de radiação

Dose (kGy)	Transmitância (%)
0	89,79
25	89,06
50	88,5
75	87,58
100	86,48
125	85,01

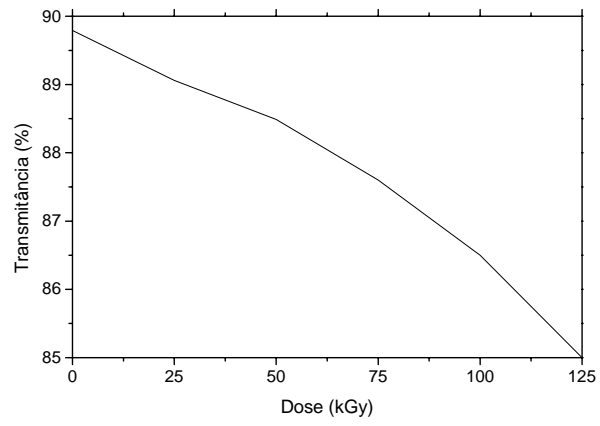


FIG. 4.28 – Variação da transmitância luminosa na região do visível, para o policarbonato em função da dose de radiação

## 5. CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais obtidos nesta Dissertação de Mestrado, baseada nas informações pesquisadas nas referências bibliográficas, permite afirmar as seguintes conclusões:

- As propriedades mecânicas do policarbonato de Bisfenol-A são pouco afetadas pela exposição à radiação gama em doses de até 125 kGy.
- O alongamento na ruptura, em tração, apresentou uma redução de cerca de 10%, em relação ao seu valor original, quando o material foi irradiado com 125 kGy.
- A tenacidade à fratura foi a propriedade que se mostrou mais afetada pela radiação, tendo apresentado uma transição no comportamento, do dúctil para frágil, com o aumento da dose de radiação e da velocidade de ensaio;
- A mecânica da fratura pode ser considerada como um método de ensaio adequado para a avaliação da tenacidade do PC;
- A morfologia de fratura do PC caracteriza, perfeitamente, os mecanismos de fratura presentes;
- A análise por espectroscopia na região do infravermelho comprovou que a degradação do policarbonato ocorre, preferencialmente, pelo mecanismo de cisão de cadeias no grupo carbonila.
- A irradiação do policarbonato induziu pequena redução da temperatura de transição vítrea do material na faixa de doses estudadas.

- A estabilidade térmica do polímero foi pouco afetada pela radiação.
- O peso molecular do material diminuiu com o aumento da dose de radiação devido à ocorrência de cisão de cadeias.
- A transmitância luminosa na região visível variou de forma, aproximadamente, linear com o aumento da dose de radiação.
- O policarbonato irradiado mostrou mudança de cor, variando do incolor ao marrom, passando pelo amarelo.

## 6. SUGESTÕES

Com base nas conclusões do trabalho, são feitas as seguintes sugestões:

- Utilizar outras técnicas, não utilizadas nesta Dissertação de Mestrado, para estudar o comportamento do policarbonato de Bisfenol-A, para fins de comparação entre os resultados obtidos;

- Avaliar as mesmas propriedades, variando as condições de ensaio (temperatura, ambiente corrosivo, espessura, velocidade de ensaio, etc.) de modo a compreender melhor a influência deste fatores;

- Avaliar as mesmas propriedades em doses maiores, com o objetivo de conhecer o comportamento do polímero;

- Estabelecer correlação entre as alterações no comportamento mecânico do policarbonato induzidas pela radiação gama e as alterações induzidas por outros tipos de radiação.

- Comparar o desempenho do policarbonato, após a irradiação, com o de outros polímeros.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACIERNO, D., LA MANTIA, F. P., TITOMANLIO, G., CALDERARO, E., CASTIGLIA, F.,  **$\gamma$ -Radiation Effects on a Polycarbonate**, Radiation Physics and Chemistry, v16, p95-99, 1980.

ALLEN, G. MORLEY, D. C. W. WILLIAMS T. **The Impact Strength of Polycarbonate**, Journal of Materials Science, v8, p1449-1452, 1973.

ANDERSON, T.L., “**Fracture Mechanics – Fundamentals and Applications**”, 2<sup>a</sup> ed, Texas, USA: CRC, 1995.

ANNAND, L., GEARING, B.P., **Notch-Sensitive Fracture of Polycarbonate**, International Journal of Solids and Structures, v41, p827-845, 2004.

ATTIX, F. H., **Introduction to Radiological Physics and Radiation Dosimetry**, Wiley-Interscience, 1986.

BAILEY, J. V., HAAG, E., **Gamma Radiation Sterilization of Polycarbonate**, Technical Paper, ANTEC, 1983.

BARKER, R. E., MOULTON, W. G., **Irradiation effects in lexan**, Journal of Polymer Science, v47, n149, p175-181, 1960.

BASTIAN, F.L. e colaboradores, **Mecânica da Fratura**, Rio de Janeiro: Curso da ABM, 1987.

BEGUELIN, P., GREIN, C., KAUSCH, H., **Characterization of Toughened Polymers by LEFM Using an Experimental Determination of the Plastic Zone Correction**, Polymer Testing, v22, p733-746, 2003.

BENDLER, J., T., **Computational and Theoretical Polymer Science**, v8, n1/2, p83-92, 1998

BILLMEYER, Jr. F.W., **Textbook of Polymer Science**, 3<sup>ed</sup>, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1984.

BRANDRUP, J. e IMMERGUT, E.H., **Polymer Handbook**, 4ed, John Wiley, New York, 1999.

BROWN, H.R., **A Model for Brittle-Ductile Transitions in Polymers**, Journal of Materials Science, v17, p469-475, 1982.



BUISSON, G., RAVI-CHANDAR, K., **On the Constitutive Behaviour of Polycarbonate under Large Deformation**, Polymer, v31, p 2071-2076, 1990.

CALLISTER, W. D., **Materials Science and Engineering – an Introduction**, 4<sup>a</sup> ed, New York: John Wiley & Sons, 1997.

**CAS, Departamento da American Chemical Society**, [on-line] 1995, Disponível: [www.cas.org/ONLINE/UG/polymerclass.pdf](http://www.cas.org/ONLINE/UG/polymerclass.pdf) [capturado em 2 jan.2004].

**Catálogo Comercial do Policarbonato Lexan, GE Plastics** [on line] Disponível: [www.geplastics.com/resins/global/pdf/product/americas/lexan\\_prod.pdf](http://www.geplastics.com/resins/global/pdf/product/americas/lexan_prod.pdf) [capturado em 11 set 2003].

CHANDA, M., ROY, S. K., **Plastics Tecnology Handbook**, New York. NY: Marcel Dekker, 1987.

CHANG, F., CHU, L., **Co-Existence of Ductile, Semi-Ductile, and Brittle Fractures of Polycarbonate**, Journal of Applied Polymer Science, v44, p1615-1623, 1992.

CHANG, F., HSU, H., **Pre-crack Hysteresis Energy in Determining its Ductile-Brittle Transition. III. Effect of Temperature**, Journal of Applied Polymer Science, v52, p-1891-1904, 1994.

CHANG, F.; WU, J., CHU, L., **Fracture and Impact Properties of Polycarbonates and MBS Elastomer-Modified Polycarbonates**, Journal of Applied Polymer Science, v44, p491-504, 1992.

CHENG, S. e KERLUKE, D.R., **Radiation Processing for Modification of Polymers** [on Line] 2003. Disponível: [www.ibaworldwide.com/root\\_hq/downloads/rnd/radiationprocessing\\_for\\_modification\\_of\\_polymers.pdf](http://www.ibaworldwide.com/root_hq/downloads/rnd/radiationprocessing_for_modification_of_polymers.pdf), [capturado em 11 nov 2003].

CHO, K., YANG, J., KANG, B.I., PARK, C.E., **Notch Sensitivity of Polycarbonate and Toughened Polycarbonate**, Journal of Applied Polymer Science, v89, p3115-3121, 2003.

CLOUGH, R. L., **High-Energy Radiation and Polymers- A review of Commercial Processes and Emerging Applications**, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v185, p8-33, 2001.

CLOUGH, R., **Radiation-Resistant Polymers** – Encyclopedia of polymer science and engineering, v13, p667 – 708, 1988.

CNEN - Conselho Nacional de Energia Nuclear, **Apostilas Educativas, Radiações Ionizantes e a Vida** [on line] Disponível: <http://www2.cnem.gov.br/ensino/apostilas.asp> [capturado em 31 out 2003].

