

ELAINE CRISTINA DE AZEVEDO

**EFEITO DA RADIAÇÃO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO ADESIVO
DE POLIURETANA DERIVADO DO ÓLEO DE MAMONA**

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção do grau de Doutor. Área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia - PIPE, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Dr. Carlos Lepienski

Co-orientador: Dr. Salvador Claro Neto

CURITIBA

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

668.9

A994e

Azevedo, Elaine Cristina de

Efeito da radiação nas propriedades mecânicas do adesivo de poliuretana derivado do óleo de mamona [manuscrito] / Elaine Cristina de Azevedo. – 2009.

134p. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Impresso.

Doutorado (tese) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia, 2009.

“Orientador: Dr. Carlos Lepiensi e co-orientador: Dr. Salvador Claro Neto”.

Bibliografia: p. 121-130

1. Adesivos. 2. Poliuretana vegetal. 3. Propriedades mecânicas. 4. Propriedades viscoelásticas. 5. Radiação Gama I. Universidade Federal do Paraná. II. Lepiensi, Carlos, 1954-. III. Claro Neto, Salvador. IV. Título.

Bibliotecário: **Arthur Leitis Junior – CRB9/1548**

**Aos amores da minha vida:
Helena e Lucas,
meu porto seguro,
meus companheiros de jornada.**

Membros da banca examinadora da defesa da Tese de doutorado de **Elaine Cristina de Azevedo** apresentado ao programa de pós-graduação em Engenharia - Pipe, área de concentração: Ciência e Engenharia de Materiais, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná, em 30 de Outubro de 2009.

Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepiensi
Orientador / UFPR

Prof. Dr. Gilberto Orivaldo Chierice
IQSC – USP

Profª Drª Antonia Marli dos Santos
UNESP - RC

Prof. Dr. Hugo Reuters Schelin
CPGEI/UTFPR

Profª. Drª. Lucimara Stolz Roman
PIPE/UFPR

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Lepiensi, pela orientação.

Aos meus filhos, pelo amor, apoio e paciência, eu não sei o que seria de mim sem vocês.

Ao Prof. Dr. Salvador Claro Neto, muito obrigada por ter compartilhado comigo a sua experiência, pelas sugestões que enriqueceram este trabalho, pela disponibilidade, pelas inúmeras e pacientes leituras, críticas e sugestões. Sua dedicação, bom humor, comprometimento, apoio e amizade foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros da USP de São Carlos, em especial ao Prof. Dr. Gilberto Chierice e ao Bs. Antonio Reimer, pela permissão da utilização dos equipamentos do grupo e o agradável ambiente de trabalho.

Aos meus alunos da UTFPR, pela participação, inspiração, incentivo e apoio.

Ao Grupo de Cerâmicas Ferroelétricas da UFSCar, pela utilização do microscópio eletrônico de varredura, e em especial a Natalia Zanardi pela gentileza e amigável sorriso.

Ao Prof. Dr. Eder Tadeu Gomes Cavalheiro, do IQSC da USP-SC, pelo uso do equipamento de análises térmicas.

Ao Prof. Dr. João Sinézio, da FEQ da Unicamp, pelo uso do equipamento de ângulo de contato.

À UTFPR, ao Departamento de Física e ao Departamento de Mecânica, em especial ao Grupo de Materiais, do Departamento de Mecânica, e ao prof. Dr. Eduardo Nascimento, pela utilização dos equipamentos, pelo ambiente amistoso e acolhedor de trabalho e do espaço físico para a confecção dos corpos de prova.

Aos técnicos da oficina mecânica do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, por terem tornado realidade as minhas ideias, que nem sempre deram certo.

Às adoráveis bibliotecárias da Universidade de São Paulo, por amarem o seu ofício, por sempre atenderem a todos com um lindo sorriso, presteza e boa vontade.

Ao Hospital Erasto Gaertner, pela utilização da fonte de Cobalto e ao Físico Danyel Sobol, pelas inúmeras amostras gentilmente irradiadas.

Aos técnicos e estagiários da UTFPR, em especial aos estagiários: Roberto Assumpção, Danilo Mattiazzo e Felipe Alberti do DAMEC e ao técnico Francisco dos Santos (Chicão), da marcenaria, que muito me ajudaram em diversos estágios deste trabalho.

Ao amigo Prof. Dr. José Malmonge, da UNESP de Ilha Solteira, que mesmo longe esteve tão perto, e foi o meu apoio nas horas certas e, principalmente, nas horas incertas.

À querida amiga Prof^a. Dr^a. Ducinei Garcia da UFSCar, por tudo.

Ao amigo Prof. Silvino Iagher, por ter iluminado o meu caminho.

À amiga Andréia Tavares, pelas conversas e discussões que me ajudaram a continuar e não desistir, apesar de tudo e de todos.

À EMBRARAD - Empresa Brasileira de Radiações, pela irradiação das amostras com alta dose de radiação gama.

À Cequil – Araraquara, por terem gentilmente fornecido o polímero para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES, ao CNPq e à FAPESP, pelo apoio financeiro.

RESUMO

Neste trabalho, foi estudado o efeito da radiação nas propriedades mecânicas do adesivo de poliuretana derivado do óleo de mamona. Foram utilizadas técnicas de análise térmica, mecânica, de superfície, microestrutural e testes de adesão com diferentes materiais. O adesivo apresentou estabilidade térmica até 240 °C em todas as situações. A temperatura de transição vítrea apresentou diminuição após ser submetido à irradiação UVC, enquanto que amostras submetidas à radiação gama e UVA apresentaram aumento nessa temperatura. Foram estudados os comportamentos mecânicos em ensaios de indentação instrumentada em nanoescala, e em testes de tração, compressão e dureza Shore. Foi verificado um aumento de dureza e da resistência mecânica em testes de tração e compressão quando irradiado com radiação UVA, enquanto que a exposição à irradiação UVC levou a um decréscimo nesses valores. A radiação gama não alterou as propriedades mecânicas em relação ao material sem irradiar. Observou-se uma tendência a um comportamento mecânico frágil após a irradiação com radiação UVA. Os ensaios de análise de superfície complementados pelos ensaios microestruturais, levaram a conclusão que a radiação UVA e UVC causam cisão de ligações químicas, enquanto a radiação gama causa aumento no entrecruzamento das cadeias gerando aumento na cristalinidade. Ensaio de adesão com MDF apresentam valores de tensão de ruptura superiores aos de adesivos comerciais que contém formaldeído, sendo que a força de ruptura do adesivo com a aplicação da radiação gama aumenta, enquanto que algumas adesivos comerciais usados, em comparação, a força de ruptura diminui. O adesivo em testes de tração de topo com metais não teve com variação na força de ruptura após a exposição à radiação gama. A partir desses resultados, verifica-se que este adesivo é uma alternativa viável aos adesivos que contem solventes orgânicos, inclusive quando existe a necessidade de exposição à radiação UVA e gama.

RADIATION EFFECT ON MECHANICAL PROPERTIES OF POLYURETHANE ADHESIVES DERIVATE FROM CASTOR OIL

ABSTRACT

In this work it was studied the effect of radiation on the mechanical properties of adhesive polyurethane derived from castor oil. Thermal analysis, mechanical tests, surface and microstructural analysis and adhesion tests were performed. The adhesive showed thermal stability up to 240 °C in all situations. The glass transition temperature decreased after UVC irradiation, while samples subjected to gamma radiation and UVA showed an increase at this temperature. The mechanical behavior was investigated by tensile, compressive, instrumented indentation and Shore tests. An increase of hardness and mechanical strength tests in tension and compression when irradiated with UVA was observed, whereas exposure to UVC irradiation led to a decrease in these values. Gamma radiation does not change the mechanical properties for the material without radiation. There was a tendency to brittle mechanical behavior after irradiation with UVA. Thermal and surface analysis complemented by microstructural tests led to the conclusion that the UVA and UVC cause scission of chemical bonds, while the gamma radiation causes an increase in crossing chains generating an increase in crystallinity. Testing of adhesion to MDF present values of tensile strength higher than the obtained with commercial adhesives containing formaldehyde. The rupture strength of the adhesive increases after gamma radiation, while for some commercial adhesives used in comparison, the tensile strength decreases. From these results, it appears that this adhesive is a viable alternative to adhesives containing organic solvents, even when there is a need for exposure to UVA and gamma radiation.

SUMÁRIO

Banca Examinadora	I
Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	v
Sumário	vi
Lista de Figuras	ix
Lista de Tabelas	xvii
Lista de símbolos e abreviaturas	
CAPÍTULOS	
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 ADESIVOS	3
2.1.1 Tipos de adesivos	5
2.1.2 Mecanismos de adesão	6
2.1.3 Danos causados por solventes	7
2.1.4 Adesivos com e sem solventes	9
2.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DE POLÍMEROS	10
2.2.1 Testes mecânicos em polímeros	11
2.2.2 Nanoindentação em polímeros	12
2.2.3 Comportamento viscoelástico	13
2.2.4 Modelos de viscoelasticidade	14
2.2.5 Medidas de propriedades viscoelásticas	17
2.2.6 Medidas de viscoelasticidade por nanoindentação	19
2.3 DANOS CAUSADOS PELA RADIAÇÃO EM POLÍMEROS	22
2.4 POLIURETANA	24
2.4.1 Poliuretana derivada do óleo de mamona	27
2.4.2 Adesivos de poliuretana	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	30
3.1.1 Adesivo	31
3.1.2 Corpos de prova para ensaios mecânicos	31
3.1.3 Corpos de prova de metal para ensaios de adesão	32

3.1.4	Corpos de prova de MDF para ensaios de adesão à madeira	34
3.2	IRRADIAÇÃO	35
3.2.1	Irradiação gama	35
3.2.3	Irradiação ultravioleta	35
3.3	ENSAIOS MECÂNICOS	36
3.3.1	Medidas de dureza e módulo de elasticidade	36
3.3.2	Medidas de viscosidade	36
3.3.3	Ensaio de tração e compressão das amostras de adesivo de poliuretana	36
3.3.4	Ensaio de Dureza Shore	37
3.3.5	Ensaio mecânico de adesão da poliuretana aos metais e ao MDF	37
3.4	CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X	38
3.5	ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	38
3.6	ANÁLISE TÉRMICA	39
3.7	ANÁLISE DE SUPERFÍCIE	40
3.7.1	Microscopia Elétron por Varredura - MEV	40
3.7.2	Microscopia de força atômica - AFM	40
3.7.3	Medida de Rugosidade	40
3.7.4	Medida do ângulo de molhamento	41
4.	RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES	42
4.1	ADESIVO DE POLIURETANA	42
4.1.1	Caracterização do adesivo	42
4.1.2	Caracterização Térmica	43
4.1.2.1	Estudo Termogravimétrico	43
4.1.2.2	Determinação da temperatura de transição vítrea	45
4.1.3	Caracterização microestrutural	47
4.1.4	Espectrometria de absorção na região do infravermelho	49
4.1.5	Caracterização nanomecânica	51
4.1.6	Caracterização mecânica	55
4.2	ADESIVO IRRADIADO	59
4.2.2	Caracterização térmica	59

4.2.2.1 Estudo termogravimétrico	59
4.2.2.2 Determinação da temperatura de transição vítrea	63
4.2.3 Caracterização microestrutural	66
4.2.4 Espectrometria de absorção na região do infravermelho	74
4.2.5 Caracterização nanomecânica	78
4.2.6 Caracterização mecânica	88
4.3 ENSAIOS MECÂNICOS DE ADESÃO	97
4.3.1 Ensaio de adesão por tração de topo – metais	97
4.3.2 Ensaio de adesão por tração de topo – MDF	100
4.3.3 Ensaio de adesão por tração de cisalhamento – metais	102
4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS	108
5. CONCLUSÕES	113
6. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	115
7. PUBLICAÇÕES	116
7.1 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	116
7.2 ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO	119
7.3 ARTIGOS SUBMETIDOS	119
7.4 ARTIGOS EM ELABORAÇÃO	120
8. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	121
ANEXO A – CEQUIL - CATÁLOGO TÉCNICO	131

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Associação em serie e em paralelo de molas e amortecedores	15
Figura 2.2 - Comportamento dos diferentes tipos de materiais em queda livre indicando também a resposta após o choque	18
Figura 2.3 - Esquema das respostas para o caso de um comportamento viscoelástico	19
Figura 2.4 - Esquema da distribuição de tensões com ponta plana	20
Figura 2.5 - Distribuição de tensões sob a ponta esférica	20
Figura 2.6 - a) Curva de penetração em função do tempo, utilizando a ponta esférica e b) variação de $dh^{3/2}/dt$ em função da força aplicada para determinação da viscosidade	22
Figura 2.7 - Formação do grupo uretano pela reação entre o grupo isocianato e álcool	25
Figura 2.8 - Reação de obtenção do pré-polímero de uretano obtido através de um polioli e um diisocianato	26
Figura 2.9 - Ligação cruzada uretânica obtida através de um triol	26
Figura 2.10 - Molécula do triglicéride do ácido ricinoleico	27
Figura 3.1 - Fluxograma do processo de obtenção e caracterização das amostras de adesivo	30
Figura 3.2 - Corpos de prova para ensaio de tração com bolhas	31
Figura 3.3 - (a) Corpo de prova para ensaio de compressão (b) corpo de prova para ensaio de tração	32
Figura 3.4 - Corpo de prova metálico para ensaio de cisalhamento	32
Figura 3.5 - Modelo de corpos de prova para ensaios de adesão por cisalhamento	33
Figura 3.6 - Prensa para colagem de topo das amostras de metal	34
Figura 3.7 - Corpo de prova para adesão por tração de topo de MDF	34
Figura 3.8 - Máquina universal de ensaios Sintech 6 (a) ensaio de compressão (b) ensaio de tração	37
Figura 3.9 - Máquina universal de ensaios MTS (a) ensaio de tração de topo em metal (b) ensaio de tração de topo em MDF	38

Figura 3.10 - (a) Dispositivo para infravermelho por ATR (b) cristal de KRs-5 no suporte	39
Figura 3.11 - Rugosímetro INSTRUTHERM RP 200, utilizado para determinação da rugosidade das peças de aço e alumínio	41
Figura 3.12 - Equipamento utilizado para a medida do ângulo de contato	41
Figura 4.1 - Curva TG/DTG da amostra do polioli obtida sob atmosfera de N ₂	43
Figura 4.2 - Curva de análise termo gravimétrica do pré-polímero	44
Figura 4.3 - Curva de análise termo gravimétrica do adesivo de poliuretana	43
Figura 4.4 - Módulo de armazenamento e módulo de perda em função da temperatura em teste dinâmico-mecânica do adesivo de poliuretana	47
Figura 4.5 - Perfis de difração de raios-X do adesivo de poliuretana sem irradiar	48
Figura 4.6 - Microscopia de força atômica do adesivo de poliuretana sem irradiar	49
Figura 4.7 - (a) Espectro de infravermelho do adesivo sem irradiar obtido, por pastilha de KBr (b) espectro de infravermelho do adesivo sem irradiar obtido por ATR	50
Figura 4.8 - Curva típica de carga aplicada versus a profundidade de penetração da ponta Berkovich no adesivo de poliuretana não irradiado	51
Figura 4.9 - (a) Curva da dureza X penetração para o adesivo sem irradiar (b) curva do modulo elástico X penetração para o adesivo sem irradiar	52
Figura 4.10 - (a) Microscopia ótica das indentações feitas com a ponta Berkovich com carga máxima de 400 mN e separação entre as impressões de 200 µm; (b) microscopia eletrônica de varredura de uma indentação em adesivo de poliuretana com carga de 40 mN	53
Figura 4.11 - (a) Curva típica da penetração em função do tempo (b) variação de $dh^{3/2}/dt$ em função da carga aplicada no ensaio de fluência	54
Figura 4.12 - Pressão média em função da carga aplicada em ensaio de fluência por nanoindentação com ponta esférica de raio 150 µm	55
Figura 4.13 - Curva de tensão versus deformação para o ensaio de compressão do adesivo não irradiado (a) até 60 % de deformação (b) até a ruptura	56

Figura 4.14 - Curva tensão versus deformação para o ensaio de tração do adesivo não irradiado	57
Figura 4.15 - Micrografia por MEV da fratura sob tração do adesivo não irradiado	58
Figura 4.16 - Curva TG/DTG da amostra do Adesivo irradiado com UVA por 1436h	60
Figura 4.17 - Curva TG/DTG da amostra do Adesivo irradiado com UVC por 1490h	61
Figura 4.18 - Curva TG/DTG da amostra do Adesivo irradiado com radiação gama (a) com dose de 1 kGy (b) com dose de 25 kGy (c) com dose de 100 kGy	62
Figura 4.19 - Curvas obtidas no ensaio dinâmico mecânico do adesivo de poliuretana irradiado com UVA (a) 470h (b) 1500h	63
Figura 4.20 - Curva dinâmico mecânico do adesivo de poliuretana irradiado com UVC por 570h	64
Figura 4.21 - Curva dinâmico mecânico do adesivo de poliuretana irradiado com radiação gama (a) 1 kGy , (b) 100 kGy	65
Figura 4.22 - Perfis de difração de raios-X normalizados do adesivo de poliuretana sem irradiar e irradiada com UVA (a) 1200h de exposição (b) 1436h de exposição	66
Figura 4.23 - Micrografia obtida por MEV do adesivo exposto à radiação UVA (a) 1200h (b) 2000h	67
Figura 4.24 - Corpos de prova utilizados nos ensaios de tração. (a) Corpo de prova sem irradiar (b) Amostra submetida a 1500h de radiação UVA após o ensaio de tração	68
Figura 4.25 - Perfis de difração de raios-X normalizados do adesivo de poliuretana sem irradiar e do irradiado com UVC, 1490h de exposição	68
Figura 4.26 - Micrografia do adesivo exposto à radiação UVC (a) 315h (b) 1270h	69
Figura 4.27 - Perfil de difração de raios-X normalizados do adesivo de poliuretana sem irradiar e irradiada com radiação gama com dose de 25 kGy	69

Figura 4.28 - Micrografia do adesivo exposto à radiação gama com dose de 25 kGy	70
Figura 4.29 - Perfil de difração de raios-X normalizados do adesivo de poliuretana sem irradiar e irradiada com radiação UVA, UVC e Gama com dose de 25 kGy	70
Figura 4.30 - (a) Ângulo de contato do adesivo em função do tempo de exposição em a radiação UVA e UVC (b) ângulo de contato do adesivo em função da dose aplicada de radiação gama	71
Figura 4.31 - Imagens obtidas por microscopia de força atômica de adesivo de poliuretana irradiada com UVA	72
Figura 4.32 - Microscopia de força atômica de adesivo de poliuretana irradiado com UVC	73
Figura 4.33 - Microscopia de força atômica de três amostras de adesivo de poliuretana irradiados com radiação gama dose de 25 kGy	73
Figura 4.34 - Espectro de infravermelho do adesivo (a) irradiado com UVA obtido por pastilha de KBr (b) espectro de infravermelho do adesivo irradiado com UVA	75
Figura 4.35 - Espectro de infravermelho do adesivo sem irradiar obtido por pastilha de KBr sobreposto ao espectro de infravermelho do adesivo irradiado com UVA por 1436h	75
Figura 4.36 - Espectro de infravermelho do adesivo (a) irradiado obtido por pastilha de KBr (b) espectro de infravermelho do adesivo irradiado com UVC por 600h	76
Figura 4.37 - (a) – Espectro de infravermelho do adesivo sem irradiar obtido por pastilha de KBr sobreposto ao espectro de infravermelho do adesivo irradiado com UVC por 600h	77
Figura 4.38 - (a) Espectro de infravermelho do adesivo irradiado obtido por pastilha de KBr com radiação gama com dose de 25 kGy e de 100 kGy	77
Figura 4.39 - (a) Curva da dureza X penetração para o adesivo irradiado com UVA com diferentes tempos de exposição (b) curva do módulo elástico X penetração para o adesivo irradiado com UVA com diferentes tempos de exposição	78

- Figura 4.40** - (a) Micrografia de MEV de indentação com ponta Berkovich de adesivo exposta a radiação UVA por 1500h (b) Micrografia de MEV de indentação com ponta Berkovich de adesivo exposta a radiação UVA por 330h 79
- Figura 4.41** - (a) Curva da dureza X penetração para o adesivo irradiado com UVC com diferentes tempos de exposição (b) Curva do modulo elástico X penetração para o adesivo irradiado com UVC com diferentes tempos de exposição 80
- Figura 4.42** - (a) Micrografia ótica de indentação com ponta Berkovich de adesivo exposta a radiação UVC por 1210h (b) Micrografia ótica de indentação com ponta Berkovich de adesivo exposta a radiação UVA por 315h 81
- Figura 4.43** - (a) Curva da dureza X penetração para o adesivo irradiado com radiação gama com diferentes valores de dose (b) Curva do modulo elástico X penetração para o adesivo irradiado com radiação gama com diferentes valores de dose 82
- Figura 4.44** - (a) Micrografia de MEV de indentação com ponta Berkovich de adesivo exposta a radiação gama com dose de 100 kGy (b) Micrografia de MEV de indentação com ponta Berkovich de adesivo exposta a radiação gama com dose de 100 kGy 83
- Figura 4.45** - (a) Comparativo da dureza X penetração para o adesivo sem irradiar, irradiado com UVA, UVC e com gama (b) Comparativo do módulo elástico X penetração para o adesivo sem irradiar, irradiado com UVA, UVC e com gama 84
- Figura 4.46** - (a) Curva da dureza X penetração para o PEUAD irradiado com radiação gama com diferentes valores de dose (b) Curva do modulo elástico X penetração para o PEUAD irradiado com radiação gama com diferentes valores de dose 85
- Figura 4.47** - (a) Micrografia de MEV da superfície do PEUAD exposta a radiação gama com dose de 100 kGy 85
- Figura 4.48** - (a) Curva da dureza X penetração para o PC irradiado com radiação gama com diferentes valores de dose (b) Curva do modulo elástico X penetração para o PEUAD irradiado com radiação gama com

diferentes valores de dose	86
Figura 4.49 - Micrografia de MEV de indentação dureza shore D da superfície do PC exposta a radiação gama com dose de 100 kGy	86
Figura 4.50 - Curva típica da penetração em função do tempo para ensaio de fluência com ponta esférica no adesivo (a) irradiado com UVA por 1500h (b) irradiado com UVA por 1500h (c) irradiado com gama com dose de 25 kGy (d) irradiado com gama com dose de 100 kGy	87
Figura 4.51 - Curvas de tensão versus deformação para o ensaio de compressão do adesivo irradiado para tensão máxima de 60% de deformação (a) UVA 1500h (b) UVC 1200h	88
Figura 4.52 - Curva de tensão versus deformação para o ensaio de compressão do adesivo irradiado para tensão máxima de 60% de deformação (a) gama 25 kGy (b) gama 100kGy	89
Figura 4.53 - Curva tensão versus deformação para o ensaio de compressão do adesivo sem irradiar e com radiação UVA, UVC e gama	90
Figura 4.54 - Curva tensão versus deformação para o ensaio de tração do adesivo irradiado (a) UVA 1500h (b) UVC 1200h	90
Figura 4.55 - Curva tensão versus deformação para o ensaio de tração do adesivo irradiado com radiação gama (a) dose de 25 kGy (b) 100 kGy	91
Figura 4.56 - Curva tensão versus deformação para o ensaio de tração do adesivo sem irradiar e com radiação UVA, UVC e gama	92
Figura 4.57 - Corpos de prova ensaiado no ensaio de tração (a) sem irradiar não ensaio (b) sem irradiar (c) Irradiado com UVA (d) irradiado com UVC (e) irradiado com gama dose de 25 kGy (f) irradiado com gama dose de 100 kGy	92
Figura 4.58 - Micrografia por MEV da fratura sob tração do adesivo irradiado com UV	94
Figura 4.59 - Micrografia por MEV da fratura sob tração do adesivo irradiado com UVC	95
Figura 4.60 - Micrografia por MEV da fratura sob tração do adesivo irradiado com radiação gama, dose de 25 kGy	96
Figura 4.61 - Micrografia por MEV da fratura sob tração do adesivo irradiado com radiação gama, dose de 100 kGy	96

Figura 4.62 - Esquema do corpo de prova para os ensaios de adesão por tração de cisalhamento	97
Figura 4.63 - Amostras de aço após a ruptura do adesivo nos ensaios de tração de topo, submetidas à irradiação gama. (a) sem irradiar (b) 1 kGy, (c) 25 kGy (d) 100 kGy	99
Figura 4.64 - Amostras de alumínio após a ruptura do adesivo nos ensaios de tração de topo, submetidas à irradiação gama (a) sem irradiar (b) 1 kGy (c) 25 kGy (d) 100 kGy	99
Figura 4.65 - (a) Valores da força aplicada e do deslocamento para ruptura das peças de MDF coladas sem irradiar (b) força aplicada versus deslocamento para adesão após irradiação gama com dose de 100 kGy	100
Figura 4.66 - (a) Força de ruptura e deslocamento em testes de adesão de MDF com adesivo de mamona e adesivo de contato sem irradiação (b) força de ruptura e deslocamento em testes de adesão de MDF com adesivo de mamona e adesivo de contato após irradiação com radiação gama com dose de 100 kGy	101
Figura 4.67 - Esquema do corpo de prova para os ensaios de adesão por tração de cisalhamento	102
Figura 4.68 - Curvas obtidas nos ensaios mecânicos de adesão feitos por tração de cisalhamento para o aço (a) sem irradiar (b) irradiado com radiação gama dose de 1 kGy	102
Figura 4.69 - Micrografia por MEV aço da fratura por cisalhamento de peças de aço sem irradiar	103
Figura 4.70 - Curvas obtidas nos ensaios mecânicos de adesão feitos por tração de cisalhamento para o aço (a) irradiado com radiação gama dose de 25 kGy (b) irradiado com radiação gama dose de 100 kGy	104
Figura 4.71 - Micrografia por MEV aço da fratura por cisalhamento de peças de aço irradiadas com radiação gama dose de 100 kGy	104
Figura 4.72 - Curvas obtidas nos ensaios mecânicos de adesão feitos por tração de cisalhamento para o alumínio (a) sem irradiar (b) irradiado com radiação gama dose de 1 kGy	105
Figura 4.73 - Micrografia por MEV da fratura por cisalhamento de peças de alumínio sem irradiar	105

- Figura 4.74** - Curvas obtidas nos ensaios mecânicos de adesão feitos por tração de cisalhamento para o alumínio (a) irradiado com radiação gama dose de 25 kGy (b) irradiado com radiação gama dose de 100 kGy 106
- Figura 4.75** - Micrografia por MEV da fratura por cisalhamento de peças de alumínio irradiadas com radiação gama com dose de 100 kGy 106
- Figura 4.76** - Comparativa entre as tensões de ruptura em função da deformação para amostras submetidas à radiação gama para amostras de (a) alumínio e (b) aço 107

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Comparação de algumas energias de ligação versus comprimentos de onda [68]	23
Tabela 4.1 - Resultados obtidos na caracterização mecânica do adesivo de poliuretana sem irradiar	42
Tabela 4.2 - Valores de dureza e módulo elástico, determinados com ponta Berkovich, e viscosidade para alguns materiais poliméricos	56
Tabela 4.3 - Valores de viscosidade aparente medidos por nanoindentação	87
Tabela 4.4 - Valores de dureza Shore D para o adesivo irradiado	93
Tabela 4.5 - Valores de dureza Shore D para PEUAD e o PC	94
Tabela 4.6 - Força e deslocamento em ensaios de cisalhamento de peças de alumínio coladas com adesivo de mamona para diferentes doses de radiação gama	98
Tabela 4.7 - Força e deslocamento em ensaios de cisalhamento de peças de aço 1020 coladas com adesivo de mamona para diferentes doses de radiação gama	98
Tabela 4.8 - Quadro comparativo das propriedades do adesivo irradiado com UVA, UVC e radiação gama em relação ao adesivo sem irradiar	112

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

A - Diâmetro do círculo de contato
ABNT – Associação brasileira de normas técnicas
AFM – Microscopia de força atômica
ANVISA – Agência nacional de vigilância sanitária
ASTM - American Standards for Testing and Materials
ATR - Refletância total atenuada
COVs - Compostos orgânicos voláteis
Cu – Cobre
DEA - Análise dinâmico-elétrica
DMA – Analise dinâmico mecânico
DR X – Difração de raios X
DSC - análise diferencial exploratória
 ϵ – Deformação
E - Módulo elástico
E' - Modulo de armazenamento
E'' - Módulo de perda
E* - Módulo elástico reduzido
eV – Elétron volt
EVA - Etileno vinil acetato
FTIR – Infravermelho com transformada de Fourier
h – Profundidade de penetração
H – Dureza
Hackle - Região de ramificação das trincas
IQSC – Instituto de Química de São Carlos
MDF – Medium density fiberboard
MDI - Difenil metano diisocianato
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
Mirror - Espelho
Mist – Névoa
MLC – Madeira laminada colada
NR – Norma regulatória

P - Pressão

ρ_m - Tensão aplicada

PEUAD – Poli etileno de ultra alta densidade

PC - Policarbonato

PMMA - Polimetilmetacrilato

PVAC - Poli vinil acetato

PU – Poliuretana

R – Raio do penetrador

$\tan \delta$ - Fator de dissipação ou tangente de perda

t - Tempo

T_g – Transição vítrea

TGA – Análise termo gravimétrico

TMA - Análise Termo-mecânica

UF – Ureia formaldeído

UNICAMP – Universidade de Campinas

USP – Universidade de São Paulo

UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná

UV – Radiação ultravioleta

UVA – Radiação ultravioleta A

UVc – Radiação ultravioleta C

$d\varepsilon/dt$ - Velocidade de deformação do amortecedor

μ - Coeficiente de viscosidade

η – Viscosidade

σ - Tensão

^{60}Co – cobalto sesenta

1. INTRODUÇÃO

A tendência mundial de utilizar polímeros não poluentes e derivados da biomassa fez com que as pesquisas com poliuretanas derivadas de óleo de mamona se tornassem um tema atual, abrindo novas perspectivas de desenvolvimento [1].

A grande maioria dos adesivos usados na indústria de móveis são feitos com solventes orgânicos [2], que são comprovadamente cancerígenos e mutagênicos [3,6], o que tem levado as autoridades de saúde a exigir a substituição deste tipo de material por outros que não sejam tão danosos à saúde [7,8].

Um longo tempo de exposição a solventes orgânicos, mesmo em níveis baixos, pode ser nocivo a quem trabalha em ambiente hospitalar [9]. Adesivos usados em mobiliário são uma fonte de solventes orgânicos voláteis, inclusive em hospitais [10,11]. Algumas soluções verdes propostas são a utilização de adesivos à base de soja [12], cana ou à base de água. As poliuretanas derivadas do óleo de mamona são uma outra solução para este problema, com a vantagem do óleo de mamona não ser utilizado como alimento e também de não utilizarem solvente orgânico.

Adesivos de móveis em um ambiente hospitalar podem estar sujeitos à radiação gama, raios X e radiação ultravioleta. Dependendo do tipo de radiação, pode iniciar a polimerização [13], causar o entrecruzamento de cadeias [14], causar o envelhecimento na superfície por oxidação ou outras reações [15], aumentar a dureza [16] ou causar degradação [17].

Este trabalho teve como objetivo avaliar a modificação das propriedades mecânicas e da adesividade de poliuretana derivada do óleo de mamona utilizada como adesivo, submetida à ação de radiação gama e à radiação ultravioleta.

A avaliação do comportamento desse material para adesivo é importante, por apresentar baixa toxicidade, ser derivado de uma fonte

renovável de matéria-prima, ser de baixo custo, seguindo a tendência atual de desenvolvimento de materiais não agressores ao meio ambiente.

As propriedades mecânicas foram investigadas utilizando testes de tração, compressão, dureza Shore e nanoindentação. Estes testes foram complementados pela análise térmica, espectrometria por infravermelho, difração de raios X e microscopia ótica, eletrônica e de força atômica.

No capítulo II, são apresentadas as principais características dos tipos de adesivos, os conceitos necessários para o entendimento do comportamento mecânico dos polímeros e as técnicas para caracterização dos materiais poliméricos. São também relatados alguns dos efeitos das radiações sobre os polímeros e as características das poliuretanas derivadas do óleo de mamona. No capítulo III, são detalhados os materiais e os métodos utilizados na obtenção e na caracterização dos adesivos. No capítulo IV, são apresentados os resultados experimentais e as discussões. No capítulo V, apresentam-se as conclusões dos resultados obtidos e, finalmente, no capítulo VI, são sugeridas algumas propostas para trabalhos futuros.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Não há uma teoria única sobre a adesividade ou um modelo completo que descreva satisfatoriamente a relação entre o adesivo e o aderente. Porém, as teorias existentes de adesão permitem fazer previsão da durabilidade e da resistência das juntas adesivas. Existem diversas teorias de adesão que foram aprimoradas com o tempo, cada uma sendo aplicável em determinada circunstância, mas nenhuma com aplicação universal [19]. Neste capítulo, serão apresentados os conceitos básicos envolvendo adesivos, a determinação de propriedades mecânicas de polímeros e as principais modificações das propriedades de polímeros quando estes forem submetidos à irradiação.

2.1 ADESIVOS

Adesivo, segundo a American Standards for Testing and Materials [20], é uma substância capaz de manter juntos materiais por anexação de superfície. A apresentação desta substância pode ser na forma de líquidos, filmes, pastas, pós, pré-aplicados em fitas adesivas ou sob a forma de sólidos que podem ser fundidos. Podem ter que resistir a altas temperaturas ou à variação de temperatura, carga mecânica, gases, solventes e radiação [21].

Um adesivo é uma substância não metálica que é capaz, depois de passar do estado líquido ao estado sólido, de colar materiais por intermédio de forças adesivas e coesivas. Os adesivos possuem a propriedade de unir materiais, principalmente devido a uma combinação de diferentes forças internas [21]:

- Forças adesivas: colagem a um substrato por atração entre moléculas/átomos de diferentes substâncias (adesivo/substrato).
- Forças coesivas: atração entre moléculas e/ou átomos da mesma substância (adesivo).

Além da adesão e coesão, existem outros fatores importantes para uma boa colagem [22]:

- Molhabilidade, que depende essencialmente da rugosidade da superfície, da viscosidade do adesivo, da tensão superficial do substrato (tem que ser maior do que a do adesivo) e da polaridade ou não polaridade do adesivo e do substrato.
- Aumento da superfície de contato, que se consegue por meio da pressão aplicada na colagem.
- Evitar o aprisionamento de bolhas de ar.

Os adesivos podem ser classificados de diversas formas:

- Consistência (pasta, líquido, sólido, etc.).
- Campo de aplicação (cola de azulejos, adesivo de construção, etc.).
- Características específicas (força final, flexibilidade, resistência à água, etc.).
- Agente de colagem (neoprene, acrilato, etc.).
- Sistema de cura (secagem física ou cura química).

Os materiais denominados adesivos são aqueles que promovem a adesão entre dois substratos, pela ação de forças intermoleculares [23]. Os adesivos são materiais que possuem mobilidade molecular suficiente para proporcionar o contato íntimo com as superfícies de uma junta adesiva, permitindo a atuação das forças de interação intermoleculares.

O uso de adesivos tem registro desde 3.000 anos antes de Cristo. Egípcios utilizavam a goma arábica retirada de essências florestais. Utilizando uma cola feita com pasta de farinha, fizeram os primeiros papiros de lâminas finas, justapostas e coladas [24]. Quase nada mudou no estudo dos adesivos até o início do século XX, onde ainda predominavam os adesivos à base de proteínas animais. Posteriormente, surgiram novos tipos que tinham como características serem utilizados à temperatura ambiente e que apresentavam certa resistência à água. Estes adesivos são empregados até hoje na colagem de madeira estrutural para interiores [25]. Nos anos 30, com o crescimento da área de adesivos sintéticos, houve uma grande transformação na produção e

no design de móveis, devido à introdução de adesivos de ureia formaldeído (UF).

Esse tipo de adesivo tem a desvantagem de um tempo de cura longo à temperatura ambiente, que foi parcialmente resolvido com os adesivos de poli vinil acetato (PVAC) nos anos 50, com tempo de cura mais curto, e as técnicas de cola a quente, utilizando etileno vinil acetato (EVA) [26].

Com a Segunda Guerra Mundial, novos adesivos foram desenvolvidos, como o resorcinol-formaldeído, de maior custo, porém com a cura à temperatura ambiente e mais resistente à água, e os primeiros adesivos poliuretanos criados por Bayer, na Alemanha.

Com o avanço ocorrido no estudo da química das macromoléculas, uma variedade de polímeros, com melhores características quanto ao seu aspecto adesivo, foram desenvolvidos, possibilitando grande expansão das indústrias de adesivos à base de resinas vinílicas, de poliéster e de poliuretanas, além do incremento das aplicações dos processos de colagem, com as mais variadas finalidades [27].

2.1.1 Tipos de adesivos

É mais comum discutir as propriedades de adesivos em termos da sua composição química ou das suas características físicas e mecânicas, e muito mais difícil classificá-los em termos da sua performance como adesivo.

É necessário definir sob quais condições e por quanto tempo a junção adesiva deve funcionar, quantificar e qualificar o que seja performance, e prever, com certo grau de segurança, a performance a partir do comportamento observado em termos de testes [28].

Dentre as diversas possibilidades de classificação, as mais comuns são as que envolvem as características químicas (epoxies, acrílicos, fenóis, poliésteres, poliuretanas, dentre outros produtos), o tipo de aplicação (automotivo, médico, mobiliário, indústria eletrônica ou construção civil), e a forma como eles são apresentados (líquido viscoso, pasta viscosa, filme fino, semisólido ou sólido) [29].

Adesivos de poliuretanas são bons adesivos, porque efetivamente molham a maioria dos substratos, formam pontes de hidrogênio com alguns substratos, e, devido à sua baixa viscosidade, penetram nos poros de substratos e formam ligações covalentes com substratos que tenham hidrogênio ativo [30].

2.1.2 Mecanismos de adesão

Segundo Houwink e Solomon [31], o termo adesão significa atração entre uma superfície sólida e uma segunda fase. Esta segunda fase pode ser feita de partículas individuais ou de uma película líquida ou sólida [22]. Também se pode dizer que a adesão é a força atrativa entre moléculas de substâncias diferentes, ao contrário de coesão, que é a força de atração entre moléculas ou átomos de uma mesma substância.

O estudo dos mecanismos pelos quais os processos de adesão acontecem tiveram início em 1920 com McBain, na Inglaterra, e Brown, Trnax e Brouse, nos Estados Unidos. Dois mecanismos de adesão são os mais relevantes: adesão mecânica e adesão química [32].

A adesão mecânica se dá entre superfícies porosas, baseadas no entrelaçamento do adesivo endurecido na junta de colagem e nos poros do aderente. A colagem fica, então, dependente da estrutura superficial do substrato, da pressão e da viscosidade.

Na adesão química, as forças básicas envolvidas são as de ligações químicas primárias entre o adesivo e o aderente, o que é responsável pela resistência e duração da ligação adesiva.

A escolha do adesivo deve passar pela análise de alguns fatores, a fim de que seja feita uma avaliação correta em relação ao seu desempenho, desde a sua elaboração até a cura e a obtenção da ligação adesiva. Entre esses fatores podem ser citados [33]:

- penetração,
- extensão,

- difusão,
- solubilidade,
- deformação e fluxo – reologia,
- tensões térmicas e de retração,
- viscosidade,
- tempo de cura,
- tempo de armazenamento,
- rendimento.

A análise do comportamento de uma ligação adesiva deve ser feita considerando-se o desempenho do sistema adesivo/aderente. Entre os fatores que influenciam esse comportamento estão a solubilidade do adesivo ao aderente, a rugosidade do aderente, a penetração do adesivo no aderente, a espessura da linha de colagem e a pressão aplicada.

2.1.3 Danos causados por solventes

Certos adesivos apresentam a desvantagem de utilizarem solventes. Estes solventes podem causar uma série de danos à saúde e ao meio ambiente, mesmo em quantidades pequenas, devido às suas propriedades cancerígenas e mutagênicas [6]. Os solventes podem ser absorvidos pela pele, o que pode causar ressecamento e fissuras, deixando-a suscetível a infecções. Causam irritação e reações alérgicas em pessoas sensíveis. Se forem inalados podem causar dor de cabeça, fadiga, náusea, irritação nos olhos e no sistema respiratório ou desordem mental e visual [34]. No Brasil, a utilização e a comercialização de solventes são regulamentadas pela resolução 480 da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) [35]. Em outra resolução [36], a ANVISA põe como principal medida de correção de poluente ambiental a procura por substitutos do formaldeído e de outros compostos orgânicos voláteis.

Gioda e Aquino Neto [10] relatam que são poucos os trabalhos feitos no Brasil, realizados com o intuito de medir o nível de poluição em ambientes industriais e não industriais. Em seu trabalho, destacaram os resultados

preocupantes em diversas situações, onde o nível de poluição de interiores é superior ao exterior.

Regulamentações de saúde ocupacional, relativas às atividades industriais, é uma atividade do Ministério do Trabalho [38], por meio do Decreto-Lei 5.452, de 1943, estabelecidas na NR-15, que estabelece valores limites de contaminantes em ambientes internos, como: formaldeído $2,3 \text{ mg/m}^3$, tolueno 290 mg/m^3 e xilenos 340 mg/m^3 entre outros. Aquino Neto e Brickus [37] sugeriram valores máximos para contaminantes presentes em ambientes internos, por exemplo, formaldeído $100 \text{ }\mu\text{g/m}^3$, tolueno $250 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ e xilenos $250 \text{ }\mu\text{g/m}^3$ entre outros. Os valores sugeridos pelos pesquisadores foram baseados em recomendações de organismos internacionais e nacionais adaptados à realidade brasileira.

As fontes comuns de contaminantes no ar de interiores incluem, além da própria construção e decoração do ambiente interno, sua renovação e remodelamento. Tintas, carpetes, materiais de acabamento, adesivos, produtos de limpeza e máquinas de escritório liberam contaminantes para o ar interior sob a forma de gases, compostos orgânicos voláteis (COVs), vapores ou partículas em suspensão [10].

Diversos trabalhos relatam os efeitos danosos dos solventes à saúde, mesmo utilizados em pequenas quantidades, como causados aos trabalhadores de laboratórios hospitalares, que são expostos a solventes considerados de toxicidade baixa [10].

Muitos dos solventes utilizados em adesivos, como o tolueno, podem causar câncer [39] ou mutagênese [40]. Os trabalhadores expostos a solventes, como os da indústria de sapatos, têm um risco maior de desenvolver leucemia e câncer nasal, aborto espontâneo no caso das mulheres [41]. Fuente e McPherson relataram os danos auditivos causados a trabalhadores expostos a solventes orgânicos [42]. Mesmo os veículos utilizados para adesivos na forma de spray podem causar mutagênese [43].

2.1.4 Adesivos com e sem solventes

As crescentes restrições ecológicas aos produtos que emitem solventes na atmosfera têm acelerado o desenvolvimento de alternativas aos tradicionais adesivos à base de solvente. Um bom exemplo é o Estado da Califórnia, nos Estados Unidos, onde os adesivos à base de solvente já foram banidos. As alternativas atuais mais promissoras são os adesivos à base de água e os aplicados a quente, “hot melts”, que ainda encontram no seu custo uma barreira para uma maior penetração, e os adesivos de poliuretanas [44].

Adesivos utilizados em madeira, derivados de matéria-prima renovável, têm sido objeto de diversos estudos. Este interesse tornou-se maior com a crise do petróleo dos anos 70, e, agora, no início do século 21 teve novo impulso com a crise do aquecimento global, em que as propostas verdes, que não utilizam compostos orgânicos voláteis na sua composição, estão sendo priorizadas [45]. Algumas das alternativas propostas são a utilização de soja [46], ou de poliuretanas que utilizam amido da batata [47].

