

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

RICARDO PONDÉ WEBER

**INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NO COMPORTAMENTO DINÂMICO DO
POLICARBONATO**

**Rio de Janeiro
2010**

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RICARDO PONDÉ WEBER

**INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NO COMPORTAMENTO DINÂMICO DO
POLICARBONATO**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

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

Rio de Janeiro

2010

C2010

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

W364 Ricardo Pondé Weber

Influência do envelhecimento no comportamento dinâmico do policarbonato / Ricardo Pondé Weber. – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2009.

178 p:il.

Tese (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de Janeiro, 2010.

1. Polímeros. 2. Radiação gama. 3. Irradiação gama. I. Título. II. Instituto Militar de Engenharia.

CDD 621.361

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

RICARDO PONDÉ WEBER

**INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO NO COMPORTAMENTO DINÂMICO DO
POLICARBONATO**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

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

Aprovada em 16 de agosto de 2010 pela seguinte Banca Examinadora:

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

Prof. Fathi Aref Darwish – PhD da UFF

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

Prof Arnaldo Ferreira – PhD do IME

Prof. Luis Henrique Leme Louro – PhD do IME

Rio de Janeiro
2010

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

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto Militar de Engenharia (IME) por disponibilizar meios, recursos e pessoal para a realização deste trabalho. Aos comandantes, do IME, Gen

Ao meu orientador, Prof. João Carlos Miguez Suarez, que com seu conhecimento, experiência e sensibilidade, me mostrou o caminho mais adequado em cada fase deste trabalho, me incentivando com sua dedicação e entusiasmo e se mostrando, mais uma vez, um excelente orientador e amigo.

Aos membros desta banca, Professora Márcia Christina Amorin Moreira Leite e Professores Arnaldo Ferreira, Fathi Aref Darwish e Luis Henrique Leme Louro que disponibilizaram auxílio e atenção quando necessitei, sendo imprescindíveis na construção desta tese.

A todos os professores da SE/4 pela ajuda e orientação, especialmente, o Maj. André Luiz Pinto na utilização do Laboratório de Microscopia Eletrônica da SE/4.

Aos professores do Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano – IMA, UFRJ, especialmente o Professor. Marcos Lopes e a Professora Eloisa Biasotto Mano.

Aos Professores André Marc Meyers e Kenneth Vecchio pela disponibilidade de recursos (barra de pressão Hopkinson) e tempo, fundamentais na conclusão deste trabalho, bem como a Universidade da Califórnia em San Diego, que permitiu o uso de todas suas instalações e bibliotecas.

Aos funcionários da SE-4, em especial Joel, Carlos e Irani, que foram incansáveis, sempre disponíveis para me auxiliarem quando tive necessidade. Ao Sargento Lemos do Laboratório de Difração de Raios-X da SE-4. Ao funcionário Leonardo do Laboratório de Ensaio Mecânicos da SE-4.

Ao Cap. Veltri e ao Sub-Tenente Feliciano pela disponibilidade e ajuda nos afazeres burocráticos. Aos funcionários da Secretaria da SE-4, em especial a funcionária Heloisa, pela paciência e dedicação.

À empresa CBE-Embrarad Empresa Brasileira de Radiações LTDA, pela irradiação das amostras, sem o que não teria sido possível alcançar o objetivo final deste trabalho.

Ao Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPTEL, especialmente ao engenheiro Martins, que sempre se mostrou disponível e eficiente.

À CAPES pelo apoio financeiro ao longo deste trabalho.

Agradeço, finalmente, a todos os meus amigos, os que cultivei neste Instituto, bem como os que me acompanham há mais tempo, pela compreensão e pelo apoio nos momentos difíceis.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	10
LISTA DE TABELAS.....	20
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	22
LISTA DE SIGLAS.....	27
1. INTRODUÇÃO.....	31
1.1. Considerações iniciais.....	31
1.2. Objetivo.....	32
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	33
2.1. Conceitos básicos sobre polímeros.....	33
2.2. Policarbonato.....	39
2.3. Degradação em polímeros.....	43
2.3.1. Considerações fundamentais.....	43
2.3.2. Degradação do policarbonato por exposição as radiações.....	46
2.4. Comportamento mecânico dos polímeros.....	51
2.4.1. Conceitos fundamentais.....	51
2.4.2. Comportamento mecânico do policarbonato.....	56
2.5. Comportamento dinâmico dos materiais.....	62
2.5.1. Conceitos fundamentais.....	62
2.5.2. Barra de pressão Hopkinson.....	66
2.5.3. Comportamento dinâmico do policarbonato.....	72
2.6. Comportamento na fratura dos polímeros.....	77
2.6.1. Conceitos fundamentais.....	77
2.6.2. Comportamento na fratura do policarbonato	80
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	86
3.1. Equipamentos.....	86
3.2. Material.....	87
3.3. Preparo do material para os ensaios.....	88
3.3.1. Confecção dos corpos de prova.....	88

3.3.2.	Irradiação gama.....	88
3.4.	Métodos de caracterização.....	89
3.4.1	Grupos de avaliação.....	89
3.4.2.	Caracterização físico-química.....	89
3.4.2.1.	Determinação do grau de reticulação.....	90
3.4.2.2	Determinação da densidade.....	90
3.4.2.3.	Determinação do peso molecular.....	91
3.4.2.4.	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	91
3.4.2.5.	Análise termogravimétrica (TGA).....	92
3.4.2.6.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	93
3.4.2.7.	Difração de raios-X.....	93
3.4.3.	Caracterização mecânica.....	94
3.4.3.1.	Ensaio de dureza Rockwell.....	94
3.4.3.2.	Ensaio de tração.....	95
3.4.3.3.	Ensaio de flexão em três pontos.....	95
3.4.3.4.	Ensaio de compressão.....	96
3.4.3.5.	Ensaio de impacto Charpy.....	97
3.4.4.	Caracterização visual e microscópica.....	97
3.4.4.1.	Exame visual.....	97
3.4.4.2.	Exame fractográfico.....	98
3.4.5.	Caracterização do comportamento dinâmico	98
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	100
4.1.	Avaliação quanto às características físico-químicas.....	100
4.1.1.	Determinação do grau de reticulação.....	100
4.1.2.	Determinação da densidade.....	100
4.1.3.	Determinação do peso molecular.....	101
4.1.4.	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR).....	102
4.1.5.	Análise termogravimétrica (TGA).....	103
4.1.6.	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	104
4.1.7.	Difração de raios-X.....	106
4.2.	Avaliação quanto ao comportamento mecânico.....	107
4.2.1	Ensaio de dureza Rockwell.....	107