DEAR, J.P., **Comparison of fast fracture properties of thermoplastics**, Polymer Engineering and Science, v36, n9, p121-128, 1996.

DOMINGHAUS, H., **Plastics for Engineers**. Munich: Carl Hanser Verlag, 1993.

FACTOR, A., **Search for the Sources of Color in Thermally Aged, Weathered and  $\gamma$ -Ray Irradiated Bisphenol-A Polycarbonate**, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, v232, p27-43, 1995.

FADEL, M.A., ABDALLA, A.A., HAMIED, M.A., **Degradation of Polycarbonates with Fast Neutrons and Gamma Rays and its Applications in Radiation Dosimetry**, Nuclear Instruments and Methods, v187, p505-512, 1981

FRASER, R.A., WARD, I.M., **The Impact Fracture Behaviour of Notched Specimens of Polycarbonate**, Journal of Materials Science, v12, p459-468, 1977.

FRONTINI, P., BERNAL, C., FASCE, L., **On the Impact Essential Work of Fracture of Ductile Polymers**, Polymer Engineering and Science, v41, n1, p1-15, 2001

GAYMANS, R. J., HAMBERG, M. J. J., INBERG, J. P. F., **The Brittle-Ductile Transition Temperature of Polycarbonate as a Function of Test Speed**, Polymer Engineering and Science, v40, n1, p256-262, 2000.

GIBERSON, R.C., **Gamma Radiation Effects on Polycarbonate Resin**, Modern Plastics, v39, p143, 1962

GOLDEN, J.H., DAVIS, A., **Stability of Polycarbonates**, Journal of Macromolecular Science, C-3, p49-68, 1969.

GOOLSBY, R.D. MILLER, J.M., **Instrumented Impact Fracture Toughness Testing of Polycarbonate**, Technical Paper, ANTEC, 1984.

GRASSIE, N., SCOTT, G., **Polymer Degradation and Stabilization**, Cambridge University Press, Cambridge, p206-213, 1985

GÜVEN, O., ALACAKIR, A., TAN, E., **An Atomic Force Microscopic of Polyethylene and Polycarbonate Films Irradiated with Gamma Rays**, Radiation Physics and Chemistry, v50, n2, p165-170, 1997.

HAMA, Y., SHINOHARA, K., **Electron Spin Resonance Studies, of polycarbonate Irradiated by  $\gamma$ -Rays, Ultraviolet Light**, Journal of Polymer Science, Part A-1, v8, p651-663, 1970.

HOMES, G., BAUWENS, J-C., BAUWENS-CROWET, C., **The Temperature Dependence of Yield Polycarbonate in Uniaxial Compression and Tensile Tests**, Journal of Materials Science, v7, p176-183, 1972.

HULL, D., OWEN, T.W., **Interpretation of Fractures Surfaces Features in Polycarbonates**, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, vII, p2039-2055, 1973. 1973

INBERG, J.P.F., **Fracture of polycarbonate/ABS blends**, Tese de Doutorado, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2001.

INBERG, J.P.F., TAKENS, A., GAYMANS, R.J., **Strain Rate Effects in Polycarbonate and Polycarbonate/ABS Blends**, Polymer , v43, p2795-2802, 2002.

ISHIKAWA, M., NARISAWA, I., OGAWA, H., **Criterion for Craze Nucleation in Polycarbonate**, Journal of Polymer Science, Polymer Physics Edition, v15, p1791-1804, 1977.

KALKAR, A.K., KUNDAGOL, S., CHAND, S., CHANDRA,S., **Effect of Gamma-Irradiation on Structural and Electrical Properties of Poly (Bisphenol-A Carbonate) Films**, Radiation Physics and Chemistry, v39, n5, p435-442, 1992.

KEEL C., WARD T. C., **Effects of Stress History on the Mechanical Properties of Polycarbonate**, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1998.

KIM S.W., Mc GARRY F.J., RIEW, C.K., **Enhanced Polycarbonate Toughness. I Measurement Methodology**, Polymer Engineering and Science, 35, 6, 477-482, 1995.

KONTOU, E.; SPATTHIS, G., **Structural Rearrangements During Yielding of Glassy Polymers**, Polymer Engineering and Science, v38, n9, p1443-1449, 1998.

KROSCWITZ, J.I. **High Performance Polymers and Composites**. New York, 1991.

LUCAS, E F., SOARES B. G., MONTEIRO E. **Caracterização de polímeros – Determinação de Peso e Análise Térmica**, Rio de Janeiro: E-papers, 2001.

LUNDY e KRISHNAN, **The Effects of  $\gamma$ -Radiation on Bisphenol-A Polycarbonate Blends**, 33rd IUPAC, International Symposium on Macromolecules, Session 2.6.6, 1990.

MAI, Y.W., CHING, E.C.Y., POON, W.K.Y., LI, R.K.Y., **Effect of Strain Rate on the Fracture Toughness of Some Ductile Polymers Using the Essential Work Fracture (EWF) Approach** , Polymer Engineering and Science, v40, n12, p2558-2568, 2000.

MALLICK, P., JENNINGS, J., **Effects of Thickness and Quenching on the Fracture Toughness of Polycarbonate**, Technical Paper, ANTEC, 1988.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**, Edgard Blücher Ltda, Rio de Janeiro, 1985.

MANO, E. B. **Polímeros como Materiais de Engenharia**, Edgard Blücher Ltda, Rio de Janeiro, 1991

MASLYAR,K.D., THOMAS, J.R., **Sterilization of Polycarbonates**, Technical Paper, ANTEC, 1980.

MCILVAINE, J. E., **The Effect of Gamma Sterilization on Glass-Reinforced and Lubricated Thermoplastics** [on Line] .Disponível:  
<http://www.device-link.com/mpb/archive/97/01/004.html> . [capturado em 22 de janeiro de 2003]

MILLS, N.J., **The Mechanism of Brittle Fracture in Notched Impact Tests on Polycarbonate**, Journal of Materials Science, 11, 363-375 (1976).

MIRANDA, A., SCIANI, V., **Estudo da variação de dose no policarbonato durolon**, IPEN-CNEN/SP.

Norma ASTM D1003 – **Haze and Luminous Transmittance os Transparent Plastics– Standard Test Methods for** – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1998.

Norma ASTM D1044 – **Resistance of Transparent Plastics of Surface Abrasion – Standard Test Methods for** – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1998.

Norma ASTM D256 – **Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics – Standard Test Methods for** – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2000

Norma ASTM D3417 – **Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry (DSC) – Standard Test Methods for** – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1999

Norma ASTM D3418 – **Transition Temperatures of Polymers by Differential Scanning Calorimetry – Standard Test Methods for** – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1999

Norma ASTM D5045 – **Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials – Standard Test Methods for** – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1999

Norma ASTM D638 – **Tensile Properties of Plastics – Standard Test Method for** – American Society for Testing Materials, Philadelphia, PA, 2000

Norma ASTM D785 – **Rockwell Hardness of Plastics and Eletrical Insulating – Standard Test Methods for** – American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1998

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

O'DONNELL, J.H., **Chemistry of Radiation Degradation of Polymers**, American Chemical Society, 1991

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

PARVIN, M., **The Effect of Annealing on Fracture Behaviour of Polycarbonate**, Journal of Materials Science, v16, p1796-1800, 1981.

PARVIN, M. e WILLIAMS, J.G., **Ductile-Brittle Fracture Transitions in Polycarbonate**, International Journal of Fracture, v11, p963-972, 1975.

PASSAGLIA, E., **Crazes and Fracture in Polymers**, *J. Phys. Chem. So/ds Vol. 48, No. 11*, pp. 107-1100, 1987

PAUL, D.R., WILDES, G., KESKKULA, H., **Fracture Characterization of PC/ABS Blends: Effect of Reactive Compatibilization, ABS Type and Rubber Concentration**, Polymer, v40, p7089–7107, 1999.

PEREIRA, F. F., **Efeito da Irradiação Gama no Polietileno de Altíssimo Peso Molecular (UHMWPE)**, dissertação de mestrado, IME, 2003

PERKINS, W.G., **Polymer Toughness and Impact Resistance**, Polymer Engineering and Science, v39, n12, 1999.

RYAN, J.T., **Impact and Yield Properties of Polycarbonate as a Function of Strain Rate, Molecular Weight, Thermal History and Temperature**, Polymer Engineering and Science, v18 n4, 1978

SCHNADEL, W., **Polymer Degradation – Principles and Practical Applications**, Hanser International, p54-78, 1981.