Uma ênfase crescente está sendo dada à poluição do ar em ambientes internos, quando se estuda os efeitos tóxicos à saúde, causados pelos poluentes no ar. Os compostos carbonílicos têm recebido atenção especial em estudo de poluição do ar interno, devido aos seus efeitos prejudiciais à saúde do homem e aos materiais [48]. O formaldeído está presente em praticamente todos os ambientes internos, em concentrações maiores que as medidas feitas simultaneamente no ar exterior [49].

A principal fonte de emissão interna do formaldeído está relacionada com a utilização de resinas de uréia-formaldeído e produtos construídos com madeira aglomerada. Esse composto também é utilizado em produtos de papel de consumo tratados com essas resinas, nos produtos de limpeza, em adesivos, isolantes, repelentes de água e em carpetes.

Amaral-Labat, em colaboração com outros pesquisadores, desenvolveram um adesivo para painéis de madeiras prensadas sem adição de formaldeído. Eles utilizaram uma combinação de farinha de soja com isocianato, sendo os resultados obtidos comparáveis aos dos painéis que utilizam formaldeído [50].

2.2. PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS POLÍMEROS

A palavra polímero vem do grego poli (muito) e mero (repetição). Assim, um polímero é um material formado por muitas unidades repetidas, os meros, unidos por ligações covalentes um após o outro [51]. Muitas propriedades físicas dependem da sua massa molecular, que é o número de monômeros na cadeia. Polímeros podem apresentar uma larga faixa de valores de massa molecular e, portanto, uma grande variação em suas propriedades.

Os polímeros podem ser classificados quanto ao comportamento mecânico, como [52]:

Plásticos – sólidos na temperatura de utilização, normalmente a ambiente ou próximo dela. Podem ser subdivididos em:

Termoplásticos: plásticos com a capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento da temperatura e pressão. Quando estes são retirados, solidificam-se em um produto com formas definidas. Novas variações de temperatura e pressão produzem o mesmo efeito de amolecimento e fluxo, sendo recicláveis, e possuem cadeia linear ou ramificada.

Termorrígidos: quando submetidos a um aumento de temperatura amolecem e fluem, adquirindo a forma do molde; reagem quimicamente, formando ligações cruzadas entre cadeias. São insolúveis, infusíveis e não recicláveis.

Elastômeros: na temperatura ambiente podem deformar-se cerca de duas vezes o seu comprimento inicial, retornando ao comprimento original rapidamente depois de retirado o esforço. Possuem cadeias flexíveis, entrelaçadas umas às outras, com uma baixa densidade de ligações cruzadas. As propriedades básicas são:

- Grande deformação, mantendo boa resistência mecânica.
- Recuperam rapidamente a deformação, depois de retirado o esforço.
- Recuperação praticamente total da deformação.

Fibras: termoplástico orientado. A orientação das cadeias e dos cristais, feita de modo forçado durante a fiação, aumenta a resistência mecânica, tornado-as passíveis de serem utilizadas na forma de fios finos.

O comportamento mecânico dos polímeros depende da mobilidade molecular, ou seja, da sua estrutura química. Além disso, os valores obtidos dependem também da velocidade e da temperatura dos ensaios. A composição química rege as propriedades do material, mas a estrutura é afetada pelo processamento a que foi submetido. Jardret e Mored [53] observaram que o comportamento mecânico do polimetilmetacrilato, PMMA, muda o comportamento de frágil para dúctil com a variação da temperatura do ensaio, assim como a nanodureza.

Comercialmente, existem inúmeras aplicações de polímeros, praticamente em todas as áreas da engenharia, desde utensílios domésticos até naves espaciais, passando pela construção civil e vestuário. Da mesma forma, o custo pode ser relativamente baixo, como nos utensílios domésticos, ou elevado, como nos polímeros condutores. Atualmente, os maiores desafios da engenharia de materiais são produzir polímeros que não agredam o meio ambiente e conseguir reciclar os polímeros que não são biodegradáveis.

2.2.1 Testes mecânicos em polímeros

Dentre os diversos parâmetros que podem ser utilizados para caracterizar os polímeros, quanto ao seu comportamento mecânico, destacam-se o alongamento e a tensão de ruptura em testes de tração, a resistência ao rasgamento, a dureza e o módulo de elasticidade. Nos diferentes testes, as amostras são submetidas a ensaios padronizados, com os corpos de provas, tendo dimensões especificadas por normas, e as condições de teste, sendo padronizadas [51,52].

A tensão de ruptura é uma característica importante dos polímeros e é obtida pela tensão máxima aplicada ao material até a sua ruptura, podendo ser a tensão de ruptura sob tração ou sob compressão. Dos gráficos da tensão, em função da deformação, podem ser obtidos, além da tensão de ruptura, os módulos de elasticidade em diferentes percentagens de estiramento [29,54].

A dureza é a resistência à deformação local aplicada, sendo uma propriedade complexa, relacionada com as propriedades mecânicas do

material. O teste de dureza Shore é um teste rápido, simples e não destrutivo, sendo utilizado para indicar o grau de cura dos polímeros e, também, como medida das propriedades mecânicas afetadas por mudanças na composição química, microestrutural e envelhecimento [54].

O ensaio de indentação instrumentada, conhecida também por nanoindentação, consiste em realizar a penetração com a medida simultânea da força aplicada e da profundidade de penetração em função do tempo, permitindo a avaliação da resposta do material em função do tempo, o que é importante no caso de polímeros. Trata-se de um método de alta resolução em profundidade, que é usado para se obter as propriedades mecânicas de superfícies, camadas e filmes finos, com espessuras da ordem de dezenas de nanômetros [55].

A análise térmica dinâmica mecânica, DMA, é baseada na resposta viscoelástica de um polímero, quando este é submetido a uma solicitação variável, e de pequena amplitude. Este ensaio permite, entre outras informações, a determinação da temperatura de transição vítrea, T_g , que também pode ser determinada pela análise diferencial exploratória, DSC, sendo que o valor da T_g depende da técnica utilizada e das condições do experimento [56].

2.2.2 Nanoindentação em polímeros

A técnica de nanoindentação é utilizada basicamente para determinar a dureza e o módulo de elasticidade dos mais diferentes tipos de materiais. Todavia, para se medir as propriedades mecânicas de polímeros deve-se ter cuidados especiais, devido às dificuldades associadas aos comportamentos viscoelástico e viscoplástico da deformação de polímeros sob tensão. Devido a isso, os valores da dureza e do módulo de elasticidade de polímeros, medidos por meio de nanoindentação, variam dependendo das taxas de carregamento e de descarregamento usadas no teste, de modo semelhante ao que ocorre nos testes de tração e de compressão nesses mesmos materiais. Entretanto, a técnica de nanoindentação é uma ferramenta muito importante para a

caracterização de região da superfície de polímeros, e pode ser aplicada com bastante sucesso para se comparar amostras de mesma origem, submetidas a diferentes tratamentos que modifiquem a sua superfície [55].

Ensaio realizados em polímeros em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea são mais reprodutíveis, devido ao menor caráter viscoelástico destes, do que em ensaios de polímeros realizados em temperaturas que estão acima de T_g . [57,58].

2.2.3 Comportamento viscoelástico

Os polímeros são materiais viscoelásticos cujo comportamento é a combinação de um cisalhamento irreversível e uma deformação elástica reversível, causada pela deformação angular das moléculas, que depende também de tempo para se recuperar [52].

A resposta dos polímeros a tensões externas tem natureza parcialmente elástica e parcialmente viscosa. Em tempos muito curtos, os processos de relaxação são imperceptíveis e em tempos muito longos o equilíbrio já foi alcançado. Os processos de relaxação são os que restabelecem o equilíbrio em um sistema que foi levado a um estado de não equilíbrio pela ação de forças externas. A estrutura molecular dos polímeros permite um comportamento viscoso superposto a um comportamento elástico. Este comportamento é chamado de viscoelasticidade. A fração elástica da deformação aparece devido a variações do ângulo e da distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica. A fração viscosa ocorre devido ao deslizamento e atrito entre as cadeias poliméricas. Isso faz com que o polímero demore um tempo finito para responder à solicitação, gerando uma defasagem entre a solicitação e a resposta [59].

A viscosidade é a propriedade dos fluidos correspondentes ao transporte. Ou seja, quanto maior a viscosidade, menor a velocidade com que o fluido se movimenta. Define-se pela lei de Newton da viscosidade [54]:

$$\eta = \mu \frac{\partial u}{\partial y} \quad (2.1)$$

Onde a constante μ é chamada de *coeficiente de viscosidade* e ou *viscosidade dinâmica*, η é a viscosidade. Muitos fluidos, como a água ou a maioria dos gases, satisfazem os critérios de Newton e, por isso, são conhecidos como fluidos newtonianos. Os fluidos não newtonianos têm um comportamento mais complexo e não linear.

Viscosidade é a medida da resistência de um fluido à deformação causada por um torque. É comumente percebida como a "grossura" ou a resistência ao despejamento. Viscosidade descreve a resistência interna para fluir de um fluido e deve ser pensada como a medida do atrito do fluido. Assim, a água é "fina", tendo uma baixa viscosidade, enquanto o óleo vegetal é "grosso", tendo uma alta viscosidade.

Fatores que afetam a viscosidade dos polímeros [52]:

- temperatura,
- pressão,
- peso molecular,
- polidispersão,
- estrutura,
- presença de solventes, plastificantes e lubrificantes.

2.2.4 Modelos de viscoelasticidade

Para representar fisicamente o comportamento viscoelástico de um polímero, foram desenvolvidos modelos para que possam ser tratados matematicamente de uma forma simplificada. Em modelos simples, a parte elástica da deformação é representada por uma mola, com a deformação sofrida, sendo diretamente proporcional à tensão aplicada. A parte viscosa é representada por um amortecedor, que segue um comportamento Newtoniano, sendo a tensão (resposta) diretamente proporcional à taxa (variação) da deformação (solicitação). O coeficiente de proporcionalidade é a viscosidade [58].

Matematicamente, as respostas desses elementos, quando submetidos a solicitações, são representadas pelas equações:

$$\sigma = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} \quad (2.2)$$

para o amortecedor e

$$\sigma = E\varepsilon \quad (2.3)$$

para a mola, sendo σ a tensão, ε a deformação, E o módulo elástico da mola, η a viscosidade do amortecedor e $d\varepsilon/dt$ a taxa ou velocidade de deformação do amortecedor.

O módulo elástico E está relacionado com a energia necessária para deformar os ângulos e a distância de ligações entre os átomos da cadeia. A viscosidade η está relacionada com o atrito entre as moléculas poliméricas durante a deformação e $d\varepsilon/dt$ indica a influência do tempo na resposta de um polímero a uma determinada solicitação [60,61].

A resposta dos polímeros pode ser representada pela ação conjunta de três ou mais elementos, estando mais próxima do comportamento real, levando-se em conta a existência de resposta elástica instantânea e uma deformação plástica residual. A Figura 2.1 representa um dos modelos de associação, consistindo de associação em série e em paralelo de molas e amortecedores.

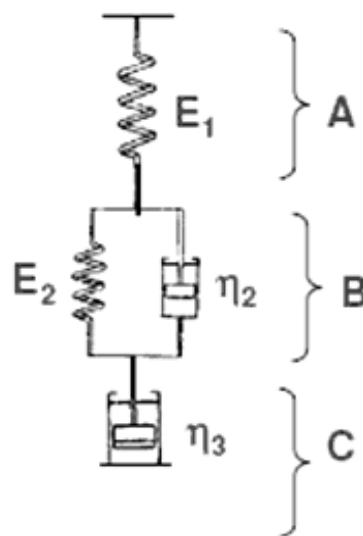


Figura 2.1 Associação em série e em paralelo de molas e amortecedores – modelo de Maxweel- Voigt de quatro elementos

As tensões e a deformação são relacionadas da seguinte forma nesses elementos do modelo:

para a mola A:

$$\sigma_A = E_1 \cdot \varepsilon_1 \quad \text{e} \quad \frac{d\varepsilon_1}{dt} = \frac{1}{E_1} \cdot \frac{d\sigma_A}{dt} \quad (2.4)$$

para o sistema B:

$$\sigma_B = E_2 \cdot \varepsilon_2 + \eta_2 \cdot \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad \text{e} \quad \frac{d\varepsilon_2}{dt} = \frac{\sigma_B}{\eta_2} - \frac{E_2}{\eta_2} \cdot \varepsilon_2 \quad (2.5)$$

para o amortecedor C:

$$\sigma_c = \eta_3 \frac{d\varepsilon_3}{dt} \quad \text{e} \quad \frac{d\varepsilon_3}{dt} = \frac{\sigma_c}{\eta_3} \quad (2.6)$$

Como a associação é em série

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3 \quad \text{e} \quad \sigma = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 \quad (2.7)$$

Combinando as equações 2.4, 2.5 e 2.6 e resolvendo-se a equação diferencial tem-se que a deformação em função da tensão aplicada e do tempo é dada por:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left(1 - \exp \frac{-t}{\tau} \right) + \frac{\sigma}{\eta_3} t \quad (2.8)$$

Sendo que cada elemento representa um componente do comportamento viscoelástico dos polímeros [56]:

Amortecedor com viscosidade η_1 : este elemento representa o deslizamento molecular. O deslizamento das moléculas do polímero, umas sobre as outras é responsável pela fluência; dessa maneira, o valor de η_1 governa a fluência em equilíbrio do material.

Mola com módulo elástico E_1 : este elemento representa a deformação e o estiramento elástico das ligações covalentes que constituem a cadeia principal do polímero em torno de certo comprimento e ângulo de equilíbrio. Seu valor caracteriza a resistência à deformação em torno destes valores de

equilíbrio, uma vez que estas deformações de ligações interatômicas ocorrem de maneira instantânea do ponto de vista macroscópico.

Amortecedor com viscosidade η_2 : Este elemento representa a resistência das cadeias do polímero à contração e à expansão causadas pela presença de pontos de emaranhamento mecânico ou nos físicos intermoleculares de caráter temporário. Uma vez que a contração e a expansão da cadeia polimérica exigem o movimento cooperativo de vários segmentos de cadeia, este tipo de movimento não pode ocorrer instantaneamente e contribuem, assim, para o efeito de elasticidade retardada.

Mola com módulo elástico E_2 : Este elemento representa uma força restauradora causada pela agitação térmica dos segmentos de cadeia, a qual tende a trazer as cadeias parcialmente orientadas pela ação da tensão a sua configuração mais aleatória.

2.2.5 Medidas de propriedades viscoelásticas

As propriedades viscoelásticas são determinadas em ensaios de fluência, ensaios de relaxação ou ensaios dinâmicos. O ensaio de fluência consiste em submeter uma amostra a uma tensão constante e acompanhar a variação da deformação com o tempo. Logo em seguida, a tensão é aliviada e mede-se a relaxação da deformação [54]. Já na análise dinâmico-mecânica (DMA) emprega-se a técnica de deformação oscilatória, que requer uma perturbação mínima do material, e o uso da propagação desta perturbação fornece várias informações a respeito de sua estrutura. Num ensaio dinâmico-mecânico de polímeros, a resposta do material a uma solicitação externa é representada pelo módulo elástico complexo, sendo que a parte real representa a porção de deformação reversível do material em análise e a parte fora de fase está relacionada à perda de energia mecânica durante o teste [56].

Dependendo da solicitação mecânica, o módulo elástico pode ser representado pelo módulo de armazenamento E' ou G' . Já a parte da resposta que não está em fase com a solicitação mecânica aplicada é definida como o módulo viscoso e representa a porção de deformação com perda de energia e

pode ser representada pelo módulo de perda E'' ou G'' , dependendo da solitação mecânica [54].

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo (dissipação na forma de calor) pela energia potencial máxima estocada por ciclo é chamada de amortecimento ou fator de perda e é representada por tangente do ângulo δ da resposta em relação à solitação mecânica aplicada num diagrama no espaço complexo e recebe a denominação de tan delta [54-56].

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2.9)$$

A tangente de δ é um indicativo relacionado ao comportamento do material quando comparado ao comportamento elástico ideal. Os diferentes comportamentos são descritos na Figura 2.2.

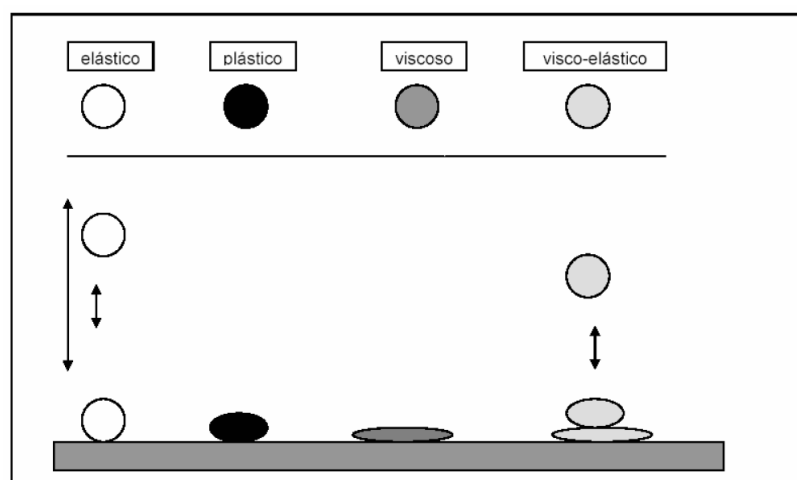


Figura 2.2 Comportamento dos diferentes tipos de materiais em queda livre, indicando também a resposta após o choque

Na Figura 2.3 é representado o esquema do comportamento viscoelástico

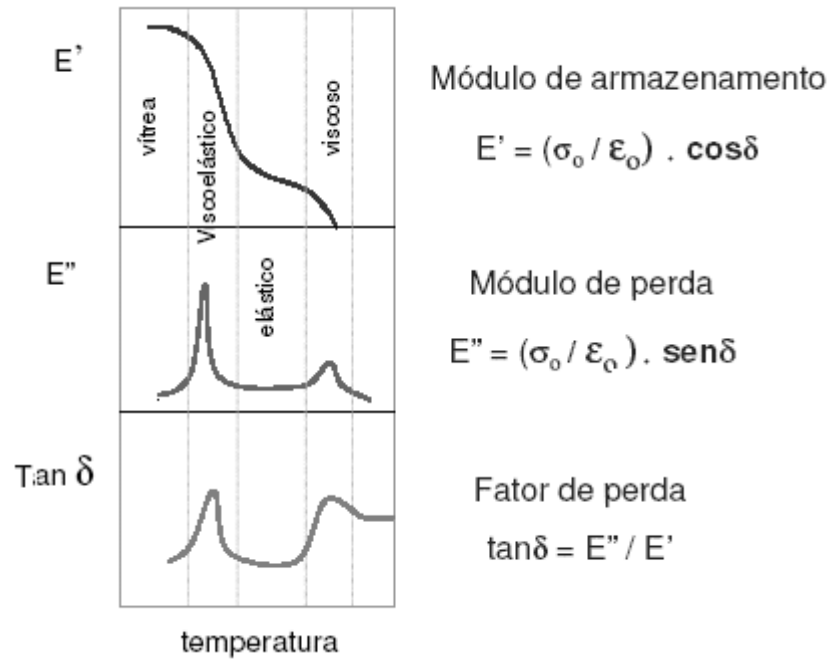


Figura 2.3 – Esquema das respostas para o caso de um comportamento viscoelástico

2.2.6 Medidas de viscoelasticidade por nanoindentação

Na literatura são encontrados vários modelos de ajuste dos dados experimentais em ensaios de fluência por nanoindentação [55,62-66].

A utilização de pontas planas durante testes de indentação tem o problema da concentração de tensões nas bordas da impressão e a distribuição de tensões não garante que todo o material esteja no estado elástico, conforme mostrado na Figura 2.4. Os cantos têm uma tensão muito maior que o restante da amostra, podendo já estarem no estado de deformação plástica, o que impossibilita a utilização dos modelos de comportamento viscoelástico.

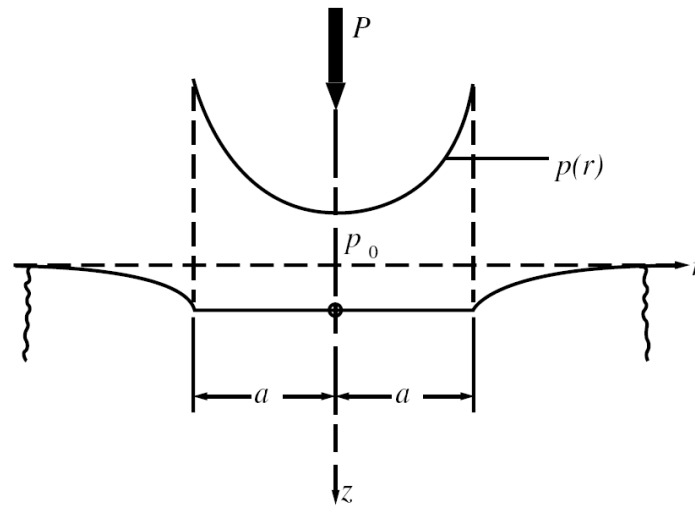


Figura 2.4 – Esquema da distribuição de tensões com ponta plana

Uma alternativa é a utilização de ponta esférica com raio grande em relação à espessura da amostra e uma carga suficientemente baixa que assegure que toda a região sob o penetrador esteja sob tensões abaixo da tensão de deformação plástica. Na Figura 2.5 estão apresentados o indentador e a distribuição de tensões sob o penetrador.

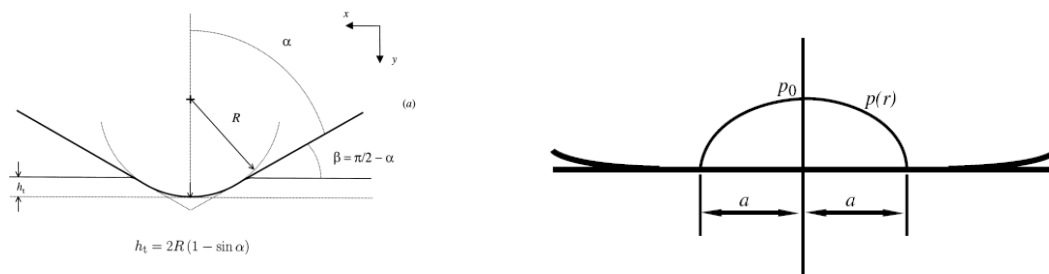


Figura 2.5 - Distribuição de tensões sob a ponta esférica

Considerando o modelo de Maxwell-Voigt de 4 elementos mostrados na Figura 2.1, a deformação é dada pela equação 2.8

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E_1} + \frac{\sigma}{E_2} \left(1 - \exp \frac{-t}{\tau} \right) + \frac{\sigma}{\eta_3} t \quad (2.8)$$

Para uma penetração com ponta esférica, a pressão média P/A sob o penetrador esférico varia em função do diâmetro do perímetro do círculo de contato, de acordo com a expressão:

$$p_m = \left(\frac{4E^*}{3\pi} \right) \frac{a}{R} \quad (2.9)$$

Nesta expressão, p_m é a tensão aplicada e a/R está relacionado com a deformação. Com isso, pode-se relacionar a força aplicada ao penetrador com a penetração da ponta no material pela relação:

$$P = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} h_t^{3/2} \quad (2.10)$$

Utilizando a relação do contato entre uma esfera e um material plano semi-infinito, pode-se reescrever a equação 2.8 em função da penetração e da carga aplicada como:

$$h^{3/2}(t) = \frac{3}{4} \frac{P}{\sqrt{R}} \left[\frac{1}{E_1^*} + \frac{1}{E_2^*} \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) + \frac{1}{\eta_1} t \right] \quad (2.11)$$

Considerando que os processos transitórios sejam relativamente rápidos, tem-se que para tempos bem maiores do que τ

$$\frac{dh^{3/2}}{dt} = \frac{3}{4\sqrt{R}} \frac{1}{\eta} P \quad (2.12)$$

E a viscosidade é dada por:

$$\eta = \frac{3}{4} \frac{P}{\sqrt{R} \frac{dh^{3/2}}{dt}} \quad (2.13)$$

Por exemplo: em um ensaio para se determinar a viscosidade, utiliza-se ponta esférica de raio 150 μm , enquanto que as forças são aplicadas em 5 s e mantidas constantes durante intervalos de tempo iguais a 400 s, sendo aumentadas para valores o dobro das anteriores e mantidas nesse novo valor por mais 400 s. As taxas de penetração $dh^{3/2}/dt$ são medidas pelas derivadas

nos últimos 100 s de cada degrau de carregamento com cada força, conforme é mostrado na Figura 2.6.

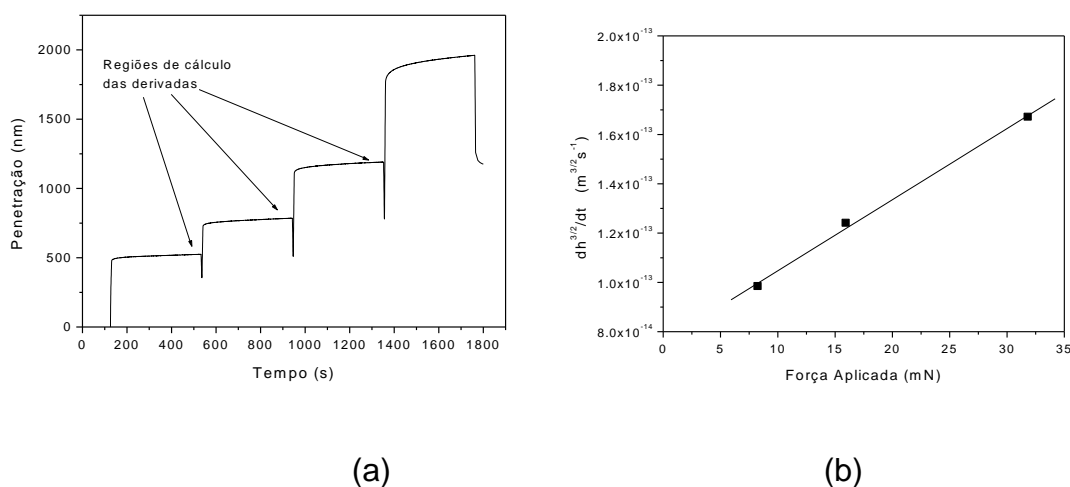


Figura 2.6 – a) Curva de penetração em função do tempo, utilizando a ponta esférica e b) variação de $dh^{3/2}/dt$ em função da força aplicada para determinação da viscosidade.

2.3 DANOS CAUSADOS PELA RADIAÇÃO EM POLÍMEROS

Quando um feixe de radiação ionizante incide num material, as possibilidades são que [18]:

- a radiação seja desviada de sua trajetória, sem perda de energia (espalhamento coerente ou elástico);
- a radiação seja desviada de sua trajetória com alguma perda de energia (espalhamento incoerente ou inelástico);
- a radiação transfira toda a sua energia para o material (absorção);
- a radiação prossiga normalmente em sua trajetória original.

O processo de degradação fotoquímico dos polímeros é quântico, bem como o processo de absorção de radiação. A energia associada à onda da radiação incidente é igual ao produto da constante de Planck h pela frequência da radiação incidente. É possível correlacionar essa energia com a energia de ligação química entre os diversos átomos do material. A Tabela 2.1 mostra alguns valores de comprimento de onda correlacionados com energia de ligações geralmente encontradas em polímeros [68].

TABELA 2.1 - Comparação de algumas energias de ligação versus comprimentos de onda [68]

Ligação química	Energia de ligação (kcal/mol)	Comprimento de onda (nm) equivalente
O-H	111	259
C-C	36	345
C=C	610-630	195-189
C=O	100	286
C-H ^a	99	290
N-H	93	306
C-O	84	340
C-N	70	410

^a Valor típico para ligação C-H, considerando-se grupos CH₃ e CH₂. Este valor depende das ligações químicas circundantes. 1 kcal/mol = 0,0436 eV

Os efeitos do processo de foto-oxidação variam de polímero para polímero, dependendo da sua estrutura e composição química. Os principais efeitos que a radiação pode causar nos polímeros são o entrecruzamento de cadeias [14] ou a quebra de cadeias [18]. Também são observadas alterações de cor, como o amarelamento, perda de brilho ou transparência, fissuração superficial, com perda de propriedades mecânicas, principalmente a resistência ao impacto devido à fragilização [67].

Quando a radiação incide em polímeros, estes podem ter átomos arrancados de sua posição na estrutura, causando a criação de pontos ativos, que podem gerar ramificações, ou a estrutura pode se degradar, ocasionando perda de resistência mecânica, ou, ainda, podem ter a estrutura distorcida em virtude da formação de vazios.

Os diversos tipos de radiação ionizante podem ser utilizados para a síntese do material, como relatado por Zhang e Zhang [69], que com a radiação

gama do ^{60}Co iniciou a polimerização de PU/ PMMA. Já Maxwell, et al. [70] estudaram a degradação provocada em elastômeros de PU com radiação gama. A radiação gama também pode provocar o envelhecimento, como observado por Pierpoint, et al. [15] em poliuretanas. Estes estudos são importantes, tendo em vista que diversos processos industriais envolvem a emissão de radiação em materiais ou superfícies que possuem polímeros.

A radiação X pode causar danos que implicam a alteração na forma de perda de massa em ensaios termogravimétricos e em mudanças na estrutura química dos polímeros [71]. Sendo os polímeros sensíveis a danos causados pelos raios X, a análise destes danos por espectroscopia eletrônica de varredura ou difração de raios X, ou qualquer técnica que envolva a emissão de raios X ou feixe de elétrons pode acelerar o processo de degradação e não fornecer uma análise real do processo. Apesar do nível de radiação em microscopia de raios X não ser proibitiva, pode comprometer a análise da superfície.

Os métodos mais comuns para esterilização de equipamentos médicos são por gases de óxido de etileno ou por radiação gama. A esterilização por radiação X foi estudada por Croonenborghs e colaboradores [72] em seu trabalho, onde compararam os efeitos da exposição de diferentes tipos de plásticos, comumente usados em equipamentos médicos, à radiação gama ^{60}Co com raios X de 5 MeV, observando que os efeitos nas propriedades mecânicas foram similares para ambas as radiações.

2.4 POLIURETANA

Poliuretanas são polímeros que possuem monômeros uretanos, produzidos pela reação de compostos hidroxilados com isocianatos. Além dos grupos uretanos, as poliuretanas podem ter hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, grupos éster e éter, uréia, amida, entre outros [73].

A reação de uretanos é conhecida desde 1850, mas somente na década de 1930, Bayer e colaboradores encontraram uso comercial para o produto,

usado desde a 2ª Guerra Mundial com aplicações em fibras, cerdas, revestimentos, adesivos, espumas e elastômeros [74].

As poliuretanas são únicas na sua versatilidade: o entrecruzamento, a flexibilidade das cadeias, mais as forças intermoleculares, podem ser largamente variados, obtendo-se estruturas que variam de lineares a flexíveis, a rígidas altamente entrecruzadas. Quando se usam reagentes difuncionais, são produzidas poliuretanas lineares. Se a funcionalidade do composto dihidroxilado ou do isocianato for aumentada para três ou mais, são formados polímeros ramificados ou entrecruzados. A reação é exotérmica e sua velocidade depende tanto da estrutura do isocianato como do polioli. A polimerização das poliuretanas ocorre por reação de um composto com dois ou mais radicais isocianatos em sua estrutura com um polioli, que é um álcool polifuncional [56], conforme mostrado na Figura 2.7.

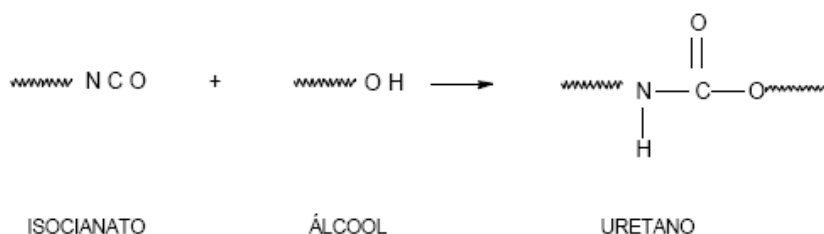


Figura 2.7 - Formação do grupo uretano pela reação entre o grupo isocianato e álcool [75]

Um dos meios de obtenção de poliuretanos é pelo sistema de pré-polímero, sendo feita uma pré-polimerização com um polioli, aumentando a sua massa molecular, deixando uma percentagem de isocianato livre para reagir com o polioli final, Figura 2.8.

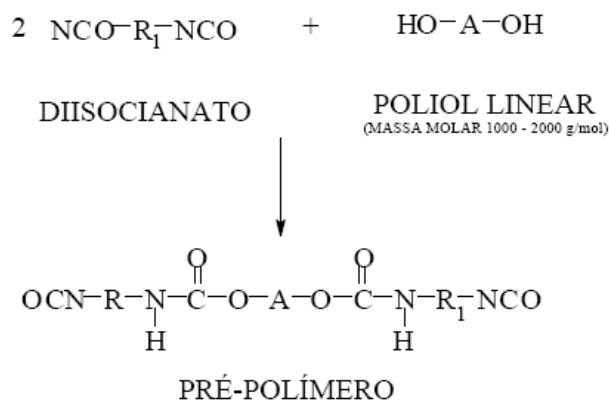


Figura 2.8 - Reação de obtenção do pré-polímero de uretano, obtido por meio de um polioliol e um diisocianato [75]

Modificações importantes nas propriedades mecânicas dos elastômeros poliuretanos podem ser introduzidas por meio de ligações cruzadas. Estas ligações são formadas pela reação dos grupos isocianatos residuais com grupamentos uréia e uretano, formando ligações cruzadas biureto e alofanato [75]. As ligações cruzadas também podem ser formadas pela utilização de compostos hidroxilados ou amínicos, tri ou polifuncionais. Na Figura 2.9 pode-se observar a formação de ligação cruzada uretânica, que ocorre entre um diisocianato e um polioliol com três grupos hidroxila funcionais (trioliol) [75].

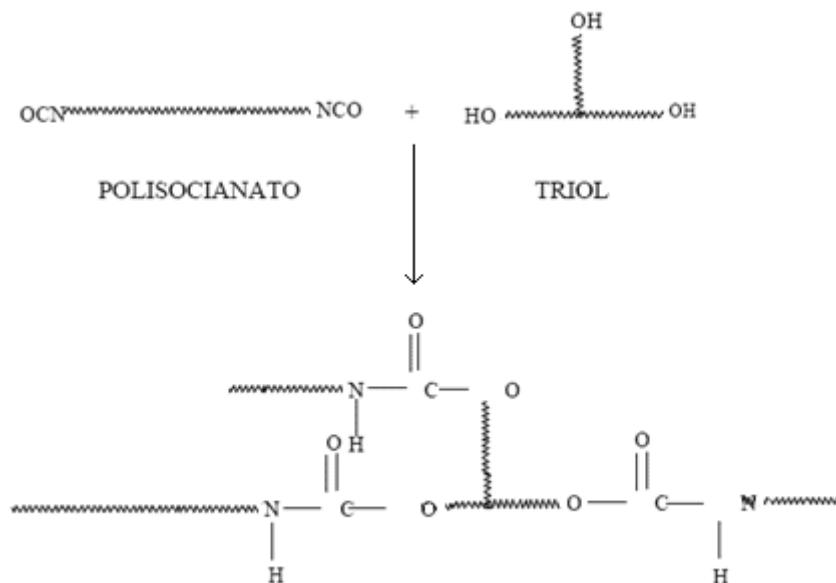


Figura 2.9 - Ligação cruzada uretânica obtida por meio de um trioliol

As ligações cruzadas alofanato e biureto ocorrem secundariamente, sob altas temperaturas, e são importantes na pós-cura de elastômeros de poliuretano, pois elas aumentam a dureza, a resistência à tração e o módulo de elasticidade dos elastômeros.

2.4.1 Poliuretana derivada do óleo de mamona

A utilização e a caracterização do óleo de mamona como matéria-prima industrial foi relatada por Hilditch, 1946, Congenecker, 1946 e Tallent, 1974 [56]. Trata-se de um composto não facilmente oxidável e apresenta boa estabilidade química. O óleo de mamona é considerado um poliol poliéster natural trifuncional, composto por 89% do triglicéride do ácido ricinoleico, um ácido de 18 carbonos, tendo uma ligação dupla entre os carbonos 9 e 10 e uma hidroxila no carbono 12 [73].

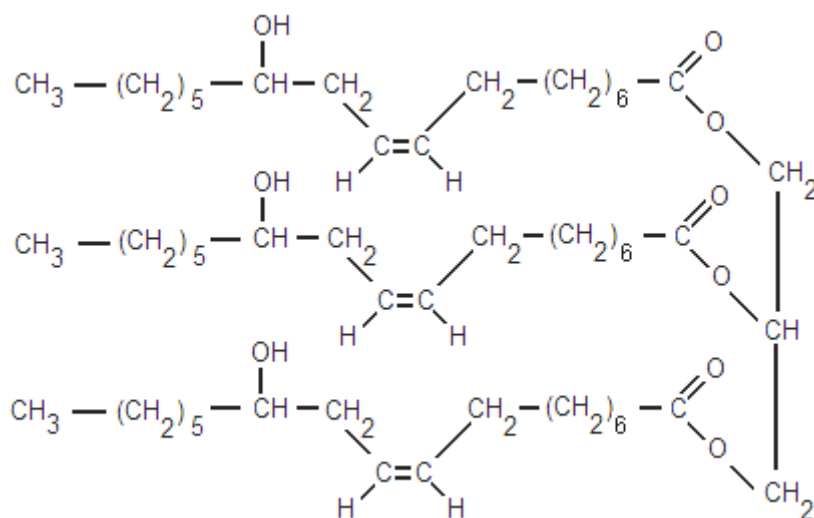


Figura 2.10 - Molécula do triglicéride do ácido ricinoleico

De acordo com o fim a que se destina, o óleo de mamona pode apresentar valores diferentes com relação a sua acidez e umidade, entre outros índices. Estas diferenças decorrem do tipo de prensagem, condicionamento do óleo, tratamento e métodos de purificação.

A poliuretana derivada do óleo de mamona apresenta uma grande versatilidade, dependendo da combinação entre o poliol e o pré-polímero. Pode resultar em polímeros com propriedades e utilização diversas, como isolantes

elétricos estudados por Altafim [76]; ser utilizada no reaproveitamento de borracha de pneus, estudada por Rodrigues Jorge [77]; como matriz polimérica de compósito piezoelétrico polímero cerâmica 0-3, estudado por Azevedo [78]; ou também em compósito piezoelétrico polímero cerâmica 1-3, estudado por Bassora [79], que apresenta em ambos os casos coeficientes piezoelétricos superiores aos pesquisados em outros trabalhos com polímeros diferentes.

Das diversas aplicações, a mais nobre é a da área médica, como o implante de córnea para verificar a biocompatibilidade, pesquisado por Morales [80], ou como cimento ósseo, usado em implantes ortopédicos onde foi pesquisado as propriedades mecânicas por Claro Neto [73]. Além disso, pode ser biodegradável, conforme relata Cangemi [81], ou ser utilizado como órteses em tratamentos fisioterápicos, como o pesquisado por Leite [82].

2.4.2 Adesivos de poliuretana

Seu uso teve início na produção de chapas de madeiras aglomeradas, na década de 60. Os estudos desenvolvidos indicaram que o emprego dessas chapas, com esta destinação e coladas com adesivos à base de poliuretana, apresentavam propriedades superiores às das chapas coladas com o adesivo fenólico. Possuem a vantagem de não emanar formaldeído, proporcionando também um produto com alta resistência à umidade.

As pesquisas atuais com adesivos poliuretânicos têm procurado desenvolver mecanismos para aumentar a adesão entre as superfícies, modificando a poliuretana com nanopartículas [83], alterando as superfícies com plasma [84], ou o adesivo com radiação UV [85]. Ainda têm sido estudados os efeitos do envelhecimento do isocianato sobre a adesividade [86], as mudanças no isocianato e/ou no polioliol utilizado, bem como mudanças na razão entre segmentos rígidos e flexíveis no material [87]. Finalmente, este desenvolvimento vem ao encontro com a tendência atual de se procurar obter adesivos sem solventes [88].

Uma das alternativas de adesivos sem solventes é o adesivo poliuretânico à base de óleo de mamona, principalmente para o uso na

indústria de móveis. Jesus [22] estudou o comportamento do adesivo poliuretano à base de óleo de mamona para o emprego de madeira laminada colada (MLC). Os resultados mostraram que o adesivo é uma boa alternativa para a utilização tecnológica da madeira laminada colada em estruturas com espécies de reflorestamento.

Dias e Lahr [89] apresentaram um estudo comparativo entre o adesivo uréia-formaldeído e a resina poliuretana à base de mamona na manufatura de painéis de madeira aglomerada. Os valores das propriedades das chapas de partículas manufaturadas com a resina uréia-formaldeído apresentaram-se levemente superiores aos das propriedades das chapas produzidas com a resina poliuretana à base de mamona. Porém, a temperatura requerida para a cura da uréia-formaldeído foi de 140 °C e para a resina à base de mamona foi de 60 °C, o que representa um ganho de energia.

Vaz, et al. [90] utilizaram o adesivo de mamona na confecção de uma cadeira de posicionamento pediátrico para o Hospital de Clínicas de Curitiba, como auxiliar no posicionamento, permitindo que o exame seja realizado na posição sentada e sem imobilização [91]. A forma atraente, as cores agradáveis e o conforto do modelo são parâmetros importantes para se obter a colaboração do paciente pediátrico durante o exame. Estes fatores resultam na redução da taxa de repetição do exame, bem como em uma maior qualidade da imagem e consequente redução na dose aplicada a pacientes, profissionais e acompanhantes. Além de auxiliar no posicionamento da criança, essa proposta diminui a poluição do ambiente da sala de exame, pela utilização de uma cola de poliuretana de óleo de mamona na montagem da cadeira.

Fávaro [92], em sua dissertação de mestrado, pesquisou o adesivo de poliuretana derivado do óleo de mamona para utilização em metais e fez uma extensa pesquisa bibliográfica dos trabalhos na área de adesivos em metais e as técnicas utilizadas para a caracterização dos mesmos. Os resultados obtidos mostraram que o adesivo preparado na proporção de 1,0:1,4 de pré-polímero e polioli foi o que apresentou melhor desempenho nas colagens; observou, também, que a eliminação das bolhas de ar aumenta a resistência mecânica de adesão, quando a resistência for comparada ao do adesivo na presença de bolhas.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os métodos de preparação do adesivo de mamona, das amostras de Medium Density Fiberboard (MDF) [93] e de metal para ensaios de adesão. São apresentados todos os métodos utilizados para a caracterização do adesivo de mamona, antes e após a exposição à radiação, e os equipamentos utilizados para a realização dessa caracterização do material e da adesão aos diferentes materiais estudados.

3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O fluxograma da Figura 3.1 mostra o processo de obtenção e caracterização das amostras.