4.2.2.	Ensaio de tração.....	108
4.2.3.	Ensaio de flexão em três pontos.....	109
4.2.4.	Ensaio de compressão.....	111
4.2.5.	Ensaio de impacto Charpy.....	113
4.2.6.	Análise dos resultados dos ensaios mecânicos.....	113
4.3.	Análise fractográfica.....	115
4.3.1	Tração.....	115
4.3.2	Impacto Charpy.....	117
4.4.	Ensaio dinâmico com barra de pressão Hopkinson.....	119
5.	CONCLUSÕES.....	125
6.	SUGESTÕES.....	127
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128
8.	APÊNDICES.....	141
8.1	APÊNDICE 1: Determinação da densidade.....	141
8.2	APÊNDICE 2: Ensaio de dureza.....	142
8.3	APÊNDICE 3: Ensaio de tração.....	143
8.4	APÊNDICE 4: Ensaio de flexão.....	147
8.5	APÊNDICE 5: Ensaio de compressão.....	153
8.6	APÊNDICE 6: Ensaio de impacto Charpy.....	161
8.7	APÊNDICE 7: Ensaio dinâmico (Barra Hopkingsom).....	162

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG. 2.1	Curva típica de distribuição dos pesos moleculares médios em um polímero.....	33
FIG. 2.2	Variação de uma propriedade do polímero em função do aumento da massa molecular.....	35
FIG. 2.3	Estrutura cristalina dos polímeros semicristalinos; (a) modelo da miscela franjada; (b) modelo da cadeia dobrada.....	37
FIG. 2.4	Temperatura de transição vítrea em polímeros amorfos.....	38
FIG. 2.5	Movimentos moleculares de relaxações secundárias referentes as fases amorfas.....	39
FIG. 2.6	Estrutura básica do policarbonato de Bisfenol-A.....	39
FIG. 2.7	Processo de polimerização do PC aromático por transesterificação do Bisfenol A com o Difenil carbonato.....	41
FIG. 2.8	Modelo representativo da relaxação γ do policarbonato.....	42
FIG. 2.9	Rearranjo fotoFries via radical do policarbonato.....	47
FIG. 2.10	Fotooxidação do Policarbonato de Bisfenol-A.....	48
FIG. 2.11	Mecanismo proposto para oxidação do anel aromático.....	48
FIG. 2.12	Mecanismo das mudanças químicas ocorridas no policarbonato irradiado.....	50
FIG. 2.13	Curva típica tensão-deformação sob tração de um polímero.....	51
FIG. 2.14	Curvas tensão deformação para um polímero em diferentes temperaturas. Curva A: comportamento frágil; curva B: comportamento dúctil; curva C: encruamento; curva D: comportamento elastomérico.....	52
FIG. 2.15	Representação esquemática do mecanismo de deformação elástica do elastômero (a) material sem sollicitação e (b) material deformado sob sollicitação de tração.....	53
FIG. 2.16	Movimento de uma cadeia polimérica segundo a teoria da reptação.....	54
FIG. 2.17	Modos de deformação da fase amorfa em polímeros semicristalinos: (a) deslizamento interlamelar, (b) separação	

	interlamelar, (c) rotação em pacotes.....	55
FIG. 2.18	Estágios na deformação de um polímero dúctil.....	56
FIG. 2.19	Curva típica tensão-deformação do policarbonato em tração.....	57
FIG. 2.20	Curva típica tensão-deformação do policarbonato em compressão.....	58
FIG. 2.21	Fenômeno de escoamento por bandas de cisalhamento no policarbonato de Bisfenol A.....	59
FIG. 2.22	Curva tensão-deformação do PC laminado.....	59
FIG. 2.23	Temperatura de transição dúctil-frágil versus taxa de deformação para corpos de prova de policarbonato, com entalhe.....	60
FIG. 2.24	Transição dúctil-frágil do PC em função da dose de irradiação aplicada. (a) como recebido, (b) irradiado a 130 kGy e (c) irradiado a 340 kGy.....	61
FIG. 2.25	Valores de resistência a propagação de trinca instável e fator de perda ($\tan\delta$) em função da temperatura.....	61
FIG. 2.26	Aspectos dinâmicos dos testes mecânicos.....	63
FIG. 2.27	Comportamento da tensão (a) e da velocidade de partícula (b) de uma onda durante sua reflexão em uma superfície livre.....	65
FIG. 2.28	Esquema da propagação de onda elástica, em diferentes momentos, em uma barra cilíndrica, após impacto de um projétil cilíndrico de mesmo diâmetro: t_0 , antes do impacto; t_1 , no impacto; $t_4 > t_3 > t_2$, após o impacto.....	65
FIG. 2.29	Configurações da barra Hopkinson (a) de Kolsky e (b) de Davies.....	67
FIG. 2.30	Ensaio com a barra Hopkinson. (a) desenho esquemático do dispositivo de ensaio, (b) curva tensão-tempo obtida no ensaio..	67
FIG. 2.31	Curva tensão-deformação do PC obtida em ensaio em uma barra Hopkinson, usando barra de Inconel 718.....	68
FIG. 2.32	Curva tensão-deformação do PC obtida em ensaio em barra Hopkinson, usando barras de policarbonato.....	69
FIG. 2.33	Curva tensão-deformação para diferentes taxas de deformação no policarbonato.....	73

FIG. 2.34	Varição de tensão de escoamento do PC em função da taxa de deformação.....	73
FIG. 2.35	Curva tensão de escoamento como função da taxa de deformação do PC e do PC-POSS.....	74
FIG. 2.36	Ensaio DMTA na frequência de 1Hz ($3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$): (a) determinação da temperatura de transição vítrea (α) e da temperatura de relaxação γ do policarbonato (PC); (b) variação do módulo de armazenamento do PC e do policarbonato com nanopartículas (PC + POSS) com a temperatura.....	75
FIG. 2.37	Temperatura de relaxação γ do PC e do PC com nanopartículas poliméricas (PC-POSS) em diferentes frequências.....	76
FIG. 2.38	Desenho esquemático de (a) uma microfissura apresentando microvazios e fibrilas e (b) formação de uma microtrinca a partir da microfissura.....	78
FIG. 2.39	Transição dúctil-frágil em função do aumento da (a) velocidade de deformação e (b) temperatura.....	78
FIG. 2.40	Superfície de fratura frágil (a) de um polímero termorrígido altamente reticulado e (b) representação esquemática das três regiões que compõe a superfície de fratura frágil em (a).....	79
FIG. 2.41	Superfície de fratura do policarbonato. (a) região da ponta do entalhe e microfissura, (b) região de propagação da trinca e (c) amplificação da região de propagação da trinca em (b).....	81
FIG. 2.42	Diagrama esquemático ilustrando a nucleação de microfissura em função do campo de tensão em um corpo de prova com raio de entalhe ρ	81
FIG. 2.43	Aspecto das superfícies de fratura do PC com diferentes raios de curvatura do entalhe. (a) entalhe agudo, (b) 0,25 mm, (c) 3,37 mm, (d) 6,15 mm.....	82
FIG. 2.44	Flexão em corpo de prova com entalhe embotado do PC; (a) curva carga–deslocamento obtido no ensaio; (b) aspecto micrográfico da zona plástica adjacente (1), (2) e (3).....	83
FIG. 2.45	Ensaio de flexão no PC com entalhe agudo (a) curva carga x	