SEGUCHI, T., YAGI, T., ISHIKAWA, S., SANO, Y., **New Material Synthesis by Radiation Processing at High Temperature-Polymer Modification with Improved Irradiation Technology**, Radiation Physics and Chemistry, v63, p35–40, 2002.

SELDEN, R., **Fracture Energy Measurements in Polycarbonate and PMMA**, Polymer Testing, v7, p 209-222, 1987.

SHAMSHAD, A., RASHID, M., HUSAIN, A., **High Gamma Dose Dosimetry, by Polycarbonate**, Radiation Physics and Chemistry, v50, n3, p307-311, 1997.

SHAPIRO, J., **Radiation Protection - A guide for Scientists and Physicians**, Harvard Univesity, 3<sup>rd</sup>ed, 1990.

SO, P., BROUTMAN, L.J., **Residual Stresses in Polymers and their Effect on Mechanical Properties**, Polymer Engineering and Science, v16, n12, p785-791, 1976.

STOKES V., BUSCHKO W. C., **On the Phenomenology of Yield in Bisphenol-A Polycarbonate**, Polymer Engineering and Science, v35, n4, p291-303, 1995.

TATA, M.M., OH, J.S., LEE,D., **The Nature of Localized Deformation in 6111-T6 Aluminium Alloy and Polycarbonate**, Journal of materials Science, v33, p2781-2794, 1998.

TORIKAI, A., MURATA, T., FUEKI, K., **Radiation-Induced Degradation of Polycarbonate: Electron Spin Resonance and Molecular Weight Measurements**, Polymer Degradation and Stability, v7, p55-64, 1984.

VAN DER VEGT, A. K., **From Polymers to Plastics**, Delft University Press, internet edition, [on line] 2002. Disponível: <http://130.161.129.69/hlf/Polymers.pdf>. [capturado em 13 de nov de 2003]

VITAL, H. C. E VELLOZO, S. O. **Perspectivas de Uso do Irradiador Gama do IPE**, Anais do VI CGEN, Vol. III, Rio de Janeiro, RJ, 1996.

VU-KHANH, T., **Determination of Impact Fracture Parameters in Ductile Polymers**, Polymer, v29, p1979-1984, 1988

WEYERS, R.E., BLANKENHORN, P.R., STOVER, L.R., KLINE, D.E., **Effects of Sterilization Procedures on the Tensile Properties of Polycarbonate**, Journal of Applied Polymer Science, v22, p2019-2024, 1978.

WILLIAMS J.G., **Fracture Mechanics of Polymers**, John Wiley & Sons, New York, 1987.

WU, J., MAI, Y.W., **The Essential Fracture Work Concept for Toughness of Ductile Polymers**, Polymer Engineering and Science, v36, n18, p2275-2288, 1996.

YAMAMOTO, T. FURUKAWA, H. **Relationship between Molecular Structure and Deformation-Fracture Mechanism of Amorphous Polymers: 1. Shear Yield Stress**, Polymer, v 36 p 2389-2392, 1995a

YAMAMOTO, T. FURUKAWA, H. **Relationship between Molecular Structure and Deformation-Fracture Mechanism of Amorphous Polymers: 2. Craze stress**, Polymer v 36 p 2393-2396, 1995b.

YEE, A.F., **The Yield and Deformation Behaviour of Some Polycarbonate Blends**, Journal of Materials Science, v12, p757-765, 1977.

## **8. APÊNDICES**

## 8.1 APÊNDICE: RESULTADOS INDIVIDUAIS DE DUREZA

TAB. 8.1.1 – Resultados individuais do ensaio de dureza

Dose (kGy)	Impressão 1	Impressão 2	Impressão 3	Impressão 4	Impressão 5	Média
0	77	78	78	79	76	<b>78</b>
25	78	78	78	78	77	<b>78</b>
50	75	76	76	78	77	<b>76</b>
75	79	77	76	78	78	<b>78</b>
100	76	75	75	75	76	<b>75</b>
125	77	75	74	75	76	<b>75</b>



## 8.2 APÊNDICE 2: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DO ENSAIO DE TRAÇÃO UNIAXIAL

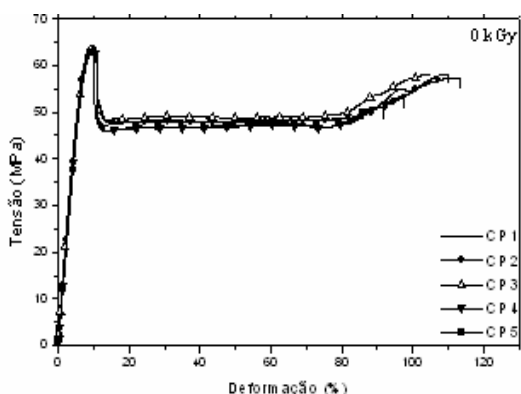


FIG. 8.2.1 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração. (0 kGy)

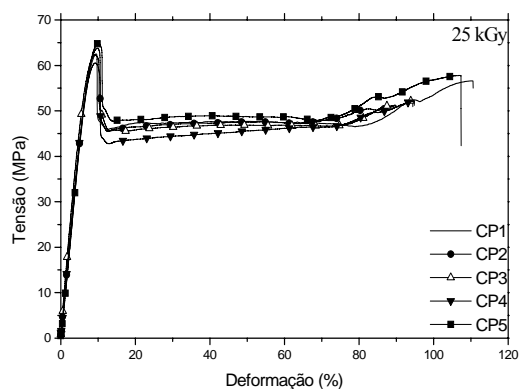


FIG. 8.2.2 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração. (25 kGy)

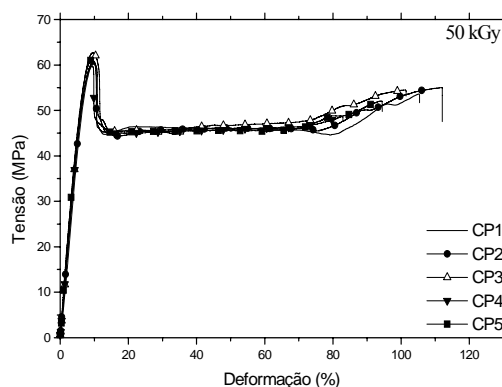


FIG. 8.2.3 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração. (50 kGy)

TAB. 8.2.1 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (0 kGy)

CP	Resist. Tração (MPa)	Along. Rup. (%)
1	64,38	110,06
2	64,29	113,5
3	62,87	105,04
4	63,42	97,77
5	63,24	91,9
<b>Média</b>	<b>63,6</b>	<b>103,7</b>
Desv. Pad.	0,7	8,8
Mediana	63,4	105,0

TAB. 8.2.2 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (25 kGy)

CP	Resist. Tração (MPa)	Along. Rup. (%)
1	62,5	110,61
2	63,79	89,95
3	62,32	94,41
4	60,52	94,81
5	64,84	107,35
<b>Média</b>	<b>62,8</b>	<b>99,4</b>
Desv. Pad.	1,6	9,0
Mediana	62,5	94,8

TAB. 8.2.3 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (50 kGy)

CP	Resist. Tração (MPa)	Along. Rup. (%)
3	60,2	105,41
4	60,52	112,06
7	62,73	101,48
8	59,74	82,93
10	61,12	94,45
<b>Média</b>	<b>60,9</b>	<b>99,3</b>
Desv. Pad.	1,2	11,1
Mediana	60,5	101,5

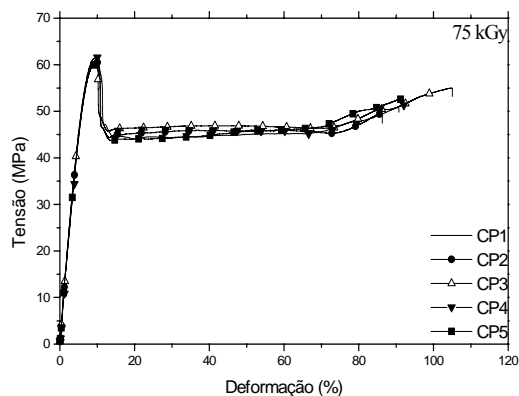


FIG. 8.2.4 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração. (75 kGy)

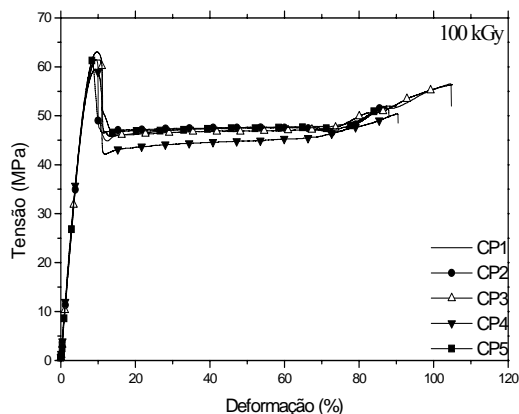


FIG. 8.2.5 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração. (100 kGy)