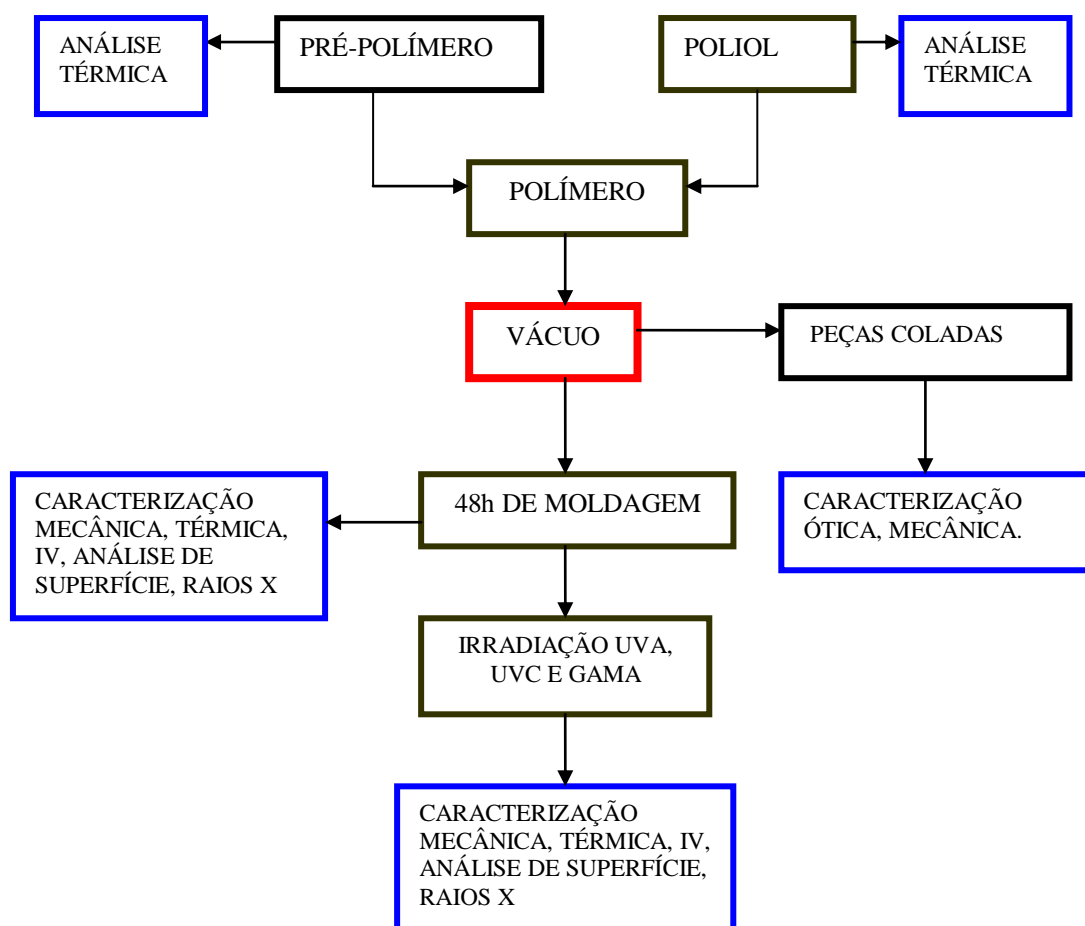


Figura 3.1 – Fluxograma do processo de obtenção e caracterização das amostras de adesivo

3.1.1 Adesivo

Foi utilizado o adesivo de poliuretana derivada do óleo de mamona, Polibond fornecido pela **Cequil – Araraquara - SP**. A poliuretana é apresentada na forma bicomponente composta de um polioliol e de um pré-polímero. A reação de formação da poliuretana ocorre por policondensação. O polioliol foi sintetizado a partir do óleo de mamona, um poliéster trifuncional. O pré-polímero foi obtido a partir do difenil metano diisocianato (MDI) e pré-polymerizado com polioliol, mantendo uma percentagem de isocianato e hidroxila sem reagir para posterior reação. As amostras foram preparadas com a adição do pré-polímero e polioliol na proporção de 1:1 em peso.

Devido à viscosidade dos componentes, no ato da mistura são introduzidos gases, já que a mistura é feita no ar, que geram bolhas durante a polimerização. A técnica para a retirada dessas bolhas foi a sucção por bomba de vácuo, etapa essencial, pois as bolhas podem impedir a obtenção de corpos de prova adequados aos testes mecânicos, conforme é mostrado na Figura 3.2. Todas as amostras foram caracterizadas após passadas, no mínimo, 48h, para garantir que a cura do polímero estivesse praticamente completa.



Figura 3.2 - Corpos de prova para ensaio de tração não adequados ao teste, por apresentarem bolhas

3.1.2 Corpos de prova para ensaios mecânicos

Os corpos de prova para os ensaios de tração foram cortados conforme a norma ASTM D638M [94], após 48h de mistura dos dois componentes do

adesivo. Os corpos de prova para compressão foram confeccionados conforme a norma ASTM D696M [95].

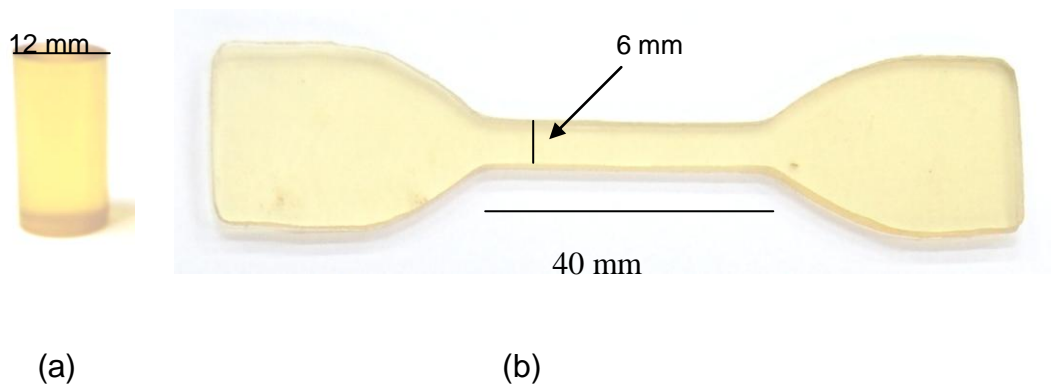


Figura 3.3 - (a) Corpo de prova para ensaio de compressão (b) corpo de prova para ensaio de tração

3.1.3 Corpos de prova de metal para ensaios de adesão

Para a realização dos ensaios mecânicos de adesão de metais foram utilizados o aço ABNT 1020 e o alumínio comercial. Estes corpos de prova foram confeccionados na oficina mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR.

Baseando-se nas normas ASTM D 3983-93 [96] e ASTM D897-95A [97], definiram-se os modelos de corpos de prova na forma de chapa retangular, para os ensaios de tração por cisalhamento, e na forma cilíndrica, para os de ensaios de topo. Os dois tipos de corpo de prova estão ilustrados na Figura 3.4.

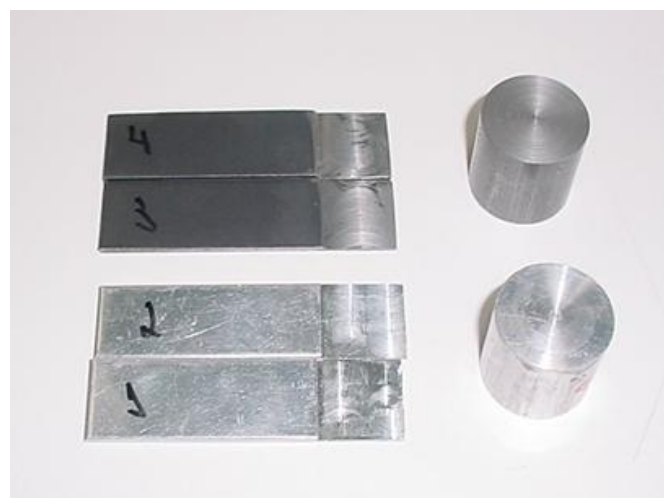


Figura 3.4 – Corpo de prova metálico para ensaio de cisalhamento

Após a usinagem, os metais passaram por um processo de limpeza para eliminar os resíduos, por meio de lavagem com esponja de espuma e detergente. Em seguida, deixou-se de molho em acetona e colocou-se na estufa a 80 °C para total evaporação do solvente. Após a limpeza, marcou-se em cada peça a ser utilizada nos testes de cisalhamento uma distancia de 3,0 mm entre a superfície lisa e a região a ser colada. Isso foi feito para minimizar possíveis erros no caso do adesivo se espalhar além da região de colagem e ocorrer uma adesão por topo entre as chapas metálicas, conforme indicado na Figura 3.5.

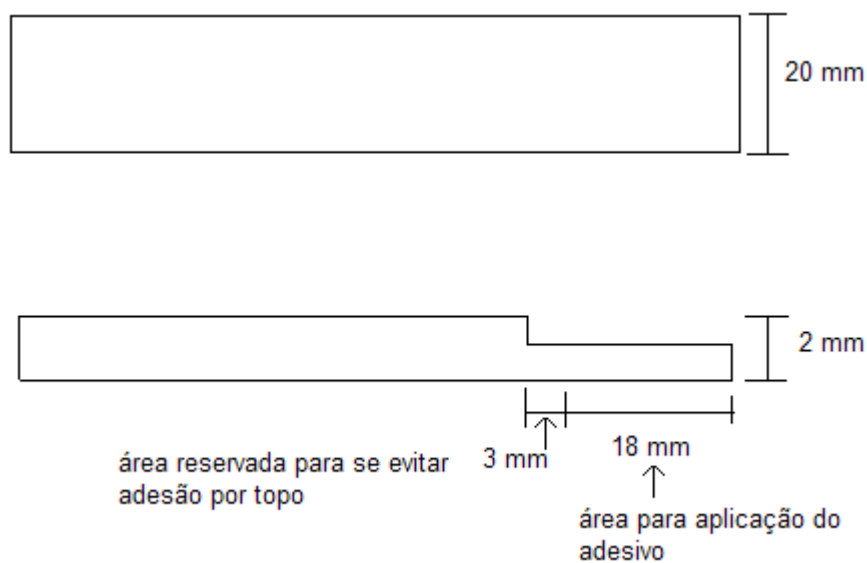


Figura 3.5 – Modelo de corpos de prova para ensaios de adesão por cisalhamento

A área utilizada para colagem em cada chapa de metal foi de 3,6 cm², onde foram aplicados 0,05 g de adesivo e, logo após, colocou-se a outra chapa de metal sobre o adesivo, deixando em repouso por 48h para completar a reação de cura. Foi aplicada uma leve pressão com um prendedor de mola, para manter as peças imóveis. Na adesão por topo, a área de contato foi de 5,06 cm², sendo que, neste caso, foi utilizada uma leve pressão por meio de uma prensa adaptada para colagem de topo [98], conforme indicado na Figura 3.6.

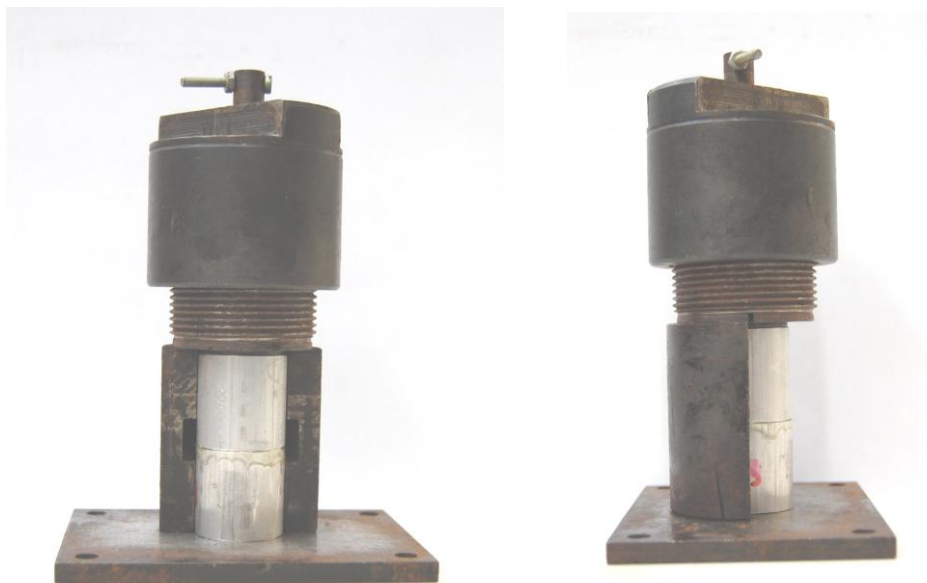


Figura 3.6 – Prensa para colagem de topo das amostras de metal

3.1.4 Corpos de prova de MDF para ensaios de adesão à madeira

Para a realização dos ensaios mecânicos, foram utilizadas amostras de madeira processada, conhecida como MDF. Estes corpos de prova foram confeccionados na marcenaria da Universidade Tecnológica Federal do Paraná- UTFPR.

Baseando-se nas normas ASTM D 3983-93 [96] e ASTM D897-95A [97], definiu-se o modelo dos corpos de prova na forma retangular de 2,0x3,0x20,0 cm para os de ensaios de tração por topo. Os corpos de prova estão mostrados na Figura 3.7.

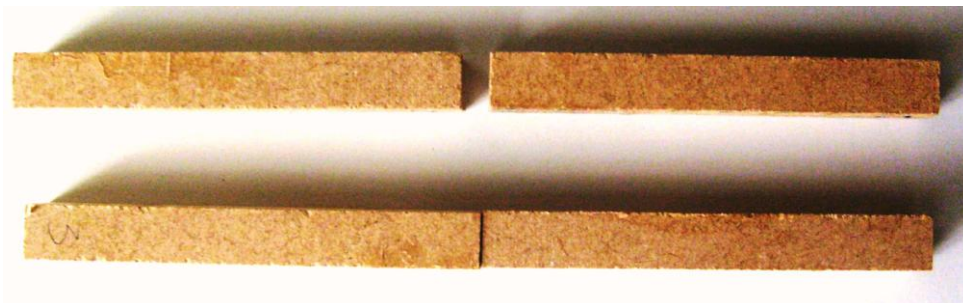


Figura 3.7 – Corpo de prova para adesão por tração de topo de MDF

A área utilizada para colagem em cada chapa de MDF foi de 6,0 cm², onde foram aplicados 0,05 g de adesivo e, logo após, colocou-se a outra peça

de MDF sobre o adesivo, aplicando-se manualmente uma leve pressão durante um minuto. Posteriormente as peças ficaram em repouso, por 48h, sem pressão aplicada, para completar a reação de cura, em uma sala com umidade controlada (50% de umidade relativa).

Para comparação, amostras de MDF foram coladas com adesivos comerciais, sendo um de cola branca e outro à base de formaldeído. Estas peças foram confeccionadas em marcenaria, utilizando procedimentos padrões, com a aplicação de pressão com grampos.

3.2 IRRADIAÇÃO

3.2.1 Irradiação gama

A irradiação gama em doses de 25 kGy e 100 kGy foi aplicada pela empresa Embrarad – Cotia-SP, com uma fonte industrial de Cobalto 60 MDS Nordion's JS-9600, utilizada para esterilização de materiais poliméricos para uso médico.

As doses baixas de até 1 kGy foram aplicadas no Hospital Erasto Gaertner - Curitiba-PR, utilizando radiação Cobalto 60 em um Theratron 780, com atividade de 5 Gy/min. As amostras foram colocadas a uma distância de 50 cm da fonte. Para evitar buildup [99], foram colocados bolus [99] de 0,5 cm de espessura sobre as amostras.

3.2.2 Irradiação ultravioleta

A irradiação com luz ultravioleta UVA foi feita utilizando uma lâmpada de UVA da marca Sylvania 15W – 350 BL, com pico de radiação a 350 nm. As amostras foram colocadas a 40 cm da lâmpada em uma caixa de madeira.

A irradiação com luz ultravioleta UVC foi feita utilizando uma lâmpada de UVC da marca Philips 15W – TUV, com pico de radiação a 253 nm. As amostras foram colocadas a 40 cm da lâmpada.

Foram escolhidas lâmpadas com configurações similares, com comprimento de 45 cm e diâmetro de 1,2 cm para obter uma melhor

comparação, apesar das energias emitidas nas faixas de radiação ultravioleta estudadas não serem as mesmas em cada uma das lâmpadas.

3.3 ENSAIOS MECÂNICOS

3.3.1 Medidas de dureza e módulo de elasticidade

A indentação instrumentada foi utilizada para medir a dureza (H) e o módulo elástico (E), usando o método de Oliver e Pharr [100] com a ponta Berkovich. As cargas aplicadas variaram de 0,1 a 400 mN, utilizando um Nanoindenter XP MTS System, da Universidade Federal do Paraná.

3.3.2 Medidas de viscosidade

As medidas de viscosidade foram realizadas por indentação sob carga constante, utilizando ponta esférica de raio 150 μm . As forças foram aplicadas em 5 s e mantidas durante intervalos de tempos iguais a 400 s. As taxas de penetração foram medidas pelas derivadas $dh^{3/2}/dt$ nos últimos 100 s de cada degrau de carregamento com cada força.

3.3.3 Ensaio de tração e compressão das amostras de adesivo de poliuretana

Para os ensaios de tração e compressão das amostras de adesivo foi usada uma máquina universal de testes Sintech 6, do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, Figura 3.8, que emprega rotinas de testes normalizados, segundo os procedimentos descritos pela norma ASTM D-638 [101]. As amostras de poliuretana foram preparadas nas condições e formatos recomendados pela norma, sendo os testes feitos após a cura completa.

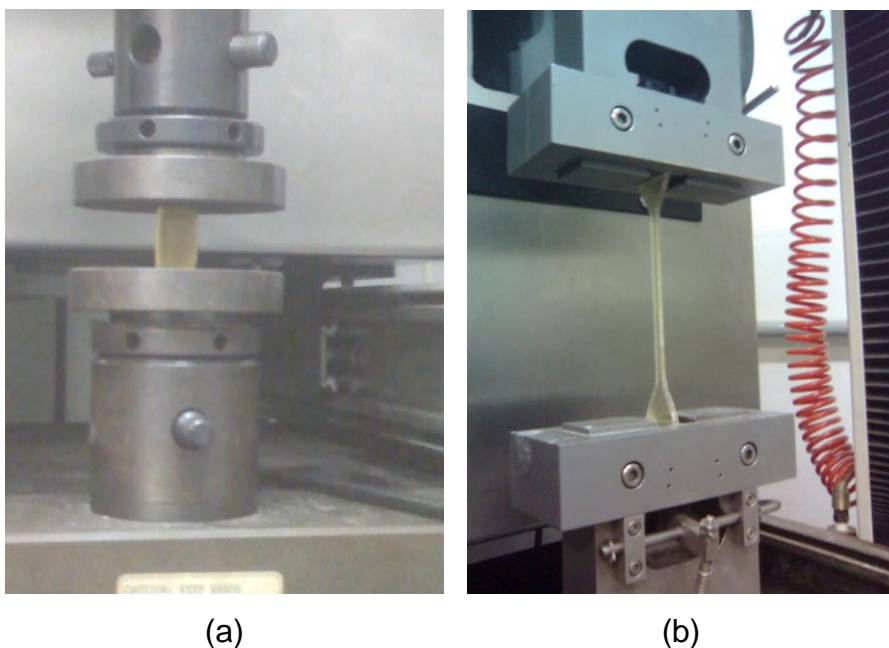


Figura 3.8 – Máquina universal de ensaios Sintech 6 (a) ensaio de compressão (b) ensaio de tração

3.3.4 Ensaio de Dureza Shore

Para testes de dureza foi utilizado um durômetro Wutest, com pontas para as escalas Shore A e D modelo MP-2. Os ensaios de dureza Shore foram feitos à temperatura ambiente, seguindo o procedimento descrito pela norma ASTM D 2240-75 [102]. Para cada tipo de amostra, os testes foram feitos em triplicata, aplicando-se a ponta de prova do durômetro em diferentes regiões, considerando-se o valor médio.

3.3.5 Ensaios mecânicos de adesão da poliuretana aos metais e ao MDF

As caracterizações mecânicas das amostras coladas de MDF e de metal foram realizadas por meio de testes de cisalhamento e de tração.

Para isso, foram utilizadas a máquina universal de testes MTS, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Figura 3.9, que emprega rotinas de testes normalizados, segundo os procedimentos descritos pela norma ASTM D-638, e a máquina universal de testes Sintech 6, do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, que emprega rotinas

de testes normalizados, segundo os procedimentos descritos pela mesma norma.

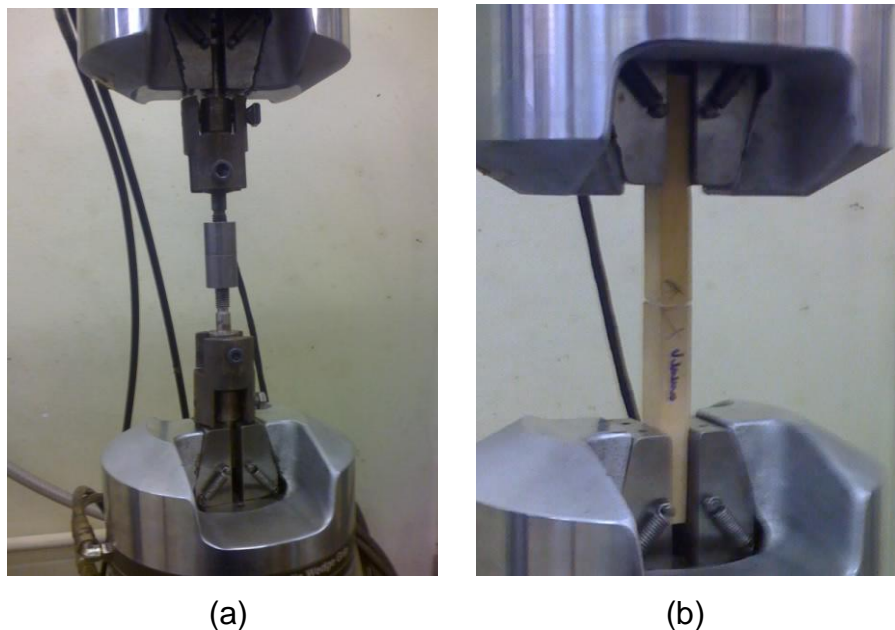


Figura 3.9 – Máquina universal de ensaios MTS (a) ensaio de tração de topo em metal (b) ensaio de tração de topo em MDF

3.4 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os difratogramas foram obtidos na Universidade Federal do Paraná. A coleta dos dados foi realizada com um difratograma Shimadzu XRD 7000, radiação Cu K α filtrada, 40KV, 20 mA, velocidade do goniômetro de 2 $^{\circ}$ /min. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente, com variação de 2 θ entre 2 $^{\circ}$ e 60 $^{\circ}$.

3.5 ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Para as caracterizações das amostras, a partir dos espectros de absorção na região do infravermelho, foi usado um espectrômetro infravermelho Nicole, Modelo 5SXC-FTIR, com resolução de 4 cm $^{-1}$, do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

Foram feitos ensaios de amostras do adesivo sem irradiar e irradiado. Duas técnicas foram utilizadas para se determinar os espectros de absorção na

região do infravermelho: utilizando pastilhas de KBr e a técnica por ATR (refletância total atenuada). Na preparação das amostras em pastilhas de KBr, o adesivo de poliuretana foi ralado em pequenas partículas e peneirado com granulometria de 50 mesh. Em seguida as partículas foram prensadas na proporção de 1:100 (adesivo/KBr). Para a técnica ATR foram preparadas amostras na forma de filmes com as dimensões de 60x20x1 mm. O acessório utilizado para essas análises foi o da Spectra Tech modelo 300 MIR, com o ângulo de 45°, mostrado na Figura 3.10.

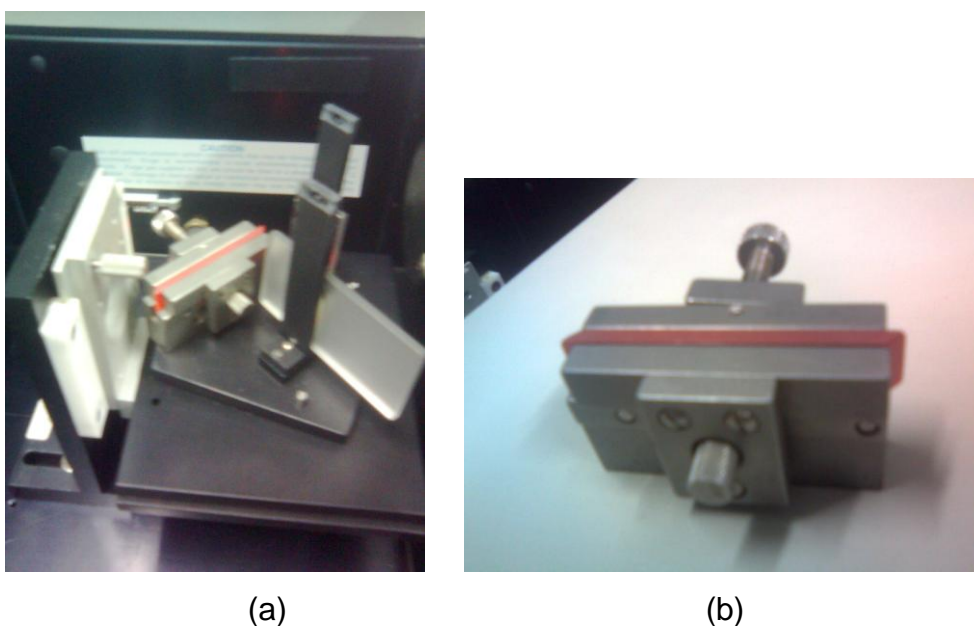


Figura 3.10 – (a) Dispositivo para infravermelho por ATR (b) cristal de KRS-5 no suporte

3.6 ANÁLISE TÉRMICA

Para a análise termogravimétrica foi utilizada uma termobalança TA instruments, modelo Q800, do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Carlos, nas seguintes condições:

Massa da amostra: 8,0 a 10,0 mg.

Faixa de temperatura: 30 °C a 800 °C.

Razão de aquecimento: 10 °C/min.

Atmosfera de N₂: 100 ml/min.

Para a análise dinâmico-mecânica foi utilizado um equipamento de DMA TA instruments modelo Q 600, do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Carlos nas seguintes condições:

Dimensões das amostras 60 mm, 12 mm e 3 mm.

Faixa de temperatura: 30 °C a 100 °C.

Razão de aquecimento: 2 °C/min.

Atmosfera de N₂: 100 ml/min.

Frequência: 1 Hz.

3.7 ANÁLISE DE SUPERFÍCIE

3.7.1 Microscopia Eletrônica por Varredura - MEV

As microscopias foram obtidas em um equipamento de microscopia eletrônica de varredura Leo 440, do Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo.

3.7.2 Microscopia de força atômica - AFM

A microscopia de força atômica (AFM), no modo contato, foi usada para investigar as modificações na superfície do polímero antes e após a irradiação. Shimadzu SPM 9500, da Universidade Federal do Paraná.

3.7.3 Medida de Rugosidade

Foram medidas as rugosidades das peças de metal utilizadas nos testes de adesão de topo e de cisalhamento, utilizando-se o equipamento INSTRUTHERM RP 200 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Figura 3.11.



Figura 3.11 – Rugosímetro INSTRUTHERM RP 200, utilizado para determinação da rugosidade das peças de aço e alumínio

3.7.4 Medida do ângulo de molhamento

As medidas de ângulo de contato foram realizadas com um Contact Angle Meter Tanteq, do Departamento de Polímeros da Faculdade de Engenharia Química, da Universidade de Campinas, Figura 3.12.



Figura 3.12 – Equipamento utilizado para a medida do ângulo de contato

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização do adesivo de poliuretana, antes e após a irradiação com a radiação ultravioleta A (UVA), radiação ultravioleta C (UVC) e radiação gama. A adesividade foi avaliada com testes mecânicos em amostras coladas de MDF, aço ABNT 1020 e alumínio comercial.

4.1 ADESIVO DE POLIURETANA

Foram analisadas as características mecânicas das resinas poliuretanas, conforme procedimento descrito no item 3.3.2, as características térmicas, item 3.6 e as microestruturais, item 3.7.

4.1.1 Caracterização do adesivo

Na Tabela 4.1 são apresentados alguns resultados obtidos na caracterização do adesivo de poliuretana sem sofrer irradiação.

Tabela 4.1 - Resultados obtidos na caracterização mecânica do adesivo de poliuretana sem irradiar

CARACTERÍSTICA	Adesivo*
Cor	Amarela
Densidade	1,09 ($\pm 0,03$) g/cm ³
Dureza Shore	70,00 ($\pm 0,07$) D
Dureza Oliver e Pharr	0,10 GPa (400mN)
Módulo de elasticidade	2.0 MPa (400mN)
Rugosidade Ra	12 nm
Módulo de compressão	377 MPa
Módulo de estiramento	38 MPa
Temp. trans. vítrea - T _g	60° C
Ângulo de molhamento	88°

*Adesivo de poliuretana fornecido pela empresa Cequil – Araraquara

4.1.2 Caracterização Térmica

Foi realizado o estudo da variação de massa com o aquecimento, TGA, e com o aquecimento e a sollicitação mecânica, DMA.

4.1.2.1 Estudo Termogravimétrico

O estudo termogravimétrico foi realizado com o objetivo de analisar a estabilidade térmica do polioliol, do pré-polímero e da poliuretana. Foram obtidas as temperaturas de início e final de perda de massa da resina poliuretana e dos componentes que a formam.

Como a taxa de aquecimento, ou cinética de decomposição, influi na temperatura de decomposição [73], foi utilizada a taxa de 10 °C/mim no aquecimento para este estudo, por ser a taxa mais adequada a ser usada, conforme estudos de Plepis [56] e Araújo [74].

A curva obtida para a análise termogravimétrica do polioliol é mostrada na Figura 4.1.

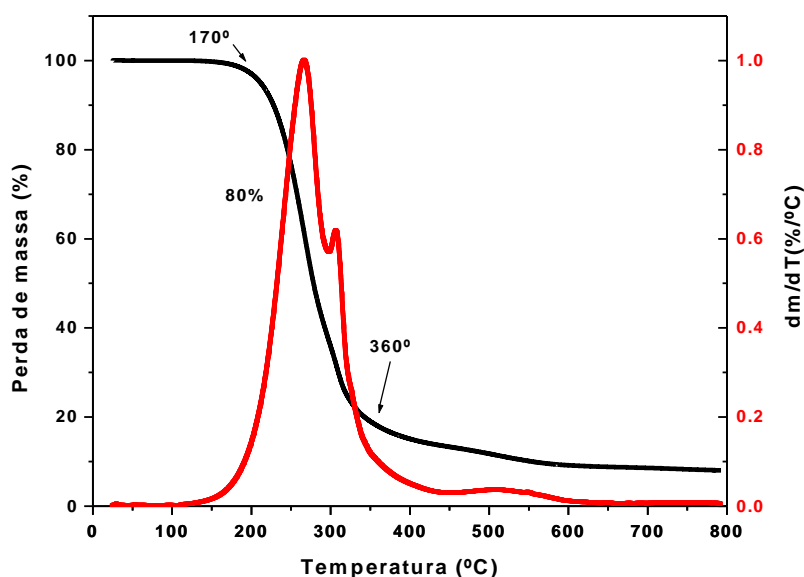


Figura 4.1 – Curva TG/DTG da amostra do polioliol obtida sob atmosfera de N₂

Pode-se observar que o polioliol tem uma perda de massa inicial em torno de 1% entre 100 e 240° C, que está relacionada com a decomposição de composto residual da síntese e de gorduras e/ou de outros materiais mais leves, presentes na superfície. Em 250 °C inicia-se a perda de massa do polioliol

e posterior decomposição das ligações ésteres [92], sendo que esta fase vai até a temperaturas menores que 500 °C.

A Figura 4.2 mostra a curva de termogravimetria do pré-polímero.

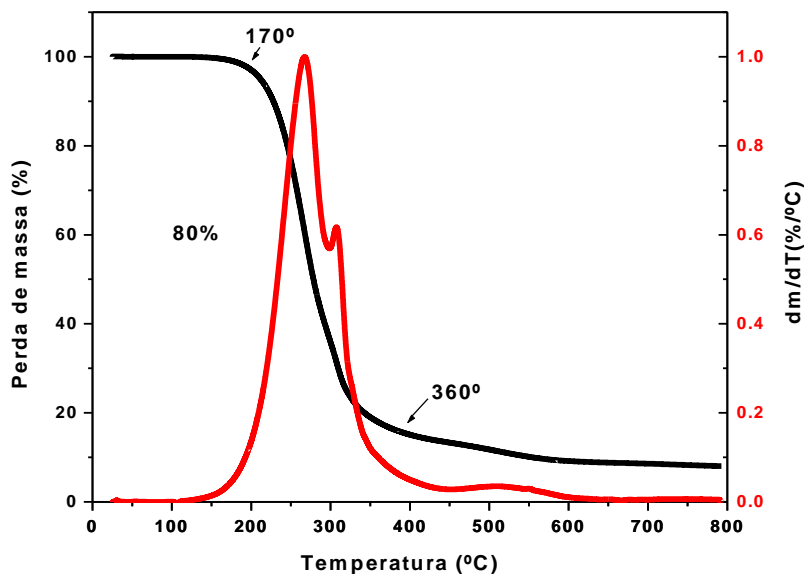


Figura 4.2 – Curva de análise termogravimétrica do pré-polímero

Na Figura 4.2 observa-se que a decomposição do pré-polímero se dá em duas etapas: a primeira se inicia em torno de 170° C e termina em torno de 360 °C, com uma perda de massa em torno de 80%, e a segunda, ocorrem entre 360°C a 400°C com perda de 20% da massa, sendo estes valores próximos ao encontrados por Fávaro [92]. Segundo Claro Neto [73] a primeira etapa se refere à decomposição das ligações uretanas, enquanto a segunda etapa está relacionada ao rompimento de ligações ésteres, que também estão presentes no pré-polímero.

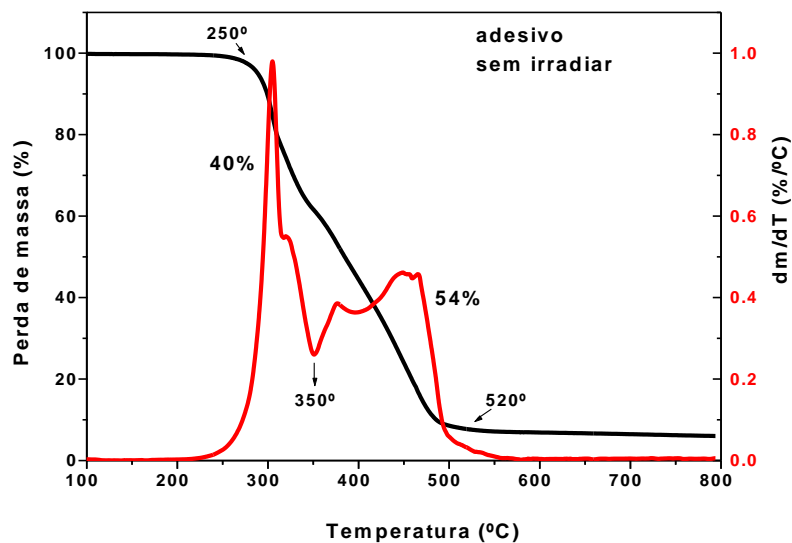


Figura 4.3 - Curva de análise termogravimétrica do adesivo de poliuretana

A poliuretana mostra-se estável até a temperatura de 250 °C, onde começa a perder massa em duas etapas de decomposição. A primeira etapa, começando em 250 °C e terminando em 350 °C, apresenta uma perda de massa de 40%, referente ao rompimento das ligações uretanas. A segunda começa em seguida e termina em 520 °C, com uma perda de massa de 54%, consistindo na decomposição das ligações ésteres presentes no polioli. O restante 6% de resíduos são devidos à formação de carvão.

4.1.2.2 Determinação da temperatura de transição vítrea

A temperatura de transição vítrea, T_g , é a temperatura em que estruturalmente as moléculas do polímero passam a ter maiores movimentos rotacionais em torno dos seus segmentos laterais, fazendo com que aumente o grau de liberdade entre as moléculas, prevalecendo as regiões amorfas sobre as regiões cristalinas. Esse fenômeno é uma transição de segunda ordem, onde passam a ocorrer mudanças físicas, como propriedades mecânicas, calorimétricas, dielétricas, acústicas, entre outras. Essas mudanças de propriedades, quando monitoradas em função da temperatura, podem ser utilizadas na determinação da temperatura de transição vítrea. Técnicas como: DMA (Análise dinâmico-mecânica) [73], TMA (Análise Termo-mecânica) [104]

DSC (calorimetria exploratória diferencial) [73] e DEA (Análise dinâmico-elétrica) [105] podem ser utilizadas na determinação da temperatura de transição vítrea. Neste trabalho, optou-se por utilizar a técnica DMA, na qual a transição vítrea é caracterizada a partir do valor da temperatura, onde ocorre o pico da tangente de delta. Por esta técnica, é possível obter também os módulos elásticos de armazenamento e de perda.

Na técnica DMA, a amostra é submetida a uma solicitação mecânica senoidal variável, de frequência angular ω , de pequena amplitude. Com esta técnica foram determinados o comportamento de E' , o módulo de armazenamento, que está relacionado com a energia armazenada em cada ciclo, E'' o módulo de perda, relacionado com a energia viscosa, dissipada como calor em cada ciclo, e $\tan \delta$, fator de dissipação ou tangente de perda, a razão entre a energia perdida e armazenada em uma deformação cíclica. A Figura 4.4 mostra as curvas do ensaio de DMA para a amostra de adesivo de poliuretanas.

De acordo com as curvas obtidas, observa-se que o adesivo tem um pico de $\tan \delta$ em 60 °C. Um valor alto para a tangente de perda é indicação de instabilidade dimensional reduzida, já que a maior parte da energia é dissipada na forma de calor. Isso é indesejável em estruturas que suportam cargas por um longo tempo, mas é desejável quando se quer usar o material como supressor de vibrações [56].

Existem algumas teorias para explicar a natureza da transição vítrea. O ponto de vista mais comum trata a transição como um fenômeno cineticamente controlado, ou de relaxação. Uma segunda teoria considera a transição como sendo um fenômeno de equilíbrio [56]. De modo geral, as considerações teóricas são invariavelmente tratadas ou como puramente cinéticas, ou puramente termodinâmicas. Em geral, as teorias cinéticas tentam explicar o comportamento mecânico, mas dão pouco esclarecimento sobre o comportamento de outras propriedades físicas. Por outro lado, o enfoque termodinâmico é capaz de explicar transições de segunda ordem, em volume ou entalpia, mas não explica diretamente transições mecânicas.

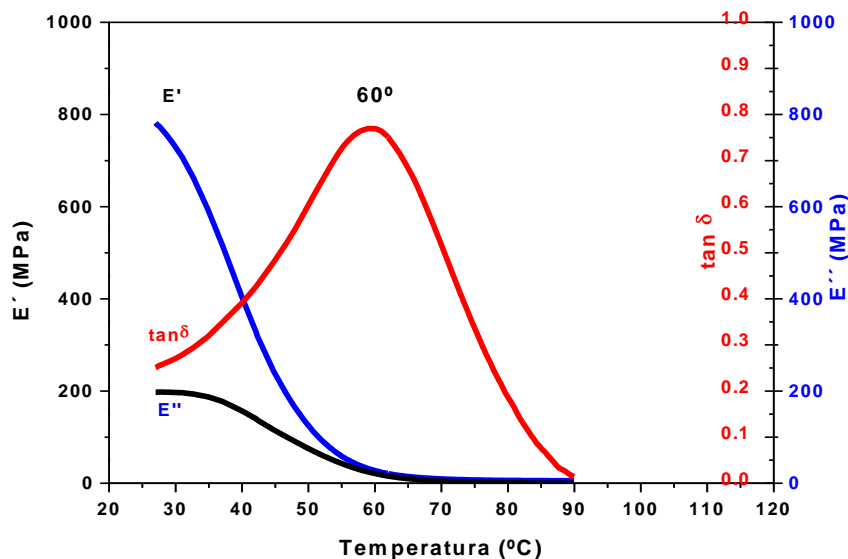


Figura 4.4 – Módulo de armazenamento e módulo de perda em função da temperatura em teste dinâmico-mecânica do adesivo de poliuretana

Embora a natureza da T_g seja objeto de debates, sua importância prática não pode ser questionada, sendo uma das medidas experimentais mais usadas para se determinar qual a melhor utilização do polímero [56]. Foi utilizado o valor do pico de $\tan \delta$ como sendo o valor da temperatura de transição vítrea do adesivo de poliuretana.

4.1.3 Caracterização microestrutural

Foram feitas análises por difração de raios-X em amostras do adesivo de poliuretana para verificação da cristalinidade do material. O perfil de difração Bragg - Brentano de raios-X da poliuretana está na Figura 4.5.

Segundo Cullity [106], este perfil de difração de raios-X é característico de materiais que apresentam um certo grau de cristalinidade. De acordo com Yang [107], o pico em 20° se deve ao ordenamento no empilhamento dos segmentos rígidos que contêm anéis aromáticos originários do MDI.

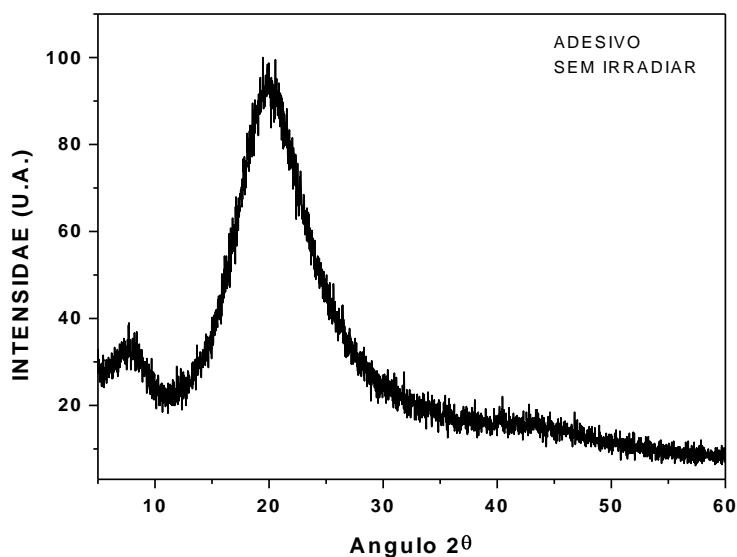


Figura 4.5 - Perfil de difração de raios-X do adesivo de poliuretana sem irradiar.

O ângulo de contato foi determinado conforme descrito no item 3.7.4. A medida do ângulo de contato foi de 88° , indicando que o adesivo, sem irradiar, tem uma superfície hidrofóbica.

A microscopia de força atômica do adesivo mostra um perfil típico do adesivo após a cura, realizada à temperatura ambiente, na face em contato com o ar. O valor da rugosidade R_a medido nestas amostras, variou de 8 nm a 20 nm. A Figura 4.6 apresenta a imagem obtida por microscopia de força atômica de adesivo sem irradiar característica, onde a superfície apresenta saliências em toda a região, distribuídas de modo uniforme, onde a rugosidade R_a é de 12,23 nm.

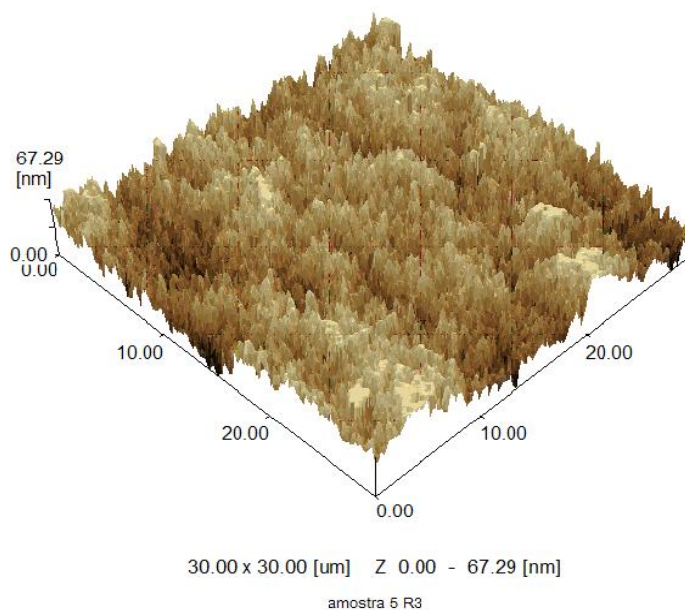


Figura 4.6 – Microscopia de força atômica do adesivo de poliuretana sem irradiar

4.1.4 Espectrometria de absorção na região do infravermelho

Na caracterização por espectrometria de absorção, na região do infravermelho, foram utilizadas duas técnicas: a absorvância por pastilha de KBr, e a análise por refletância total atenuada, ATR. Uma terceira possibilidade seria a realização de testes de absorção em filmes poliméricos, os quais devem ter espessuras adequadas, sendo suficientemente finos para se obter um bom espectro de absorção. Porém, para o material em estudo não foi possível confeccionar filmes auto sustentados de adesivos, mais finos que 10 μm . Os filmes obtidos foram muito espessos para se obter espectros de absorção na região do infravermelho com picos identificáveis.