	deslocamento; (b) aspecto da seção transversal do corpo de prova, apresentando a trinca no ápice da zona plástica; (c) ampliação da trinca na zona plástica.....	83
FIG. 2.46	Superfícies de fratura em corpos de prova de tração de PC após exposição a radiação ultra violeta (a) 8 semanas (fratura dúctil); (b) 60 semanas (fratura frágil).....	84
FIG. 2.47	Aspecto das superfícies de fratura de corpos de prova de tração do PC; (a) antes do impacto balístico, (b) após impacto balístico na velocidade de 76 m/s.....	85
FIG. 3.1	Visão geral esquemática de uma instalação de irradiação gama.	88
FIG. 3.2	Dimensões, em mm, do corpo de prova de tração.....	95
FIG. 3.3	Dimensões, em mm, do corpo de prova de flexão.....	96
FIG. 3.4	Aspecto dos corpos de prova de compressão, antes do ensaio; (a) irradiado com 340 kGy; (b) “como recebido”.....	96
FIG. 3.5	Dimensões, em mm, do corpo de prova de impacto.....	97
FIG. 3.6	Fotografia da barra Hopkinson da Universidade da Califórnia....	99
FIG. 3.7	Aspecto dos corpos de prova antes do ensaio na barra Hopkinson; (a) irradiado com 340 kGy, (b) “como recebido”.....	99
FIG. 4.1	Cromatogramas GPC do policarbonato: (a) como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	101
FIG. 4.2	Espectros no infravermelho por transmissão típicos do policarbonato, (a) “como recebido” e (b) irradiado com 340 kGy..	102
FIG. 4.3	Curvas típicas de TGA do policarbonato; (a) “como recebido” e (b) irradiado com 340 kGy.....	103
FIG. 4.4	Curvas típicas DSC do policarbonato (a) “como recebido” e (b) irradiado com 340 kGy.....	104
FIG. 4.5	Curvas típicas DSC do policarbonato (a) “como recebido” e (b) irradiado com 340 kGy.....	105
FIG. 4.6	Espectros de difração de raios-X por espalhamento a altos ângulos (WAXD) do PC, antes e após irradiação gama.....	106
FIG. 4.7	Curvas tensão-deformação de engenharia típicas obtidas no ensaio de tração para cada condição do policarbonato: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	108

FIG. 4.8	Aspecto macroscópico de corpos de prova de policarbonato após o ensaio de tração: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	109
FIG. 4.9	Curvas típicas obtidas no ensaio de flexão para cada condição do policarbonato: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	110
FIG. 4.10	Aspecto macroscópico de corpos de prova de policarbonato após o ensaio de flexão: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	110
FIG. 4.11	Curvas típicas tensão-deformação verdadeira do PC obtidas no ensaio de compressão, na temperatura ambiente, para cada condição do policarbonato: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	111
FIG. 4.12	Curvas típicas tensão-deformação verdadeira do PC obtidas no ensaio de compressão, na temperatura de -10°C , para cada condição do policarbonato: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	112
FIG. 4.13	Aspecto macroscópico de corpos de prova de policarbonato após o ensaio de compressão: (a) irradiado com 340 kGy; (b) “como recebido”.....	112
FIG. 4.14	Microfotografias por MEV de superfícies de fratura de corpos de prova de tração do PC: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	116
FIG. 4.15	Aspectos macroscópicos das superfícies de fratura de corpos de prova de impacto Charpy: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	117
FIG. 4.16	Microfotografias por MEV de superfícies de fratura de corpos de prova de impacto Charpy do PC: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	119
FIG. 4.17	Curvas típicas tensão-deformação verdadeira do PC obtidas no ensaio de compressão dinâmico, na taxa de 1220s^{-1} e na temperatura ambiente, para cada condição do policarbonato: (a)	

	“como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	120
FIG. 4.18	Curvas típicas tensão-deformação verdadeira do PC obtidas no ensaio de compressão dinâmico, na taxa de 1200s^{-1} e na temperatura de -10°C , para cada condição do polycarbonato: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	120
FIG. 4.19	Curvas típicas tensão-deformação verdadeira do PC obtidas no ensaio de compressão dinâmico, na taxa de 1200s^{-1} e na temperatura de -50°C , para cada condição do polycarbonato:(a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy.....	121
FIG. 8.1	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de tração do cp 01 do PC “como recebido”.....	145
FIG. 8.2	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de tração do cp 02 do PC “como recebido”.....	145
FIG. 8.3	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de tração do cp 03 do PC “como recebido”.....	146
FIG. 8.4	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de tração do cp 01 do PC irradiado.....	146
FIG. 8.5	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de tração do cp 03 do PC irradiado.....	147
FIG. 8.6	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de tração do cp 04 do PC irradiado.....	147
FIG. 8.7	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 01 do PC “como recebido”.....	149
FIG. 8.8	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 02 do PC “como recebido”.....	149
FIG. 8.9	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 03 do PC “como recebido”.....	150
FIG. 8.10	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 04 do PC “como recebido”.....	150
FIG. 8.11	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 05 do PC “como recebido”.....	151
FIG. 8.12	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 01 do PC irradiado.....	151

FIG. 8.13	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 02 do PC irradiado.....	152
FIG. 8.14	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 03 do PC irradiado.....	152
FIG. 8.15	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 04 do PC irradiado.....	153
FIG. 8.16	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 05 do PC irradiado.....	153
FIG. 8.17	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 01 do PC “como recebido”.....	156
FIG. 8.18	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 02 do PC “como recebido”.....	156
FIG. 8.19	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 03 do PC “como recebido”.....	157
FIG. 8.20	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 01 do PC irradiado.....	157
FIG. 8.21	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 02 do PC irradiado.....	158
FIG. 8.22	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 03 do PC irradiado.....	158
FIG. 8.23	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 01 do PC “como recebido”.....	159
FIG. 8.24	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 02 do PC “como recebido”.....	159
FIG. 8.25	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 03 do PC “como recebido”.....	160
FIG. 8.26	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 01 do PC irradiado.....	160
FIG. 8.27	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 02 do PC irradiado.....	161
FIG. 8.28	Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 03 do PC irradiado.....	161
FIG. 8.29	Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na	

	taxa de deformação de 280 s ⁻¹	163
FIG. 8.30	Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 280 s ⁻¹	163
FIG. 8.31	Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 690 s ⁻¹	164
FIG. 8.32	Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 690 s ⁻¹	164
FIG. 8.33	Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1200 s ⁻¹	165
FIG. 8.34	Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1200 s ⁻¹	165
FIG. 8.35	Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 2280 s ⁻¹	166
FIG. 8.36	Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 2280 s ⁻¹	166
FIG. 8.37	Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 2300 s ⁻¹	167
FIG. 8.38	Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 2300 s ⁻¹	167
FIG. 8.39	Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 860 s ⁻¹	168
FIG. 8.40	Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 860 s ⁻¹	168
FIG. 8.41	Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 1200 s ⁻¹	169
FIG. 8.42	Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 1200 s ⁻¹	169
FIG. 8.43	Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 2300 s ⁻¹	170
FIG. 8.44	Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 2300 s ⁻¹	170
FIG. 8.45	Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 800 s ⁻¹ , na temperatura de -	