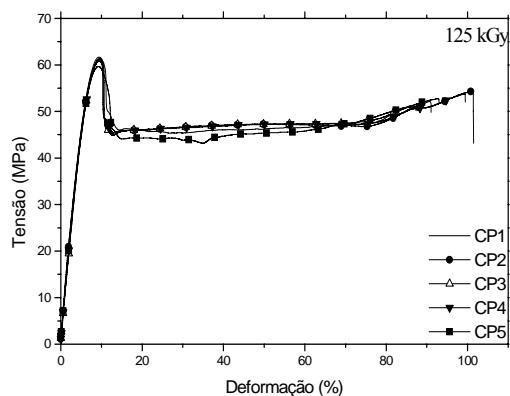


FIG. 8.2.6 – Curvas tensão-deformação do ensaio de tração. (125 kGy)

TAB. 8.2.4 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (75 kGy)

CP	Resist. Tração (MPa)	Along. Rup. (%)
3	60,38	90,77
4	60,8	86,31
5	61,39	105,03
6	61,67	98,36
7	59,92	92,03
<b>Média</b>	<b>60,8</b>	<b>94,5</b>
Desv. Pad.	0,7	7,3
Mediana	60,8	92,0

TAB. 8.2.5 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (100 kGy)

CP	Resist. Tração (MPa)	Along. Rup. (%)
3	61,47	104,73
4	60,8	86,31
5	61,39	105,03
9	59,46	90,47
10	63,05	87,99
<b>Média</b>	<b>61,2</b>	<b>94,9</b>
Desv. Pad.	1,3	9,2
Mediana	61,4	90,5

TAB. 8.2.6 – Resistência à tração e alongamento na ruptura (125 kGy)

CP	Resist. Tração (MPa)	Along. Rup. (%)
1	61,68	91,01
3	60,8	101,46
4	61,31	87,3
5	60,85	99,44
6	59,65	92,98
<b>Média</b>	<b>60,9</b>	<b>94,4</b>
Desv. Pad.	0,8	5,9
Mediana	60,9	93,0

8.3 APÊNDICE 3: CURVAS TENSÃO-DEFORMAÇÃO DO ENSAIO DE FLEXÃO EM 3 PONTOS.

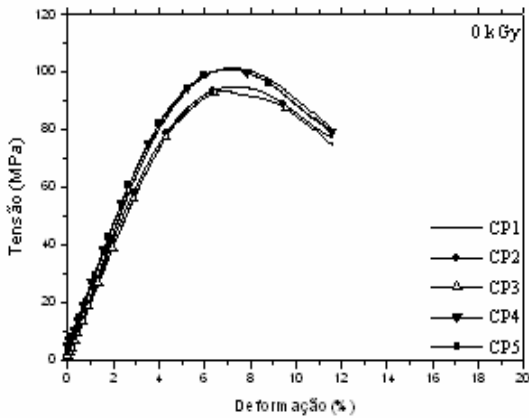


FIG. 8.3.1 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão (0 kGy)

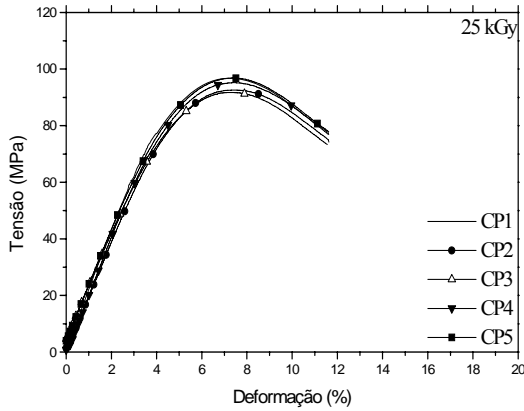


FIG. 8.3.2 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão (25 kGy)

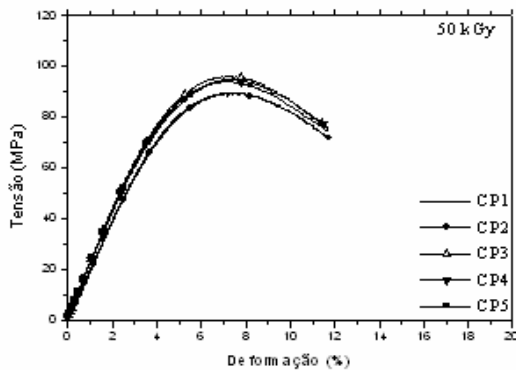


FIG. 8.3.3 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão (50 kGy)

TAB. 8.3.1 – Tensão de escoamento e alongamento no escoamento (0 kGy)

CP	Resist. ao Esc.(MPa)	Def. no Esc.(%)
1	101,5	7,2
2	95,0	7,1
3	93,7	6,9
4	101,0	9,9
5	101,5	6,9
<b>Média</b>	<b>98,5</b>	<b>7,6</b>
Desv. Pad.	3,8	1,3
Mediana	101,0	7,1

TAB. 8.3.2 – Tensão de escoamento e alongamento no escoamento (25 kGy)

CP	Resist. ao Esc.(MPa)	Def. no Esc.(%)
1	96,8	7,2
2	92,6	7,3
3	91,8	7,1
4	95,2	7,4
5	96,9	7,3
<b>Média</b>	<b>94,6</b>	<b>7,3</b>
Desv. Pad.	2,4	0,1
Mediana	95,2	7,3

TAB. 8.3.3 – Tensão de escoamento e alongamento no escoamento (50 kGy)

CP	Resist. ao Esc.(MPa)	Def. no Esc.(%)
1	89,7	7,2
2	89,7	7,4
3	96,1	7,2
4	94,7	7,2
5	94,0	7,0
<b>Média</b>	<b>92,8</b>	<b>7,2</b>
Desv. Pad.	3,0	0,1
Mediana	94,0	7,2

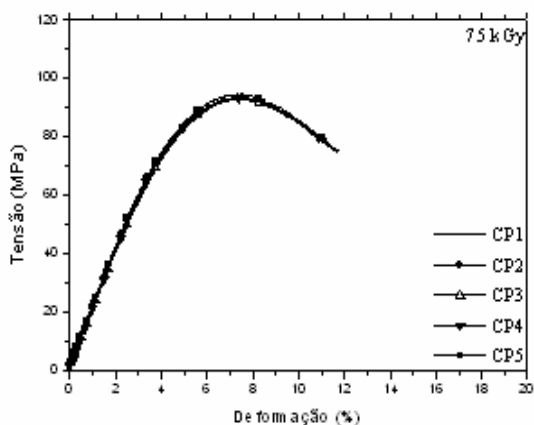


FIG. 8.3.4 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão (75 kGy)

TAB. 8.3.4– Tensão de escoamento e alongamento no escoamento (75 kGy)

CP	Resist. ao Esc.(MPa)	Def. no Esc.(%)
1	92,9	7,2
2	93,5	7,5
3	93,0	7,3
4	93,2	7,2
5	94,6	7,3
<b>Média</b>	<b>93,4</b>	<b>7,3</b>
Desv. Pad.	0,7	0,1
Mediana	93,2	7,3

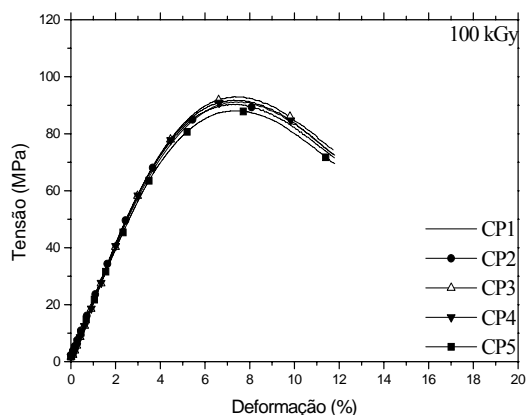


FIG. 8.3.5 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão (100 kGy)

TAB. 8.3.5 – Tensão de escoamento e alongamento no escoamento (100 kGy)

CP	Resist. ao Esc.(MPa)	Def. no Esc.(%)
1	91,2	7,2
2	90,4	7,1
3	93,0	7,3
4	91,9	7,3
5	88,0	7,1
<b>Média</b>	<b>90,9</b>	<b>7,2</b>
Desv. Pad.	1,9	0,1
Mediana	91,2	7,2