A análise de infravermelho foi feita com amostra de adesivo com mais de 48h de cura. O espectro, obtido por pastilha de KBr, é mostrado na Figura 4.7 a e o espectro obtido por ATR, na Figura 4.7 b.

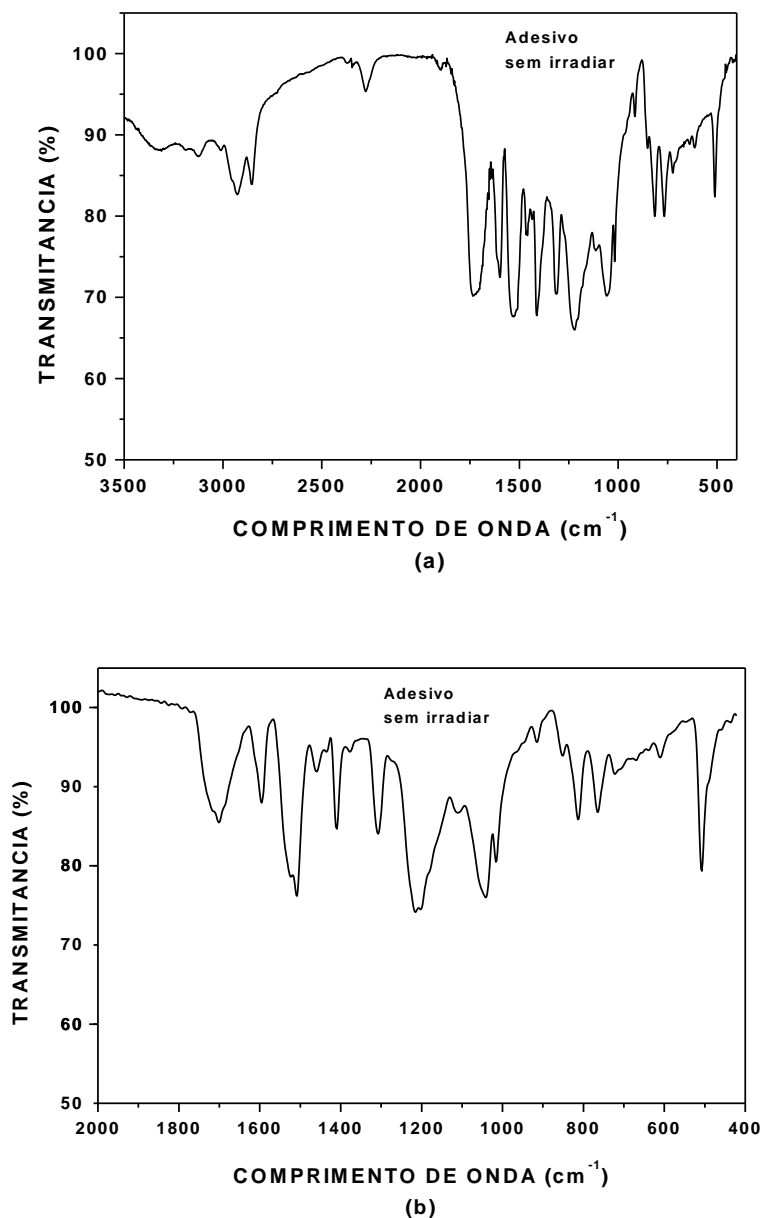


Figura 4.7 - (a) Espectro de infravermelho do adesivo sem irradiar, obtido por pastilha de KBr (b) espectro de infravermelho do adesivo sem irradiar, obtido por ATR

Na análise dos espectros foram observadas as bandas dos grupos funcionais do adesivo descritos por Favaro [92], observa-se a banda característica de grupos carbonila na região de 1730 cm^{-1} e de grupos hidroxila na região de 3370 cm^{-1} . A presença das duas bandas de absorção na região de 2820 e 2720 cm^{-1} está relacionada aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação C-H com a carbonila. A banda do grupo isocianato na região de 2230 cm^{-1} tende a desaparecer com a cura do adesivo; as bandas de uretanas

nas regiões de 1736, 1570 e 1520 cm^{-1} , que estão relacionadas aos estiramentos C=O e N-H, tendem a aumentar de intensidade [73,92].

4.1.5 Caracterização nanomecânica

A caracterização nanomecânica foi realizada conforme descrito no item 3.31. Na Figura 4.8 é apresentado uma curva típica de carga aplicada versus a profundidade de penetração da ponta Berkovich no adesivo de poliuretana não irradiado. Pode-se observar que o descarregamento é rápido o suficiente para não apresentar o abaulamento das curvas de carga versus penetração no início do descarregamento, chamado efeito “nariz” [57,58], indicando que as taxas de descarregamento e o tempo em carga máxima foram adequados à caracterização desse polímero por nanoindentação. Caso houvesse a presença do “nariz” no início do descarregamento, devido a uma baixa velocidade no processo de descarregamento, não seria possível determinar a rigidez, que é fundamental para se determinar a dureza e o módulo elástico a partir dos testes de nanoindentação. Além disso, verifica-se no final de cada descarregamento e no início de novo ciclo de carregamento, a histerese mecânica, devido ao comportamento viscoelástico do material em estudo.

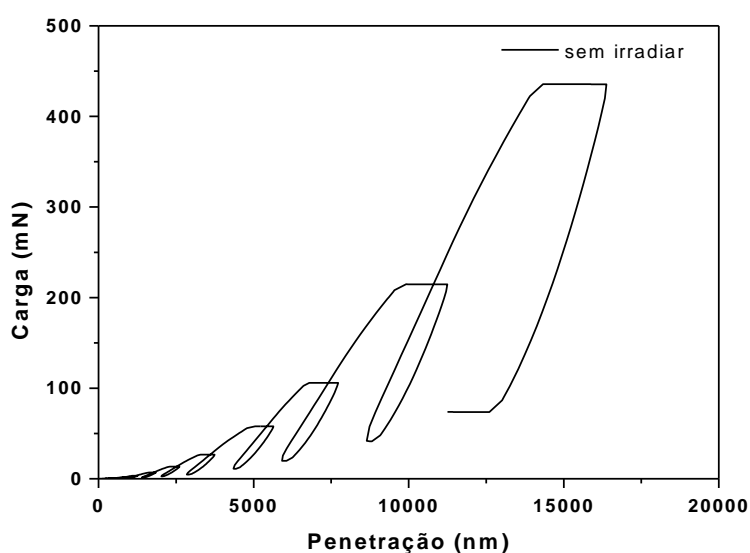


Figura 4.8 - Curva típica de carga aplicada versus a profundidade de penetração da ponta Berkovich no adesivo de poliuretana não irradiado

Na Figura 4.9 são apresentados os resultados de dureza e módulo elástico, em função da penetração da ponta no material, obtidos por nanoindentação.

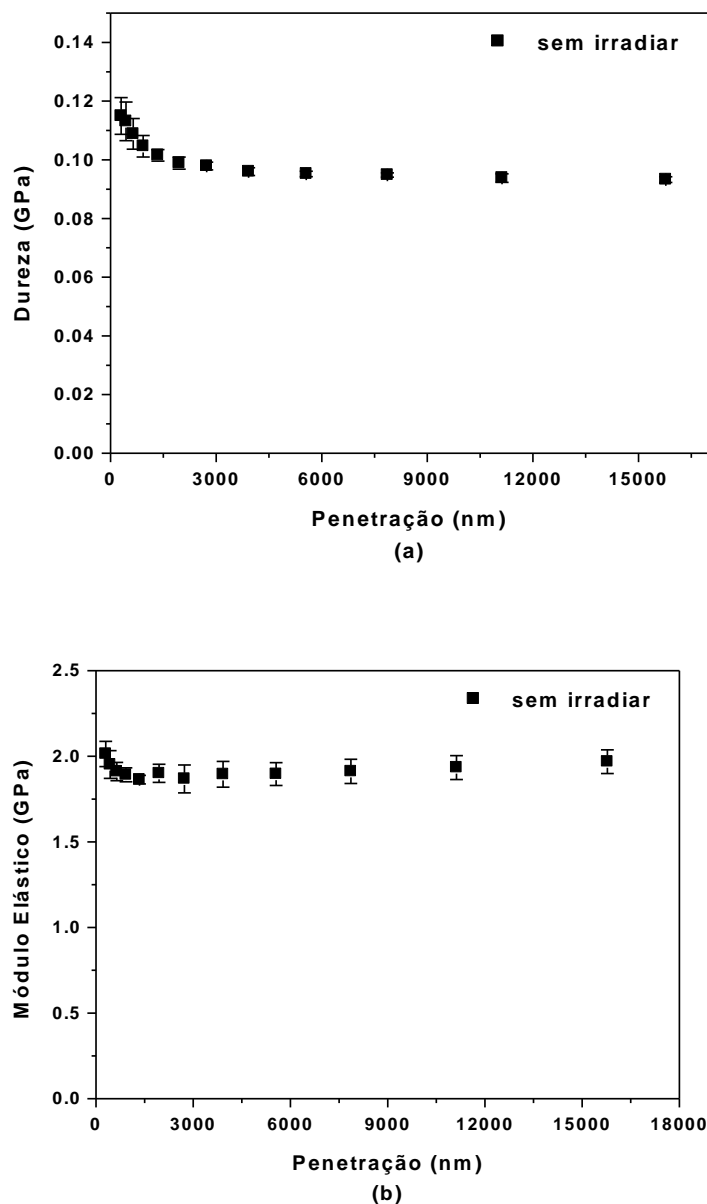


Figura 4.9 - (a) Curva da dureza X penetração para o adesivo sem irradiar (b) curva do módulo elástico X penetração para o adesivo sem irradiar

Observa-se que a dureza apresenta valores maiores para pequenas penetrações na região mais próxima à superfície. Para valores de penetração superiores a 10.000 nm a dureza fica constante em torno de 0,10 GPa. Nota-se uma maior dispersão nos valores da dureza para penetrações menores que 1000 nm do que para maiores penetrações, comportamento este atribuído em

parte à rugosidade da superfície, a qual foi determinada pela técnica de AFM como sendo $R_a = 12$ nm.

O módulo elástico também aumenta para medidas em baixas penetrações, o que é atribuído a modificações das propriedades na região da superfície, mas as alterações são relativamente menores que as alterações observadas para a dureza.

Na Figura 4.10a podem ser observadas as impressões deixadas pelos testes de nanoindentação. Verifica-se que ocorre uma recuperação elástica na região lateral das impressões, devido às propriedades viscoelásticas. Na Figura 4.10b, observa-se a imagem obtida por MEV de uma impressão feita com penetrador Berkovich. As imperfeições na lateral da impressão são devidas a detritos aderidos à ponta Berkovich em impressões anteriores.

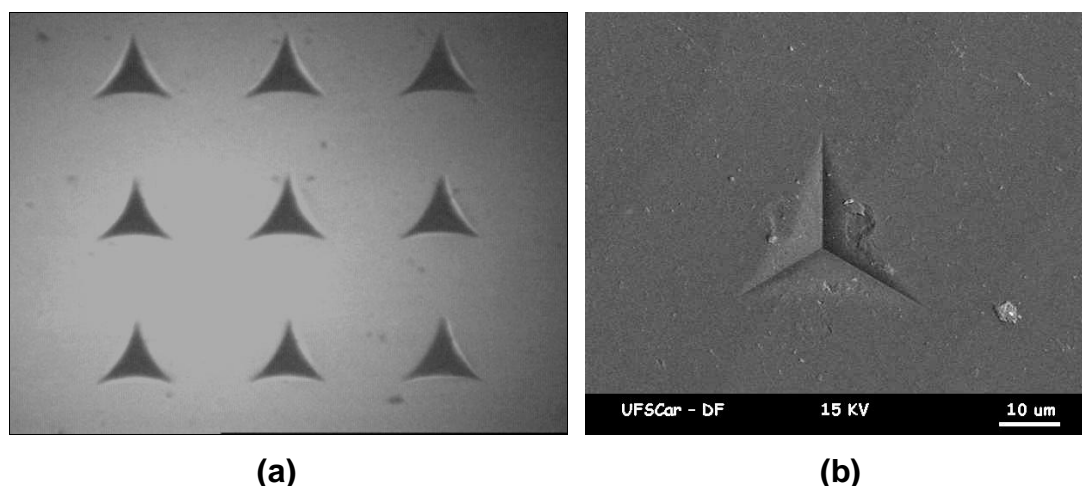


Figura 4.10 - (a) Microscopia ótica das indentações feitas com a ponta Berkovich com carga máxima de 400 mN e separação entre as impressões de 200 μ m; (b) microscopia eletrônica de varredura de uma indentação em adesivo de poliuretana com carga de 40 mN

Para a determinação das propriedades viscoelásticas, utilizou-se uma ponta esférica em indentações com carga constante e mede-se a variação da penetração em função do tempo. Na Figura 4.11 são apresentados os resultados da variação da penetração em função do tempo para um ensaio de fluência. Foram feitas medidas com patamares de 400 s em seis carregamentos, com cargas crescentes em cada uma das seis indentações neste material. As derivadas $dh^{3/2}/dt$, necessárias para a determinação da

viscosidade, equação 2.13, foram determinadas nos 100 s finais de cada uma das 6 cargas em cada indentação. Os valores para as maiores cargas não foram utilizados, pois para estas cargas já ocorre deformação viscoplástica.

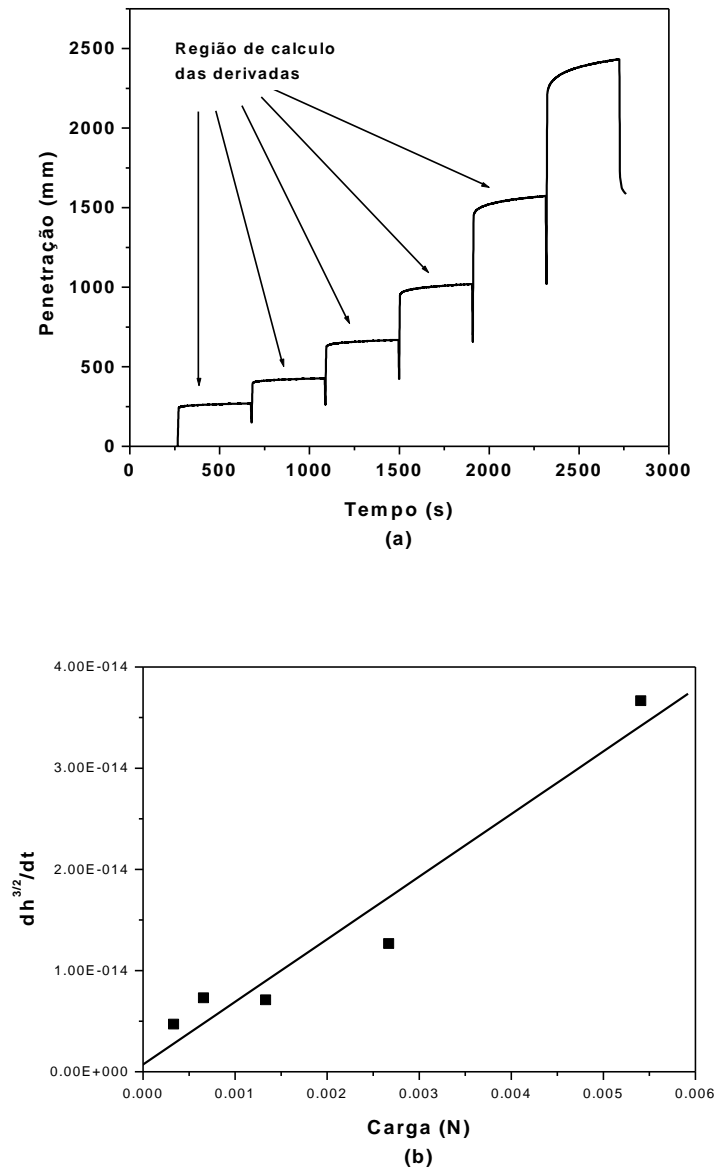


Figura 4.11 - (a) Curva típica da penetração em função do tempo para ensaio de fluência com ponta esférica no adesivo de poliuretana (b) variação de $dh^{3/2}/dt$ em função da carga aplicada no ensaio de fluência

Num ensaio de fluência para determinação de propriedades viscoelásticas é importante aplicar tensões relativamente baixas, para evitar a ocorrência de deformação plástica irreversível. Na Figura 4.12 é mostrado que

as medidas foram realizadas com cargas pequenas o suficiente para não ultrapassar a tensão de escoamento. Esse valor foi calculado usando o critério de Tabor [109]. Esse critério estabelece a tensão de escoamento como sendo igual a um terço da dureza, $H/3$. Baltá Calleja [110] relaciona a tensão de escoamento para materiais poliméricos como sendo igual à metade do valor da dureza. Assim, o limite utilizado neste trabalho é menor do que se utilizássemos os resultados baseados no trabalho de Baltá Calleja. Para esse material, que tem dureza da ordem de 0,10 GPa, o limite de escoamento foi estimado em 0,033 GPa. Na Figura 4.12 nota-se que para cargas até 5 mN a tensão média sob o penetrador é menor que o valor limite definido pelo critério de Tabor. A partir dos testes de variação da penetração sob carga constante foi determinado o valor da viscosidade aparente medido por nanoindentação, utilizando a equação 2.13 com ponta esférica de raio 150 μm . O valor obtido foi de $(9,4 \pm 0,5) \times 10^{12}$ Pa.s.

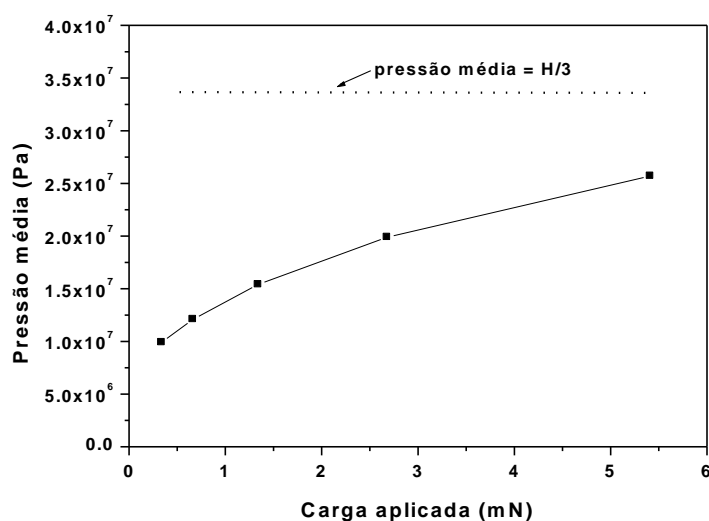


Figura 4.12 - Pressão média em função da carga aplicada em ensaio de fluência por nanoindentação com ponta esférica de raio 150 μm

Na Tabela 4.3 são mostrados os valores de dureza e módulos elásticos determinados usando a ponta Berkovich e os valores da viscosidade de alguns polímeros.

Tabela 4. 2 – Valores de dureza e módulo elástico, determinados com ponta Berkovich, e viscosidade para alguns materiais poliméricos

Material	Dureza (GPa)	Módulo Elástico (GPa)	Viscosidade (Pa.s)
Polycarbonato	0,18±0,02	3,10±0,05	30X10 ¹²
Epóxi	0,29±0,06	4,85±0,17	24X10 ¹²
Polipropileno	0,09±0,03	1,78±0,04	5,8X10 ¹²
Poliuretana linear	0,08±0,01	1,99±0,03	5,2X10 ¹²
PEBD	0,02±0,01	0,39±0,01	0,7X10 ¹²
Adesivo	0,10±0,01	2,0±0,01	9,4X10 ¹²

4.1.6 Caracterização mecânica - teste de tração e compressão

As curvas de tensão em função da deformação, obtidas nos ensaios de compressão, conforme descritos no item 3.3.3, para o adesivo são mostradas na Figura 4.13.

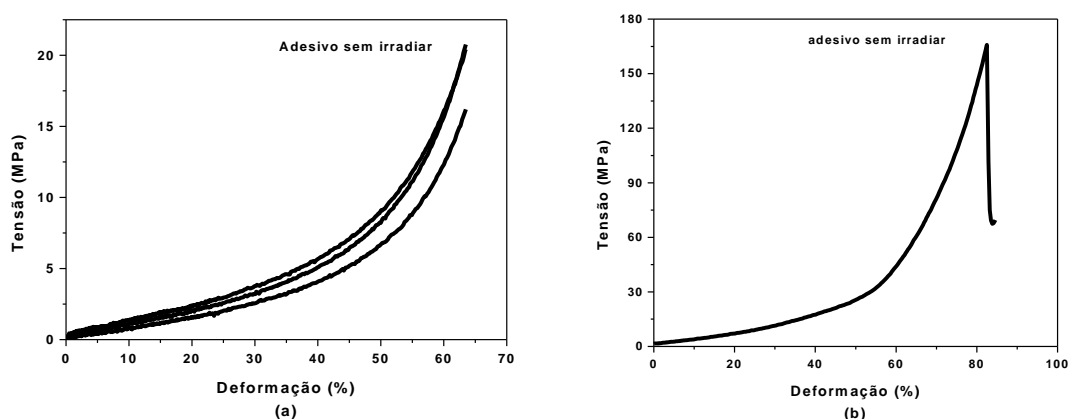


Figura 4.13 – Curva de tensão versus deformação para o ensaio de compressão do adesivo não irradiado (a) para tensão máxima de 60 % de deformação e (b) até a ruptura

As curvas de compressão versus deformação são típicas de um material elastomérico, sem a formação de pescoço e após o ensaio retornando ao tamanho original. A ruptura do material ocorreu com uma deformação de 82% e uma tensão 165 MPa. Considerando que a norma coloca que o teste seja feito até 60% de deformação, apenas uma amostra foi ensaiada até a ruptura.

As curvas de tensão, em função da deformação, obtidas nos ensaios de tração com o adesivo são mostradas na Figura 4.14. A curva apresentada é

típica de um comportamento dúctil com estiramento a frio [111]. A tensão aumenta até atingir o ponto de escoamento, a partir daí a deformação fica localizada na seção mais estreita do corpo de prova, formando um “pescoço”.

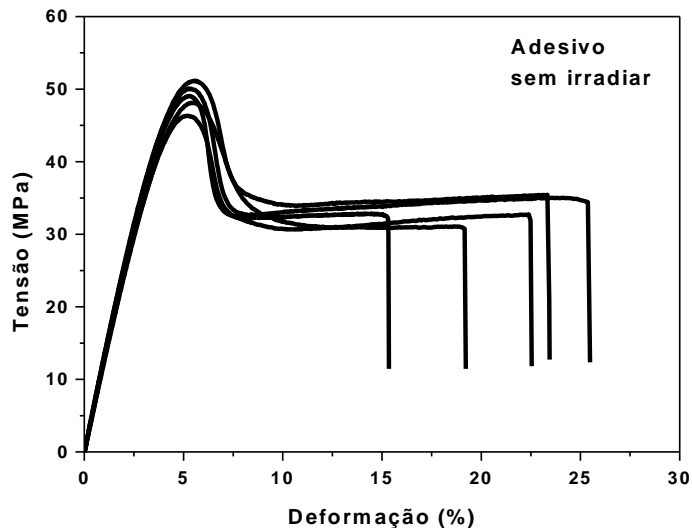


Figura 4.14 - Curva tensão versus deformação para o ensaio de tração do adesivo não irradiado

O ensaio de compressão proporciona a redução do tamanho dos defeitos e o ensaio de tração acentua essas falhas. Quando ocorrem fraturas dúcteis, grande parcela da deformação é plástica. Quando cessado o esforço, a fratura não é propagada ou progride muito lentamente. Aparecem depois de alcançado o ponto de escoamento e ocorrem por coalescência de microcavidades com vazios e ou por áreas de cisalhamento [52]. Na fratura frágil, a deformação é pequena e a fratura se propaga rapidamente.

A Figura 4.15 mostra as micrografias de fratura sob tração do adesivo sem irradiar, onde ficam evidentes etapas de fratura frágil: a fratura se iniciou através de uma falha na superfície, com a visualização de uma região de espelho (“mirror”) que aparece próxima da região onde se originou a trinca, a região mista ou de névoa (“mist”) e a região de ramificação das trincas (“hackle”) [112].

A região de espelho é a região onde ocorreu a propagação lenta da fratura a partir do ponto de nucleação. A trinca teve início em um defeito pré-existente ou criado pela deformação, onde houve concentração de tensões.

Estas tensões, em algum momento, excederam a tensão de ruptura local e houve o início da propagação da fratura [59]. A região de espelho da fratura é a região onde a trinca caminha em um único plano, com velocidade ainda muito baixa, formando uma superfície plana e lisa, que lembra um espelho [112].

A região mista ou de névoa acontece quando a trinca encontra uma mudança de direção das tensões principais, fazendo com que se desvie do seu plano original de propagação, formando pequenos sulcos radiais na superfície de fratura [113]. A região de ramificação das trincas é o estágio seguinte à região de névoa, onde a trinca original sofre várias bifurcações e apresenta aumento da velocidade de propagação.

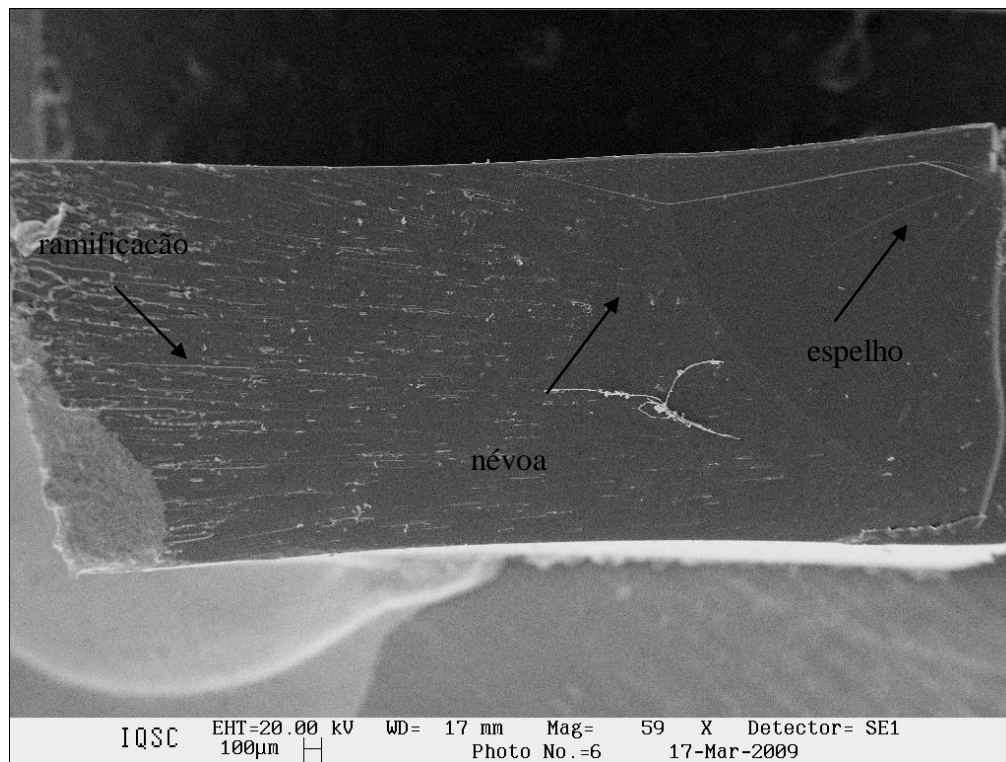


Figura 4.15 - Micrografia por MEV da fratura sob tração do adesivo não irradiado.

4.2 ADESIVO IRRADIADO

Neste item é discutida a caracterização do adesivo de poliuretana irradiado com radiação ultravioleta A, ultravioleta C e radiação Gama. Foram analisadas as características mecânicas das resinas poliuretanas, conforme procedimento descrito no item 3.3.2, as térmicas, item 3.6 e as microestruturais, item 3.8.

4.2.2 Caracterização térmica

Duas técnicas de análise térmica foram utilizadas neste estudo: a análise termogravimétrica (TGA) e a análise dinâmico-mecânica (DMA). A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para o estudo de decomposição do adesivo, avaliando as suas etapas de decomposição. Já com a análise dinâmico-mecânica (DMA), estudou-se o comportamento mecânico do adesivo frente a uma solicitação senoidal, avaliando suas propriedades viscoelásticas e a sua temperatura de transição vítrea.

4.2.2.1 Estudo termogravimétrico

A análise termogravimétrica (TGA) se baseia no estudo do acompanhamento da perda de massa de uma amostra colocada em uma balança dentro de um forno com temperatura programável. Esta amostra é submetida a uma razão de aquecimento previamente definida, onde, então, o equipamento monitora a perda de massa. O resultado desta análise é uma curva termogravimétrica, em que se observa a decomposição da amostra em etapas características com temperaturas definidas, podendo assim avaliar os eventos térmicos de forma independente. Esta análise foi feita com o adesivo de poliuretana após ser irradiado com UVA, UVC e gama. São, assim, obtidas as temperaturas de início e final de perda de massa. Foi utilizado o mesmo procedimento que o usado para o adesivo sem irradiar, item 4.1.2.1.

A curva obtida para a análise termogravimétrica do adesivo irradiado com 1436h de exposição à radiação UVA é mostrada na Figura 4.16.

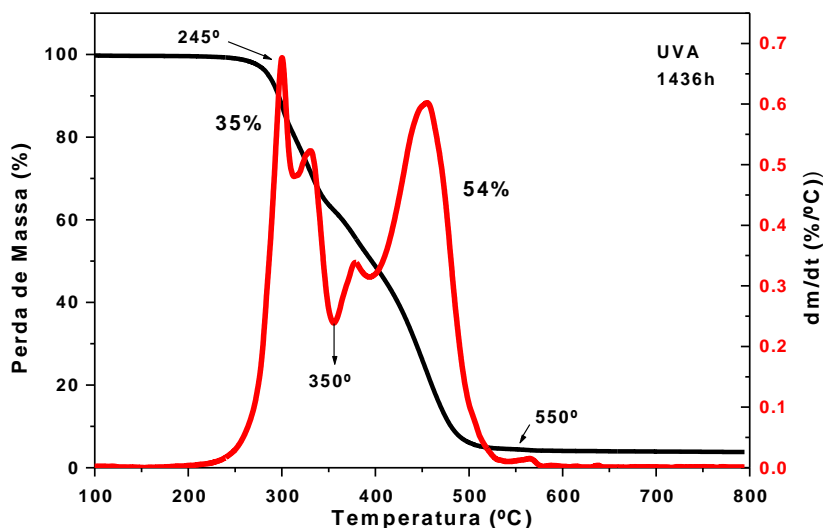


Figura 4.16 – Curva TG/DTG da amostra do Adesivo irradiado com UVA por 1436h

O adesivo irradiado com UVA mostra-se estável até a temperatura de 245 °C, onde começa a perder massa em duas etapas de decomposição. A primeira começando em 245 °C e terminando em 350 °C com uma perda de massa de 35%, referente ao rompimento das ligações uretanas; a segunda começa em seguida e termina em 550 °C com uma perda de massa de 54%. Em relação ao adesivo sem irradiar, os valores de início e término da primeira etapa apresentam valores semelhantes; porém, acontece mais um pico indicando a ocorrência de mais um evento térmico. Na segunda etapa além de terminar em temperatura superior a do adesivo sem irradiar, o pico em torno de 450 °C que, no adesivo sem irradiar é discreto, aqui está pronunciado, indicando que houve alterações nas ligações características do polioli.

A Figura 4.17 mostra a curva obtida para a análise termogravimétrica do adesivo irradiado com UVC com 1490h de exposição. Aqui se observa que o adesivo mostra-se estável até a temperatura de 240 °C, sendo que começa a perder massa em duas etapas de decomposição. A primeira começando em 240 °C e terminando em 350 °C com uma perda de massa de 40%; a segunda começa em seguida e termina em 523 °C com uma perda de massa de 49%.

Observa-se que na segunda etapa de decomposição, onde ocorre a decomposição do polioli, ocorrem mais dois picos, indicando a ocorrência de mais dois eventos térmicos na decomposição, após o adesivo ser submetido à radiação UVC. Há, também, uma diminuição na temperatura onde se inicia a

decomposição térmica e na percentagem de material que se decompõe na segunda fase, indicando que pode ter ocorrido rompimento de ligações características do polioli, a ligação éster ou a ligação C=C.

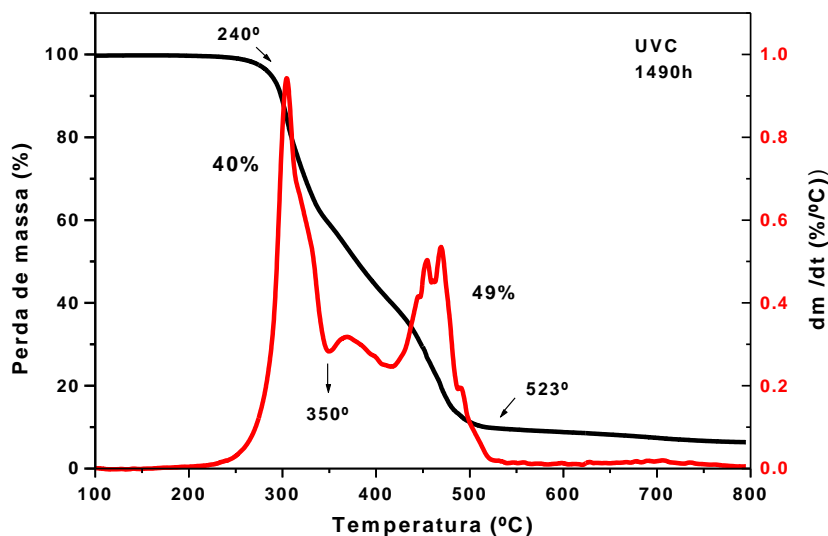


Figura 4.17 - Curva TG/DTG da amostra do Adesivo irradiado com UVC por 1490h

A Figura 4.18 mostra as curvas obtidas para a análise termogravimétrica do adesivo irradiado com radiação gama, com doses de 1 kGy, 25 kGy e 100 kGy. Pode-se observar que o adesivo mostra-se estável até a temperatura de 240 °C, para 1 kGy, e de 260 °C para os outros dois valores de dose. A quebra da ligação uretana inicia-se em torno de 350 °C para os três valores de dose aplicada e perda de massa em torno de 38% na primeira etapa. Valores semelhantes ao do adesivo sem irradiar, exceto para a dose de 1 kGy, que iniciou a perda de massa com temperatura mais baixa. Os picos presentes na primeira etapa de decomposição são semelhantes aos picos do adesivo sem irradiar. A segunda etapa termina em torno de 550 °C com uma perda de massa de 56% para os três valores de dose aplicada. Valores estes um pouco acima dos valores encontrados para o adesivo sem irradiar, sendo que os picos indicam a presença de um evento térmico a mais, indicando que houve alguma mudança no polioli. Como o término da decomposição e os restos da decomposição são semelhantes para o adesivo irradiado com radiação gama e para o não irradiado não há indícios que houve quebra de cadeias, podendo ter ocorrido um entrecruzamento de cadeias.

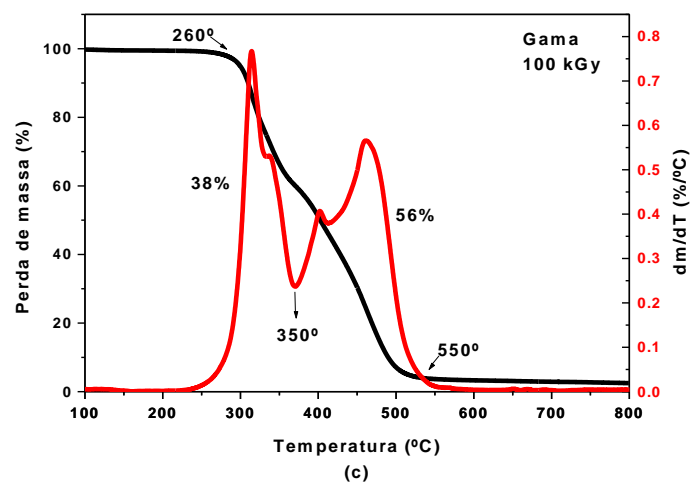
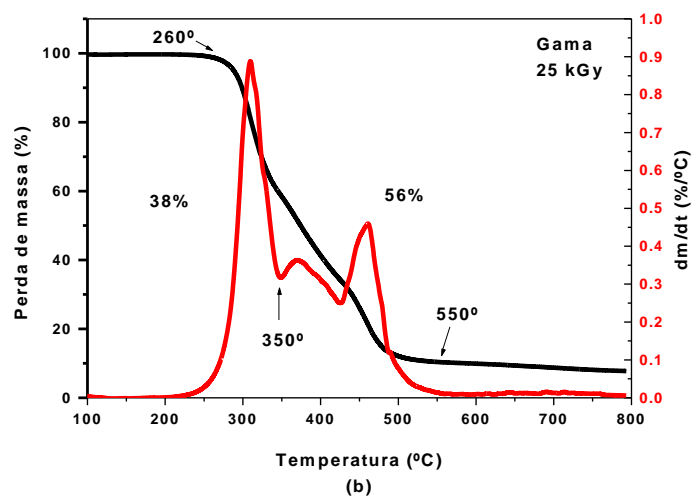
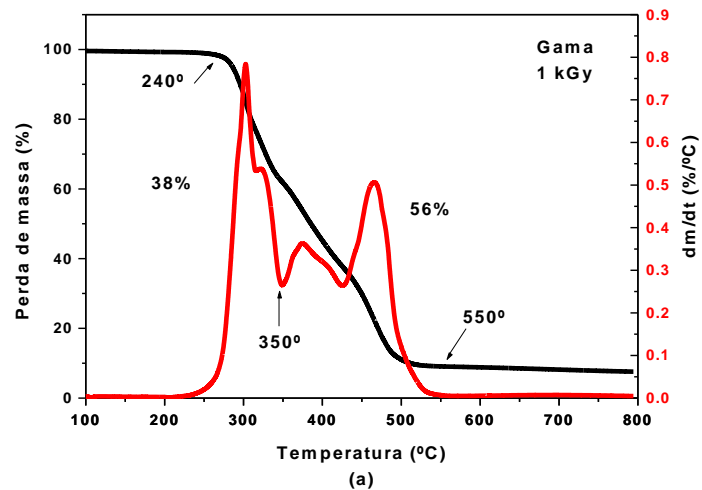


Figura 4.18 - Curva TG/DTG da amostra do Adesivo irradiado com radiação gama (a) com dose de 1 kGy (b) com dose de 25 kGy (c) com dose de 100 kGy

4.2.2.2 Determinação da temperatura de transição vítrea

A Figura 4.19 mostra as curvas do ensaio de DMA para a amostra de adesivo de poliuretana.

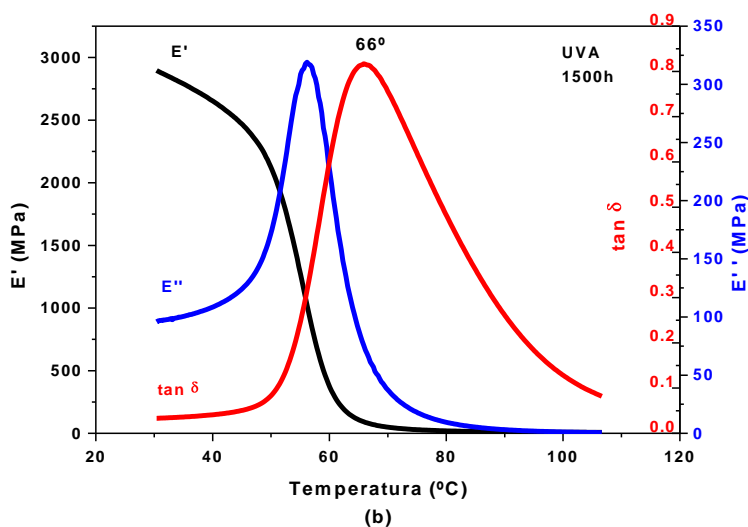
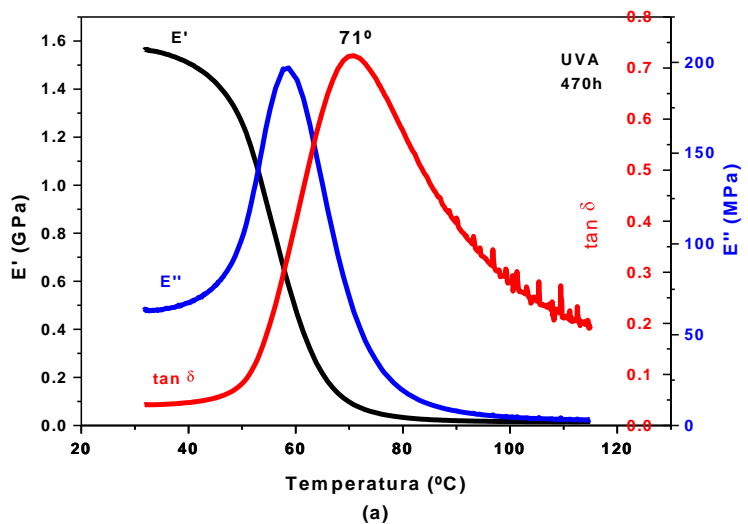


Figura 4.19. Curvas obtidas no ensaio dinâmico mecânico do adesivo de poliuretana irradiado com UVA (a) 470h (b) 1500h

Observa-se um aumento da temperatura de transição vítrea para os dois tempos de exposição, sendo superiores a 60 °C, a T_g do adesivo sem irradiar. Um aumento da T_g indica a necessidade de uma energia maior para se iniciar a mobilidade das cadeias. A presença de grupos polares ésteres, uretanos, amidas e uréia, com polaridade crescente nesta ordem [52], podem aumentar a

T_g , se forem variadas as suas concentrações, que tendem a aproximar mais fortemente as cadeias entre si.

De acordo com as curvas obtidas observa-se que o adesivo irradiado com 470h tem um pico de $\tan \delta$ em 71 °C enquanto que o adesivo irradiado com 1500h tem um pico de $\tan \delta$ em 66 °C. Essa diminuição da temperatura da transição vítrea com o aumento do tempo de exposição pode estar relacionada à maior mobilidade, que pode ter sido ocasionado por cisão de cadeias, ocasionado um aumento de pontas, que gera um aumento do volume livre e pode facilitar a movimentação das cadeias.

Estes fatos são um indicativo que houve mudanças no grupo éster, na ligação C=C ou nas ligações do pré polímero, que tanto pode ser um aumento dos entrecruzamentos, pois a T_g aumentou em relação ao adesivo sem irradiar, ou uma cisão de ligações, pois com o aumento do tempo de exposição o aumento da T_g não foi tão pronunciado.

A Figura 4.20 mostra as curvas do ensaio de DMA para a amostra de adesivo de poliuretana submetidos à radiação UVC.