	10°C.....	171
FIG. 8.46	Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 800 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -10°C.....	171
FIG. 8.47	Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1200 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -10°C.....	172
FIG. 8.48	Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1200 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -10°C.....	172
FIG. 8.49	Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 900 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -10°C.....	173
FIG. 8.50	Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 900 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -10°C.....	173
FIG. 8.51	Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 1200 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -10°C.....	174
FIG. 8.52	Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 1200 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -10°C.....	174
FIG. 8.53	Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1200 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -50°C.....	175
FIG. 8.54	Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1200 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -50°C.....	175
FIG. 8.55	Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1600 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -50°C.....	176
FIG. 8.56	Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1600 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -	

	50°C.....	176
FIG. 8.57	Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 800 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -50°C.....	177
FIG. 8.58	Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 800 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -50°C.....	177
FIG. 8.59	Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 1200 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -50°C.....	178
FIG. 8.60	Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 1200 s ⁻¹ , ensaiado a temperatura de -50°C.....	178

LISTA DE TABELAS

TAB. 2.1	Métodos para análise do peso molecular de polímeros.....	35
TAB. 2.2	Principais critérios de classificação de polímeros.....	36
TAB. 2.3	Tipos de degradação em polímeros.....	43
TAB. 2.4	Efeitos nas propriedades de materiais poliméricos em função da irradiação gama produzir reticulação ou cisão.....	45
TAB. 2.5	Tempo de vida requerido para polímeros em função da aplicação.	46
TAB. 2.6	Propriedades físicas do policarbonato de Bisfenol-A.....	57
TAB. 2.7	Velocidade da onda (C_E), duração do pulso (τ) e deformação máxima (ϵ_{max}) para diferentes materiais das barras incidente e transmissora.....	69
TAB. 3.1	Propriedades mecânicas comerciais da chapa de PCLIGHT.....	87
TAB. 4.1	Grau de reticulação do policarbonato, antes e após irradiação gama.....	100
TAB. 4.2	Densidade das amostras de PC, antes e após irradiação gama.....	101
TAB. 4.3	Pesos moleculares médios numérico e ponderal e polidispersão do policarbonato, antes e após irradiação gama.....	102
TAB. 4.4	Índice de oxidação do policarbonato, antes e após irradiação gama.....	103
TAB. 4.5	Temperatura de início de decomposição, antes e após irradiação gama.....	104
TAB. 4.6	Temperatura de transição vítrea, antes e após irradiação gama....	105
TAB. 4.7	Temperatura de relaxação γ , antes e após irradiação gama.....	106
TAB. 4.8	Dureza Rockwell do policarbonato, antes e após irradiação gama.	107
TAB. 4.9	Propriedades em tração do policarbonato, antes e após irradiação.	109
TAB. 4.10	Propriedades em flexão do policarbonato, antes e após irradiação.	110
TAB. 4.11	Propriedades em compressão do policarbonato, antes e após irradiação.....	112
TAB. 4.12	Resistência ao impacto do policarbonato, antes e após irradiação..	113
TAB. 4.13	Propriedades mecânicas do policarbonato, antes e após irradiação	113
TAB. 4.14	Propriedades em compressão dinâmica, na temperatura ambiente,	

	do policarbonato, antes (0kGy) e após irradiação (340kGy).....	121
TAB. 4.15	Propriedades em compressão dinâmica, na temperatura de -10°C , do policarbonato, antes (0kGy) e após irradiação (340kGy).....	122
TAB. 4.16	Propriedades em compressão dinâmica, na temperatura de -50°C , do policarbonato, antes (0 kGy) e após irradiação (340 kGy).....	122
TAB. 4.17	Propriedades em compressão dinâmica do policarbonato na taxa de deformação de 1200s^{-1} , em função da temperatura de ensaio antes (0kGy) e após irradiação (340kGy).....	123
TAB. 8.1	Resultados individuais da densidade referentes ao policarbonato, antes e após irradiação gama.....	142
TAB. 8.2	Resultados individuais da dureza Rockwell M referentes ao policarbonato, antes e após irradiação gama.....	143
TAB. 8.3	Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração “como recebido”.....	144
TAB. 8.4	Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração irradiado com 340 kGy.....	144
TAB. 8.5	Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em flexão “como recebido”.....	148
TAB. 8.6	Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em flexão irradiado com 340 kGy.....	148
TAB. 8.7	Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em compressão “como recebido”.....	154
TAB. 8.8	Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em compressão irradiado com 340 kGy.....	154
TAB. 8.9	Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em compressão “como recebido”.....	155
TAB. 8.10	Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em compressão irradiado com 340 kGy.....	155
TAB. 8.11	Resultados individuais de energia absorvida, dimensões dos corpos de prova e resistência ao impacto do ensaio de impacto Charpy.....	162

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

A	- Área da seção transversal
A_0	- Área da seção transversal da barra impactadora
C	- Velocidade de propagação da onda
C_0	- Velocidade de propagação da onda elástica
C_E	- Velocidade de propagação da onda na barra
$^{\circ}\text{C}$	- Graus Celsius
C1C4	- Carbono 1 e carbono 4
cm^{-1}	- Centímetro elevado a menos 1
CP	- Corpo de prova
DMC	- Dimetil carbonato
DFC	- Difenil carbonato
DP ou n	- Grau de polimerização
DSC	- Calorimetria diferencial de varredura
DMA	- Análise dinâmico-mecânica
DMTA	- Análise termodinâmico-mecânica
E	- Módulo de elasticidade longitudinal
FIG.	- Figura
FTIR	- Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
g	- Grama
G	- Módulo de elasticidade transversal
g/cm	- Grama por centímetro
g/cm^3	- Grama por centímetro cúbico
GR	- Grau de reticulação
g/mol	- Grama por mol
GPa	- GigaPascal
GPC	- Cromatografia de permeação em gel
I	- Impedância sônica
IO	- Índice de oxidação