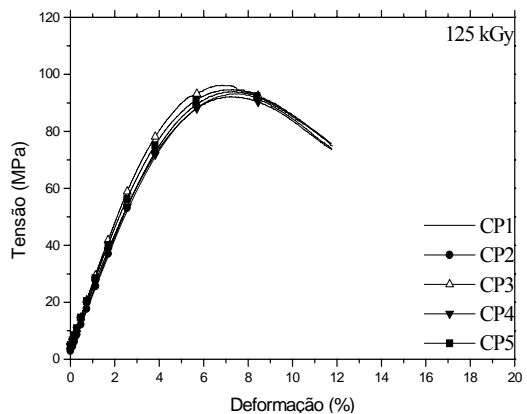


FIG. 8.3.6 – Curvas tensão-deformação do ensaio de flexão (125 kGy)

TAB. 8.3.6 – Tensão de escoamento e alongamento no escoamento (125 kGy)

CP	Resist. ao Esc.(MPa)	Def. no Esc.(%)
1	93,2	7,2
2	94,0	7,4
3	96,2	6,8
4	92,2	7,2
5	94,7	7,3
<b>Média</b>	<b>94,1</b>	<b>7,2</b>
Desv. Pad.	1,5	0,2
Mediana	94,0	7,2

8.4 APÊNDICE 4: RESULTADOS INDIVIDUAIS DE ENERGIA ABSORVIDA NO ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

TAB. 8.4.1 – Resultados individuais do ensaio de impacto Charpy

Dose (kGy)	CP 1	CP 2	CP 3	CP 4	CP 5	Média
0	5,2	5,0	5,1	5,2	5,1	<b>5,1</b>
25	4,8	4,6	4,9	4,8	4,8	<b>4,8</b>
50	4,8	4,8	4,6	4,4	4,7	<b>4,7</b>
75	4,8	4,8	4,6	5,0	4,8	<b>4,8</b>
100	4,8	4,5	4,4	4,8	4,6	<b>4,6</b>
125	4,6	4,6	4,6	4,7	4,6	<b>4,6</b>

8.5 APÊNDICE 5: CURVAS FORÇA-DESLOCAMENTO OBTIDAS NO ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA.

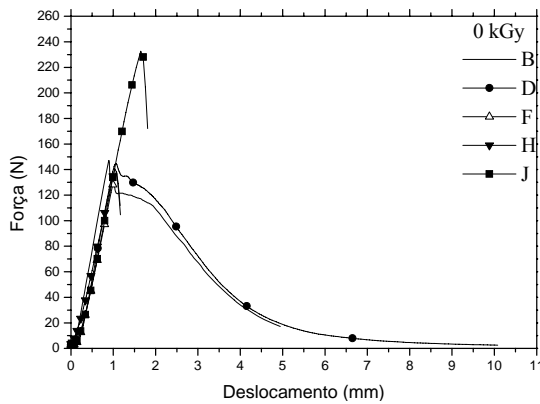


FIG. 8.5.1 – Curvas do ensaio de tenacidade à fratura (0 kGy)

TAB. 8.5.1 – Tenacidade à fratura aparente (0 kGy)

Vel.Ensaio mm/min	$K_{ap}$ MPa.m <sup>1/2</sup>	OBS
10	3,72	
100	3,67	
500	3,03	
500	3,41	
500	5,23	Descartado

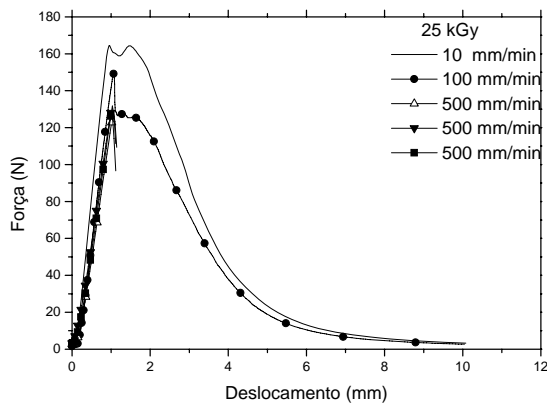


FIG. 8.5.2 – Curvas do ensaio de tenacidade à fratura (25 kGy)

TAB. 8.5.2 – Tenacidade à fratura aparente (25 kGy)

Vel.Ensaio mm/min	$K_{ap}$ MPa.m <sup>1/2</sup>	OBS
10	3,67	
100	3,50	
500	3,13	
500	3,10	
500	3,12	

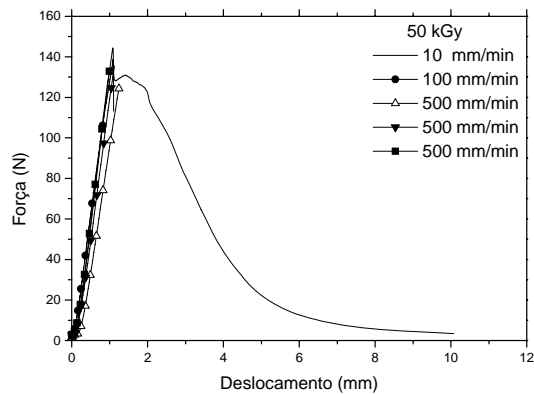


FIG. 8.5.3 – Curvas do ensaio de tenacidade à fratura (50 kGy)

TAB. 8.5.3 – Tenacidade à fratura aparente (50 kGy)

Vel.Ensaio mm/min	$K_{ap}$ MPa.m <sup>1/2</sup>	OBS
10	3,56	
100	3,42	
500	3,12	
500	3,26	
500	2,89	

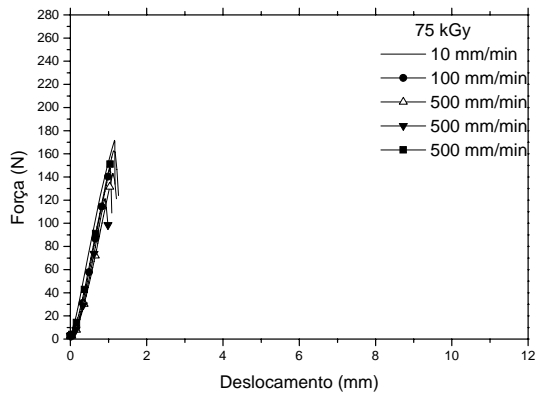


FIG. 8.5.4 – Curvas do ensaio de tenacidade à fratura (75 kGy)

TAB. 8.5.4 – Tenacidade à fratura aparente (75 kGy)

Vel. Ensaio mm/min	$K_{ap}$ MPa.m <sup>1/2</sup>	OBS
10	3,46	
100	3,30	
500	3,04	
500	3,06	
500	3,11	

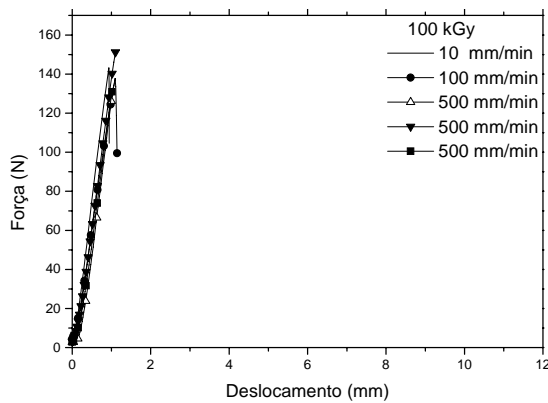


FIG. 8.5.5 – Curvas do ensaio de tenacidade à fratura (100 kGy)

TAB. 8.5.5 – Tenacidade à fratura aparente (100 kGy)

Vel. Ensaio mm/min	$K_{ap}$ MPa.m <sup>1/2</sup>	OBS
10	3,48	
100	3,12	
500	3,09	
500	3,06	
500	3,05	

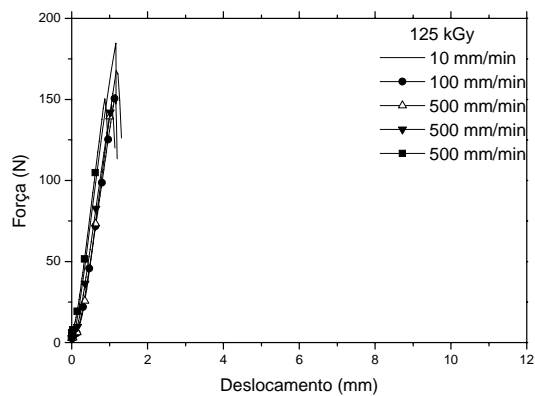


FIG. 8.5.6 – Curvas do ensaio de tenacidade à fratura (125 kGy)