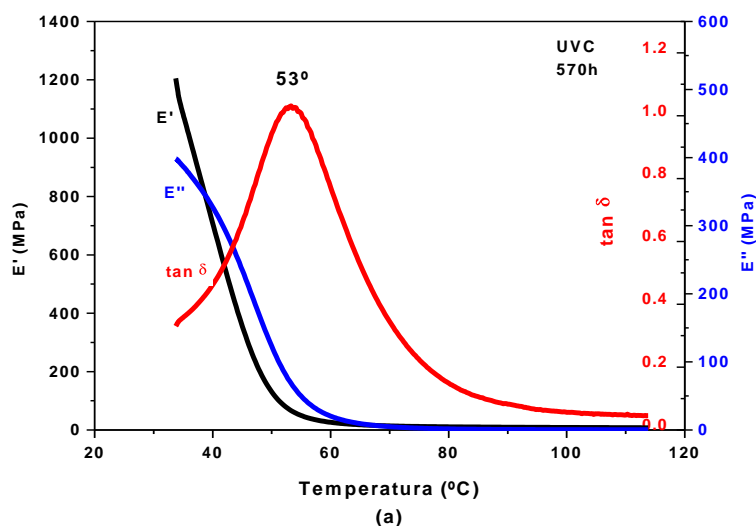


Figura 4.20. Curva dinâmico mecânico do adesivo de poliuretana irradiado com UVC por 570h

A diminuição da temperatura de transição vítrea do adesivo irradiado com UVC, em relação ao adesivo sem irradiar, pode estar relacionada à cisão de cadeias, quando comparado aos resultados da análise termogravimétrica

que indicam que houve alterações nas ligações dos grupos funcionais do polioli. Assim, podemos concluir que as ligações éster estão sendo afetadas.

A Figura 4.21 mostra as curvas do ensaio de DMA para a amostra de adesivo de poliuretana submetidos à radiação gama.

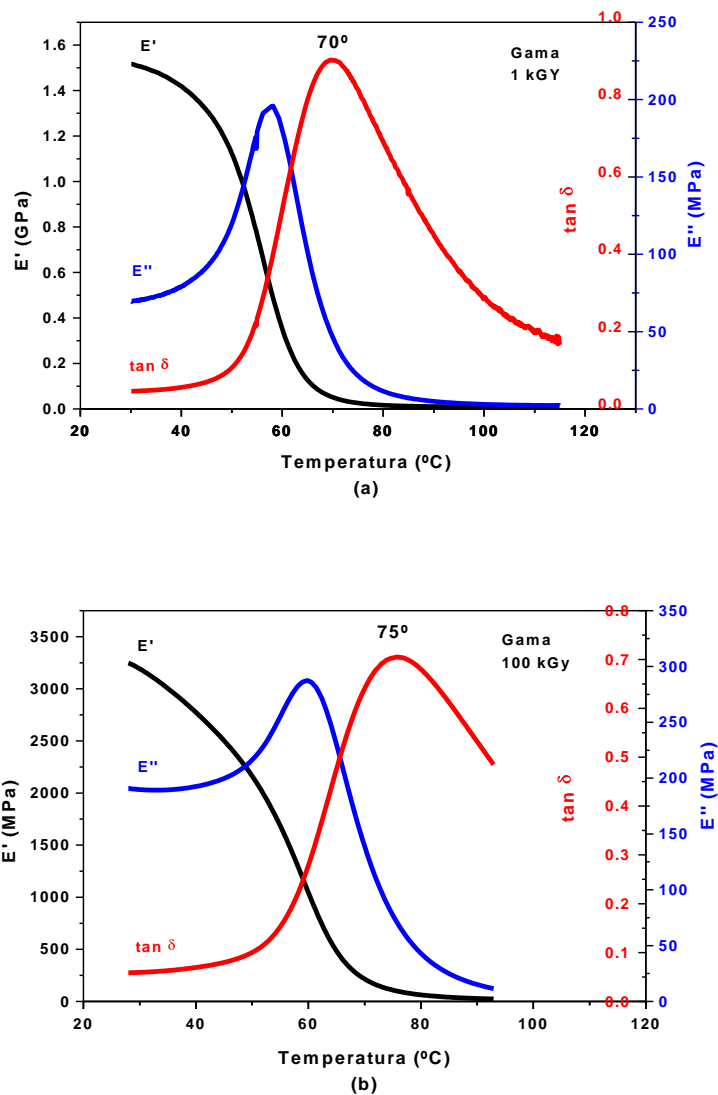


Figura 4.21. Curva dinâmico mecânica do adesivo de poliuretana irradiado com radiação gama (a) 1 kGy, (b) 100 kGy

A temperatura de transição vítrea para os adesivos irradiados com radiação gama apresentam um aumento em relação ao polímero não irradiado, sendo que esse aumento é maior para maiores doses aplicadas, pois se verifica que a T_g é de 70°C para dose de 1 kGy e de 75°C para dose de 100 kGy.

Isto indica que houve um aumento da concentração de grupos polares no adesivo. Segundo Araújo [74], a cura da poliuretana não ocorre com a totalidade dos sítios disponíveis, devido a impedimento estérico das cadeias e a tridimensionalidade das ligações. Como a energia da radiação gama é em torno de 5 MeV e mais penetrante do que as outras radiações analisadas [114], a energia fornecida ao adesivo deve favorecer estas ligações incompletas.

4.2.3 Caracterização microestrutural

A profundidade de penetração dos raios X na difração depende da densidade da amostra, do coeficiente de absorção linear, da energia e do ângulo de incidência do feixe de raios X incidente [106]. A análise por difração de raios X tem uma penetração de característica em torno de 20 μm , o que fornece informações de alterações de estrutura na superfície, que necessitam ser complementadas por outras técnicas de análise de superfície, como a microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as medidas do ângulo de contato, para confirmar tendências de alterações.

Foram feitas análises por difração de raios X em amostras do adesivo de poliuretana para verificação da cristalinidade do material, após ser irradiado com UVA, UVC e radiação gama. O perfil de difração Bragg - Brentano de raios X da poliuretana irradiado com UVA é mostrado na Figura 4.22.

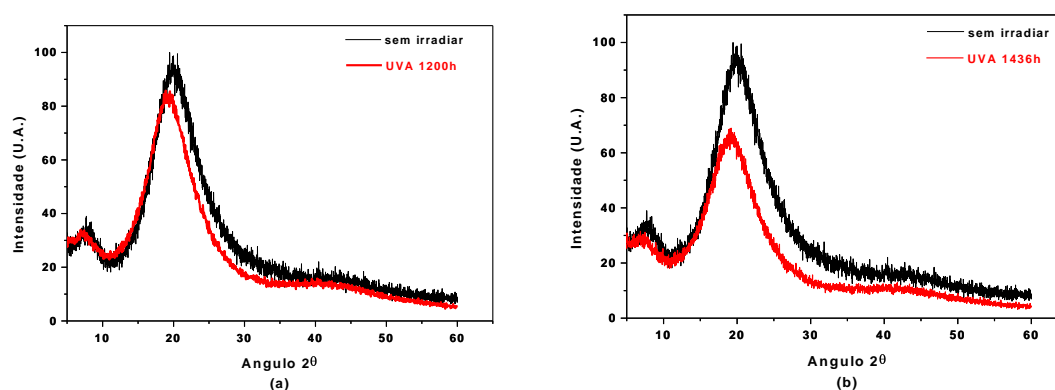


Figura 4.22 - Perfis de difração de raios-X normalizados do adesivo de poliuretana sem irradiar e irradiada com UVA (a) 1200h de exposição (b) 1436h de exposição

Observa-se que o padrão do perfil do difratograma de raios X para o adesivo irradiado e não irradiado não se altera com a exposição à radiação ultravioleta A, porém, ocorre uma diminuição na intensidade do pico em torno de 20° . Como este pico está relacionado ao empilhamento dos segmentos rígidos que contêm anéis aromáticos originários do MDI presentes no pré polímero, uma diminuição da intensidade pode indicar ou uma quebra nas ligações C=C de ressonância do anel aromático ou uma cisão das ligações C-O ou N-H presentes no polioliol, e em menor percentagem no pré polímero.

A Figura 4.23 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da superfície do adesivo com diferentes tempos de exposição à radiação UVA.

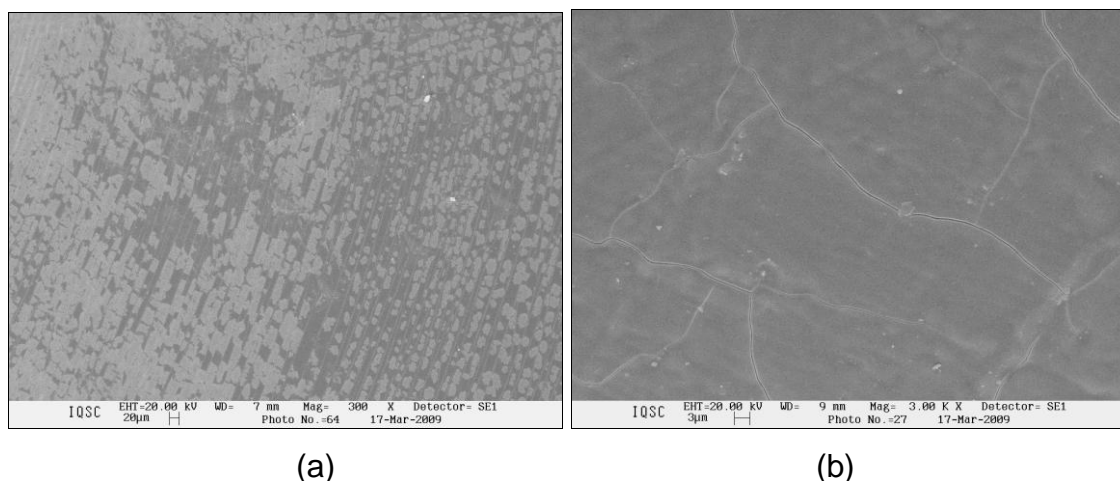


Figura 4.23 – Micrografia obtida por MEV do adesivo exposto à radiação UVA (a) 1200h (b) 2000h

As micrografias mostram que a superfície do adesivo apresenta trincas longas e ramificadas, as quais indicam que, na superfície do adesivo, houve um aumento de tensão mecânica com o rompimento de ligações. As ligações C-O ou N-H podem ter sido rompidas, pois isto aumentaria a proximidade das cadeias e aumentaria as ligações secundárias, gerando um aumento da T_g e o amarelamento do adesivo, assim como o aumento da dureza do material.

Na Figura 4.24b é mostrado um corpo de prova para o ensaio de tração que foi submetido a 1500h de radiação UVA, e na Figura 4.24a um corpo de prova sem irradiar, pode-se observar o amarelamento do corpo de prova de adesivo irradiado.

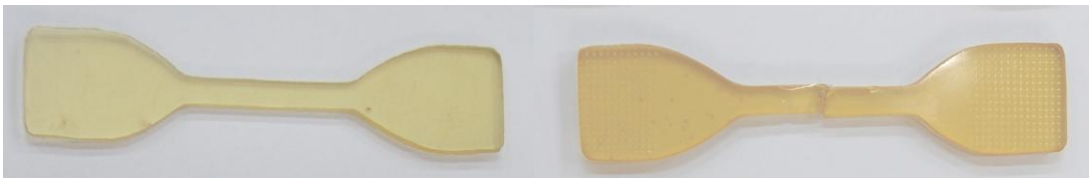


Figura 4.24 - Corpos de prova utilizados nos ensaios de tração. (a) Corpo de prova sem irradiar (b) Amostra submetida a 1500h de radiação UVA após o ensaio de tração.

Na Figura 4.25 é mostrado o perfil de difração de raios X para o adesivo submetido à radiação UVC por 1490h.

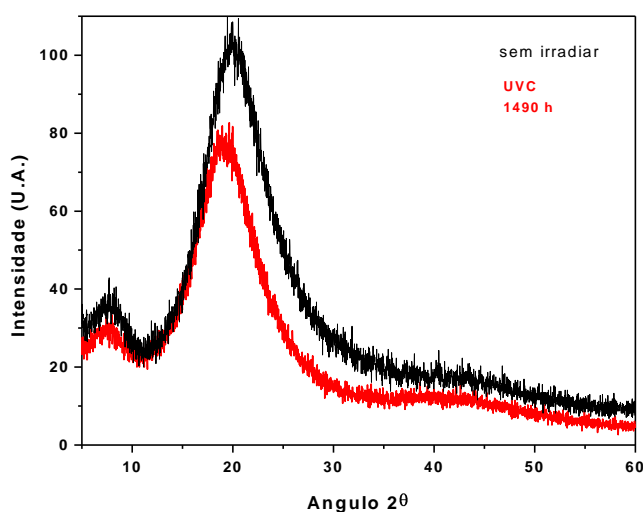


Figura 4.25 - Perfis de difração de raios-X normalizados do adesivo de poliuretana sem irradiar e do irradiado com UVC, 1490h de exposição

O difratograma normalizado do adesivo submetido à radiação UVC não apresenta mudanças significativas em relação ao sem irradiar, observando-se apenas uma ligeira diminuição na intensidade do pico no ângulo de 20°. Na Figura 4.26 são apresentadas as micrografias obtidas por MEV, que não indicam alterações significativas na superfície.

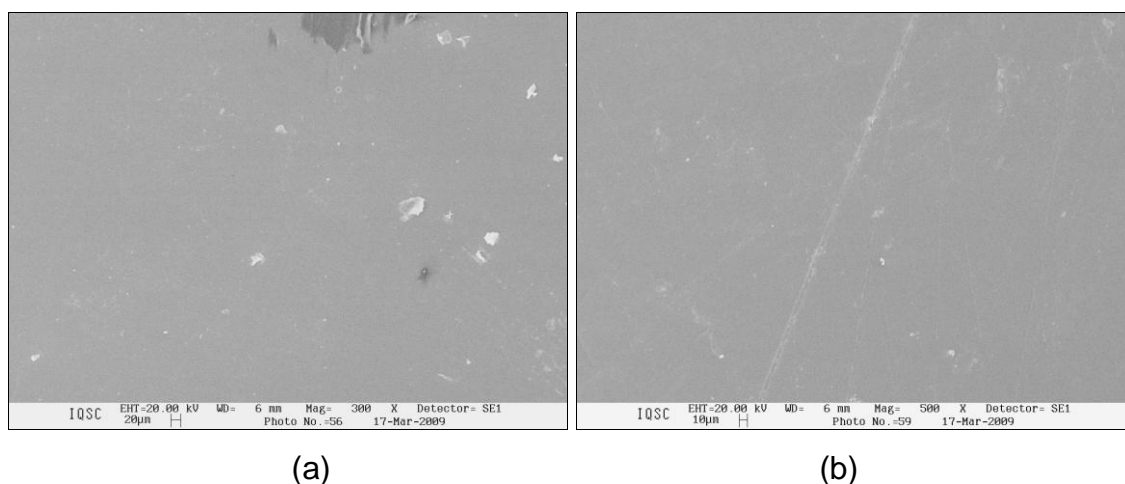


Figura 4.26 – Micrografia do adesivo exposto à radiação UVC (a) 315h (b) 1270h

A análise térmica havia sugerido que as ligações afetadas pela radiação UVC, as ligações éster e/ou a ligação C=C, devem estar sofrendo cisão sem ocorrer um entrecruzamento. Como a radiação UVC é mais penetrante que a radiação UVA, as ligações afetadas podem ser as mais internas. Assim, a alteração das tensões mecânicas na superfície é menos significativa, o que não gera trincas na superfície.

Na Figura 4.27 é mostrado o perfil do de difração normalizado de raios X para o adesivo submetido à radiação gama com dose de 25 kGy.

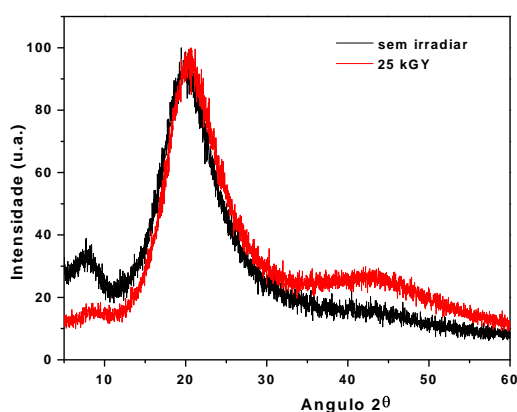


Figura 4.27 - Perfil de difração de raios-X normalizados do adesivo de poliuretana sem irradiar e irradiada com radiação gama com dose de 25 kGy

Na Figura 4.27 observa-se que a posição e a intensidade do pico de 20° são idênticos para o adesivo não irradiado e o irradiado com radiação gama, o que sugere que não houve alterações no anel aromático com a radiação gama.

O adesivo irradiado apresenta uma diminuição do pico em 8° que está relacionado ao poliol [115] e um pico largo em 45° aparece provavelmente relacionado a uma mudança nas ligações C-C ou C-H do poliol, ou devido a um maior ordenamento da estrutura, pois a análise térmica sugere que houve um aumento das ligações cruzadas das cadeias do adesivo. A Figura 4.28 mostra a micrografia do adesivo exposto a radiação gama com dose de 25 kGy, onde não pode se observar mudanças na superfície.

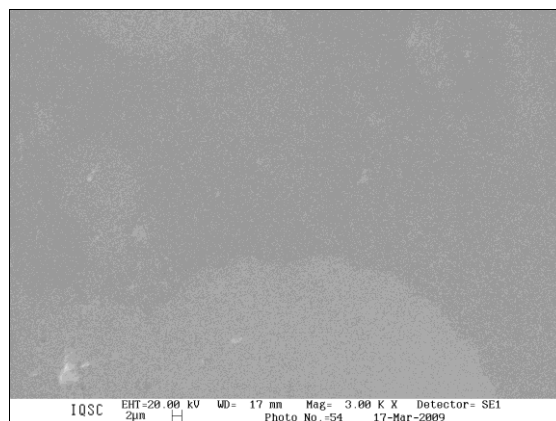


Figura 4.28 – Micrografia do adesivo exposto à radiação gama com dose de 25 kGy

A Figura 4.29 apresenta o perfil difração de raios X normalizados do adesivo de poliuretana sem irradiar e irradiada com radiação UVA, UVC e Gama com dose de 25 kGy.

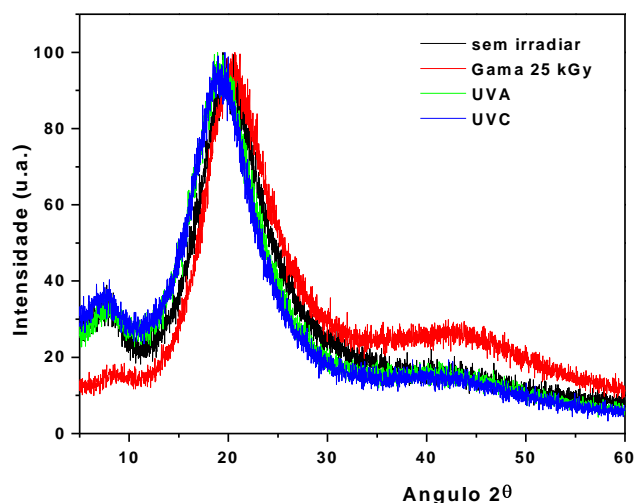


Figura 4.29 - Perfil de difração de raios-X normalizados do adesivo de poliuretana sem irradiar e irradiada com radiação UVA, UVC e Gama com dose de 25 kGy

Observa-se que apenas a radiação gama produz alteração significativa no padrão de difração de raios X do adesivo, com a diminuição do pico de 8° e o aparecimento de um pico largo em 45° . As radiações UVA e UVC apresentam o mesmo padrão de difração apenas deslocando um pouco o pico de 20° e diminuindo a sua intensidade em relação ao adesivo não irradiado.

Na Figura 4.30 são mostrados os valores das medidas do ângulo de contato para o adesivo em função do tempo de exposição.

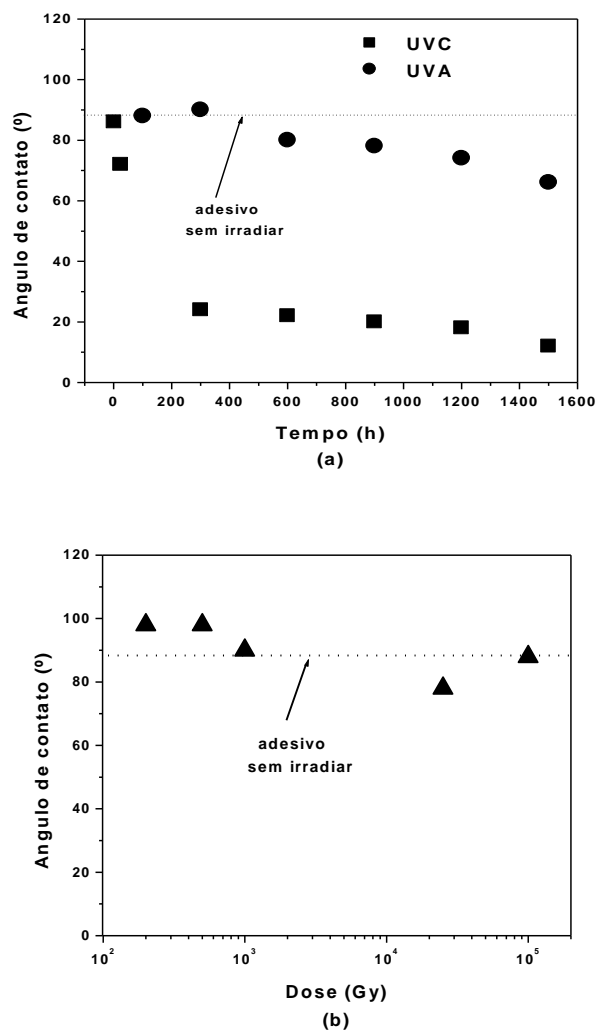


Figura 4.30 – (a) Ângulo de contato do adesivo em função do tempo de exposição à radiação UVA e UVC (b) ângulo de contato do adesivo em função da dose aplicada de radiação gama

Na Figura 4.30a pode se observar os gráficos das medidas do ângulo de contato em função do tempo de exposição. As amostras de adesivo irradiado com UVA apresentam valores para o ângulo de contato próximo ao da amostra sem irradiar. Já com a irradiação por UVC ocorre a diminuição do ângulo de

contato após 200h de exposição. Com a irradiação gama ocorre um aumento do ângulo de contato para baixas doses, enquanto que para doses de 25 kGy e de 100 kGy o valor do ângulo de contato é próximo ao da amostra não irradiada. Zia [116] observou que com a radiação UVA o ângulo de contato em uma poliuretana termoplástica apresentava uma diminuição mais acentuada.

A microscopia de força atômica permite fazer medidas de rugosidade da superfície e também a visualização do perfil da superfície. O adesivo sem irradiar apresenta uma rugosidade R_a de 12 nm com um perfil homogêneo. A Figura 4.31 mostra a microscopia por AFM de um adesivo exposto à radiação UVA por 1000h.

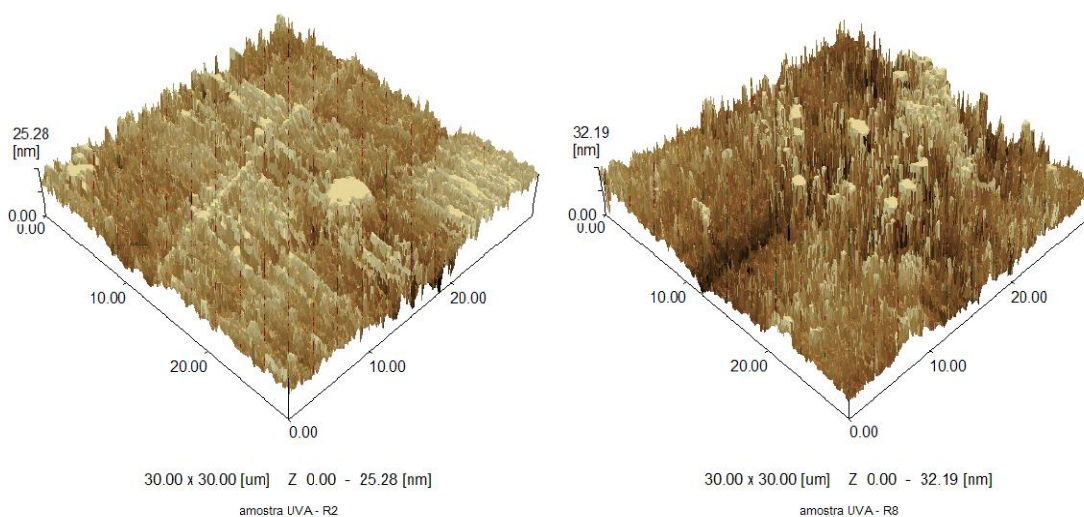


Figura 4.31 – Imagens obtidas por microscopia de força atômica de adesivo de poliuretana irradiada com UVA, por 1000h

A microscopia por AFM do adesivo submetido à radiação UVA mostra que o padrão de homogeneidade não é mantido, provavelmente devido à quebra de ligações na superfície. A Figura 4.32 mostra a microscopia de AFM de uma amostra de adesivo exposta à radiação UVC por 1000h.

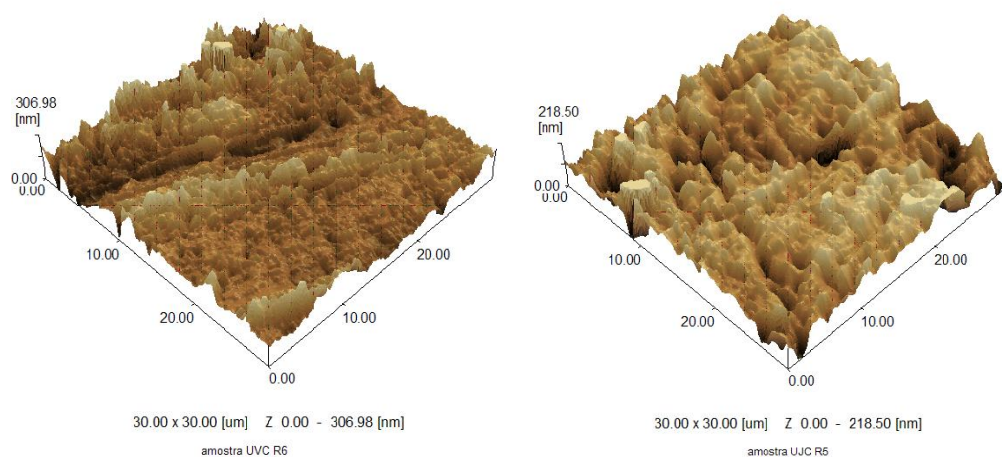


Figura 4.32 – Microscopia de força atômica de adesivo de poliuretana irradiado com UVC

As amostras irradiadas com UVC mostram o aparecimento de picos mais elevados e vales mais profundos. A rugosidade aumenta em relação à amostra sem irradiar. Isso pode indicar que houve quebra de ligações em maiores profundidades ou um aumento do entrecruzamento, causando aumento das tensões. O valor de R_a para o adesivo irradiado com UVC é de 65 nm.

A Figura 4.33 mostra a microscopia de AFM de adesivo de poliuretana irradiado com radiação gama com dose de 25 kGy, onde se observa que ocorre um aumento da rugosidade do adesivo, que pode ser atribuído a tensionamento interno, devido a um aumento das ligações cruzadas. O valor de R_a para o adesivo irradiado com gama é de 125 nm.

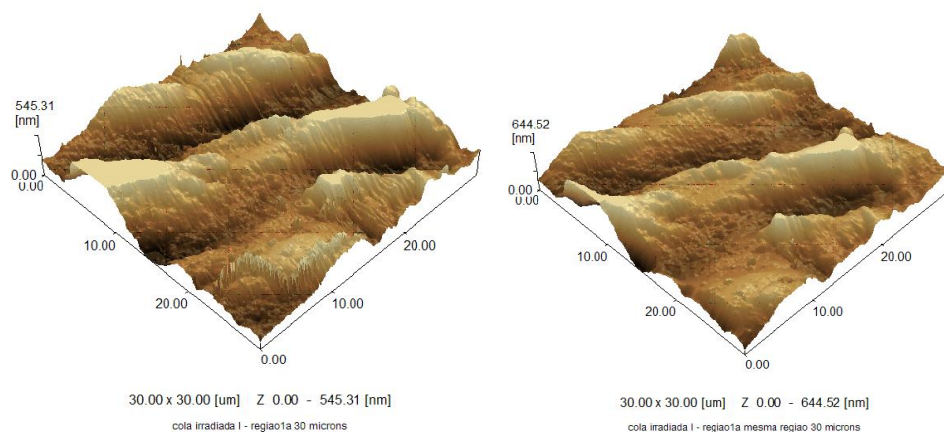


Figura 4.33 – Microscopia de força atômica de três amostras de adesivo de poliuretana irradiados com radiação gama dose de 25 kGy

Torrisi e colaboradores, em seu estudo das modificações mecânicas produzidas por feixe de elétrons em polietileno de alta densidade, encontraram um aumento da rugosidade atribuído a um aumento da do entrecruzamento de cadeias [117].

4.2.4 Espectrometria de absorção na região do infravermelho

A técnica foi utilizada no acompanhamento da degradação dos adesivos submetidos à radiação, já que a ausência ou diminuição da intensidade de determinada banda, característica do adesivo, pode indicar que aquele grupo funcional foi atacado ou a manutenção do espectro indica a manutenção da estrutura do polímero e, portanto, ausência de degradação do grupo funcional em observação.

O espectro obtido com pastilha de KBr gerou um espectro com picos mais definidos, principalmente para comprimentos de onda entre 4000 e 3000 cm^{-1} . Porém, não há como ter em todas as pastilhas uma distribuição homogênea do adesivo, devido à dificuldade em se obter amostras de granulometria uniforme, não permitindo, assim, análises quantitativas pela observação da variação da intensidade dos picos e, sim, apenas uma análise qualitativa.

A dificuldade da utilização da técnica ATR foi o baixo sinal obtido, devido à rugosidade da superfície do adesivo, o que dificulta o contato da amostra com o cristal, diminuindo a relação sinal-ruído, apesar de esta técnica ser a mais indicada para análise de alterações de ligações químicas na superfície [108].

Skiens [118] observou que todos os polímeros têm graus de resistência diferentes a radiação, mas todos sofrem efeitos em suas propriedades. As técnicas para estudo dos efeitos devem se complementar para verificar qual ligação esta sendo afetada, pois nenhuma técnica pode, isoladamente, indicar qual ligação esta sendo realmente afetada, principalmente em polímeros reticulados.

Na Figura 4.34 são mostrados os espectros de infravermelho do adesivo irradiado com UVA por 1436h, obtido com pastilha de KBr, Figura 4.34a, e por

ATR, Figura 434b; pode-se observar o baixo sinal obtido por ATR e o ruído intenso para comprimentos de onda entre 4000 e 3000 cm^{-1} .

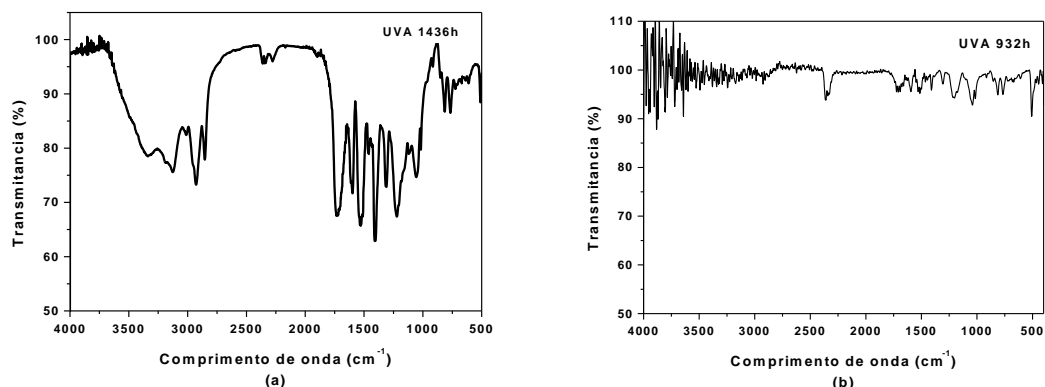


Figura 4.34 - Espectro de infravermelho do adesivo (a) irradiado com UVA obtido por pastilha de KBr (b) irradiado com UVA obtido por ATR

Na Figura 4.35 é mostrado o espectro de infravermelho do adesivo sem irradiar, obtido por pastilha de KBr sobreposto ao espectro de infravermelho do adesivo irradiado com UVA por 1436h.

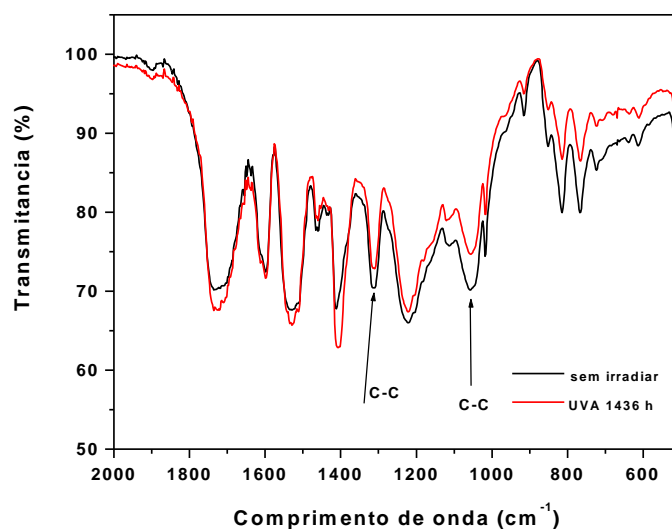


Figura 4.35 – Espectro de infravermelho do adesivo sem irradiar obtido por pastilha de KBr sobreposto ao espectro de infravermelho do adesivo irradiado com UVA por 1436h

Nota-se, na Figura 4.35, que todos os picos que aparecem no espectro da amostra não irradiada estão presentes também no espectro do adesivo irradiado, apenas com variação na intensidade. O espectro obtido por ATR não apresenta picos com definição suficiente para fornecer informações sobre as

alterações nas ligações que a radiação UVA pode causar, como o rompimento das ligações C-C no polioli, C-H no metileno do MDI ou C-N [119], que causariam o amarelamento do polímero. O espectro obtido por pastilha de KBr não apresenta nenhum pico que mantenha a mesma proporção. Assim, não é possível comparar após ser irradiado para que se possa afirmar que a espessura da pastilha não está interferindo no resultado.

Na Figura 4.36 são mostrados os espectros do adesivo irradiado com UVC obtidos por ATR e por pastilha de KBr.

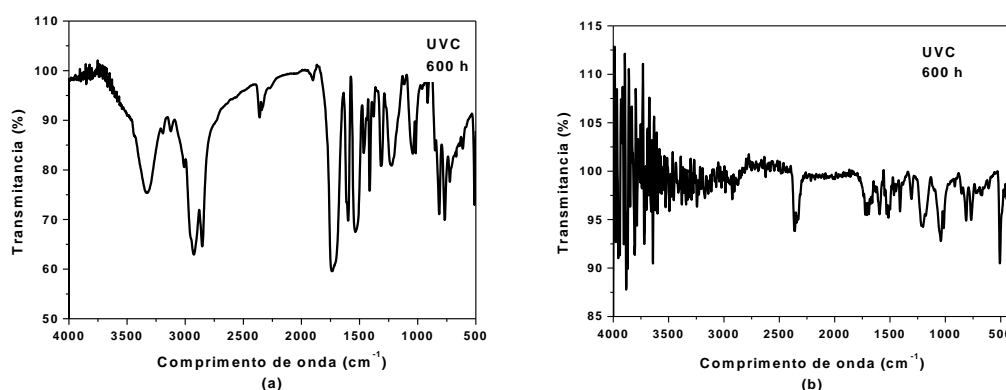


Figura 4.36 - Espectro de infravermelho do adesivo (a) irradiado obtido por pastilha de KBr (b) espectro de infravermelho do adesivo irradiado com UVC por 600h

Na Figura 4.36 são mostrados os espectros do adesivo irradiado com UVC obtidos por ATR e por pastilhas de KBr. Observa-se o mesmo padrão de comportamento do espectro do adesivo irradiado com UVA, em ambas as técnicas.

Na Figura 4.37 são mostrados os espectros sobrepostos feitos em pastilha de KBr para as amostras sem irradiar e irradiadas com UVC por 600h e na Figura 4.38 são mostrados os espectros sobrepostos das amostras irradiadas com radiação gama de 25 kGy e 100 kGy.

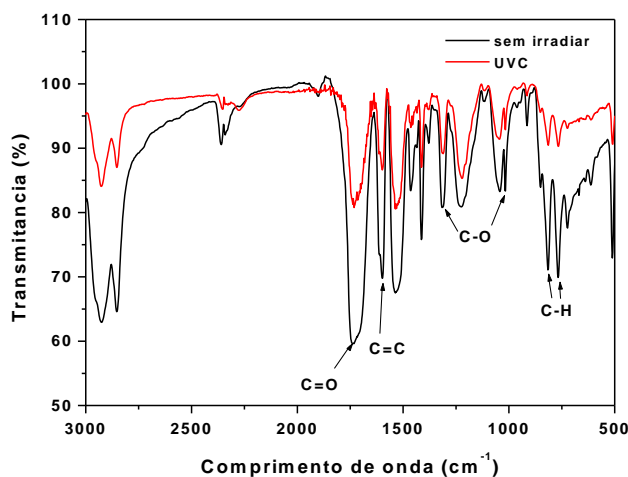


Figura 4.37 - (a) – Espectro de infravermelho do adesivo sem irradiar obtido por pastilha de KBr sobreposto ao espectro de infravermelho do adesivo irradiado com UVC por 600h

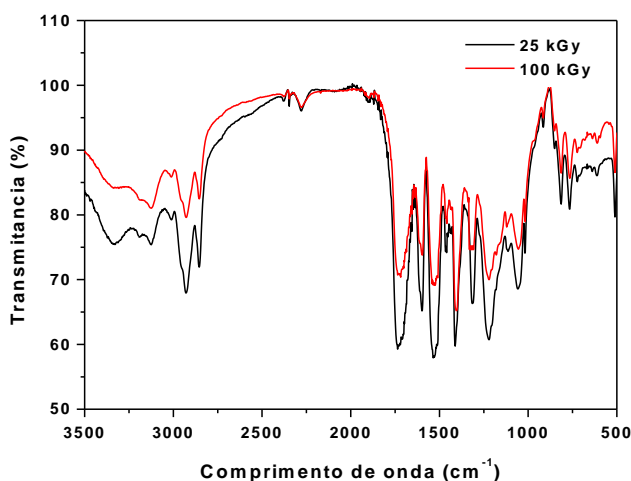


Figura 4.38 (a) Espectro de infravermelho do adesivo irradiado obtido por pastilha de KBr com radiação gama com dose de 25kGy e de 100 kGy

Após a irradiação com UVC, seria esperada uma diminuição nos picos das ligações C=C e C=O, as mais suscetíveis a serem quebradas pela energia desta radiação [68]. Nos espectros das Figuras 4.37 e 4.38, não se observa aparecimento ou desaparecimento de picos que poderiam indicar quebra de ligação. Apesar dos picos se apresentarem com intensidades diferentes, não pode ser feita uma análise quantitativa devido às pastilhas apresentarem diferentes caminhos óticos.

4.2.5 Caracterização nanomecânica

Na Figura 4.39 são apresentados os resultados de dureza e módulo elástico em função da penetração da ponta no material, obtidos por nanoindentação para o adesivo irradiado com UVA, para diferentes tempos de exposição.

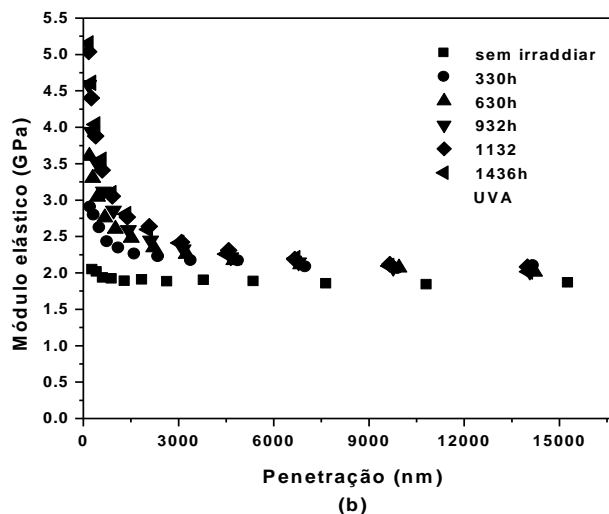
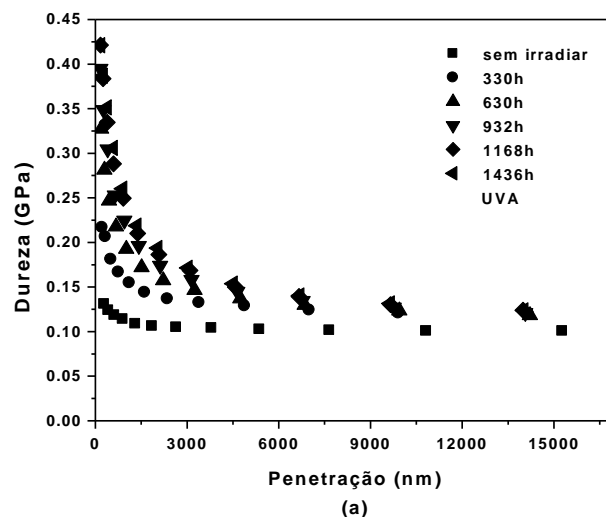


Figura 4.39 - (a) Curva da dureza X penetração para o adesivo irradiado com UVA com diferentes tempos de exposição (b) curva do módulo elástico X penetração para o adesivo irradiado com UVA com diferentes tempos de exposição

Observa-se que a radiação UVA causa um aumento na dureza na região da superfície em relação ao adesivo não irradiado e também para regiões mais internas. A dureza apresenta valores maiores para pequenas

penetrações na região mais próxima à superfície e que os valores são maiores com o aumento do tempo de exposição à radiação. Para valores de penetração superiores a 10.000 nm, a dureza fica constante em torno de 0,12 GPa. Para tempos de exposição superiores a 1000h, não se observa acréscimos no valor da dureza, o que pode ser explicado pelas fraturas observadas nas micrografias de MEV mostradas na Figura 4.40a.

O módulo elástico também aumenta, o que é atribuído a modificações das propriedades na região da superfície, mas as alterações são relativamente menores que as alterações observadas para a dureza.

Na Figura 4.40 podem ser observadas as impressões deixadas pelos testes de nanoindentação. Na Figura 4.40a, verifica-se que a superfície do adesivo sofreu trincas após a exposição a 1500h de radiação UVA, o que não ocorreu com o adesivo exposto a 330h, Figura 4.40b.