IR	- Infravermelho
J	- Joule
J/m ²	- Joule por metro quadrado
J _{ID}	- Resistência a propagação de trinca instável
kg	- Kilograma
kGy	- Quilogray
kGy/h	- quilogray / hora
KV	- Kilovolts
L	- Comprimento da barra impactadora
L _c	- Somatório das áreas de reflexões cristalinas
L _a	- Área do halo amorfo
MEV	- Microscópio eletrônico de varredura
mg	- Miligrama
MHz	- Megahertz
min	- Minuto
mL	- Mililitro
mm	- Milímetro
mm/mm	- Milímetro por milímetro
mg/ml	- Miligramas por mililitro
ml/min	- Mililitros por minuto
m/s	- Metro por segundo
M _i	- Peso molecular do tipo i
M _w	- Peso molecular ponderal médio
M _n	- Peso molecular numérico médio
M _v	- Peso molecular viscosimétrico
MPa	- MegaPascal
N _i	- Número de moléculas do tipo i
nm	- Nanômetro
PC	- Policarbonato
PS	- Polioestireno
PM	- Peso molecular
PMMA	- Poli (metacrilato de metila)
ppm	- parte por milhão

POSS	- Oligómero poliédrico de silsesquioxano
R	- Pulso refletido
rad	- Radiano
RJ	- Rio de Janeiro
s ⁻¹	- Segundo elevado a menos 1
SHPB	- Barra de pressão Hopkinson partida
SP	- São Paulo
t	- tempo
tan δ	- Tangente de delta
T	- Pulso transmitido
TA	- Temperatura ambiente
TG	- Análise termogravimétrica
TGA	- Análise termogravimétrica
THF	- Tetrahidrofurano
u	- Deslocamento da partícula
U _p	- Velocidade da partícula
UV	- Ultravioleta
û	- Taxa de deslocamento ou deformação
V	- Velocidade do projétil ou barra impactadora
V _x	- Velocidade em x
V _L	- Velocidade da onda longitudinal
V _T	- Velocidade da onda transversal
X _c	- Grau de cristalinidade
WAXD	- Difração de raios-x por espalhamento a altos ângulos
λ	- Comprimento de onda
θ	- Ângulo de varredura
μl	- microlitro
ε	- Deformação
ε _{max}	- Deformação máxima
ε _T	- Deformação transmitida
ε _R	- Deformação refletida
ε _I	- Deformação incidente

$\dot{\varepsilon}$	- Taxa de deformação inicial na amostra
τ	- Duração do pulso
ρ	- Densidade
ρ_A	- Densidade do material A
ρ_B	- Densidade do material B
σ	- Tensão ou amplitude da onda
σ_T	- Tensão transmitida
σ_R	- Tensão refletida
σ_I	- Tensão incidente

SÍMBOLOS

%	- Percentagem
<	- Menor
>	- Maior
Al	- Alumínio
C	- Carbono
CH	- Grupamento metino
CH ₃	- Grupamento metila
C=O	- Grupamento carbonato
CO	- Monóxido de carbono
CO ₂	- Dióxido de carbono
Co	- Cobalto
H ₂ O	- Água
NaOH	- Soda caustica
NaCl	- Cloreto de sódio
O	- Oxigênio
OH	- Grupamento hidroxila
R	- Radical
Si	- Silício
T _γ	- Temperatura de relaxação gama
T _g	- Temperatura de transição vítrea

T_m - Temperatura de fusão

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CBE EMBRARAD	Compania Brasileira de Esterilização
IMA	Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano
IME	Instituto Militar de Engenharia
USA	Estados Unidos da América
UCSD	University of California in San Diego

RESUMO

Neste trabalho foi estudado o comportamento dinâmico de uma amostra comercial do polycarbonato de Bisfenol-A marca PCLIGHT (Policarbonatos do Brasil S.A., São Paulo, SP) após sua exposição à radiação gama na dose de 340kGy, ao ar.

As modificações produzidas nas propriedades do PC pela irradiação gama foram avaliadas através ensaios físico-químicos (determinação do grau de reticulação, determinação da densidade, determinação do peso molecular, espectroscopia na região do infravermelho, FTIR, análise termogravimétrica, TGA, calorimetria diferencial de varredura, DSC e difração de raios-X, XRD), mecânicos (dureza, tração, flexão e impacto) e por microscopia eletrônica de varredura (SEM) das superfícies de fratura de corpos de prova de tração e de impacto. O comportamento dinâmico foi caracterizado por meio do ensaio com a barra de compressão bipartida Hopkinson empregando-se diferentes taxas de deformação e temperaturas.

Os resultados dos ensaios físico-químicos do material irradiado mostraram que a exposição do PC à radiação gama não produziu reticulação nem mudanças estruturais, mantendo-se o material amorfo. Verificou-se, também, que ocorreu redução do peso molecular do polímero devido, preferencialmente, à ocorrência de cisão no grupo carbonila. Adicionalmente, foi observado que a irradiação gama produziu alterações nos parâmetros térmicos do PC, reduzindo a sua estabilidade térmica e a temperatura de transição vítrea e aumentando significativamente a temperatura de relaxação γ .

Os ensaios mecânicos mostraram que a irradiação gama influencia as propriedades mecânicas do polycarbonato que apresentou redução na dureza, na tensão de escoamento em tração, em compressão e em flexão e no alongamento na ruptura. Foi observada, também, uma redução na tenacidade medida pela energia absorvida por impacto no ensaio Charpy. Esta variação nas propriedades está associada, provavelmente, ao menor peso molecular e à degradação oxidativa. Foi verificado, entretanto, que o PC exposto a dose de 340kGy apresenta um aumento no módulo de elasticidade indicando que o mesmo, provavelmente, só depende da rigidez da cadeia polimérica sendo independente do comprimento da mesma.

A avaliação dinâmica do PC sob altas taxas de deformação como as empregadas no ensaio da barra de compressão bipartida Hopkinson (1200 s^{-1} e 2300 s^{-1}), mostrou que o polímero, independentemente da sua condição, “como recebido” ou irradiado com 340kGy, apresenta comportamentos similares mesmo quando testado em temperaturas sub-zero. Verifica-se que quanto maior a taxa de deformação, maiores serão a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade. A irradiação gama, embora tenha pequena influência sobre a tensão dinâmica de escoamento do polímero, produz um aumento no seu módulo de elasticidade, em todas as temperaturas de ensaio. Este comportamento fica aparentemente contraditório quando comparado com a menor tenacidade observada no polycarbonato irradiado e ensaiado sob baixas taxas de deformação, isto é, no ensaio de impacto Charpy. Todavia o comportamento pode estar associado ao aumento na temperatura de relaxação γ produzido pela exposição do PC à radiação

gama; o aumento da temperatura γ , ao reduzir a energia de ativação dos grupos laterais do policarbonato, facilita a sua movimentação melhorando a tenacidade do polímero.