TAB. 8.5.6 – Tenacidade à fratura aparente (125 kGy)

Vel. Ensaio mm/min	$K_{ap}$ MPa.m <sup>1/2</sup>	OBS
10	3,45	
100	3,07	
500	3,03	
500	3,05	
500	2,97	

8.6 APÊNDICE 6: CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

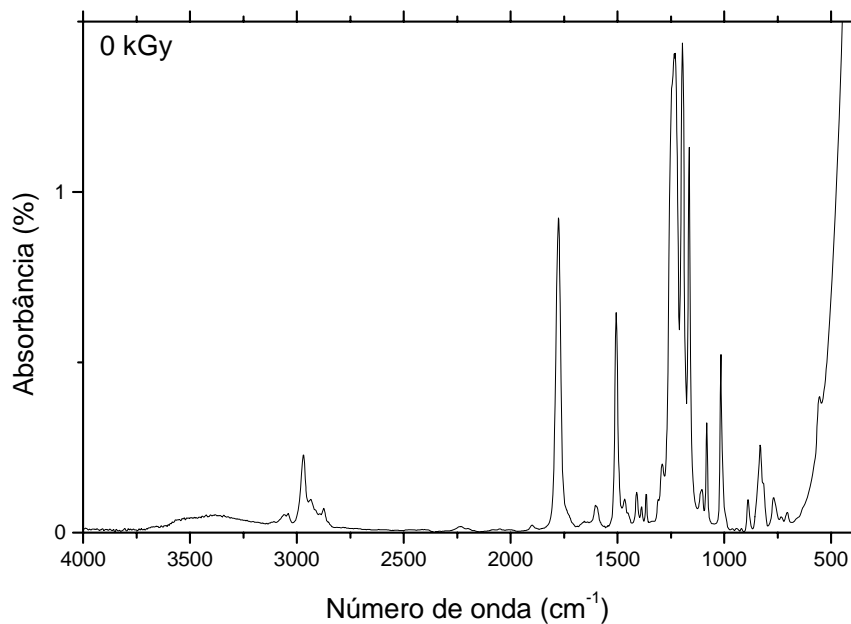


FIG. 8.6.1 – Espectro de absorvância para a amostra não-irradiada.