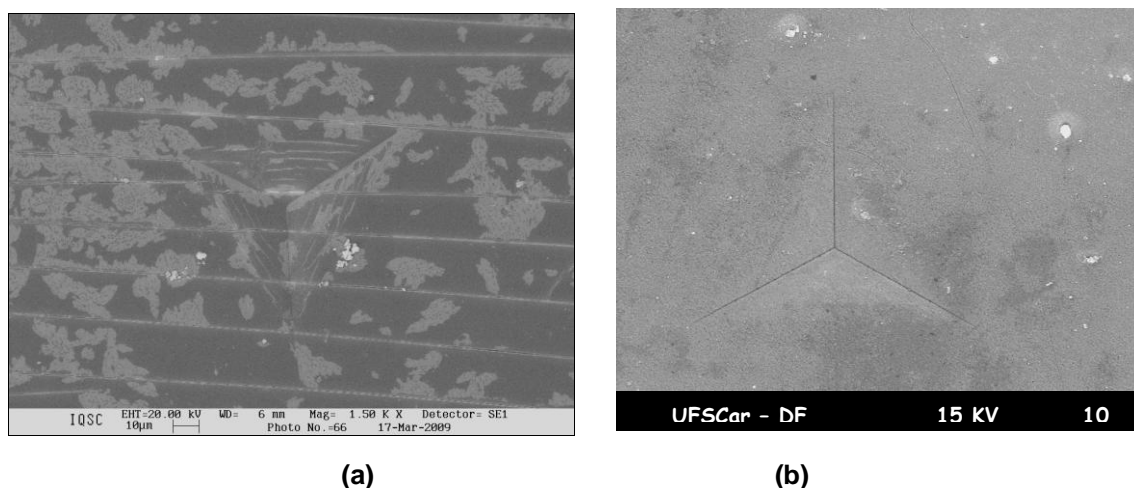


Figura 4.40 – (a) Micrografia de MEV de indentação com ponta Berkovich de adesivo exposta a radiação UVA por 1500h (b) Micrografia de MEV de indentação com ponta Berkovich de adesivo exposta a radiação UVA por 330h

Na Figura 4.41 são apresentados os resultados de dureza e módulo elástico em função da penetração da ponta no material, obtidos por nanoindentação para o adesivo irradiado com UVC, para diferentes tempos de exposição.

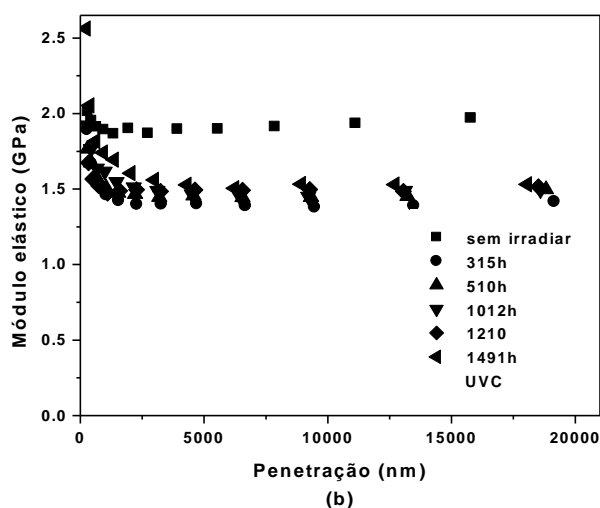
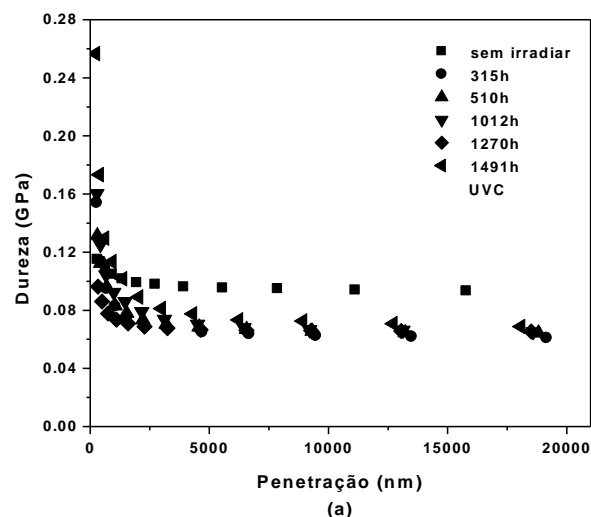


Figura 4.41 - (a) Curva da dureza X penetração para o adesivo irradiado com UVC com diferentes tempos de exposição (b) curva do módulo elástico X penetração para o adesivo irradiado com UVC com diferentes tempos de exposição

Os adesivos, após serem irradiados com radiação UVC, apresentam, a profundidades de penetração superiores a 500 nm, valores de dureza inferiores ao do adesivo sem irradiar, para todos os tempos de exposição, indicando que ocorre quebra de ligações químicas. Apenas para valores em torno de 200 nm de penetração os valores de dureza são superiores aos do adesivo sem irradiar, para todos os tempos de exposição, indicando que pode ter ocorrido um entrecruzamento de cadeias na superfície do adesivo, causado por uma reação com a atmosfera.

O módulo elástico também diminui, para todos os tempos de exposição, contribuindo para a suposição de que a radiação UVC causa quebra de ligações químicas no adesivo.

Na Figura 4.42 podem ser observadas as impressões deixadas pelos testes de nanoindentação. Verifica-se que ocorre uma recuperação elástica na região lateral das impressões, devido às propriedades viscoelásticas, o que não ocorreu com o adesivo irradiado com radiação UVA. Pode-se observar também que não houve a formação de trincas na superfície do adesivo.

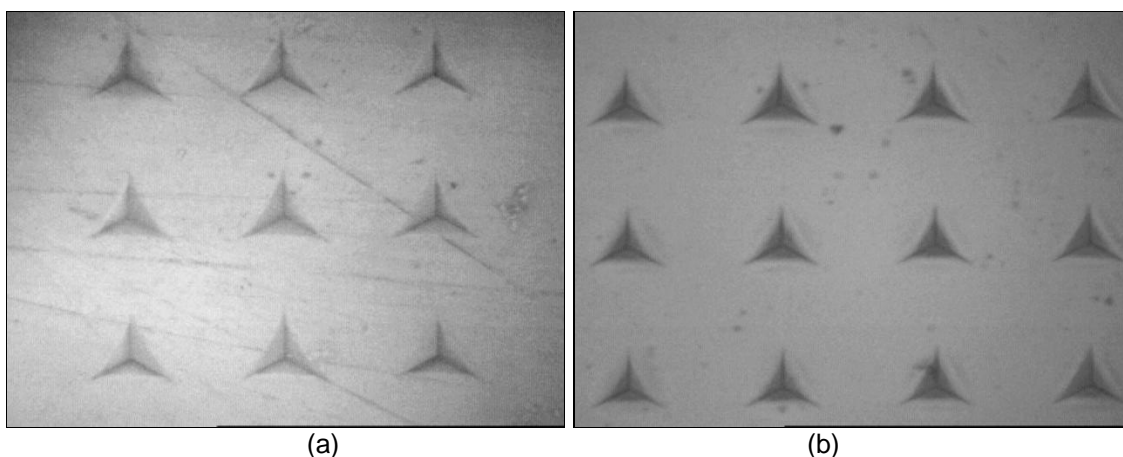
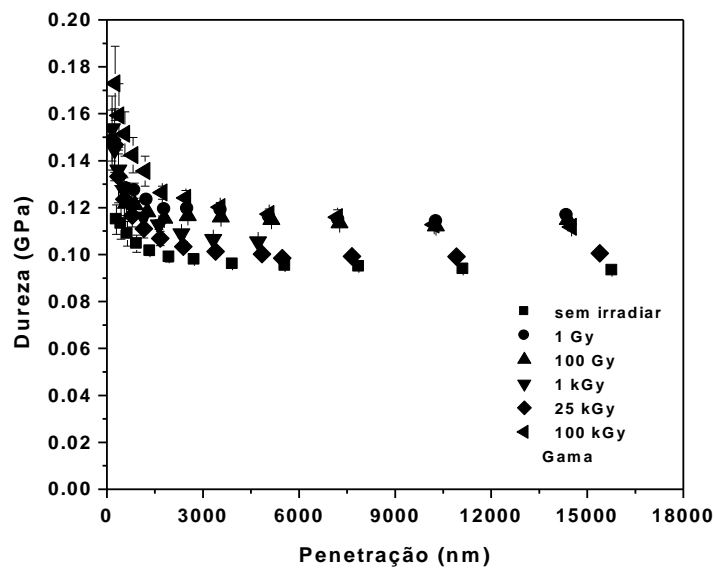
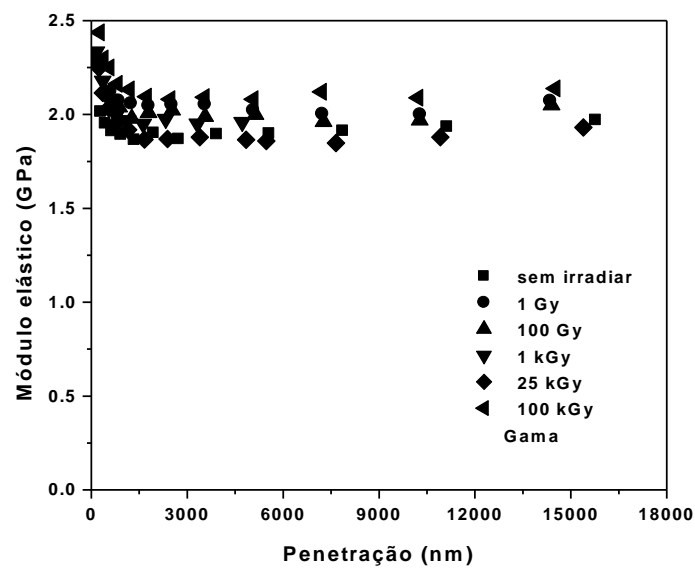


Figura 4.42 – (a) Micrografia ótica de indentação com ponta Berkovich de adesivo exposta a radiação UVC por 1210h (b) Micrografia ótica de indentação com ponta Berkovich de adesivo exposta a radiação UVA por 315h

Na Figura 4.43 são apresentados os resultados de dureza e módulo elástico em função da penetração da ponta no material, obtidos por nanoindentação para o adesivo irradiado com radiação gama, para diferentes valores de dose. Na Figura 4.43a observa-se que os valores de dureza não apresentam variação significativa e permanecem praticamente iguais aos do adesivo sem irradiar para profundidades de penetração superiores a 10.000 nm. Os valores obtidos para o módulo elástico também não sofrem influência da radiação gama. Apenas ocorre um discreto aumento no valor da dureza e do módulo elástico para regiões próximas à superfície.



(a)



(b)

Figura 4.43 - (a) Curva da dureza X penetração para o adesivo irradiado com radiação gama com diferentes valores de dose (b) curva do módulo elástico X penetração para o adesivo irradiado com radiação gama com diferentes valores de dose

Na Figura 4.44 são observados as indentações das impressões deixadas pelos testes de nanoindentação no adesivo irradiado com radiação gama com dose de 100 kGy.

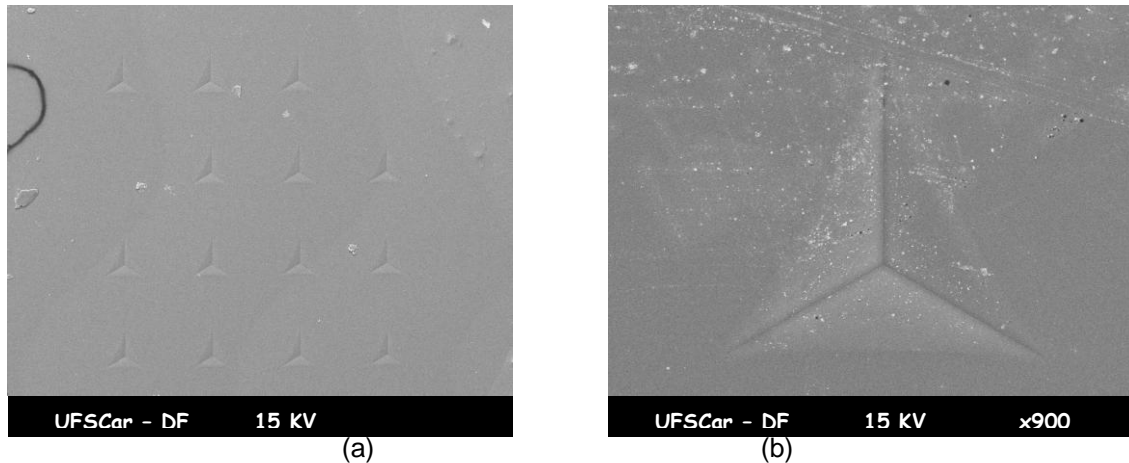


Figura 4.44 – (a) Micrografia de MEV de indentação com ponta Berkovich de adesivo exposta a radiação gama com dose de 100 kGy (b) Micrografia de MEV de indentação com ponta Berkovich de adesivo exposta a radiação gama com dose de 100 kGy

Na Figura 4.45 é mostrado um comparativo da dureza e do módulo elástico em função da penetração para os diversos tipos de radiação a que foi submetido o adesivo.

Observa-se que a radiação gama apesar, de ser a que tem a maior penetração, produz a menor interação na superfície. Já a radiação UVA produz um aumento na dureza e no módulo elástico, sendo que o aumento no módulo elástico na região da superfície induz tensão quando o adesivo é deformado como um todo. Valores elevados de tensão e de dureza causam trincas na superfície, os quais são observados na Figura 4.40b, o que não ocorre com os adesivos irradiados com UVC e gama, que não apresentam variação acentuada da dureza na superfície.

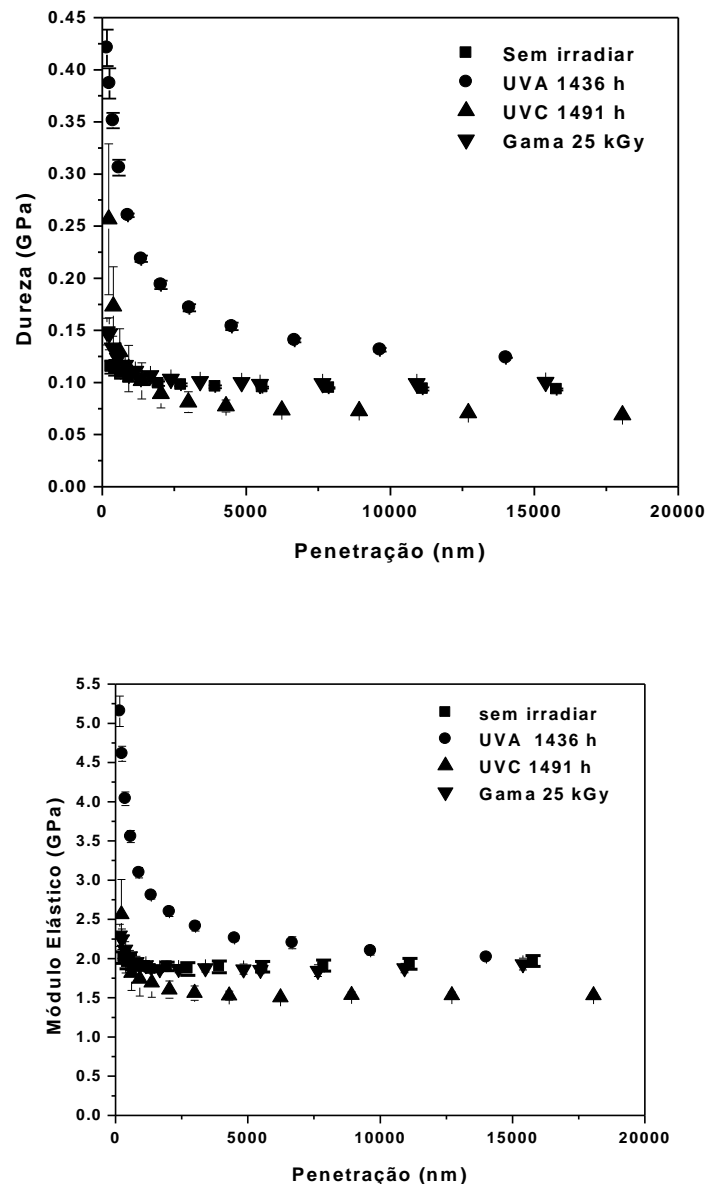


Figura 4.45 – (a)Comparativo da dureza X penetração para o adesivo sem irradiar, irradiado com UVA, UVC e com gama (b) Comparativo do módulo elástico X penetração para o adesivo sem irradiar, irradiado com UVA, UVC e com gama

Pode-se observar que o efeito da radiação no adesivo de poliuretana é de aumentar a dureza no caso da radiação UVA e gama, ou de diminuição no caso da radiação UVC. Em outros polímeros, como o polietileno de ultra alta densidade, PEUAD, ocorrem diminuição da dureza e trincas na superfície, como já foi observado por Oral [120] ou o policarbonato, PC, onde ocorrem mudanças nas propriedades mecânicas observadas por Melo [121].

Ensaio de nanoindentação, realizados no PEUAD e no PC, mostram que estes sofrem degradação com a radiação gama e perda de resistência mecânica, como podem ser observado nas curvas de dureza em função da penetração para o PEUAD irradiado com radiação gama com doses de 25 e 100 kGy, Figura 4.46a, e nas curvas de modulo elástico em função da penetração, Figura 4.46b. Na Figura 4.47 é mostrado uma micrografia da superfície do PEUAD irradiado com 100 kGy onde se podem ver as trincas que surgiram após a irradiação do material.

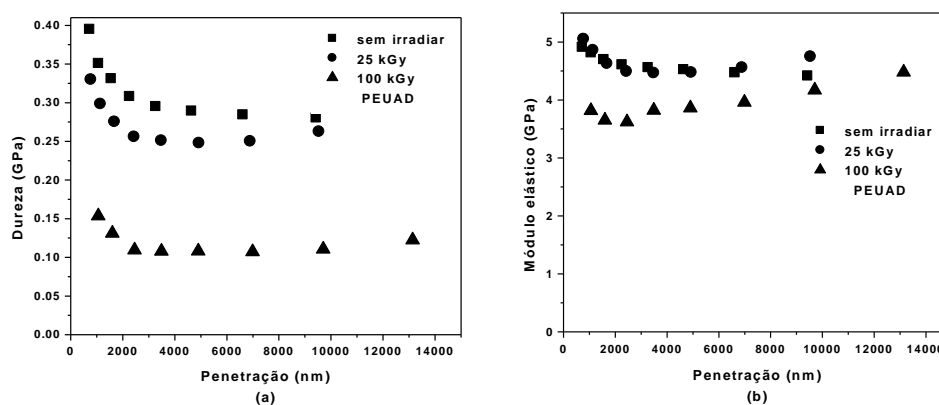


Figura 4.46 - (a) Curva da dureza X penetração para o PEUAD irradiado com radiação gama com diferentes valores de dose (b) curva do modulo elástico X penetração para o PEUAD irradiado com radiação gama com diferentes valores de dose

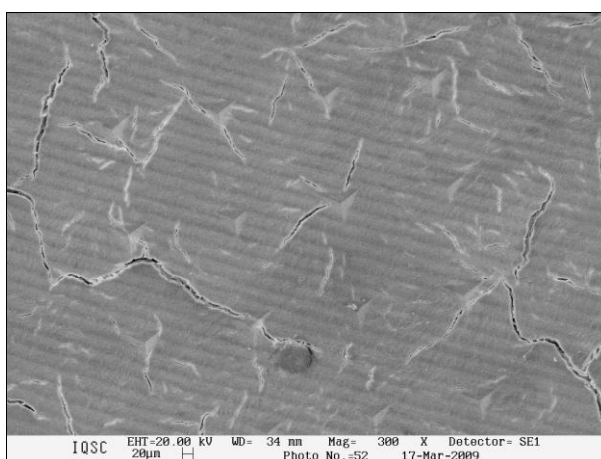


Figura 4.47 – (a) Micrografia de MEV da superfície do PEUAD exposta a radiação gama com dose de 100 kGy

Na Figura 4.48a, pode ser observado as curvas de dureza em função da penetração para o PC irradiado com radiação gama, com doses de 25 e 100 kGy, nas curvas de modulo elástico em função da penetração, Figura 4.48. Na

Figura 4.49 pode ser observado na micrografia de MEV, as indentações de dureza Shore D, e que a superfície do PC não apresenta trincas após ser irradiado com radiação gama com dose de 100 kGy.

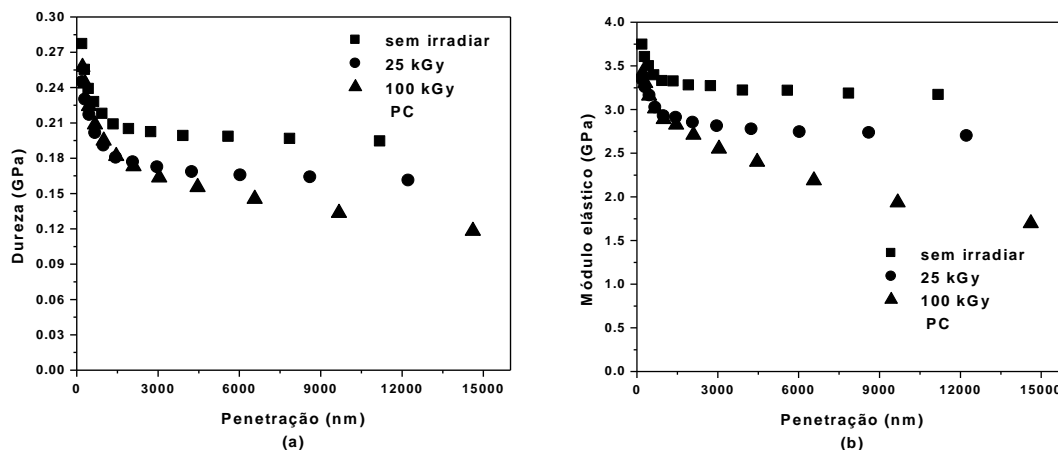


Figura 4.48 - (a) curva da dureza X penetração para o PC irradiado com radiação gama com diferentes valores de dose (b) curva do módulo elástico X penetração para o PEUAD irradiado com radiação gama com diferentes valores de dose

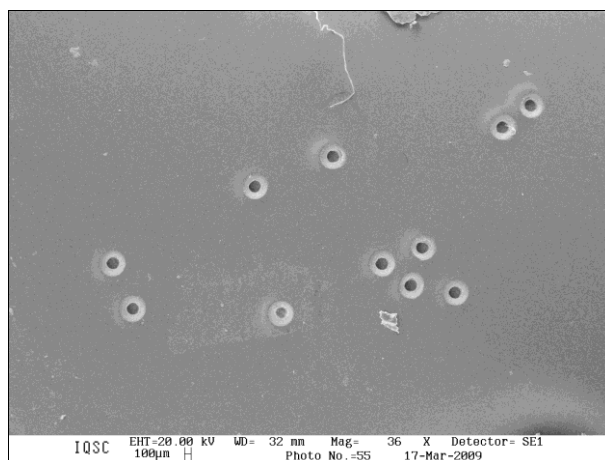


Figura 4.49 – Micrografia de MEV de indentações de dureza shore D da superfície do PC exposta a radiação gama com dose de 100 kGy

Na Figura 4.50 são mostradas as curvas típicas de variação da penetração em função do tempo para um ensaio de fluência para o adesivo com os diferentes tipos de radiação a que foi exposto. As derivadas $dh^{3/2}/dt$, necessárias para a determinação da viscosidade, equação 2.13, foram determinadas nos 100 s finais de cada uma das 6 cargas em cada indentações. Os valores para as maiores cargas não foram utilizadas, pois para estas cargas já ocorre deformação viscoplástica.

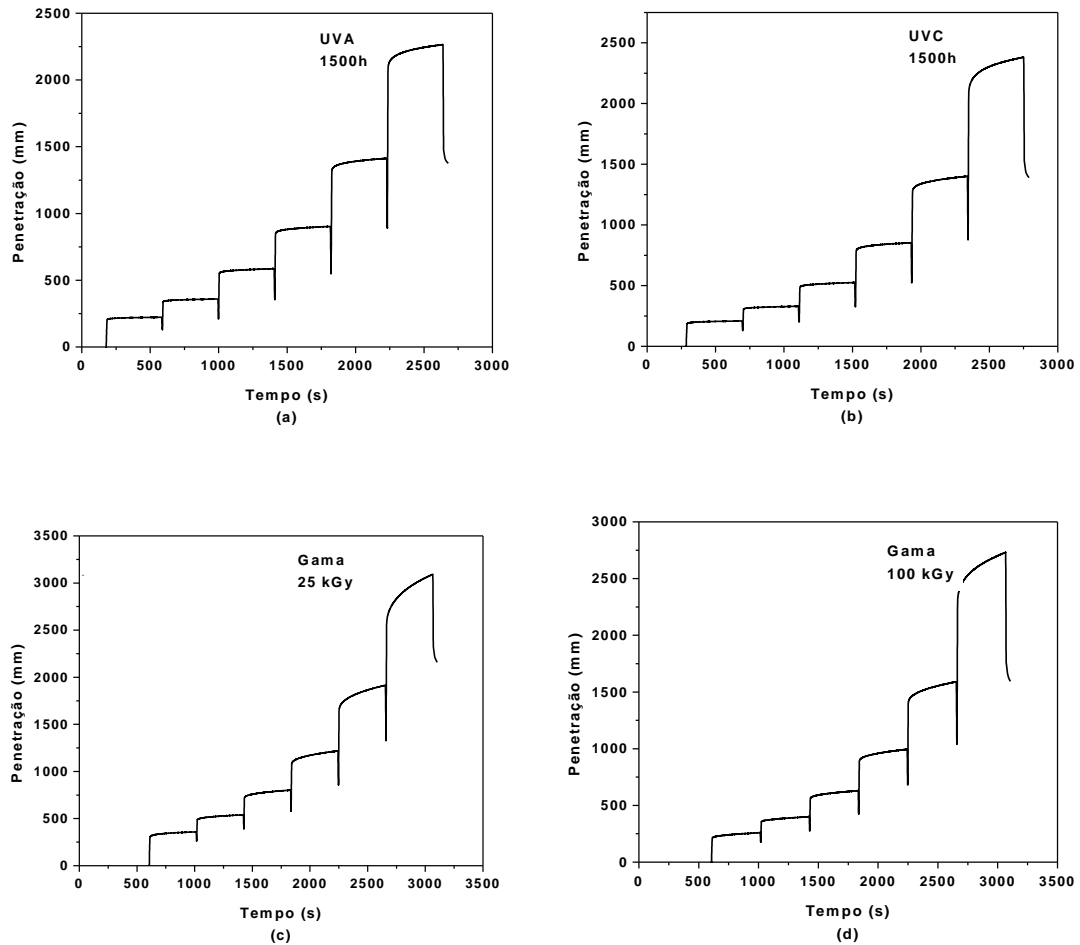


Figura 4.50 – Curva típica da penetração em função do tempo para ensaio de fluência com ponta esférica no adesivo (a) irradiado com UVA por 1500h (b) irradiado com UVC por 1500h (c) irradiado com gama com dose de 25 kGy (d) irradiado com gama com dose de 100 kGy

Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados obtidos no cálculo da viscosidade adesivo irradiado, já desconsiderado os valores de tensão que foram superiores aos critérios de Tabor, discutidos no item 4.1.5.

Tabela 4.3 – Valores de viscosidade aparente medidos por nanoindentação

Radiação	Viscosidade (Pa.s)
UVA – 1436h	$(19 \pm 0,2) \times 10^{12}$
UVC – 1491h	$(1,8 \pm 0,2) \times 10^{12}$
Gama 25 kGy	$(9,9 \pm 0,3) \times 10^{12}$
Gama 100 kGy	$(11 \pm 0,1) \times 10^{12}$
Sem irradiar	$(9,4 \pm 0,1) \times 10^{12}$

Observa-se que a viscosidade aumenta com a radiação UVA e Gama, o que era esperado, analisando os resultados de nanodureza e análise térmica, já que a radiação UVA causa um tensionamento na superfície e a radiação gama um aumento no entrecruzamento das cadeias. Com a radiação UVC, a viscosidade tem grande diminuição, já que ela causa uma quebra de cadeias, sendo este o resultado esperado. Nota-se, porém, que há uma diminuição para um quinto do valor obtido para a amostra não irradiada.

4.2.6 Caracterização mecânica - teste de tração e compressão

As curvas de tensão, em função da deformação, obtidas nos ensaios de compressão, conforme descritos no item 3.3.3, para o adesivo irradiado, são mostradas na Figura 4.51.

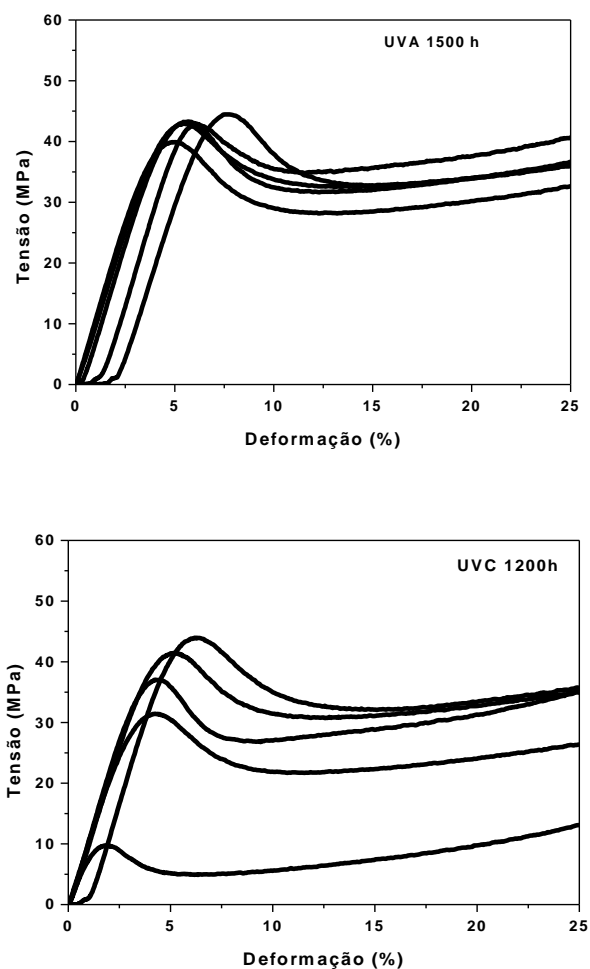


Figura 4.51 – Curvas de tensão versus deformação para o ensaio de compressão do adesivo irradiado para tensão máxima de 60 % de deformação (a) UVA 1500h (b) UVC 1200h

Na Figura 4.51 observa-se que o adesivo irradiado apresenta deformação permanente após 5% de deformação, atingindo tensão máxima, e depois da tensão de escoamento há diminuição do valor da tensão, devido à acomodação das imperfeições, e logo após a tensão volta a subir. Para o adesivo irradiado com UVC, a dispersão das medidas foi maior do que a dispersão das medidas submetidas à radiação UVA.

Como o adesivo, após passar o regime elástico, perde as propriedades adesivas, o teste de compressão foi parado logo depois de atingido este ponto.

Na Figura 4.52 são mostradas as curvas obtidas nos testes de compressão para as amostra de adesivos irradiados com radiação gama com dose de 25 kGy e 100 kGy.

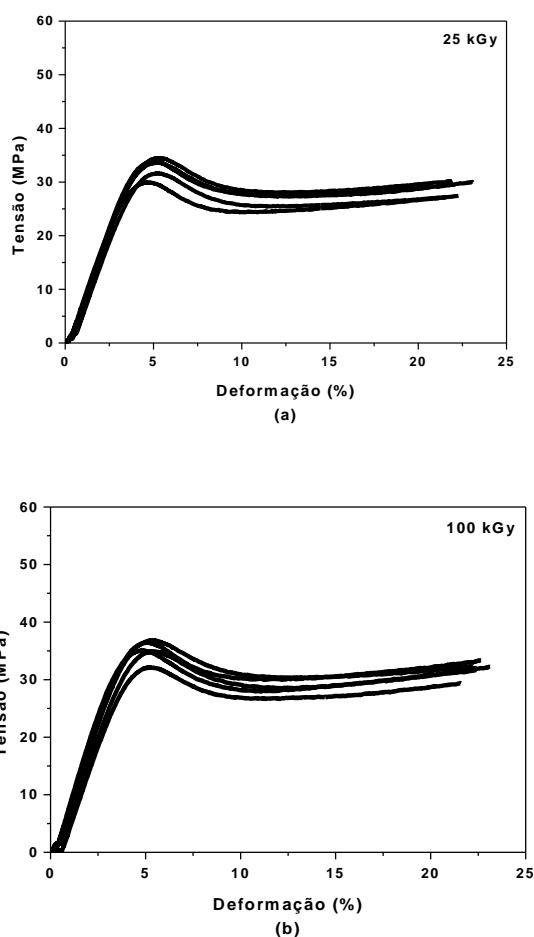


Figura 4.52 – Curva de tensão versus deformação para o ensaio de compressão do adesivo irradiado para tensão máxima de 60% de deformação (a) gama 25 kGy (b) gama 100kGy

Observa-se na Figura 4.53 que, a radiação faz com que o comportamento do adesivo mude de elastomérico quando não irradiado para

plástico. No caso do adesivo irradiado com radiação gama, o comportamento do adesivo para o ensaio de compressão também é plástico com uma tensão de escoamento menor que a apresentada para o caso de radiação ultravioleta. Após a passagem pelo regime elástico, o aumento da tensão foi suave.

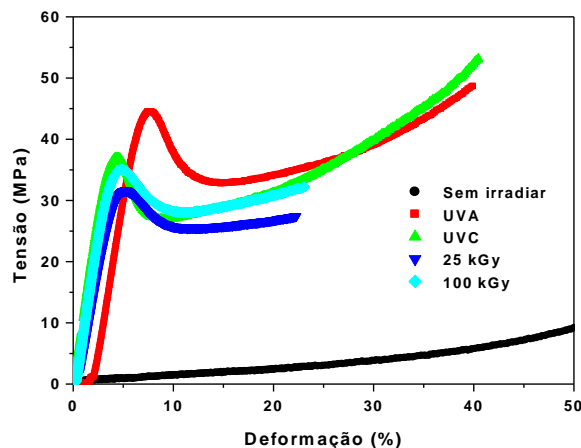


Figura 4.53 - Curva tensão versus deformação para o ensaio de compressão do adesivo sem irradiar e com radiação UVA, UVC e gama

Na Figura 4.54 são mostradas as curvas obtidas nos testes de tração para as amostras de adesivos irradiados com radiação UVA e UVC.

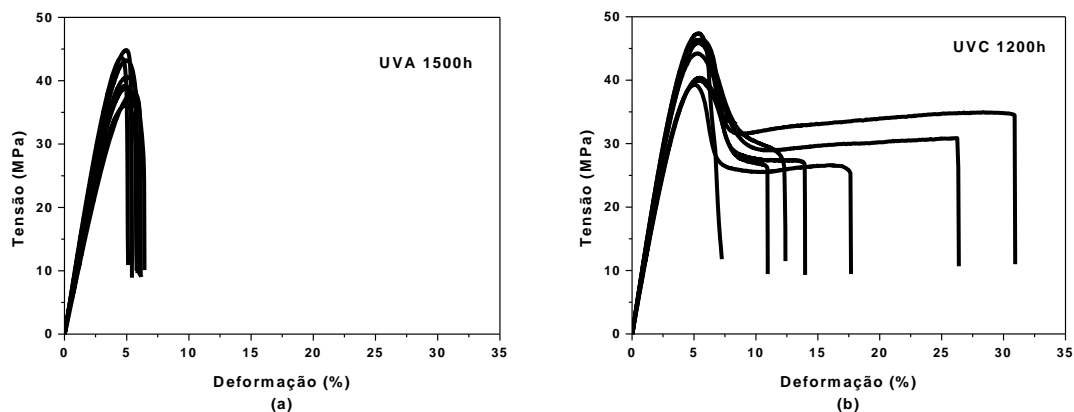


Figura 4.54 - Curva tensão versus deformação para o ensaio de tração do adesivo irradiado (a) UVA 1500h (b) UVC 1200h

Na Figura 4.54a nota-se a ocorrência de fratura frágil com pouca deformação, com a ruptura ocorrendo sem uma região plástica significativa. Este comportamento pode estar relacionado ao entrecruzamento induzido e pelo processo fotooxidativo além do tensionamento gerado pela radiação UVA

causado pelo aumento do módulo elástico na superfície. Na Figura 4.54b observa-se uma ruptura com estiramento a frio, onde a ruptura ocorreu após uma deformação plástica, pode ser que o processo degradativo, causado pela radiação UVC, cause uma diminuição na tensão de escoamento, em relação ao adesivo sem irradiar.

Na Figura 4.55 são mostradas as curvas obtidas nos testes de tração para as amostras de adesivos irradiados com radiação gama com dose de 25 kGy e dose de 100 kGy.

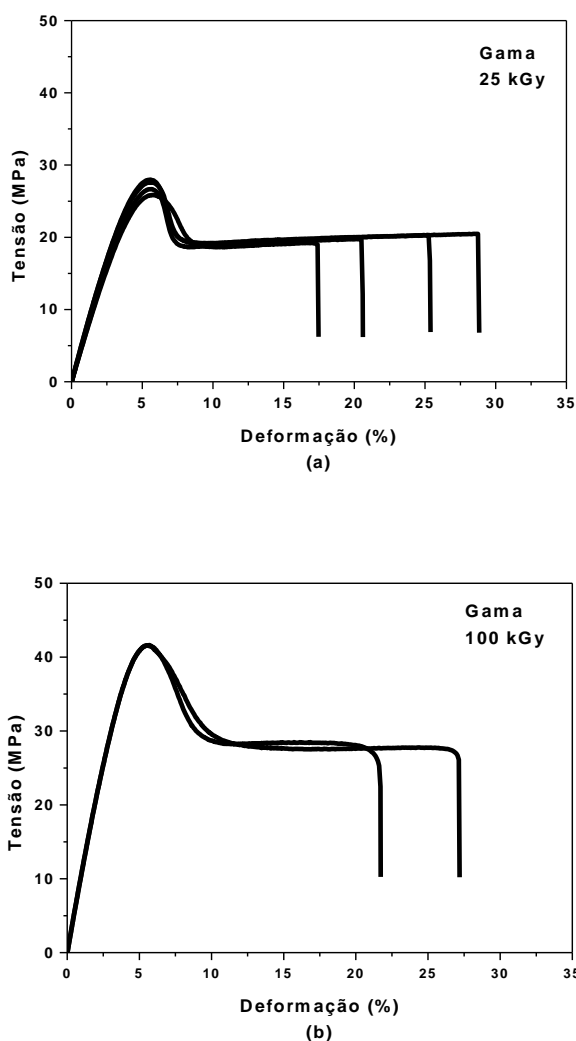


Figura 4.55 - Curva tensão versus deformação para o ensaio de tração do adesivo irradiado com radiação gama (a) dose de 25 kGy (b) 100 kGy

O comportamento apresentado pelos corpos de prova, irradiado com radiação gama, é semelhante ao do corpo de prova do adesivo sem irradiar,

mostrado na Figura 4.56, apresentando, porém, valores de tensão de escoamento inferiores.

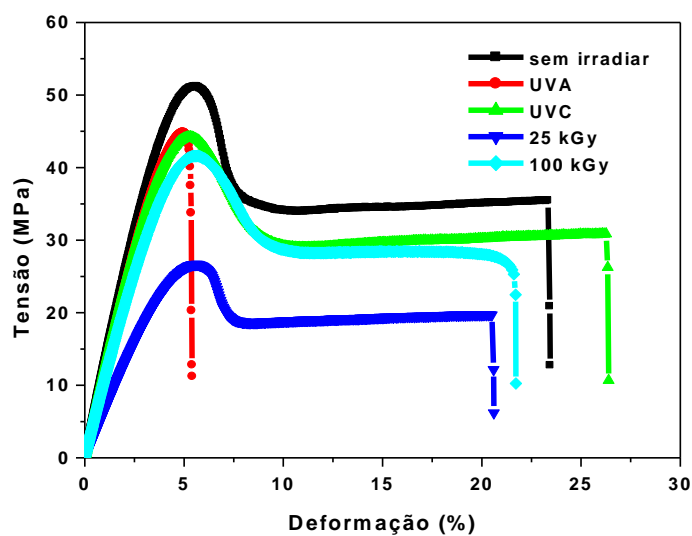


Figura 4.56 - Curva tensão versus deformação para o ensaio de tração do adesivo sem irradiar e com radiação UVA, UVC e gama

Na Figura 4.57 pode-se ver as fotos dos corpos de prova ensaiados no ensaio de tração, onde se observa a mudança de cor, principalmente dos corpos de prova irradiados com UVA e gama com dose de 100 kGy, e o comprimento final.



Figura 4.57 - Corpos de prova ensaiado no ensaio de tração (a) sem irradiar não ensaiado (b) sem irradiar ensaiado (c) Irradiado com UVA (d) irradiado com UVC (e) irradiado com gama dose de 25 kGy (f) irradiado com gama dose de 100 kGy

Observa-se o escurecimento causado pela radiação UVA, causado pela fotooxidação, e pela radiação gama com dose de 100 kGy, devido ao aumento do entrecruzamento. A amostra ensaiada sem irradiar apresenta o maior alongamento e a irradiada com radiação UVA apresenta o menor alongamento e fratura sem formação de pescoço.

Na Tabela 4.4 são apresentados os valores de dureza shore D dos adesivos submetidos à radiação UVA, UVC e radiação gama. Observa-se que com a radiação UVC o valor da dureza fica próximo ao do adesivo sem irradiar, que é de 70. O adesivo irradiado com UVA apresenta um valor de dureza próximo ao da dureza do adesivo irradiado, com dose de gama de 1 kGy. A dureza Shore medida para as amostras irradiadas com gama apresenta valores de dureza superiores aos valores de dureza das amostras irradiadas com outras radiações. Isso é diferente do que ocorreu com as medidas da dureza da superfície, medidas por nanoindentação. Isso poderia ser atribuído ao fato da radiação gama ser mais penetrante e estar causando entrecruzamento em todo o material.

Tabela 4.4 – Valores de dureza Shore D para o adesivo irradiado

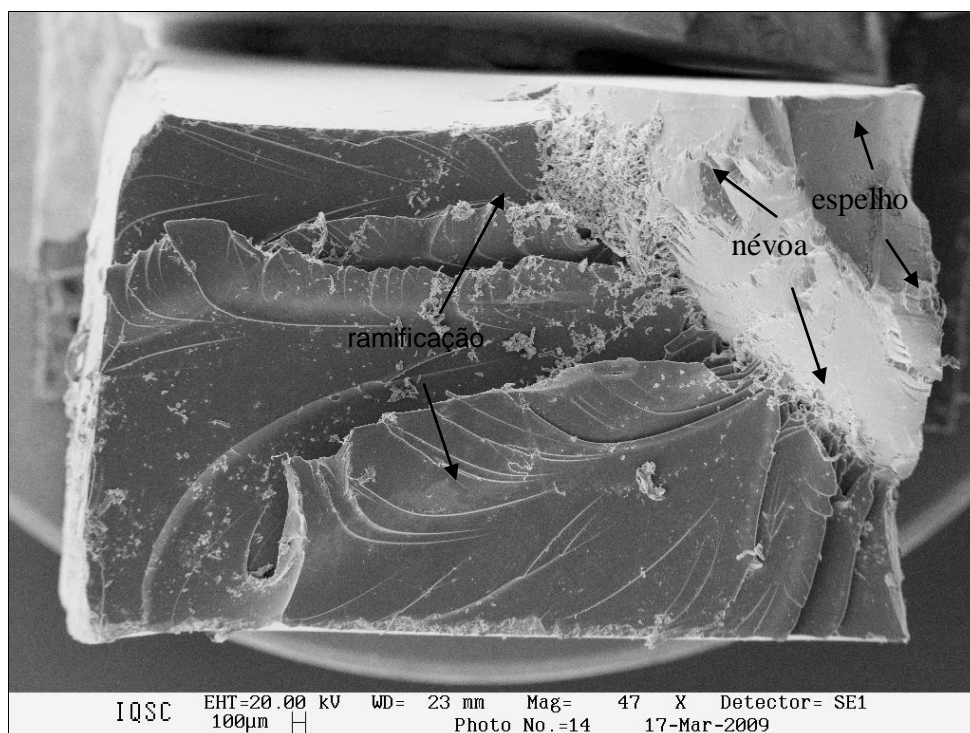
Radiação	Dureza Shore D
UVA 1500h	74,2±0,4
UVC 1500h	70,4±0,8
Gama 1 kGy	73,4±0,5
Gama 25 kGy	75,0±0,6
Gama 100 kGy	77,0±1,4
Sem irradiar	70,0±0,7

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de dureza Shore D do PEUAD e do PC sem irradiar e submetidos à radiação gama. Observa-se que em ambos os casos ocorrem uma diminuição dos valores da dureza, o mesmo comportamento pode ser observado com as medidas da dureza da superfície, medidas por nanoindentação. O que pode ser atribuído à cisão das cadeias causado pela radiação.