ABSTRACT

The aim of this work was to study the dynamic behavior of PCLIGHT commercial grade of bisphenol-A polycarbonate (Polycarbonates of Brazil, São Paulo, SP) after exposure to gamma radiation at a dose of 340kGy at room temperature, in air.

The changes in properties of the PC produced by gamma irradiation were evaluated by physical-chemical (determination of gel degree, density, molecular weight, infrared spectroscopy, FTIR, thermal analysis, TGA, differential scanning calorimetry, DSC and X-ray diffraction XRD) analysis, mechanical (hardness, tensile, flexural and impact) tests and by scanning electron microscopy (SEM). A modified split Hopkinson pressure bar was used to address the dynamic behavior of PC, before and after irradiation, in different strain rates and temperatures.

It was verified that the exposition to gamma radiation doesn't produce cross-linking in PC as well any structural change, keeping the material as amorphous. It was also observed that the gamma irradiation of PC produces a significant decrease in the average molecular weight, probably due to the scission in the carbonyl group. Additionally, it was observed a reduction in thermal stability and glass transition temperature but a significant increase in the relaxation temperature γ , after gamma irradiation of PC.

Gamma irradiation changes the mechanical properties of PC. It was verified a decrease in hardness, yield stress in tension, compression and bending and elongation at fracture, after gamma irradiation. It was also observed a reduction in toughness as measured by Charpy impact absorbed energy. This behavior is related probably to the lower molecular weight and oxidation degradation. However, the elastic modulus was increased when the PC was exposed to a 340 kGy dose, suggesting a dependence on the chain stiffness instead of its length.

The results of dynamic tests showed the similar behavior of PC in both conditions ("as received" and irradiated) under high strain rates (1200 s^{-1} and 2300 s^{-1}) even in sub-zero temperatures. It was observed that the higher the strain rate, the higher the yield strength and elastic modulus.

The gamma irradiation showed little influence under the yield dynamic stress of PC, but a increase in elastic modulus in all test temperatures. This result, when compared to the Charpy impact test, doesn't reflect the expected brittle behavior. However, this behavior, as suggested by the DSC results, can be related to the observed increase in the β transition temperature, since this higher temperature value implies in an increase of toughness of PCLIGHT polycarbonate due to the reduction of activation energy of the lateral groups.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Os polímeros envelhecem e degradam com mudanças em suas propriedades físicas, químicas e mecânicas quando expostos a agentes ambientais, tais como os raios solares (DIEPENS, 2007). Parte dos polímeros de engenharia são empregados em equipamentos que suportam altas taxas de deformação.

O estudo do comportamento dinâmico dos materiais, que é multidisciplinar, tem mostrado que a resposta mecânica varia em relação às situações de carregamento estático ou quase estático. Em conseqüência tem se observado um crescimento na avaliação do comportamento dinâmico dos plásticos de engenharia, principalmente na indústria aeroespacial, aeronáutica e automotiva.

Os efeitos da inércia e a energia interna dos materiais são muito importantes nos eventos dinâmicos e, em conseqüência, necessitam de estudos especiais. Nas condições de carregamento dinâmico, a taxa de deformação pode atingir valores iguais ou maiores que 10^3 s^{-1} que são difíceis de serem obtidos em laboratórios de ensaios convencionais. Os ensaios dinâmicos mais utilizados, capazes de atingir tais taxas de deformação com confiabilidade e reprodutibilidade, são o teste Taylor de impacto de cilindros (PLUNKETT, 2007), a barra Hopkinson de pressão (HERVÉ, 2003), também conhecida por barra de Kolsky e o canhão a gás de um ou dois estágios (YOKOO, 2007).

Em conseqüência, a avaliação da influência do envelhecimento no comportamento dinâmico destes materiais, quando expostos a agentes ambientais em serviço, torna-se de importância primordial para seu emprego.

1.2. OBJETIVO

A predição, em um curto espaço de tempo, do comportamento futuro dos materiais poliméricos é de difícil determinação, pois o envelhecimento natural destes materiais demanda um longo período de tempo. Todavia, em certos casos, a avaliação do comportamento em serviço de polímeros pode ser alcançada utilizando-se metodologias que empregam técnicas de envelhecimento acelerado, que permitem a obtenção de informações sobre o desempenho do material em um menor tempo.

Dentre as técnicas aceleradoras do envelhecimento podem-ser destacadas as que utilizam, como agentes de degradação, as radiações de alta energia, principalmente, a radiação gama. Desta maneira, pela exposição dos polímeros a este tipo de radiação, procura-se simular os efeitos que as radiações de baixa energia produzem, ao longo do tempo, nos mesmos.

No presente trabalho, um PC de produção nacional foi exposto à radiação gama, caracterizando-se o seu comportamento, antes e após irradiação, por meio de ensaios físico-químicos, mecânicos, estáticos e dinâmicos, e microscopia eletrônica de varredura. Na avaliação do comportamento dinâmico do PC, ou seja, sob altas taxas de deformação, foi empregada uma barra de pressão Hopkinson.

O objetivo geral do trabalho foi estudar a influência do envelhecimento por exposição a agentes ambientais no comportamento dinâmico do policarbonato. Adicionalmente, considerando o emprego do PC estudado em blindagens balísticas, procurou-se, como um objetivo secundário, coletar dados para uma futura validação do material neste tipo de aplicação.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CONCEITOS BÁSICOS SOBRE POLÍMEROS

Polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades químicas de repetição denominadas meros, ligados por ligação covalente e que se caracterizam pela estrutura química, composição e conformação de suas cadeias (CANEVAROLO, 2004).

Um importante parâmetro na ciência dos polímeros é o grau de polimerização, que é definido como o número de meros da cadeia polimérica sendo representado por DP ou n.

No processo de reação química, que transforma monômeros, moléculas pequenas, em polímeros, conhecido por polimerização, nem todas as cadeias crescem alcançando o mesmo comprimento, o que leva à formação de polímeros com cadeias de diferentes pesos moleculares. Desta forma, o peso molecular representativo destes materiais é o peso molecular médio, sendo importante conhecer a curva de distribuição desses pesos, conforme mostra a Figura 2.1.