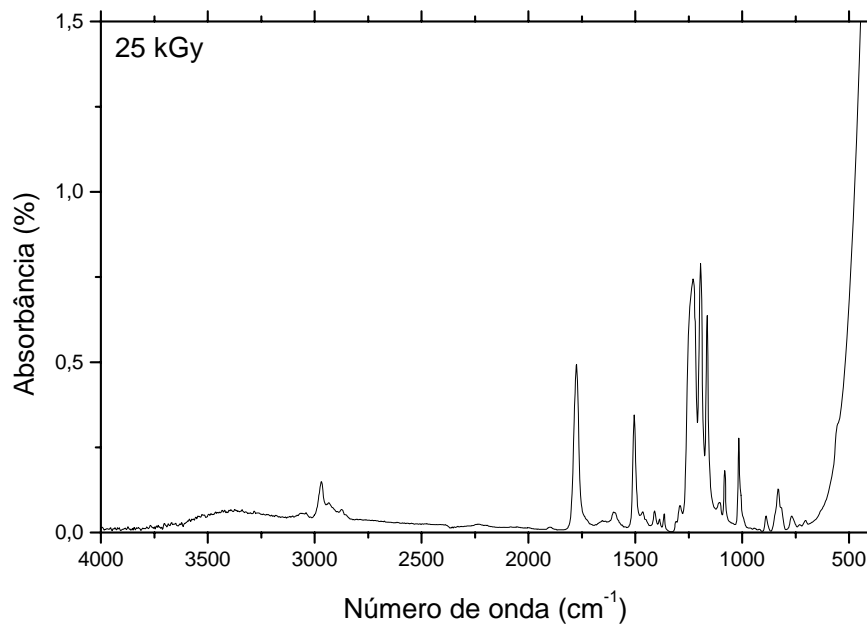


FIG. 8.6.2 – Espectro de absorvância para a amostra irradiada com 25 kGy



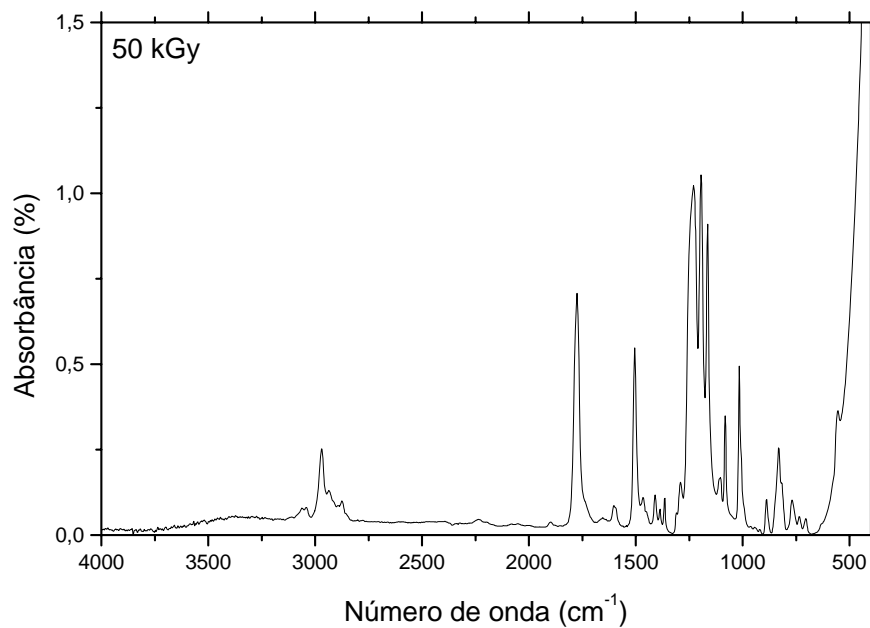


FIG. 8.6.3 – Espectro de absorbância para a amostra irradiada com 50 kGy

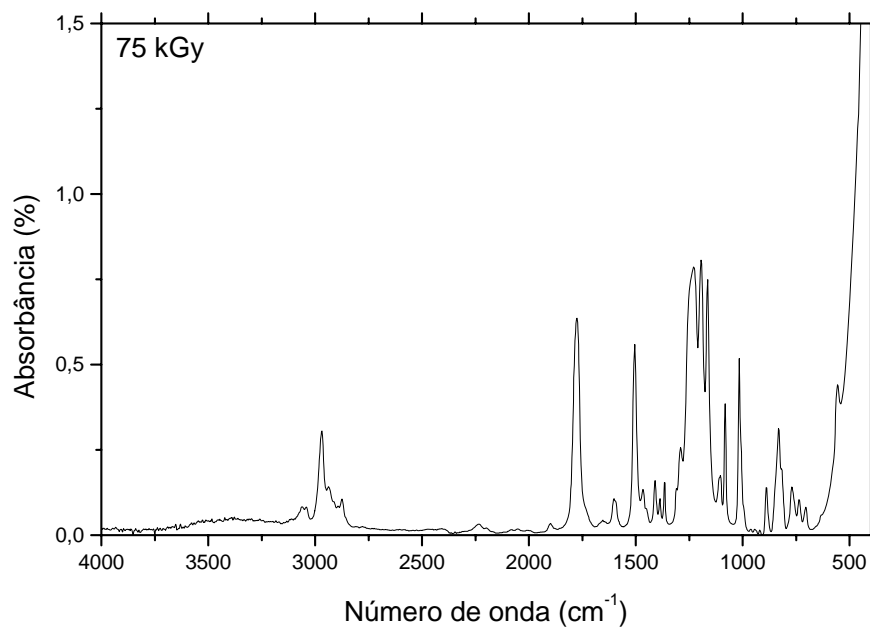


FIG. 8.6.4 – Espectro de absorbância para a amostra irradiada com 75 kGy

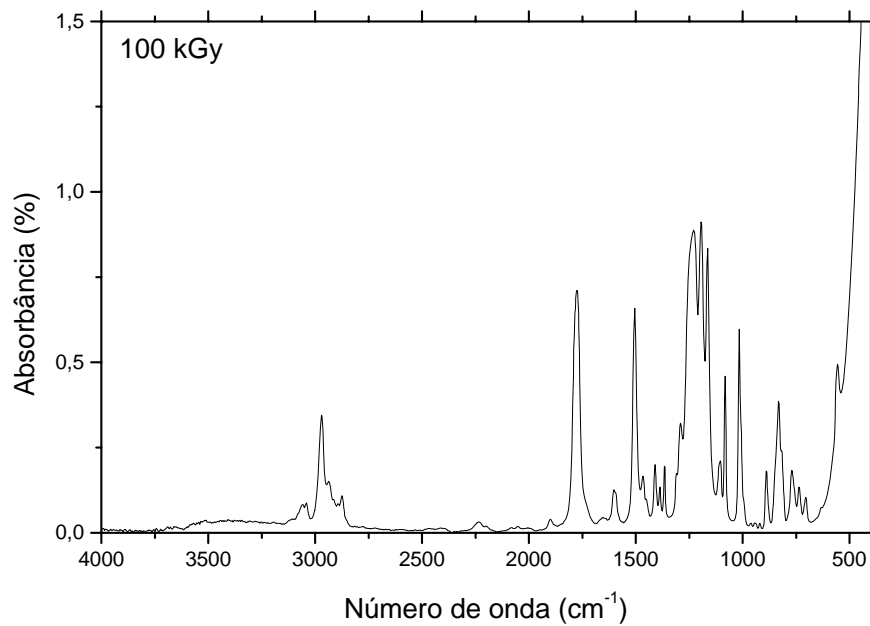


FIG. 8.6.5 – Espectro de absorbância para a amostra irradiada com 100 kGy

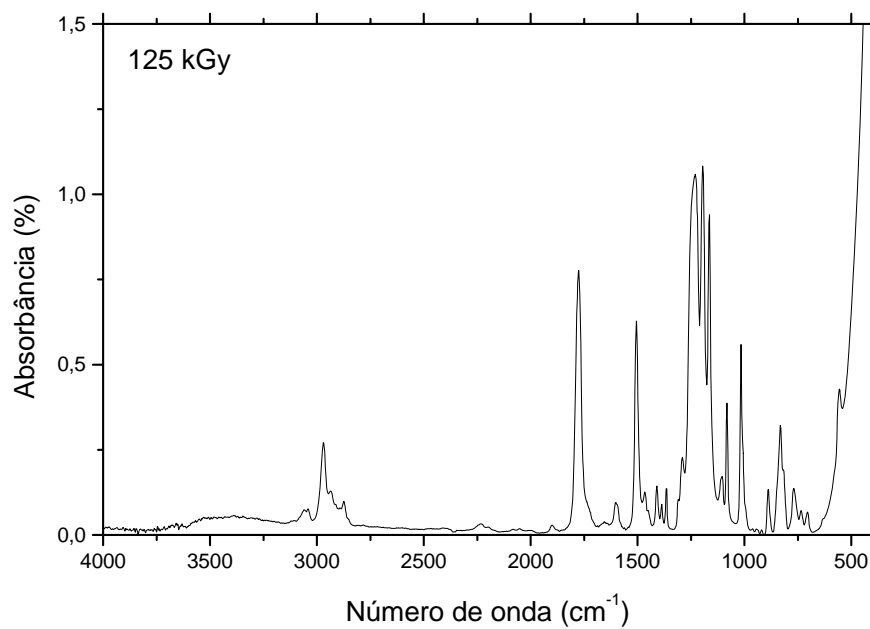


FIG. 8.6.6 – Espectro de absorbância para a amostra irradiada com 125 kGy

## 8.7 APENDICE 7: CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

Parâmetros de Ensaio: Detector: TGA-50 Cell: Platinum Operator: CANO  
 Atmosphere: Nitrogen Flow Rate: 30 ml/min  
 Temp Rate: 10 deg/min Hold Temp: 700 deg Hold Time: 0

min

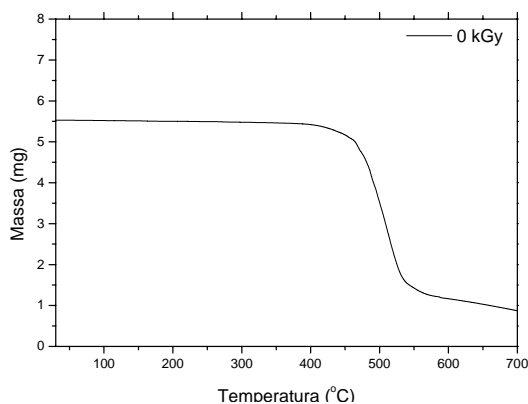


FIG. 8.7.1 – Curva termogravimétrica (0 kGy)

TAB. 8.7.1 – Dados do ensaio de TGA (0 kGy)

File Name:	TGA102.D00
Sample Name:	Naylor 1
Acquisition Date:	09/8/2003
Acquisition Time:	19:33:39
Sample Name:	Naylor 1
Memo:	0 kGy

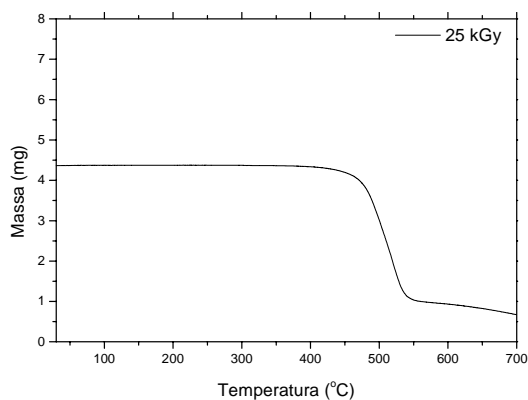


FIG. 8.7.2 – Curva termogravimétrica (25 kGy)

TAB. 8.7.2 – Dados do ensaio de TGA (25 kGy)

File Name:	TGA110.D00
Sample Name:	Naylor 2
Acquisition Date:	10/8/2003
Acquisition Time:	12:45:00
Sample Weight:	4,356 mg
Memo:	25 kGy

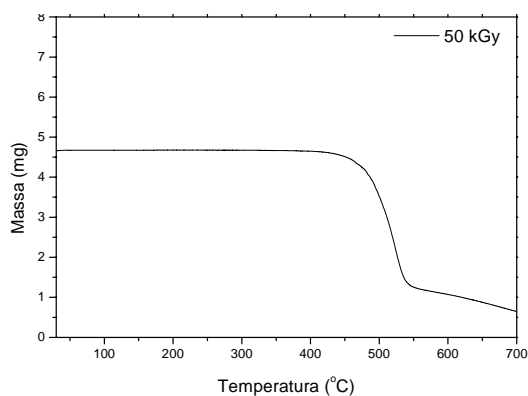


FIG. 8.7.3 – Curva termogravimétrica (50 kGy)

TAB. 8.7.3 – Dados do ensaio de TGA (50 kGy)

File Name:	TGA111.D00
Sample Name:	Naylor 3
Acquisition Date:	10/8/2003
Acquisition Time:	14:37:57
Sample Weight:	4,658 mg
Memo:	50 kGy

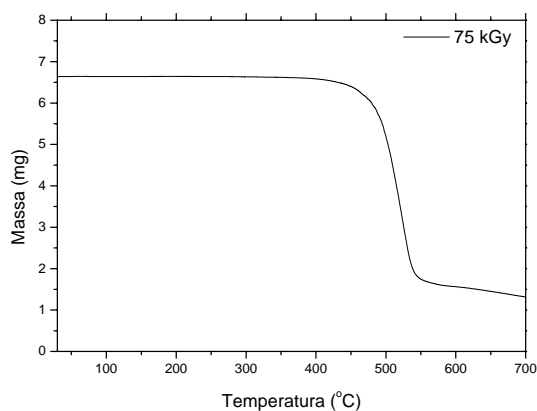


FIG. 8.7.4 – Curva termogravimétrica (75 kGy)

TAB. 8.7.4 – Dados do ensaio de TGA (75 kGy)

File Name:	TGA112.D00
Sample Name:	Naylor 4
Acquisition Date:	10/8/2003
Acquisition Time:	16:40:02
Sample Weight:	6,628 mg
Memo:	75 kGy