Tabela 4.5 – Valores de dureza Shore D para PEUA e o PC

DUREZA SHORE D		
Radiação	PEUAD	PC
Sem irradiar	82,2±0,2	81,8±0,1
25 kGy	80,6±0,5	79,2±0,3
100 kGy	78,6±0,8	80,0±0,7

A Figura 4.58 mostra as micrografias de fratura sob tração do adesivo irradiado com UVA, em que ficam evidentes etapas de fratura frágil, como a visualização de uma região de espelho (“mirror”) que aparece próxima à região onde se originou a trinca. A fratura se iniciou por meio de uma falha na superfície, a região mista ou de névoa (“mist”) e a região de ramificação das trincas (“hackle”). Pode-se observar que houve uma bifurcação na propagação das trincas devido ao tensionamento da superfície.

**Figura 4.58** - Micrografia por MEV da fratura sob tração do adesivo irradiado com UVA

A Figura 4.59 mostra as micrografias de fratura sob tração do adesivo irradiado com UVC. Como nesta amostra houve quebra de cadeias por efeito da radiação e como o tensionamento na superfície está menor do que com a

amostra irradiada com UVA, a região de névoa apresenta um movimento de linhas bem mais suave do que com o irradiado com UVA e as bifurcações não estão tão bem definidas, pois a energia elástica armazenada a ser dissipada, é menor.

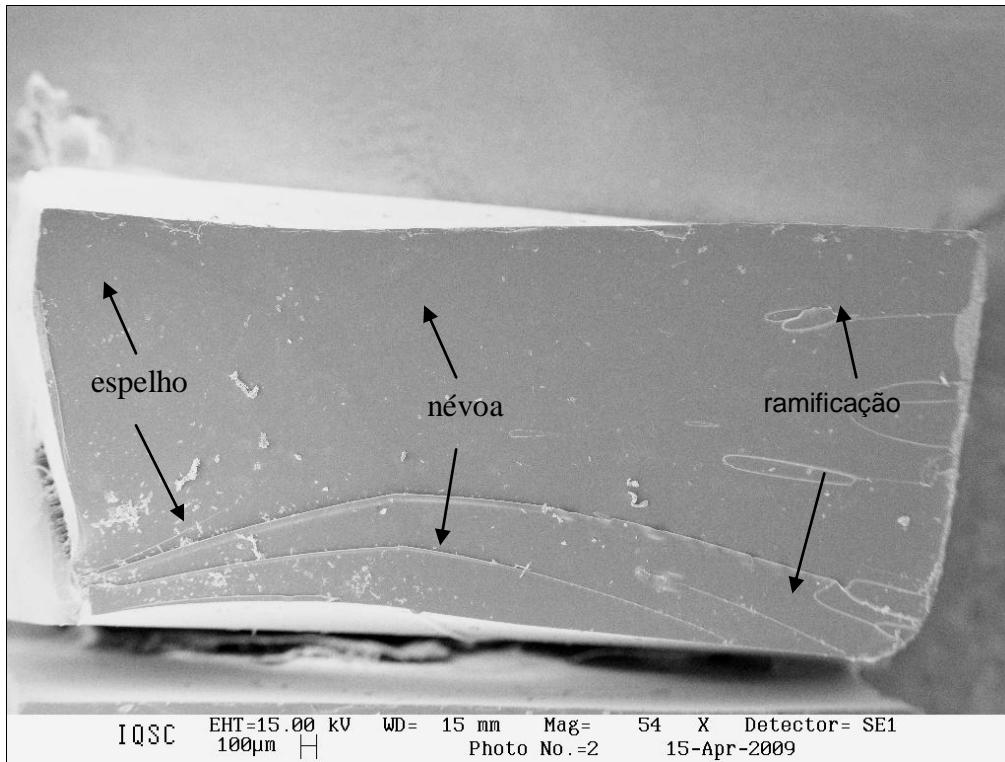


Figura 4.59 - Micrografia por MEV da fratura sob tração do adesivo irradiado com UVC

A Figura 4.60 e a Figura 4.61 mostram as micrografias de fratura sob tração do adesivo irradiado com radiação gama, em que ficam evidentes as etapas de fratura frágil. A fratura se iniciou através de uma falha na superfície, com a visualização de uma região de espelho (“mirror”), que aparece próxima da região onde se originou a trinca, a região mista ou de névoa (“mist”) e a região de ramificação das trincas (“hackle”). Estas fraturas são semelhantes à fratura do material sem irradiar, mostrada no item 4.1.6, diferindo apenas pela região de ramificação das trincas.

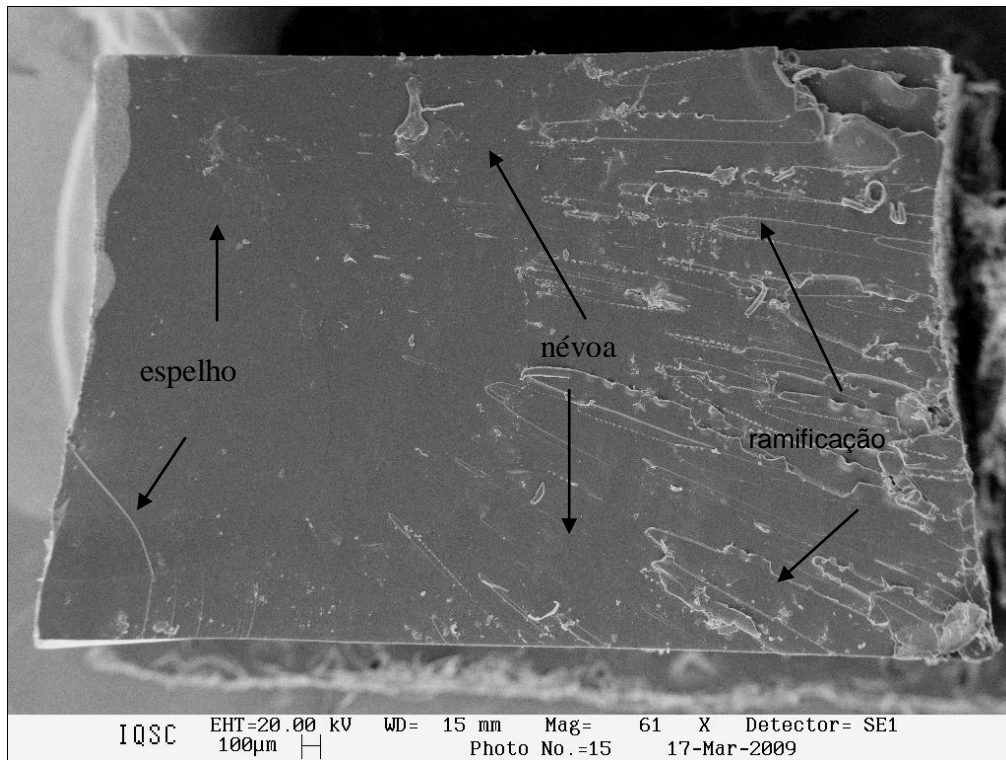


Figura 4.60 - Micrografia por MEV da fratura sob tração do adesivo irradiado com radiação gama, dose de 25 kGy

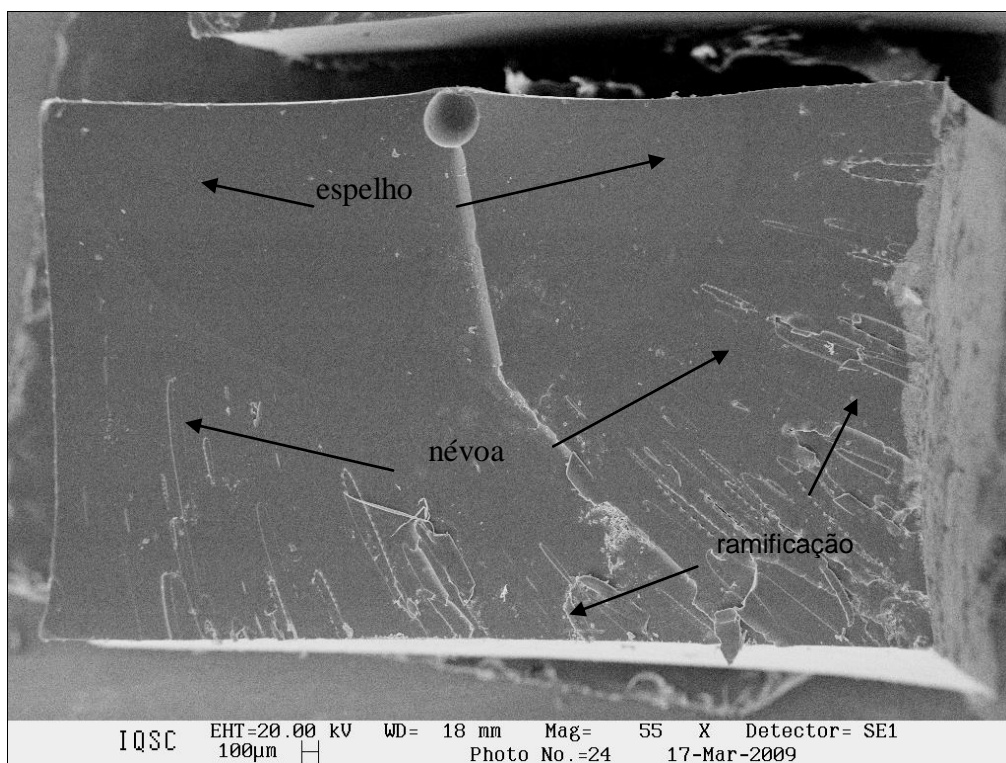


Figura 4.61 - Micrografia por MEV da fratura sob tração do adesivo irradiado com radiação gama, dose de 100 kGy

4.3 ENSAIOS MECÂNICOS DE ADESÃO

Neste capítulo, é verificado o comportamento mecânico do adesivo de poliuretana derivada do óleo de mamona submetido à radiação gama com doses de 1 kGy, 25 kGy e 100 kGy, por meio de teste de tração de topo e de cisalhamento de amostras de aço ABNT 1020 e amostras de alumínio comercial coladas, e de amostras de MDF coladas por meio de testes de tração de topo.

4.3.1 Ensaios de adesão por tração de topo - metais

Nos ensaios de adesão por tração de topo a amostra é descolada por uma solitação mecânica sem o arrastamento do adesivo, conforme a Figura 4.62.

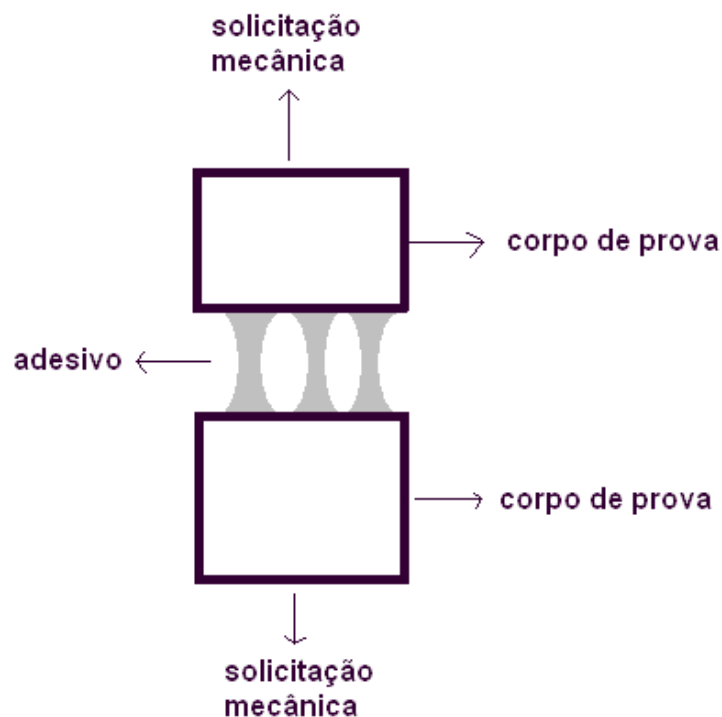


Figura 4.62 - Esquema do corpo de prova para os ensaios de adesão por tração de cisalhamento

A preparação das superfícies metálicas para a adesão pode envolver uma série de ácidos [29] ou lixamento da superfície para melhorar adesividade da junta adesiva. Muitos dos produtos químicos, utilizados na preparação da superfície para colagem, podem causar danos à saúde dos trabalhadores

envolvidos [6]. Neste trabalho, é estudado a adesividade da poliuretana derivada da mamona com a superfície do metal submetida apenas à limpeza com acetona para retirar os resíduos da usinagem.

Um dos métodos utilizados para esterilizar os materiais médicos, ou que irão entrar em contato com o ambiente hospitalar, é a radiação gama [72], que pode afetar os materiais poliméricos de diferentes formas, como causar degradação [70] ou reticulação [116].

Os resultados da força aplicada e do deslocamento para a ruptura das peças coladas de alumínio são apresentados na Tabela 4.6. Pode-se verificar um pequeno aumento da força necessária para a ruptura para irradiação em dose de 25 kGy e 100 kGy.

Tabela 4.6 – Força e deslocamento em ensaios de cisalhamento de peças de alumínio coladas com adesivo de mamona para diferentes doses de radiação gama

Dose	Não irradiada	1 kGy	25 kGy	100 kGy
Força (N)	9630 ± 1808	7396 ± 2051	10753 ± 2895	11081 ± 1312
Deslocamento (mm)	1,35 ± 0,16	1,30 ± 0,34	1,79 ± 0,59	1,30 ± 0,25

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores obtidos para testes de peças de aço coladas com adesivo de mamona. São comparados os valores das amostras não irradiadas com as irradiadas com radiação gama. Pode-se notar em todos os casos, tanto para o alumínio como para o aço, uma dispersão elevada dos valores da força aplicada para ruptura das peças coladas.

Tabela 4.7 – Força e deslocamento em ensaios de cisalhamento de peças de aço 1020 coladas com adesivo de mamona para diferentes doses de radiação gama.

Dose	Não irradiada	1 kGy	25 kGy	100 kGy
Força (N)	6996 ± 2781	8873 ± 2293	8119 ± 1879	6814 ± 1085
Deslocamento (mm)	1,33 ± 0,10	1,28 ± 0,26	1,22 ± 0,24	1,06 ± 0,29

A partir dos resultados constantes nas Tabelas 4.6 e 4.7 observa-se que a força de ruptura com a irradiação para os dois metais não sofre alterações consideráveis. A junta com alumínio apresenta valores de força de ruptura semelhantes para as diferentes doses aplicadas. Na Figuras 4.63 podem ser vistas as superfícies de ruptura das amostras de aço coladas e submetidas ao

teste mecânico, e na Figura 4.64 a superfície de ruptura das amostras de alumínio submetidas ao teste mecânico.

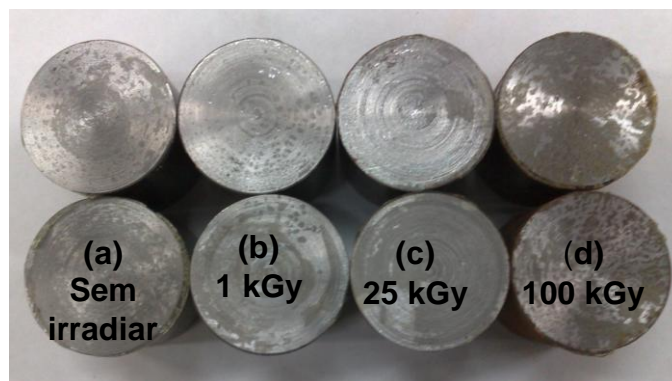


Figura 4.63 - Amostras de aço após a ruptura do adesivo nos ensaios de tração de topo, submetidas à irradiação gama. (a) sem irradiar (b) 1 kGy, (c)25kGy (d)100kGy

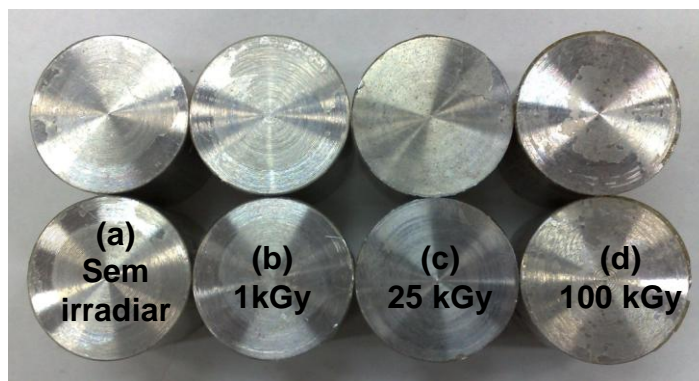


Figura 4.64 - Amostras de alumínio após a ruptura do adesivo nos ensaios de tração de topo, submetidas à irradiação gama (a) sem irradiar (b) 1 kGy (c)25kGy (d)100kGy

Nas Figuras 4.63 e 4.64, observa-se nas superfícies metálicas a presença do adesivo indicando que o metal foi totalmente molhado com o polímero. A ruptura ocorreu no adesivo, pois se observam resíduos do adesivo nas duas partes metálicas, não havendo, portanto, falha na adesividade com os metais.

A rugosidade da região, onde o adesivo foi aplicado nas peças de alumínio, foi de $6,9 \pm 0,5 \mu\text{m}$. Nas peças de aço, o valor da rugosidade foi de $(2,5 \pm 0,2) \mu\text{m}$. Esta diferença pode explicar a melhor adesividade das peças de alumínio, comprovada pelos maiores valores de força de ruptura. Com a radiação, o adesivo pode ocorrer entrecruzamento das cadeias, ou a quebra

das cadeias, o que pode tornar o polímero mais flexível e até alterar as suas propriedades de adesão. Mas, segundo Pocius [29] a adesão de metais com poliuretana é feita principalmente por ancoragem mecânica e observa-se que a variação nas propriedades mecânicas dos adesivos influi pouco na adesividade, enquanto que o efeito da variação da rugosidade é bem mais pronunciado.

O efeito da radiação gama manteve praticamente inalterado a força aplicada pra romper a junta adesiva de poliuretana derivada de óleo de mamona para os dois metais estudados.

4.3.2 Ensaios de adesão por tração de topo – MDF

O comportamento mecânico de amostras de MDF, coladas com adesivos de poliuretana derivada de óleo de mamona, submetidas à radiação gama com dose de 100 kGy foi estudada através de testes de tração de topo.

Na Figura 4.65, são apresentados os resultados do teste de tração de topo da junta adesiva MDF e adesivo de mamona sem tratamento, e após, a irradiação com radiação gama em dose de 100 kGy.

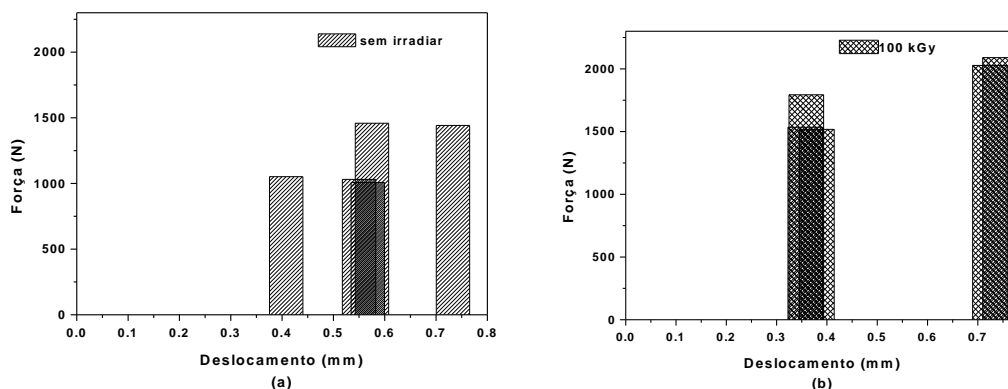


Figura 4.65 - (a) Valores da força aplicada e do deslocamento para ruptura das peças de MDF coladas sem irradiar (b) força aplicada versus deslocamento para adesão após irradiação gama com dose de 100 kGy

Observa-se que, com a irradiação, há um aumento da força aplicada necessária para ocorrer a ruptura do material e que o deslocamento permaneceu praticamente o mesmo para os dois casos. Segundo Pizzi [13], a adesão de adesivos de poliuretanas com a madeira se dá por adesão química;

já o aumento da força de ruptura indica que houve um aumento do entrecruzamento de cadeias da junta adesiva.

Na Figura 4.66, é apresentado um comparativo entre as forças de ruptura observadas nos testes de tração de MDF colados com adesivo de mamona e com adesivo de contato existente no mercado.

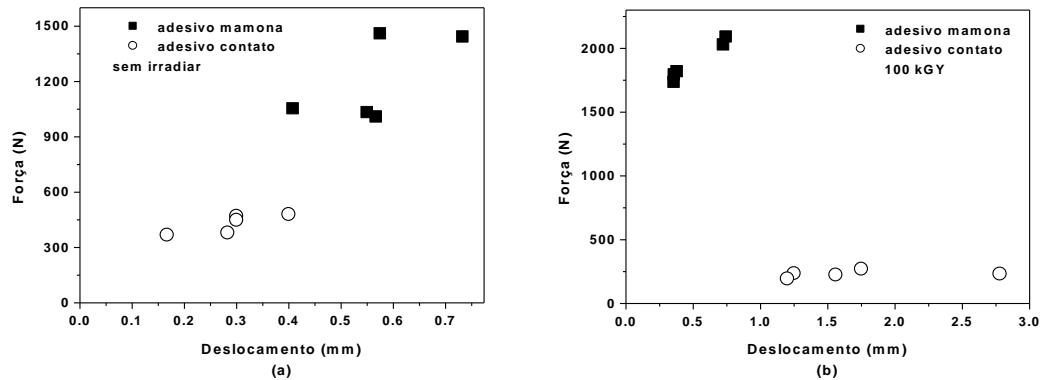


Figura 4.66- (a) Força de ruptura e deslocamento em testes de adesão de MDF com adesivo de mamona e adesivo de contato sem irradiação (b) força de ruptura e deslocamento em testes de adesão de MDF com adesivo de mamona e adesivo de contato após irradiação com radiação gama com dose de 100 kGy

Observa-se que a força aplicada para romper a junta adesiva com adesivo de mamona é superior à força necessária para romper a junta adesiva da cola de contato. Com a aplicação da radiação, há um decréscimo na força de ruptura para a cola de contato e um aumento no deslocamento da mesma. Comportamento este atribuído à degradação sofrida no adesivo de contato. Já para o adesivo de poliuretana derivado de óleo de mamona, a força de ruptura aumenta após a irradiação com radiação gama, o que indica que o adesivo não sofreu degradação com a radiação.

A junta adesiva, com adesivo de poliuretana derivada de óleo de mamona, apresenta uma resistência à ruptura superior à da junta adesiva com cola de contato. Após a irradiação com radiação gama, a resistência à ruptura para a junta adesiva do adesivo de poliuretana derivada da mamona aumenta, enquanto que a junta adesiva, do adesivo de contato, diminui. O adesivo de poliuretana derivado do óleo de mamona, além de não exalar COV, apresenta uma força de ruptura maior que as colas de contato e uma resistência à radiação gama, tornando-o indicado em locais submetidos à radiação gama.

4.3.3 Ensaio de adesão por tração de cisalhamento – Metal

Os ensaios foram realizados de acordo com o esquema da Figura 4.67.

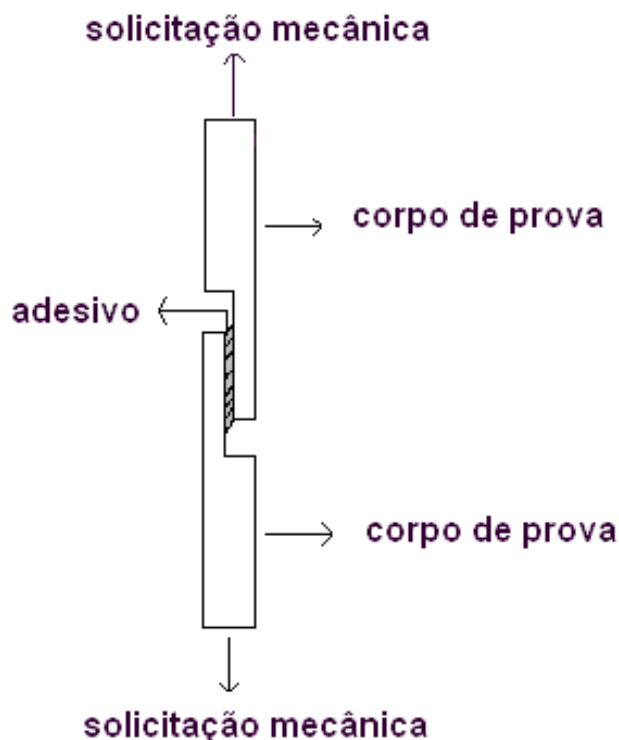


Figura 4.67 – Esquema do corpo de prova para os ensaios de adesão por tração de cisalhamento

Neste ensaio, observa-se que o adesivo é arrastado durante a solicitação mecânica até a sua ruptura, conforme descrito no item 3.3.4, com aço ABNT 1020 e alumínio comercial. Os resultados obtidos para o aço são mostrados nas Figuras 4.68 e 4.70.

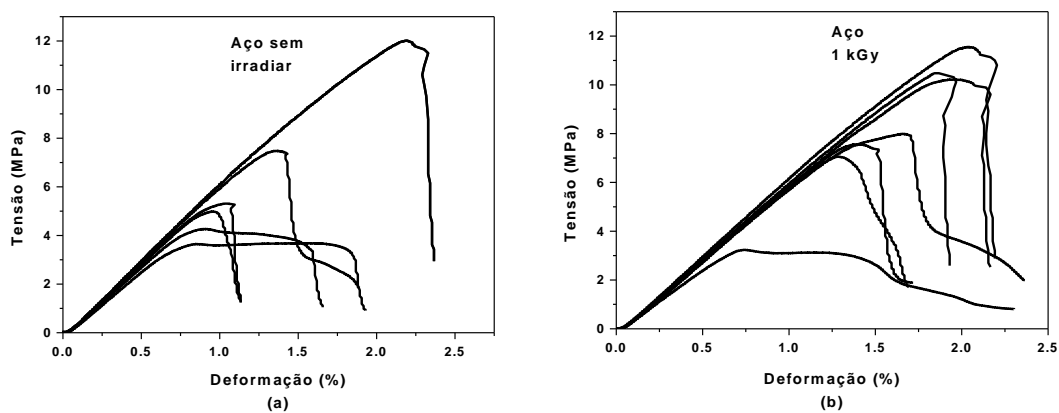


Figura 4.68 – Curvas obtidas nos ensaios mecânicos de adesão feitos por tração de cisalhamento para o aço (a) sem irradiar (b) irradiado com radiação gama dose de 1 kGy

Observa-se na Figura 4.68 que o comportamento do adesivo para os corpos de prova do aço ABNT 1020, uma região elástica definida e uma região plástica variável até o ponto de ruptura do adesivo, onde a tensão máxima para o adesivo irradiado com 1 kGy e o sem irradiar estão muito próximos. Isso indica que até esta dose não há alteração na adesividade. Na Figura 4.69 são mostradas as micrografias de MEV da superfície do corpo de prova, após o ensaio de cisalhamento para o adesivo sem irradiar, onde se pode observar que a ruptura ocorreu nas bolhas formadas no adesivo.

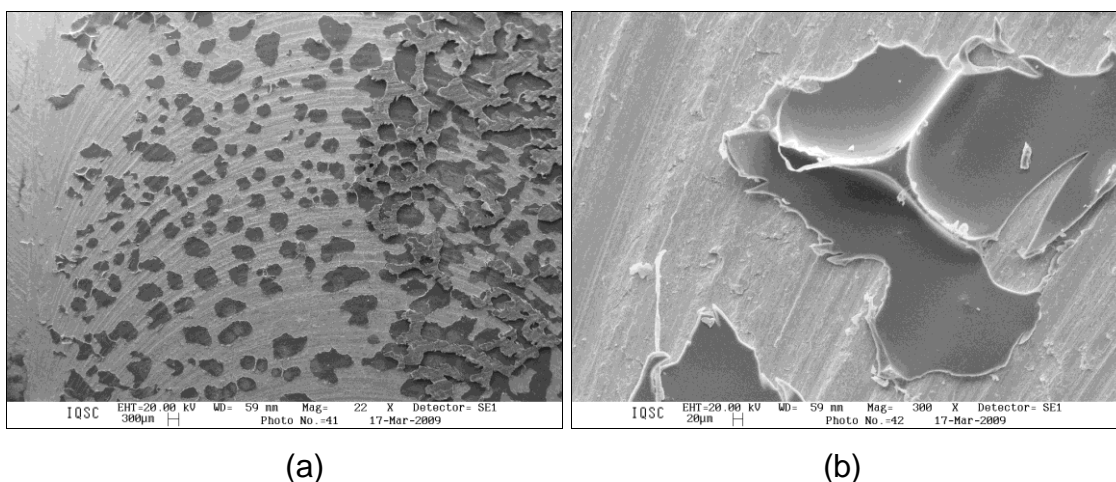


Figura 4.69 – Micrografia por MEV aço da fratura por cisalhamento de peças de aço sem irradiar

Na Figura 4.70a pode se observar as curvas obtidas no ensaio de adesão por cisalhamento para o aço 1020 irradiado com 25 kGy e na Figura 4.70b, o aço 1020 irradiado com 100 kGy.

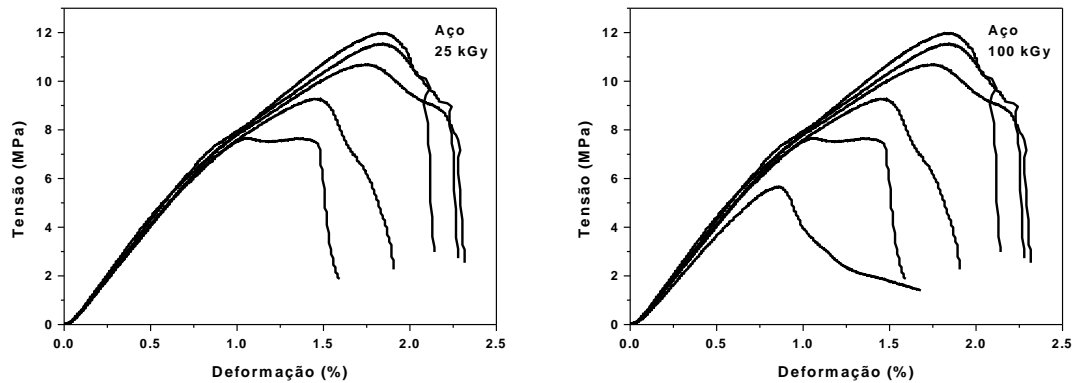


Figura 4.70 – Curvas obtidas nos ensaios mecânicos de adesão feitos por tração de cisalhamento para o aço (a) irradiado com radiação gama dose de 25 kGy (b) irradiado com radiação gama dose de 100 kGy

Na Figura 4.71 pode-se observar a micrografia de fratura da junta adesiva do aço irradiado com dose de 100 kGy, onde o padrão de espalhamento do adesivo foi mantido, ocorrendo também a formação de bolhas. No detalhe da micrografia da Figura 4.71b observa-se a fratura do adesivo em uma das bolhas, onde se pode observar que houve rasgamento do material.

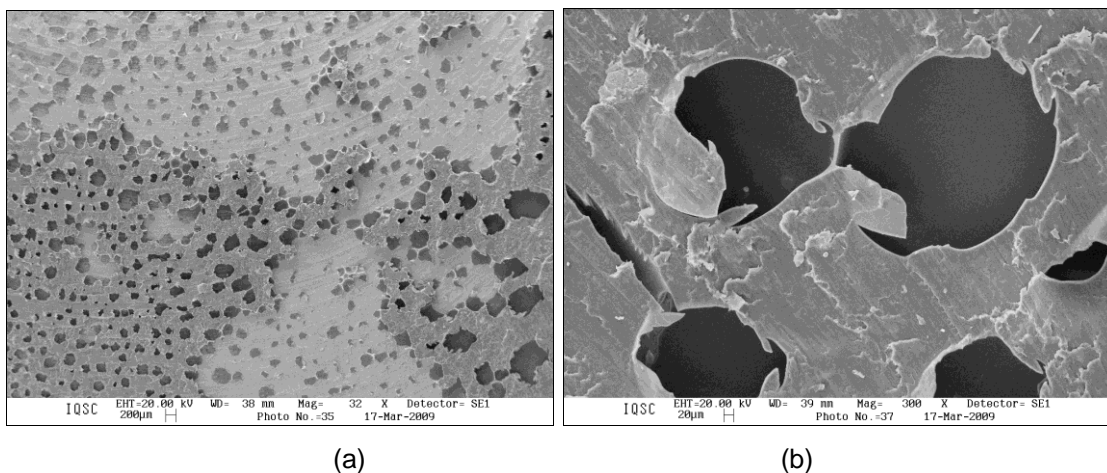


Figura 4.71 – Micrografia por MEV aço da fratura por cisalhamento de peças de aço irradiadas com radiação gama dose de 100 kGy

Na Figura 4.72 observam-se as curvas obtidas para os corpos de prova de alumínio, sem irradiar e irradiados com radiação gama com dose de 1 kGy, nos ensaios mecânicos de adesão por cisalhamento, onde o comportamento é diferenciado dos outros observados, por não apresentar uma região plástica

antes da ruptura. O comportamento das juntas adesivas, em ambos os casos, são semelhantes, o que sugere que a radiação não afetou a adesividade.

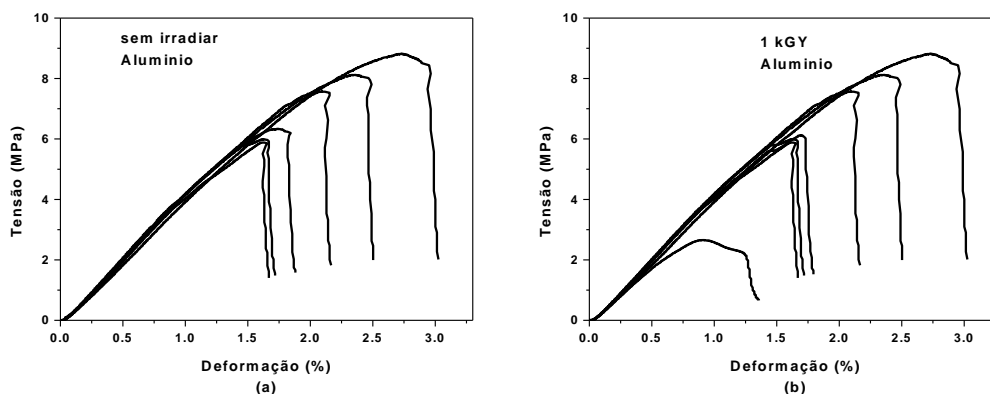


Figura 4.72 - Curvas obtidas nos ensaios mecânicos de adesão feitos por tração de cisalhamento para o alumínio (a) sem irradiar (b) irradiado com radiação gama dose de 1 kGy

A Figura 4.73 mostra a micrografia de fratura da junta adesiva do alumínio sem irradiar, onde se observa que o adesivo molhou totalmente a superfície do metal. Ocorreu rasgamento do adesivo e o padrão das bolhas está diferente do padrão das bolhas formadas na junta adesiva com o aço. Neste caso, ocorrem estrias e o padrão de bolhas não é esparsas como para o aço onde as bolhas estavam isoladas e não se juntaram.

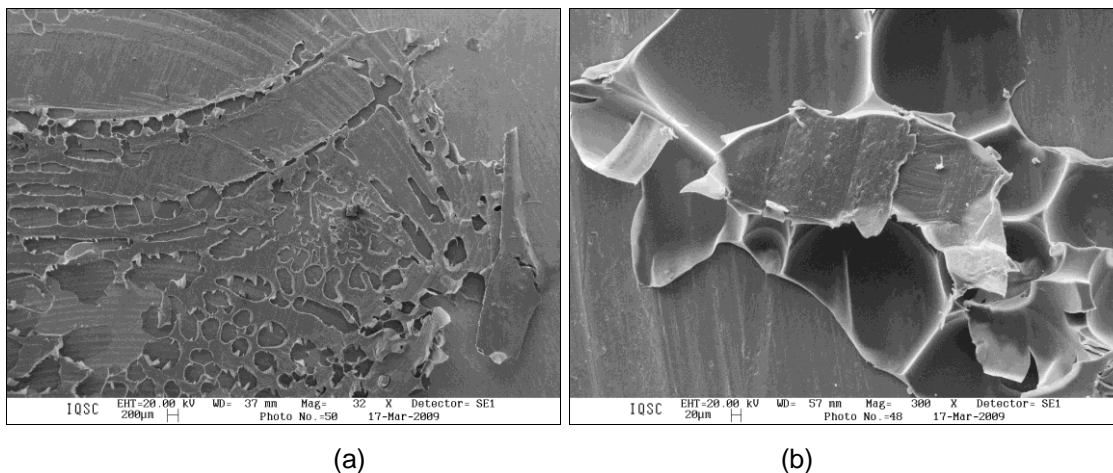


Figura 4.73 – Micrografia por MEV da fratura por cisalhamento de peças de alumínio sem irradiar

Na Figura 4.74 observam-se as curvas obtidas para os corpos de prova de alumínio, irradiado com radiação gama, com dose de 25 kGy e 100 kGy, onde, o valor da tensão de ruptura em relação a junta adesiva sem irradiar

sofreu um decréscimo para ambos os casos. Nos dois casos observa-se uma região elástica definida e uma região plástica com valores de tensão variáveis até o ponto de ruptura do adesivo.

A deformação foi percentualmente maior para o adesivo irradiado com dose de 100 kGy. As tensões de ruptura para a junta adesiva irradiada com 100 kGy foram menores do que a junta irradiado com 25 kGy.

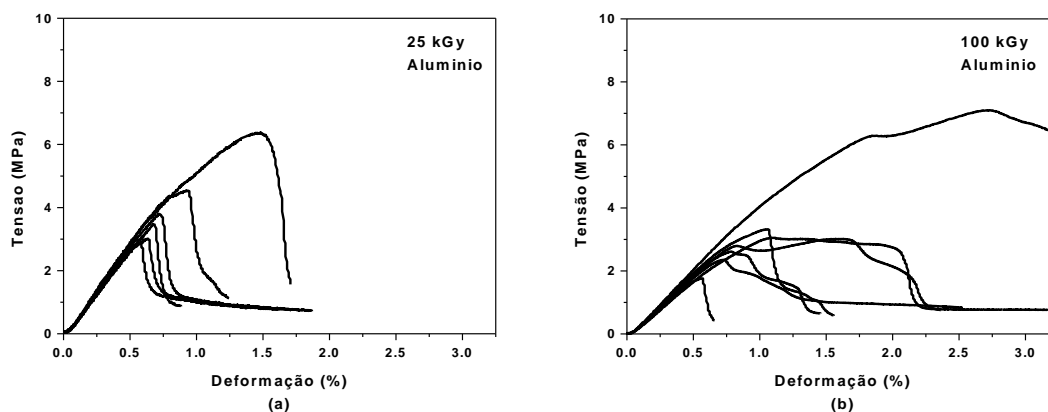


Figura 4.74 - Curvas obtidas nos ensaios mecânicos de adesão feitos por tração de cisalhamento para o alumínio (a) irradiado com radiação gama dose de 25 kGy (b) irradiado com radiação gama dose de 100 kGy

Na Figura 4.75 observa-se na micrografia da fratura por cisalhamento da junta adesiva irradiado com 100 kGy regiões de pequenas bolhas e regiões de bolhas maiores, que podem contribuir para a diminuição da tensão de ruptura.

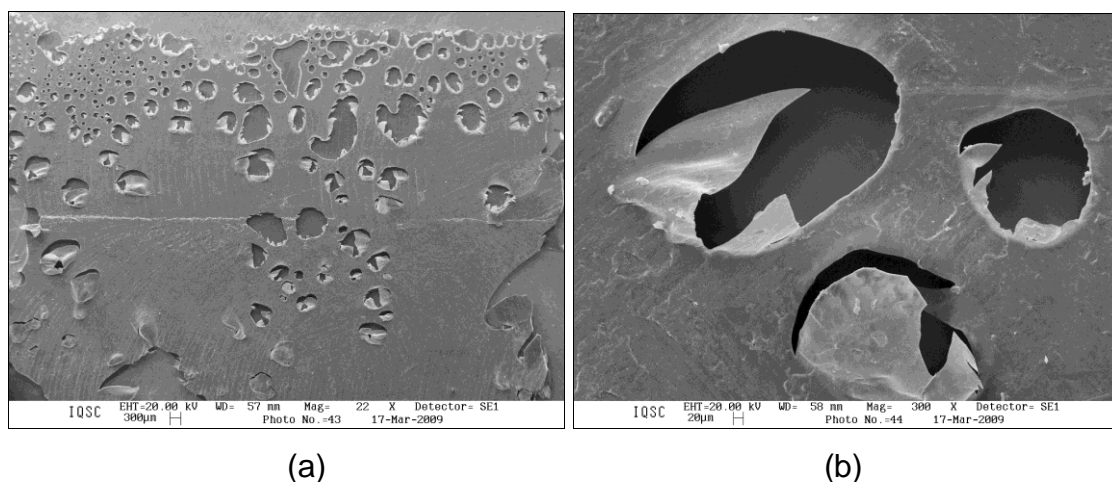


Figura 4.75 – Micrografia por MEV da fratura por cisalhamento de peças de alumínio irradiadas com radiação gama com dose de 100 kGy

Na Figura 4.76, é mostrada uma curva comparativa entre as tensões de ruptura em função da deformação com radiação gama entre alumínio e o aço.

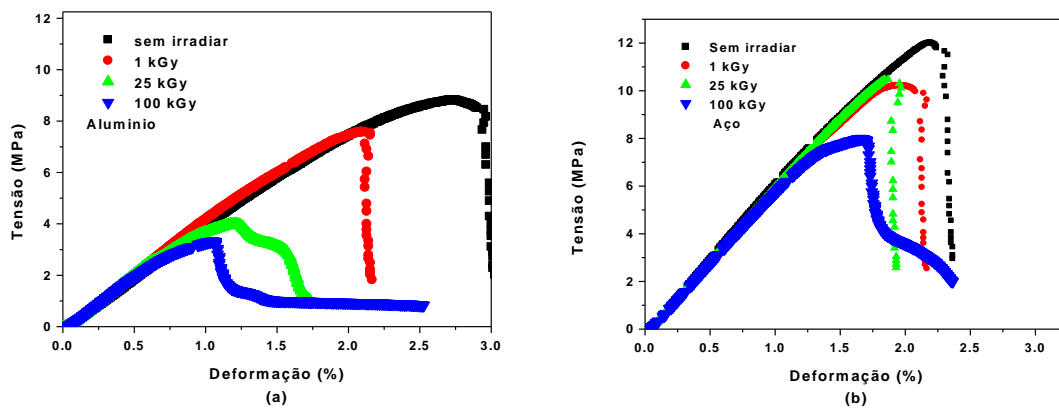


Figura 4.76 – Comparativo entre as tensões de ruptura em função da deformação para amostras submetidas à radiação gama para amostras de (a) alumínio e (b) aço

A radiação gama causa uma diminuição na tensão de ruptura para as duas juntas adesivas. Verifica-se também que, na maioria dos casos, as juntas adesivas apresentam uma região elástica bem definida, seguida por uma região plástica antes da ruptura.