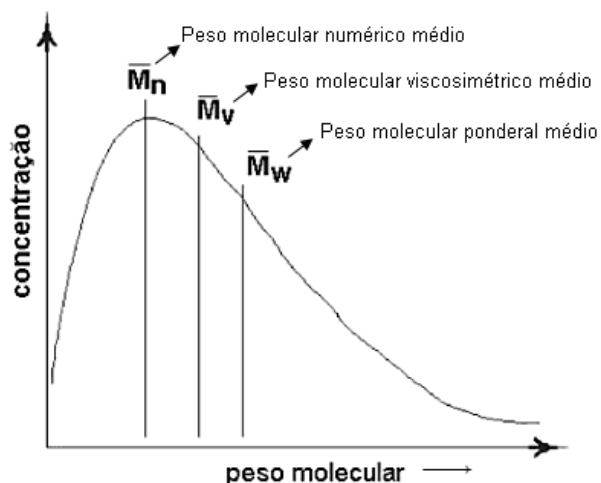


FIG 2.1: Curva típica de distribuição dos pesos moleculares médios em um polímero
LUCAS, 2001

O peso molecular, normalmente determinado estatisticamente, é definido por 3 modos: peso molecular numérico médio, peso molecular ponderal médio e peso molecular viscosimétrico médio.

A utilização de métodos baseados na determinação do número de moléculas (N_i) do tipo i , de peso molecular M_i , permite o cálculo do peso molecular numérico médio, pela Equação 2.1.

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

O peso molecular ponderal médio considera a massa das cadeias poliméricas o fator mais importante no cálculo da média, ou seja, a massa molecular de cada fração contribui de maneira ponderada no cálculo da média. O cálculo deste peso molecular médio é definido pela Equação 2.2.

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

O valor ponderal médio é mais elevado do que o valor numérico médio e, devido a valorizar a característica dominante dos polímeros, isto é, o seu tamanho, é o mais expressivo para estes materiais.

\overline{M}_n e \overline{M}_w serão idênticos somente quando todos os pesos moleculares de todas as moléculas forem iguais.

A distribuição de peso molecular ou polidispersão de um polímero é determinada a partir da razão $\overline{M}_w / \overline{M}_n$.

O peso molecular viscosimétrico médio é determinado por viscosimetria, e é baseado na propriedade do polímero de produzir solução viscosa, mesmo a grandes diluições (MANO, 2000).

Alguns métodos instrumentais para a determinação do peso molecular podem necessitar de padrões de calibração conhecido, produzindo valores relativos, o que diferencia daqueles que produzem valores absolutos (LUCAS, 2001). A TABELA 2.1 apresenta, de uma forma sumarizada, alguns destes métodos.

As propriedades dos polímeros são grandemente influenciadas pelo peso molecular. A Figura 2.2 apresenta, de forma esquemática, a variação de uma propriedade geral polimérica em função do aumento da massa ou peso molecular.

TABELA 2.1: Métodos para análise do peso molecular de polímeros e seus modos

Método	A= Absoluto R= Relativo	Peso molecular
Análise de grupo terminal	A	\overline{M}_n
Ebulioscopia e crioscopia	A	\overline{M}_n
Pressão osmótica	A	\overline{M}_n
Osmometria de pressão de vapor	A	\overline{M}_n
Espalhamento de luz	A	\overline{M}_w
Espalhamento de raios-X a baixos ângulos	A	\overline{M}_w
Ultracentrifugação	A	\overline{M}_w
Viscosidade	R	\overline{M}_v
Cromatografia de exclusão por tamanho	R	$\overline{M}_n, \overline{M}_w$

LUCAS, 2001

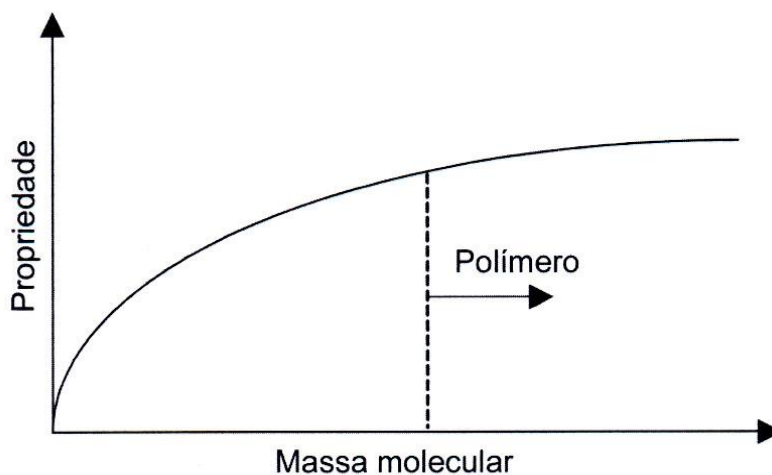


FIG. 2.2: Variação de uma propriedade do polímero em função do aumento da massa molecular

CANEVAROLO , 2004

Assim, a determinação da massa molecular dos polímeros é importante para atender as necessidades particulares de uma dada aplicação.

Os polímeros podem ser classificados de diversas maneiras. A TABELA 2.2 apresenta uma das principais maneiras de se classificar os polímeros.

TAB 2.2: Principais critérios de classificação de polímeros

Critério	Classe
Origem do polímero	- natural - sintético
Número de monômeros	- homopolímero - copolímero
Método de preparação do polímero	- polímero de adição - polímero de condensação - modificação de outro polímero
Estrutura química da cadeia polimérica	- poli-hidrocarboneto - poliamida - poliéster - etc
Encadeamento da cadeia polimérica	- Seqüência cabeça-cauda - Seqüência cabeça-cabeça, cauda-cauda
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	- Seqüência cis - Seqüência trans
Taticidade da cadeia polimérica	- isotático - sindiotático - atático
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	- termoplástico - termorrígido
Comportamento mecânico do polímero	- borracha ou elastômero - plástico - fibra

MANO, 2001

Os polímeros podem existir no estado amorfo ou no estado cristalino, sendo que na maioria dos casos, a estrutura se apresenta amorfa ou parcialmente cristalina. O estado amorfo se caracteriza por um emaranhado de cadeias moleculares enroladas aleatoriamente, sem qualquer ordem estrutural (POWELL, 1988). Nos polímeros semicristalinos, o arranjo atômico, mais complexo quando comparado ao dos metais, tem sido descrito, basicamente, por dois modelos: o da micela franjada e o da cadeia dobrada (CALLISTER, 2006). A FIGURA 2.3 apresenta estes dois modelos.