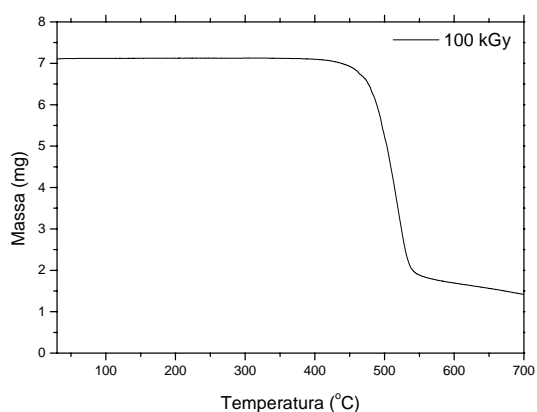


FIG. 8.7.5 – Curva termogravimétrica (100 kGy)

TAB. 8.7.5 – Dados do ensaio de TGA (100 kGy)

File Name:	TGA113.D00
Sample Name:	Naylor 5
Acquisition Date:	10/8/2003
Acquisition Time:	19:11:23
Sample Weight:	7,093 mg
Memo:	100 kGy

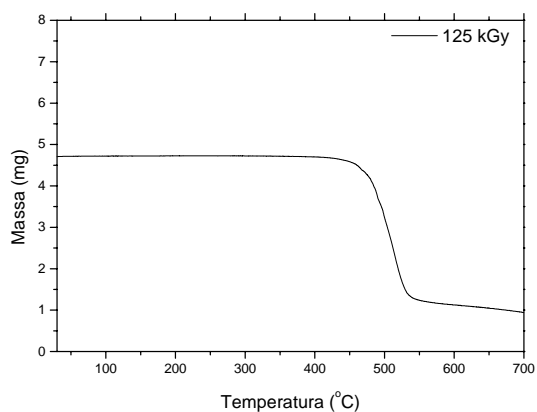


FIG. 8.7.6 – Curva termogravimétrica (125 kGy)

TAB. 8.7.6 – Dados do ensaio de TGA (125 kGy)

File Name:	TGA114.D00
Sample Name:	Naylor 6
Acquisition Date:	10/8/2003
Acquisition Time:	21:34:32
Sample Weight:	8,702 mg
Memo:	125 kGy

## 8.8 APENDICE 8 : CURVAS OBTIDAS NO ENSAIO DE CALORIMETRIA DE VARREDURA DIFERENCIAL (DSC)

Parâmetros de Ensaio: Detector: DSC-50 Cell: Platinum Operator: Carlos  
 Atmosphere: Nitrogen Flow Rate: 20 ml/min  
 Temp Rate: 10 deg/min Hold Temp: 350 deg Hold Time: 0

min

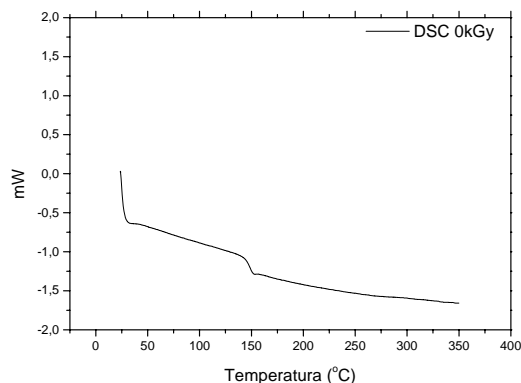


FIG. 8.8.1 – Curva de DSC (0 kGy)

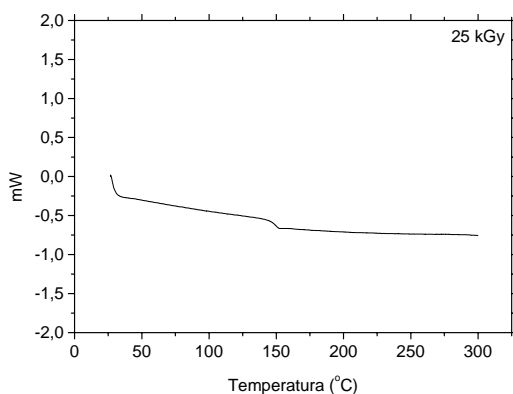


FIG. 8.8.2 – Curva de DSC (25 kGy)

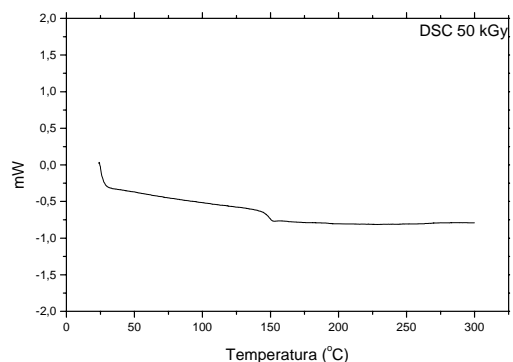


FIG. 8.8.3 – Curva de DSC (50 kGy)

TAB. 8.8.1 – Dados do ensaio de DSC (0 kGy)

File Name:	DSC0021.D00
Sample Name:	Naylor 1
Acquisition Date:	09/8/2003
Acquisition Time:	23:41:44
Sample Weight:	5,713 mg
Memo:	0 kGy

TAB. 8.8.2 – Dados do ensaio de DSC (25 kGy)

File Name:	DSC0035.D00
Sample Name:	Naylor 2
Acquisition Date:	210/8/2003
Acquisition Time:	13:36:24
Sample Weight:	5,217 mg
Memo:	25 kGy

TAB. 8.8.3 – Dados do ensaio de DSC (50 kGy)

File Name:	DSC0037.D00
Sample Name:	Naylor 3
Acquisition Date:	10/8/2003
Acquisition Time:	15:34:33
Sample Weight:	9,043 mg
Memo:	50 kGy

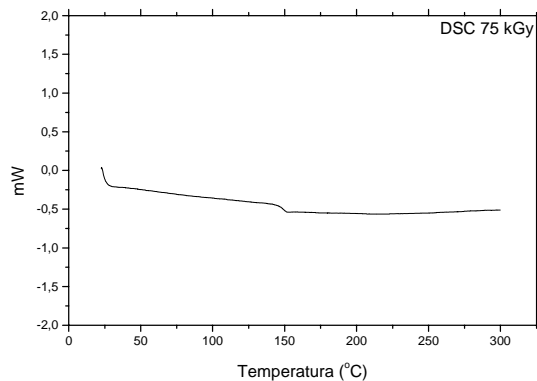


FIG. 8.8.4 – Curva de DSC (75 kGy)

TAB. 8.8.4 – Dados do ensaio de DSC (75 kGy)

File Name:	DSC0039.D00
Sample Name:	Naylor 4
Acquisition Date:	10/8/2003
Acquisition Time:	17:23:46
Sample Weight:	7,782 mg
Memo:	75 kGy

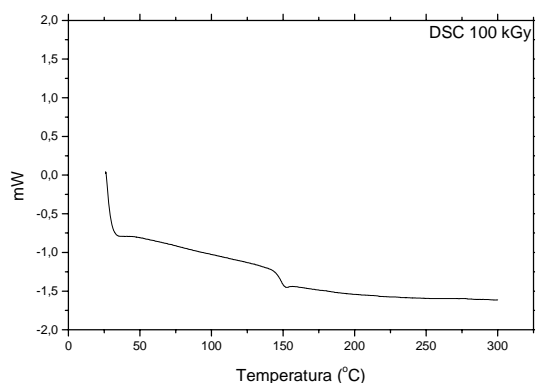


FIG. 8.8.5 – Curva de DSC (100 kGy)

TAB. 8.8.5 – Dados do ensaio de DSC (100 kGy)

File Name:	DSC0041.D00
Sample Name:	Naylor 5
Acquisition Date:	10/8/2003
Acquisition Time:	20:03:43
Sample Weight:	6,849 mg
Memo:	100 kGy

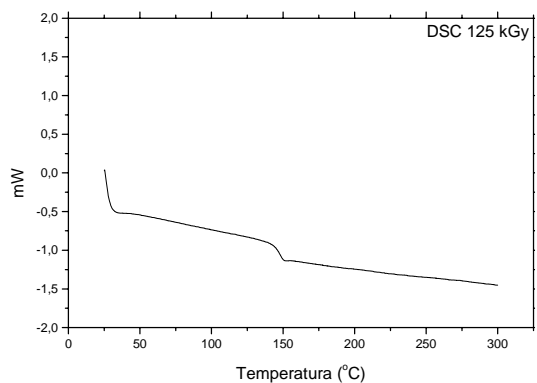


FIG. 8.8.6 – Curva de DSC (125 kGy)

TAB. 8.8.6 – Dados do ensaio de DSC (125 kGy)

File Name:	DSC0041.D00
Sample Name:	Naylor 6
Acquisition Date:	10/8/2020
Acquisition Time:	22:18:31
Sample Weight:	5,648 mg
Memo:	125 kGy