A junta adesiva com alumínio apresenta uma deformação maior que a junta adesiva com aço, porém, a tensão de ruptura é menor. O fato da tensão de ruptura ser maior pode ser atribuído à rugosidade da superfície do aço ($6,7 \pm 1,7 \mu\text{m}$) ser maior do que a rugosidade da superfície do alumínio ($1,47 \pm 0,5 \mu\text{m}$).

Observa-se também que a junta adesiva de aço sofre influência menor da radiação do que a junta adesiva de alumínio, o que é melhor observado para doses de 25 kGy e 100 kGy. Uma possível explicação desse fato é a maior atenuação da radiação gama ao passar pelo aço, já que o alumínio tem uma camada semi-redutora para o ^{60}Co de 4,65 cm, em condições de boa geometria, enquanto que o ferro, principal constituinte do aço, tem camada semi-redutora de 1,66cm [122].

4.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Ao se observar a mudança na cor do adesivo, quando submetido à radiação, nota-se que os diferentes tipos de radiação irão promover alterações diversas. Isso era esperado, já que cada tipo de radiação estudada neste trabalho tem um comprimento de onda diferente, logo energia diferente. Pode-se notar, na Tabela 2.1, que cada ligação química presente no adesivo tem uma energia de ligação diferente, e fótons de comprimentos de onda diferentes para serem quebrados. Segue-se a correlação de várias informações obtidas nos ensaios para se chegar às conclusões sobre a forma que cada radiação afeta o adesivo de poliuretano.

A incidência de **radiação UVA** causou um aumento da temperatura de transição vítrea, o que é um indicativo de entrecruzamento de cadeia. O escurecimento é um indicativo apontado por Rabek [123] de ocorrência de oxidação da superfície, que também é uma explicação da alteração do ângulo de molhamento, pois a superfície continua hidrofóbica, com uma diminuição do ângulo de molhamento.

A dureza, medida pela técnica de nanoindentação usando o método de Oliver e Pharr, aumenta na superfície devido à radiação UVA com uma dispersão maior do que o material sem irradiar. As imagens obtidas por MEV indicam que a superfície do material, após a irradiação, apresenta trincas, o que pode justificar o aumento da dispersão nas medidas de dureza. A rugosidade medida por AFM mostra uma diminuição em relação ao adesivo sem irradiar, e a topografia, antes uniforme do material, não mais aparece. A diminuição da intensidade pico em 20° na difração de raios X pode indicar que o empilhamento dos anéis aromáticos do diisocianato foi afetado, o que pode ser indício, portanto, de uma quebra de cadeia. Porém, a dureza Shore aumenta e os resultados dos ensaios de compressão indicam um material mais rígido. Os ensaios de tração mostram, após a irradiação UVA, um material com fratura frágil. A aparência da superfície da fratura, obtida por MEV, indica uma grande concentração de tensões na superfície.

Como a radiação UVA é pouco penetrante, a energia vai ser dissipada ou absorvida pela estrutura logo nas primeiras camadas, e, portanto, os seus efeitos são mais sentidos na superfície do material. Isso justifica a concentração de tensão, o aparecimento de fratura frágil por tração na região

da superfície e a maior tendência a um comportamento frágil nos ensaios de tração.

Apesar das várias tentativas de aplicação e das técnicas diferentes para realizar a espectrometria por infravermelho, não foi possível realizar uma análise quantitativa de quais ligações químicas estão sendo afetadas a partir dos resultados utilizando essa técnica. O ensaio de termogravimetria, Figura 4.16, apresenta mais um evento térmico na faixa de temperatura de decomposição do pré-polímero, se comparada com os eventos apresentados pelo adesivo sem irradiar, indicando que a radiação UVA proporcionou quebra de ligações. Como a faixa do comprimento de onda da lâmpada utilizada tem pico em 350 nm, as ligações C-C, C-O e C-N e o metileno do MDI tem maior probabilidade de serem afetadas o que justificaria essa diminuição da intensidade do pico de cristalização a 20° observada por difração de raios X, as alterações do ângulo de molhamento, e as diferenças das rugosidades medidas por AFM.

Assim pode se concluir que a radiação UVA está causando oxidação na superfície do material com quebra das ligações citadas, afetando o desempenho mecânico do adesivo, tornando o material frágil e rígido, com o aparecimento de fissuras na superfície e o aparecimento de tensões residuais no material. Portanto, ao ficar exposto diretamente à radiação UVA, o seu uso como adesivo somente é indicado em situações onde as peças que estejam coladas não sejam solicitadas mecanicamente, pois processos, como quedas ou batidas, podem romper a junta adesiva.

A radiação UVC causou uma diminuição da temperatura de transição vítrea, quase não houve alteração da cor do adesivo e a superfície passou a ser hidrofílica. Além disso, não foi verificada alteração da dureza Shore D, mas a dureza medida pelo método de Oliver e Pharr apresentou uma diminuição para penetrações acima de 1.000 nm, sendo que os ensaios de tração apresentaram um comportamento não completamente definido, indo de fratura frágil em algumas amostras à fratura dúctil em outras, indicando que pode haver modificações localizadas.

Todos os resultados listados acima indicam quebra de ligações químicas. As ligações químicas mais prováveis de serem quebradas com uma lâmpada que emite radiação UVC com pico em 253 nm são C-H, C=O, O-H e

C=C. Porém, o infravermelho não permitiu confirmar este tipo de informação. Na Figura 4.17 observou-se que, na primeira etapa de decomposição, não houve alteração nos picos, indicando que nenhum novo evento térmico ocorreu: logo não houve cisão de cadeias significativas nas ligações químicas do pré-polímero. Porém, na segunda etapa da decomposição é visível um pico adicional em relação ao adesivo sem irradiar, indicando cisão nas cadeias do polioliol.

O difratograma de raios X indica um deslocamento do pico de 20° , para menores ângulos, e um estreitamento do pico. Como a análise térmica não indica alterações no pré-polímero, que tem os anéis aromáticos característicos do pico em 20° , esta mudança deve estar relacionada à quebra de ligações ésteres do polioliol, o que facilitaria a movimentação dos anéis aromáticos, pois o pré-polímero também inclui o polioliol na sua formulação.

O comportamento mecânico do adesivo, indo de frágil a dúctil no ensaio de tração, também pode ser explicado pela quebra das ligações C=O, pois a radiação UVC é mais penetrante do que a radiação UVA e esta, quebrando ligações, causa uma diminuição na tensão de escoamento, não gerando tensão residual na superfície e permitindo maior movimentação das cadeias. Na micrografia de MEV da fratura por tração, Figura 4.59, pode-se observar que o movimento das linhas de ramificação das trincas é bem suave, assim como as bifurcações não estão bem definidas, indicando que a energia armazenada pelo adesivo, e dissipada na fratura, é pequena.

Portanto, pode-se concluir que a radiação UVC está causando quebra de ligações ésteres, permitindo maior mobilidade das cadeias. O desempenho mecânico do adesivo torna-se mais dúctil e o adesivo fica com dureza menor. Se essa poliuretana ficar exposta diretamente à radiação UVC, o seu uso como adesivo não é indicado, devido às propriedades mecânicas serem mais instáveis e a fotodegradação ser mais severa em relação à radiação UVA.

A radiação Gama provoca um aumento na temperatura de transição vítrea, um escurecimento do material e o aumento da dureza Shore D, dados que indicam um endurecimento do material ou quebra de ligações químicas. Porém, outros dados indicam que o comportamento mecânico do adesivo após ser irradiado com radiação gama, não difere significativamente do

comportamento apresentado pelo adesivo sem irradiar, como os dados dos ensaios de tração, compressão e nanodureza.

Ao se analisar a Figura 4.18 observa-se que os eventos térmicos que ocorrem com o adesivo após a irradiação com a radiação gama são os mesmos que ocorrem com o adesivo sem irradiar, indicando que não ocorreu quebra de ligações químicas. O difratograma de raios X apresenta um pico em 45° , mas o pico em 20° manteve-se igual ao do adesivo sem irradiar. Esse novo pico indica que houve aumento do entrecruzamento de cadeias após a irradiação. O ideal seria a observação do espectro de infravermelho da banda de 2230 cm^{-1} , que é a banda relacionada às ligações do isocianato. Essa banda poderia mostrar alteração, já que tende a desaparecer com a reação do isocianato com a hidroxila do poli-ol. Assim, se está ocorrendo aumento do entrecruzamento de cadeias, esta banda, em relação ao adesivo sem irradiar, tende a desaparecer. Porém, o equipamento de ATR utilizado não possui resolução nesta faixa.

Nos ensaios de adesão, o adesivo apresentou resultados superiores aos dos outros adesivos comerciais para as juntas de MDF, principalmente após a irradiação com radiação gama, e resultados satisfatórios para as juntas adesivas com metal.

Portanto, pode se concluir que a radiação gama está causando aumento no entrecruzamento de cadeias, tornando a cura do adesivo mais eficiente. O desempenho mecânico do adesivo é semelhante ao do adesivo sem irradiar, e tem um comportamento mais eficiente em juntas adesivas de MDF em relação a adesivos comerciais após a irradiação. Dessa forma, se este ficar exposto diretamente à radiação gama o seu uso como adesivo é indicado sem restrições.

Na Tabela 4.8 é apresentado um comparativo das propriedades do adesivo sem irradiar e, após, a irradiação com radiação UVA, UVC e gama.

Tabela 4.8 - Quadro comparativo das propriedades do adesivo irradiado com UVA, UVC e radiação gama em relação ao adesivo sem irradiar

PROPRIEDADE	SEM IRRADIAR	UVA	UVC	GAMA 25 kGy
Tg	60	66	53	70
Dureza Shore D	70	74,2	70,4	75
Dureza Oliver e Pharr (400 mN)	0,10	0,12	0,07	0,10
Viscosidade (10^{-12} Pa.s)	9,4	19,0	1,8	9,9
Ângulo de molhamento (°)	88	66	12	78
DR-X	Pico em 20°	Pico 20° mais baixo e mais estreito	pico 20° posição desloca para valores menores e mais estreito	Pico em 20° igual e mais um pico em 45°
Compressão	Elastomérico	Fratura dúctil	Fratura dúctil	Fratura dúctil
Tração	Fratura dúctil	Fratura frágil	Fratura dúctil	Fratura dúctil
Cor	Amarelo	Amarelo escuro	Amarelo claro	Marrom

5. CONCLUSÕES

Tendo em vista o objetivo do trabalho, que foi avaliar a modificação das propriedades mecânicas e da adesividade de poliuretana derivada do óleo de mamona utilizada como adesivo, submetida à ação de radiação gama e à radiação ultravioleta, e a partir dos dados experimentais obtidos para as amostras, pode-se concluir que:

- O adesivo apresenta estabilidade térmica até 240 °C submetido à radiação UVA, UVC ou gama.
- A temperatura de transição vítrea do adesivo sem irradiar é de 60 °C. Após ser irradiado com radiação gama T_g aumenta. Após a irradiação com a radiação UVC, há uma diminuição da T_g , enquanto que, com incidência de radiação UVA, ocorre um aumento nessa temperatura.
- A partir da análise termogravimétrica, pode-se observar mudanças no padrão de degradação do adesivo com UVA e UVC, indicando que houve cisão de ligações. Após a incidência de radiação gama, o padrão de degradação do adesivo é semelhante ao do adesivo sem irradiar.
- A radiação produz aumento na rugosidade do adesivo, sendo este aumento mais pronunciado com a radiação gama.
- A variação na dureza medida por nanoindentação apresenta maior variação com radiação UVA, sendo os valores de dureza maiores do que os valores do adesivo não irradiado. Já para o adesivo irradiado com UVC, há um aumento dos valores da dureza somente na superfície, enquanto valores menores do que os valores da dureza do adesivo sem irradiar são medidos para profundidades maiores que 1000 nm.
- A radiação gama causa um pequeno aumento dos valores da dureza nas camadas próximas à superfície, enquanto que para profundidades de penetração maiores do que 5.000 nm, não foram observadas variações significativas em relação ao adesivo sem irradiar.
- Após incidência de radiação UVA, as fraturas do adesivo no ensaio de tração mostram um caráter mais frágil do que o comportamento do adesivo sem irradiar e do irradiado com gama, o qual apresenta comportamento semelhante ao do adesivo não irradiado.

- Não houve alterações após a irradiação gama nos ensaios de tração de topo, para avaliar a adesão com alumínio e aço. A ruptura ocorreu no adesivo que molhou toda a superfície dos metais.
- Na adesão de peças de MDF com o adesivo de poliuretana derivada de óleo de mamona, avaliada por ensaios de tração de topo, foi verificada resistência à ruptura superior à da junta adesiva com cola de contato.
- A irradiação com radiação gama aumenta a resistência à ruptura para a junta adesiva do adesivo derivada do óleo de mamona, enquanto que, para a junta adesiva com adesivo de contato, a resistência diminui com a irradiação.
- A radiação gama causa uma diminuição na tensão de ruptura em ensaios de cisalhamento para as juntas adesivas com metal, sendo maior esta diminuição para a junta adesivo feita com o alumínio.
- As deformações da junta adesiva entre peças de alumínio apresentam uma deformação maior que para a junta adesiva entre peças de aço, porém, a tensão de ruptura é menor.
- O maior valor da tensão para ruptura da junta entre peças de aço que em relação às peças de alumínio se deve à maior rugosidade da região de contato das amostras de aço em relação às amostras de alumínio.
- O adesivo derivado de óleo de mamona é adequado para ser utilizado em mobiliário que fique exposto à radiação gama, a radiação UVA se houver estabilidade mecânica das peças coladas, e com restrições à exposição à radiação UVC.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho pode derivar-se em outros, como:

- Estudar o comportamento mecânico do adesivo em ensaios de tração sob diferentes velocidades.
- Estudar os subprodutos da decomposição térmica do adesivo, após a irradiação.
- Estudar a biodegradação do adesivo sem irradiar e irradiado com os diferentes tipos de radiação.
- Estudar as propriedades mecânicas do adesivo utilizado como compósito em painéis com fibras naturais.
- Estudar o comportamento mecânico da junta adesiva MDF com o adesivo de poliuretano derivada do óleo de mamona em ensaios de cisalhamento.
- Avaliar outros tipos de adesivos sem solventes sob radiação.
- Estudar a adesividade do adesivo de mamona com outros tipos de madeira e metais.
- Estudar o comportamento mecânico do adesivo de mamona submetido à radiação e à umidade.

7. PUBLICAÇÕES

7.1 TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

1. “Estudo da aceitabilidade de acessórios na radiologia pediátrica do hospital de clínicas de Curitiba”. R. R. Jakubiak; E. C. Azevedo, E. A. Miranda; F. F. Santos; M. B. Nascimento; M. T. R. Souza; XXXV CONGRESSO BRASILEIRO DE RADIOLOGIA, Curitiba - PR, outubro 2006.
2. “Desenvolvimento de acessórios para pacientes pediátricos com necessidades especiais do hospital de clínicas de Curitiba”. R. R. Jakubiak; E. C. Azevedo; E. S. P. Moreira; C. C. Dahle; A. C. P. Cornehl. XXXV CONGRESSO BRASILEIRO DE RADIOLOGIA. Curitiba - PR, outubro 2006.
3. “Cadeira pediátrica para posicionamento radiológico”. R. R. Jakubiak; E. C. Azevedo; S. C. Neto; G. O. Chierice; C. Wondracek; K. F. Vaz; S. S. V. Mallin; T. M. Ferreira. XXXV CONGRESSO BRASILEIRO DE RADIOLOGIA. Curitiba - PR, outubro 2006.
4. “Compósito polímero sisal utilizado em acessório para a uti do hospital de clínicas de Curitiba”. R. R. Jakubiak; E. C. Azevedo; L. R. Portugal; S. C. Neto; G. O. Chierice; XXXV CONGRESSO BRASILEIRO DE RADIOLOGIA. Curitiba - PR, outubro 2006.
5. “Estudo comparativo de propriedades mecânicas de polímeros por nanoindentacao com pontas de diferentes geometrias”. E. C. Azevedo; C. M. Lepienski; XVII CBECIMAT. Foz do Iguaçu - PR, novembro 2006.
6. “Time dependent mechanical porperties of polymer films investigated by instrumented indentation with spherical indenter”. E. C. Azevedo; C. M. Lepienski, NANOSMAT 2007. Algarve-Portugal, julho 2007. Trabalho completo

7. “Estudo de propriedades mecânicas de poliuretana determinadas por indentação instrumentada com pontas de diferentes geometrias”. E. C. Azevedo; S. Claro Neto; G. O. Chierice; R. C. Lima Neto; D. Berra e C. M. Lepienski. SAMCONAMET 2007. San Nicolas - Argentina, setembro 2007. Trabalho completo.

8. “Caracterização mecânica de filmes finos e superfícies modificadas em nanoescala usando indentação instrumentada - fatores limites para a aplicação da técnica”. C. M. Lepienski; A. Mikowski; E. C. Azevedo; P. C. Soares Jr.; C. E. Foerster; N. K. Kuromoto; SAMCONAMET 2007. San Nicolas - Argentina, setembro 2007. TRABALHO COMPLETO.

9. “Mechanical properties of polymers by nanoindentation with pyramidal indenters”. E. C. Azevedo; C. M. Lepienski; S. Claro Neto e G. O. Chierice. VII SBPMAT. Guarujá-SP, setembro 2008.

10. “Radiation effects on hardness and elastic modulus of polyurethane derivate from castor oil”. E. C. Azevedo; S. Claro Neto; G. Chierice; D. S. Soboll; C. M. Lepienski. IRAP 2008. Angra dos Reis-RJ, outubro 2008. Trabalho completo.

11. “Efeito da radiação ultravioleta nas propriedades mecânicas superficiais de adesivos de poliuretana a base de óleo de mamona” E. C. Azevedo; C. M. Lepienski. XVIII CBECIMAT; Porto de Galinhas-PE, novembro 2008.

12. “Gamma and UV irradiation effects on hardness of polyurethane adhesive derivate from castor oil”. E. C. AZEVEDO; S. Claro Neto; G. Chierice; C. M. Lepienski. MATERIAIS 2009. Lisboa-Portugal, abril 2009. Trabalho completo.

13. "Gamma and ultraviolet effect on contact angle of polyurethane adhesive derivate from castor oil". E. C. Azevedo; E. M. do Nascimento; S. Claro Neto; J. S. C. Campos and C. M. Lepienski. ICAM 2009. Rio de Janeiro–RJ, setembro, 2009.
14. "Hardness and elastic modulus of castor oil polyurethanes after gamma irradiation". E. C. Azevedo; D. S. Soboll; S. Claro Neto and C. M. Lepienski. ICAM 2009. Rio de Janeiro–RJ, setembro, 2009.
15. "Comparative analysis of instrumented indentation hardness and viscoelastic behavior of different polymers after gamma radiation". E. C. Azevedo; S. Claro Neto; G. O. Chierice and C. M. Lepienski. ICAM 2009. Rio de Janeiro–RJ, setembro, 2009.
16. "Propriedades mecânicas e térmicas de poliuretanas derivadas do óleo de mamona usadas como cimento ósseo depois da irradiação com radiação gama". E. C. Azevedo; S. Claro Neto; G. O. Chierice, C. M. Lepienski e E. M. Nascimento. XIV CONGRESSO BRASILEIRO DE FÍSICA MÉDICA. São Paulo-SP, Outubro, 2009. Trabalho completo
17. "Caracterização de adesivo de poliuretana derivada do Óleo de mamona por FTIR, TGA E XRD". E. C. Azevedo; S. S. M. Santana; E. M. do Nascimento; S. Claro Neto e C. M. Lepienski. 10º CBPol. Foz do Iguaçu-PR, outubro, 2009. Trabalho completo.
18. "Estudo da adesividade de MDF com adesivo derivado de óleo de mamona submetido à radiação gama". E. C. Azevedo; S. S. M. Santana; E. M. do Nascimento; S. Claro Neto e C. M. Lepienski. 10º CBPol. Foz do Iguaçu-PR, outubro, 2009. Trabalho completo.

19. “Estudo da adesividade do aço e alumínio com adesivo de poliuretana derivada do óleo de mamona submetido à radiação gama”. E. C. Azevedo; S. S. M. Santana; E. M. do Nascimento; S. Claro Neto e C. M. Lepienski. 10º CBPol. Foz do Iguaçu-PR, outubro, 2009. Trabalho completo.
20. “Mechanical and thermal properties of castor oil polyurethane bone cement after gamma irradiation”. E. C. Azevedo; D. S. Soboll; G. O. Chierice; E. M. Nascimento and S. Claro Neto. NANOSMAT 2009. Roma-Itália, outubro, 2009. Aceito.

7.2 ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO

“Aplicação de indentação instrumentada na caracterização mecânica de poliuretana derivada de óleo de mamona”. POLIMEROS em 2009.

7.3 ARTIGOS COMPLETOS SUBMETIDOS PARA PERIÓDICOS

1. “Radiation effects on hardness and elastic modulus of polyurethane derivate from castor oil”. RADIATION PHYSICS ANS CHEMYSTRY em 2008.
2. “Time dependent mechanical properties of polymer films investigated by instrumented indentation with spherical indenter”. POLYMER ORGANIC COATING em 2008.
3. “Characterization of polyurethane adhesive derivate from castor oil by FTIR, TGA and XRD”. JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE em 2009.
4. “The influence of hydrogen-loading temperature on the mechanical strength of optical fibers”. MATERIAL RESEARCH BULLETIN em 2009.

5. “Gamma and UV irradiation effects on hardness of polyurethane adhesive derivate from castor oil”. MATERIAL RESEARCH FORUM em 2009.

7.4 ARTIGOS EM ELABORAÇÃO

- “The effect of gamma and UV irradiation on the surface mechanical properties of polyurethane adhesive derivate from castor oil”; JOURNAL POLYMER DEGRADATION AND STABILITY.
- “Study of adhesives of polyurethanes from castor oil in aluminium after gamma irradiation”; INTERNATIONAL JOURNAL OF ADHESION AND ADHESIVE.
- “Study of the biodegradation of a adhesive derived from castor oil by irradiate by gamma ray”; POLIMEROS.
- “Estudo da aceitabilidade de acessórios na radiologia pediátrica do hospital de clinicas de Curitiba”; REVISTA BRASILEIRA DE RADIOLOGIA.
- “Study of the biodegradation of a polymer derived from castor oil after irradiation by ultraviolet by electron microscopy, thermogravimetry and infrared spectroscopy”; POLÍMEROS.
- “Study of adhesives of polyurethanes from castor oil in MDF after gamma irradiation”; INTERNATIONAL JOURNAL OF ADHESION AND ADHESIVE

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Cangemi, J. M.; Claro Neto, S.; Santos, A. M. Biodegradation: An alternative for minimizing the impacts from plastic residues. Química Nova na Escola, v. 22, p. 17-21, 2006.
- [2] Tout, R., A review of adhesives for furniture. International Journal of Adhesion & Adhesives, vol. 20, 269-272, 2000.
- [3] Rego, M. A.; Sousa, C. S.; Kato, M.; de Carvalho, A. B.; Loomis, D.; Carvalho, F. M., Non-Hodgkin's lymphomas and organic solvents. Journal Occupational Environ. Med, Vol. 44, 874–881, 2002.
- [4] Brüning, T.; Bolt, H. M., Renal toxicity and carcinogenicity of trichloroethylene: key results, mechanisms, and controversies. Crit. Rev. Toxicol, vol. 30, 253–285, 2000.
- [5] Brauch, H; Weirich, G.; Bettina K.; Rabstein, S.; Bolt H. M. e Brüning, T., VHL mutations in renal cell cancer: does occupational exposure to trichloroethylene make a difference?. Toxicology Letters, vol. 151, 301–310, 2004.
- [6] International Agency for Research on Cancer. Press release 153, 2004.
- [7] Ministério da Justiça, Departamento de Polícia Federal, Portaria nº 1274 de 25/08/2003.
- [8] Ministério da Saúde. Portaria nº 1339/GM. Em 18 de novembro de 1999.
- [9] Herpin G.; Gauchard G. C.; Vouriot, A.; Hannhart, B.; Barot, A.; Mur, J. M.; Zmirou-Navier D.; Perrin, P. P., Impaired neuromotor functions in hospital laboratory workers exposed to low levels of organic solvents. Neurotoxicity Research, 3-4, 185-196, 2008.
- [10] Gioda, A.; Aquino Neto, F. R.; Poluição química relacionada ao ar de interiores no Brasil. Química Nova, 26(5), 359-365, 2003.
- [11] Flatheim, G., Hospital airborne infection prevention. In: 9th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Proceedings, pp. 33-38, v. 2, Santa Cruz: Empire Grade, 2002.

- [12] Mesquita, A. C.; Mori, M. N.; Silva, L. G. A., Polymerization of vinyl acetate in bulk and emulsion by gamma irradiation. Radiation Physics and Chemistry, 71, 251–254, 2004.
- [13] A. Pizzi, Advanced Wood Adhesives Technology, Marcel Dekker, New York, NY, 1994.
- [14] Bik, J.; Gluszewski, W.; Rzymiski, W. M.; Zagórski, Z. P., EB radiation cross linking of elastomers. Radiation Physics and Chemistry, 67, 421- 423, 2003.
- [15] Pierpoint, S.; Silverman, J.; Al-Sheikhly, M., Effects of ionizing radiation on the aging of polyester baser polyurethane binder. Radiation Physics and Chemistry, 62, 163-169, 2001.
- [16] Basfar, A. A., 1997, Hardness measurements of silicone rubber and polyurethane rubber and cured by ionizing radiation. Radiation Physics and Chemistry, Vol. 50(6), 607-610, 1997.
- [17] Moad, C. L.; Winzor, D. J., Quantitative characterization of radiation degradation in polymers by evaluation of scission and cross linking yields, Progress in Polymer Science, Vol. 23, 759-813, 1998.
- [18] Charlesby, A., Atomic radiation and polymer, Pergamon Press, London, 1960.
- [19] Kestelman, V.; Veslovsky, Adhesion of Polymers, McGraw-Hill, New York. 2002.
- [20] American Standards for Testing and Materials, ASTM D907.
- [21] Scott, G., Mechanisms of Polymer Degradation. Elsevier Applied Science. London, 1990.
- [22] Jesus, J. M. H., “Estudo do adesivo de poliuretana à base de mamona em madeira laminada colada”. Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, USP, 2000.
- [23] Sherpe, L.H.; Some fundamental issues in adhesion: A conceptual. Journal of Adhesion & Adhesives, 67 (1-4) 277-289; 1998.
- [24] Laurie, A. C., Materials of the painters craft. London, 1910.
- [25] Skeist, I., Handbook of adhesives. New York, Reinhold Publishing. 1962.
- [26] A. Pizzi, in: Handbook of Adhesive Technology, 2nd ed, A. Pizzi and K. L. Mittal (Eds), capitulo 28, Marcel Dekker, New York, NY, 2003.

- [27] Mantilla Carrasco, E. V. “Ligações estruturais de madeira por adesivos”. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, USP – São Carlos, 221p 2v. 1984.
- [28] Pocius, A. V., Adhesion science and engineering v 2 Surfaces, chemistry and applications, Elsevier, New York, 2002.
- [29] Pocius, A. V., Adhesion and Adhesives Technology: an introduction, Cincinnati, Hanser Gardner Publication, 2002.
- [30] Sebenik, U.; Krajnc, M., Influence of the soft segment length and content in the synthesis and properties of isocyanate – terminated urethane prepolymers. International Adhesion & Adhesives, 27, 527-535, 2007.
- [31] Houwink, R.; Salomon, G., Adhesion and Adhesives, 2 Ed. New York, Elsevier Publishing Company; 1965.
- [32] Hoekstra, J.; Fritzius, U. W., Rheology of adhesives: in adhesion and adhesives. New York, Elsevier Publishing Company, 1951.
- [33] Reinhart, F. W.; Callomon, I. G., Survey of adhesion and adhesives. Wade technical report; 58-540, 1959.
- [34] Raymond; F.; Wegman; Thomas R. Tullos, Handbook of adhesive bonded structural repair. Adhesion Associates Ledgewood, New Jersey, 1992.
- [35] Anvisa, Resolução nº 480, de 23 de setembro de 1999.
- [36] Anvisa, Resolução nº. 176, de 24 de outubro de 2000.
- [37] Aquino Neto, F. R.; Brickus, L. S. R.. Rev. Brasindoor, 3, 4, 1999.
- [38] Ministério do Trabalho, Segurança e Medicina do Trabalho, Lei nº 6514, 22 de dezembro de 1977.
- [39] Symanski, E., Stock, T.H., Tee, P. G. Demographic, Residential, and Behavioral Determinants of Elevated Exposures to Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes Among the US Population: Results from 1999-2000. Journal of toxicology and environmental health-Part A, vol 72 (14), pp 915-924, 2009.
- [40] Nakai, N.; Murata, M.; Nagahama, M.; Hirase, T.; Tanaka, M.; Fujikawa, T.; Nakao, N.; Nakashima K.; Kawanishi, S., Oxidative DNA Damage Induced by Toluene is Involved in its Male Reproductive Toxicity. Free Radical Research, Vol. 37 (1), pp. 69–76, 2003.

- [41] Dahlstrom Heuser, V.; Erdtmann, B.; Kvitko, K.; Rohr, P.; Silva, J., Evaluation of genetic damage in Brazilian footwear-workers: Biomarkers of exposure, effect, and susceptibility. Toxicology, 232, 235–247, 2007.
- [42] Fuente, A.; e McPherson, B., Organic solvents and hearing loss: the challenge for audiology. International Journal of audiology, 14: 367-381 2006.
- [43] Toraason, M.; Lynch, W. L.; DeBord, D. G.; Krieg, N. S. E.; Butler, M. A.; Toennis, C. A.; Nemhauser, J. B., DNA damage in leukocytes of workers occupationally exposed to 1-bromopropane. Mutation Research, 603, 1–14, 2006.,
- [44] Galembeck, F.; Gandur, M. C., Cientistas explicam o fenômeno da adesão. Química e derivados, v. 393, p 24-32, 2001.
- [45] Pizzi, A., Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues. Journal Adhesion Science Technology, Vol. 20, No. 8, pp. 829–846, 2006.
- [46] Yuan L.; Kaichang L., Development and characterization of adhesives from soy protein for bonding wood. International Journal of Adhesion & Adhesives, 27, 59–67; 2007.
- [47] Sandip D.; Jigar V. P.; Sinhá, V. K., Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood. International Journal of Adhesion & Adhesives, vol. 23; 393–399; 2003.
- [48] Weschler, C. J.; Shields, H. C., Environ. Sci. Technol., vol. 30, 3250, 1996.
- [49] Pires, M.; Carvalho, L. R. F., Presença de compostos carbonílicos no ar em ambientes internos na cidade de São Paulo. Química Nova, vol.22, n.4, 1999.
- [50] Amaral-Labat, G. A.; Pizzi,A.; Gonc, A. R.; Celzard, A. A.; Rigolet, S.; Rocha, G. J. M., Environment-Friendly Soy Flour-Based Resins Without Formaldehyde. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 108, 624–632, 2008.
- [51] Mano, E., Polímeros como materiais de engenharia. Editora Edgar Blucher Ltda, São Paulo, 1991.
- [52] Canevarolo JR., S. V., Ciência do Polímeros. Artiliber editora, São Paulo, 2002.

- [53] Jardret, V.; Morel, P., Viscoelastic effects on the scratch resistance of polymer: relationship between mechanical properties and scratch properties at various temperatures. Progress in Organic Coating, vol. 48, pp 332-331, 2003.
- [54] Callister, W. D., Material science and Engineering an Introduction. 4^o Ed. New York, John Wiley & Sons, 1997.
- [55] Fischer-Cripps, A. C., A simple phenomenological approach to nanoindentation. Materials Science Engineering A, 385, 74-82, 2004.
- [56] Plepis, A. M. G., “Caracterização térmica e viscoelástica de resinas poliuretanas derivadas do óleo de mamona”. Tese de doutorado, Instituto de Química de São Carlos – USP, 1992
- [57] Ngan, A. H. W.; Tang, B., Viscoelasticity effects during unloading in depth sensing indentation. Journal Material Research, vol. 17, n^o 10, 2002.
- [58] Orestes K., “Aplicação da técnica da nanoindentação no estudo de propriedades mecânicas de superfícies de polímeros”. Dissertação de mestrado, UFPR, 1999.
- [59] Meyers, M. A.; Chawla, K. K., Mechanical Behavior of Materials, 1^o ed., Prentice Hall, 1998.
- [60] Ward, I. M.; Hadley, D. W., An Introduction to Mechanical Properties of solid Polymers. John Wiley & Sons, 1997.
- [61] Nielsen, E. E.; Landel, R. F., Mechanical Properties of Polymers and Composites. Marcel Dekker, Inc. 2nd edition, 1994.
- [62] Oyen, M. L., Sensitivity of polymer nanoindentation creep measurements to experimental variables. Acta Materialia, 55, 3633–3639, 2007.
- [63] Giannakopoulos, A. E., Elastic and viscoelastic indentation of flat surfaces by pyramid indentors. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 54, 1305–1332, 2006.
- [64] Yang, S.; Yong-Wei Z., Analysis of nanoindentation creep for polymeric materials. Journal of applied physics, vol. 95, n.7, 2004.
- [65] Mencik, J., Determination of mechanical properties by instrumented indentation, Meccanica, 42:19 19-29, 2007.

- [66] Beake, B., Modelling indentation creep of polymers: a phenomenological approach. Journal of physics D: applied physics, 39 (2006), 4478–4485, 2006.
- [67] Leila A. de Castro Motta; Sikunas, N.; Rodolfo Junior, A., Durabilidade de polímeros. Trabalho apresentado à disciplina Princípios da ciência dos materiais aplicados aos materiais de construção civil, do departamento de construção civil da Escola Politécnica, USP, 2002.
- [68] Blaga, A., Deterioration mechanisms in weathering of plastics materials. Separata de Sereda, P. J.; Litvan, G. G., ASTM STP 691, 1980.
- [69] Zhang, G.; Zhang, Z.. Radiation Physics and Chemistry, vol. 71, 271-271, 2004.
- [70] Maxwell, R.; Chambers, D.; Balazs, B.; Cohenour, R.; Sung, W., Polymer Degradation and Stability, vol. 82 193-196, 2003.
- [71] T. Coffey, S. G.; Urquhart, H. A., Characterization of the effects of soft X-ray irradiation on polymer. Journal of Electron Spectroscopy, 122; 65-78, 2002.
- [72] Croonenborghs, B.; Smithb, M. A.; Straina, P., X-ray versus gamma irradiation effects on polymers. Radiation Physics and Chemistry, 76, 1676–1678, 2007.
- [73] Claro Neto, S., “Caracterização físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseo”. Tese de doutorado, Instituto de Química de São Carlos – USP, 1997.
- [74] Araujo, L. C. R., “Caracterização Química, Térmica e Mecânica de Poliuretanas Elastoméricas baseadas em materiais Oleoquímicos”. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física e Química de São Carlos – USP, 1993.
- [75] Lima, J. E. S., “Estudo e desenvolvimento de argamassa elastomérica com base uretânica”. Dissertação de mestrado, ITA, 2001.
- [76] Altafim, R. A. C.; Murakami, C. R.; Claro Neto, S.; Araújo, L. C. R.; Chierice, G. O., The Effects of fillers on polyurethane resin based electrical insulators. Materials Research, vol. 6, nº 2, pp. 187-191, 2003.
- [77] Rodrigues Jorge, M. R. P.; Ferreira, O. P.; Claro Neto, S., Aproveitamento da borracha de pneus inservíveis na produção de componentes para construção. ICTR 2004 – Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia

em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável, Florianópolis – Santa Catarina, 2004.

- [78] Azevedo, E. C., “Síntese e caracterização de compósitos piezoelétricos polímero cerâmica 0-3”. Dissertação de mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, 1999.
- [79] Bassora, L. A., “Compósitos piezoelétricos polímero cerâmica 1-3”. Dissertação de mestrado, PPG – Física, UFSCar, 1993.
- [80] Morales, A.; Barros, P. S. M.; Barbieri Neto, J.; Chierice, G. O.; Claro Neto; Migliati, E. R., Experimental use of a castor bean (*Ricinus communis* L.) oil derived polymer on lamellar, interlamellar and penetrating implants in rabbit’s córnea, Braz., Journal Vet. Res. Anim. Science, vol. 42, n 1, pp 31-37, 2005.
- [81] Cangemi, J. M.; Claro Neto, S.; Chierice, G. O.; Santos, A. M., Study of the biodegradation of a polymer derived from castor oil by scanning electron microscopy, thermogravimetry and infrared spectroscopy. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 16, nº 2, p. 129-135, 2006.
- [82] Leite, F. A., “Desempenho térmico, mecânico e clínico de material à base de polímero derivado do óleo de mamona para confecção de orteses e comparação com outro material existente no mercado”. Dissertação de mestrado, Bioengenharia, USP-SC, 2007.
- [83] Anagreh, N.; Dorn, L.; Bilke-Krause, C.; International Journal of Adhesion & Adhesives, vol. 28, pp 16-22, 2008.
- [84] Romero-Sanchez, M.; Pastor-Blaz M.; Martin-Martinez, J.; Walzak, M. J.; International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 25, pp 358-370, 2005.
- [85] Davies, P., Evrard, G.; Polymer Degradation and Stability, vol. 92, 1455-1464, 2007.
- [86] Sebenik, U.; Krajnc, M., International Journal of Adhesion & Adhesives, 27 527–535, 2007.
- [87] Garrett, J. T.; Xu, R.; Cho, J.; Runt, J., Phase separation of diamine chain extended poly (urethane) copolymers: FTIR spectroscopy and phase transitions. Polymer, 44, 2711–2719, 2003.

- [88] S. G. Abbotta; D. M. Brewisb; N. E. Manleya; I. Mathiesonb; N. E. Oliver, International Journal of Adhesion & Adhesives, 23, 225–230, 2003.
- [89] Dias, F. M.; Lahr, F. A. R., “A Utilização da resina poliuretana a base de mamona como alternativa na manufatura de painéis de partículas de madeira”, XVI CBECIMAT, Porto Alegre, 2004.
- [90] Vaz, K.; Wondracek, C.; Ferreira, T., “Cadeira de posicionamento para radiologia pediátrica convencional do Hospital de Clínicas de Curitiba”, Trabalho de Conclusão de Curso, UTFPR, 2006.
- [91] Monnier, J. P.; Tubiana, J. M., Manual de diagnóstico radiológico. 5. ed. Rio de Janeiro: MEDSi, 1999.
- [92] Favaro, J. H. B., “Caracterização química e mecânica de um adesivo poliuretano para utilização em metais”, PPG Química, dissertação de mestrado, USP-SC, 2004.
- [93] Campos, C. I.; Lahr, F. A. R., Estudo Comparativo dos Resultados de Ensaio de Tração Perpendicular para MDF Produzido em Laboratório com Fibras de Pinus e de Eucalipto utilizando Ureia-Formaldeído. Matéria, vol. 9, Nº. 1, 32–42, 2004.
- [94] American Standards for Testing and Materials, ASTM D638M.
- [95] American Standards for Testing and Materials, ASTM D696M.
- [96] American Standards for Testing and Materials, ASTM D3983-93.
- [97] American Standards for Testing and Materials, ASTM D897-95A.
- [98] Maranhão. O., “Aspersão térmica de ferro fundido branco multicomponente”. Tese de doutorado, Escola Politécnica, USP-SP, 2006.
- [99] International Atomic Energy Agency. Radiation Oncology physics: A handbook for teachers and students, IAEA, Vienna, 2005.
- [100] Oliver, W. C.; Pharr, G. M., Journal Material Research, 7(6), 1564-1580, 1992.
- [101] American Standards for Testing and Materials, ASTM D638.
- [102] American Standards for Testing and Materials, ASTM D 2240-75.
- [103] Felisberti, M. I., Caracterização de blendas poliméricas através de análise térmica e termomecânica – apostila de curso, Campinas – SP, 1995.
- [104] Lucas, F. E.; Soares, B.; Monteiro, E, Caracterização de Polímeros. Editora e-papers, Rio de Janeiro, 2001.

- [105] D. Brydson, J. A, Plastics Materials, Butterworth-Heinemann, 7th Ed 1999.
- [106] Cullity, B. D.; Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley Publishing company, INC.; second edition, 1978.
- [107] Yang, J. H.; Chun, B. C.; Chung, Y. C., Comparison of thermal/mechanical properties and shape memory effect of polyurethane block-copolymers with planer or bent shape of hard segment. Polymer, 44, 3251-3258, 2003.
- [108] Coleman, P. B., Practical sampling techniques for infrared analysis, CRC Press, London, 1999.
- [109] Tabor, D., The hardness of metals, Oxford, Cambridge, 1951.
- [110] Balta Calleja, F. J.; Sanditov, D. S.; Privalko, V. P., review: The microardness of non-crystalline materials. Journal of Material Science, 37 4507- 4516, 2002.
- [111] Kaufman, H. S.; Falceta, J. J., Introduction to polymer science and technology. John Willey, New York, 1977.
- [112] Coelho, J. M. F.; Costa, C. A.; Ferreira, Fractrography in glasses, Cerâmica, 4 (299), 139-144, 2000.
- [113] Rice, R. W., Fracture topography of ceramics, Surfaces and interfaces of gasses and ceramics, Plenum Press, 1974.
- [114] Bitelli, T, Dosimetria e higiene das radiações, Grêmio Politécnico, São Paulo, 1982.
- [115] Trovati, G.; Sanches, E. A.; Pereira, P. H. L.; Claro Neto, S.; Chierice, G. O., “Characterization of castor oil polyurethane resins by X-RAY diffraction and mechanical analysis”, VII SBPMAT, Guaruja , 2008.
- [116] Zia, K. M.; Barikani, I. A. B. M.; Zuber, M., Surface characteristics of UV-irradiated polyurethane elastomers extended with v-alkane diols, Applied Surface Science, 254, 6754–6761, 2008.
- [117] Torrisi, L.; Campo, N.; Auditore, Barna; De Pasquale, D.; Italiano, A.; Trifiro, A.; Trimarchi M.; DI Marco, G., Mechanical modifications in dense polyethylene induced by energetic electron beams. Radiation Effects & Defects in Solids, Vol. 159, pp. 597–606, 2004.
- [118] Skiens, W. E., Sterilizing radiation effects on selected polymers. Radiation Physics and Chemistry, 15, 47-54, 1980.

- [119] Wilhelm, C.; Rivaton, A.; Gardette, J. L., Infrared analysis of the photochemical behavior of segmented polyurethanes 3. Aromatic diisocyanate based polymers. Polymer, Vol. 39 No. 5, pp. 1223-1232, 1998.
- [120] Oral, E.; Malhi, A. S.; Muratoglu, O. K., Mechanisms of decrease in fatigue crack propagation resistance in irradiated and melted UHWPE. Biomaterials, 27, 917-925, 2006.
- [121] Melo, N. S.; Weber, R. P.; Suarez, J. C. M., Toughness behavior of gamma-irradiated polycarbonate. Polymer testing, vol. 26 (3), 315-322, 2007.
- [122] International Agency Energy Atomic – Tec doc – 1162, Vienna, 2000.
- [123] Rabek, J. F. Photo degradation of polymers- Physical characteristics and applications. Berlin; Springer, 1996.

ANEXO A

CEQUIL

Central de industrialização e desenvolvimento de polímeros LTDA

CATALOGO TÉCNICO

Adesivo Polibond

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)