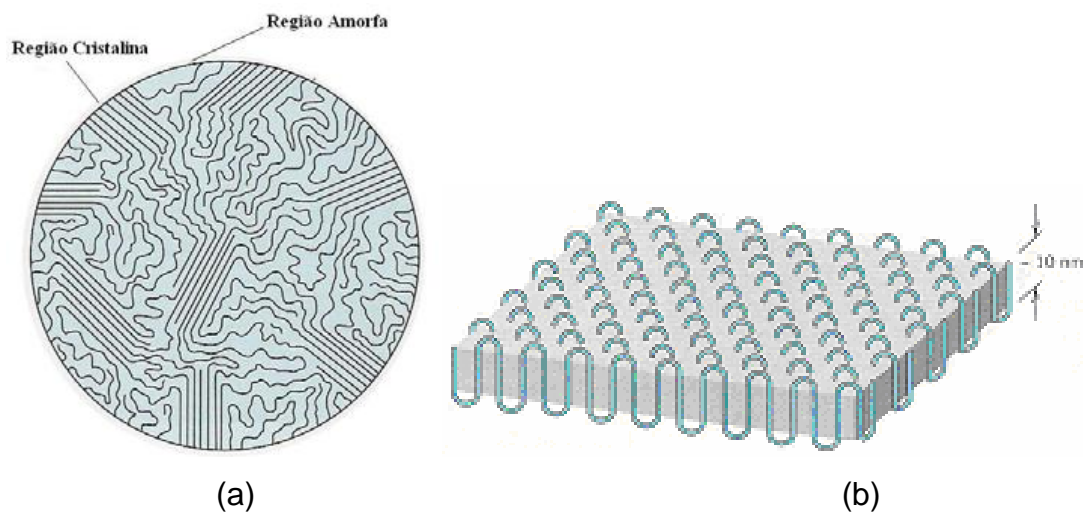


FIG.2.3: Estrutura cristalina dos polímeros semicristalinos; (a) modelo da micela franjada; (b) modelo da cadeia dobrada

MANO, 2001

A cristalinidade pode ser determinada por diversos métodos, tais como: difração de raios-X, difração de elétrons e calorimetria diferencial de varredura, podendo, ainda, o grau de cristalinidade ser avaliado através da compactação de sua massa, ou seja, pela variação da densidade do material polimérico (MANO, 1999).

A mobilidade da cadeia polimérica depende da agitação dos átomos nas moléculas, que varia com a temperatura (YOUNG, 1985). Desta maneira o comportamento físico e mecânico dos polímeros, que estão relacionados com a mobilidade da cadeia, são influenciados pela temperatura (CANEVAROLO, 2004).

A análise do comportamento térmico permite obter informações sobre transições termodinâmicas observadas nos polímeros; de primeira ordem, cristalização e fusão cristalina, e de segunda ordem, transição vítrea e relaxações secundárias associadas às fases cristalinas e amorfas. Dentre estas transições deve-se

destacar, devido a sua importância, a transição vítrea (T_g), também chamada de relaxação primária ou relaxação α .

Na FIGURA 2.4 está representado o comportamento de um polímero com o aumento da temperatura, que na região de transição vítrea varia de um comportamento vítreo para um viscoso ou elástico, devido ao maior movimento de segmentos da cadeia macromolecular.

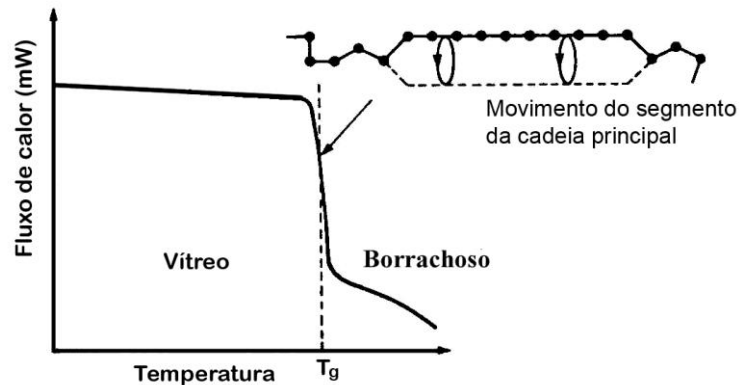


FIG. 2.4: Temperatura de transição vítrea em polímeros amorfos
POWELL, 1988

Esta variação de comportamento ocorre em uma faixa de temperaturas e depende de vários fatores, tais como a composição, flexibilidade da cadeia molecular, peso molecular, presença de plastificante, grau de reticulação e de cristalinidade do polímero.

As relaxações secundárias ocorrem em temperaturas inferiores a T_g , sendo designadas, em ordem alfabética, na seqüência em que ocorrem como β , γ , δ , etc., a partir da T_g . As relaxações secundárias, embora envolvam movimentos moleculares mais localizados, podem ter um efeito significativo sobre as propriedades macroscópicas de materiais poliméricos, que podem se manifestar como mudanças em propriedades mecânicas e físicas (CASSU, 2005). Os possíveis movimentos moleculares que ocorrem abaixo da T_g , são apresentados na FIGURA 2.5.

As relaxações tipo "A" envolvem pequenos segmentos da cadeia principal, ocorrendo através de movimentos rotacionais em torno das ligações primárias desta cadeia. As relaxações do tipo "B" estão relacionadas aos grupos laterais que executam movimentos rotacionais em torno da ligação que os unem a cadeia principal. O movimento interno de uma das unidades que faz parte de um grupo lateral da cadeia principal corresponde às relaxações tipo "C".

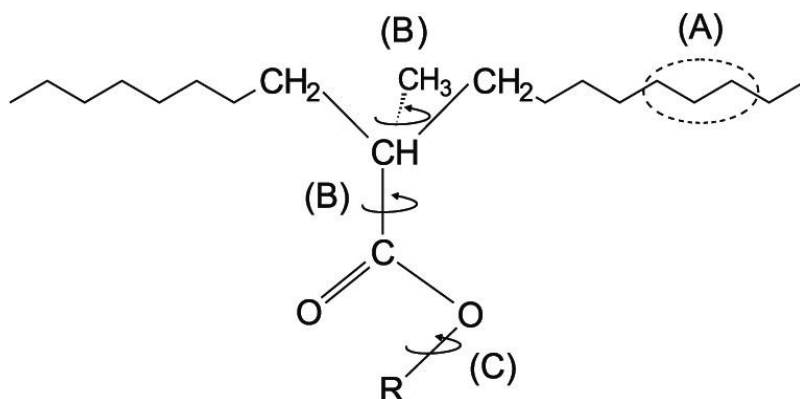


FIG. 2.5: Movimentos moleculares de relaxações secundárias referentes às fases amorfas
CASSU, 2005

2.2. POLICARBONATO

Os policarbonatos (PC) são poliésteres do ácido carbônico, que apresentam o grupo carbonato na sua cadeia principal, podendo ser alifáticos ou aromáticos (PAKULL, 1991).

Os policarbonatos aromáticos podem ser preparados a partir de vários bisfenóis, sendo o de Bisfenol-A o mais importante plástico de engenharia. O PC de Bisfenol-A contém anéis aromáticos (benzeno) e grupos carbonato na cadeia principal e grupos metila ligados a esta cadeia, onde o grupo funcional cromóforo é o carbonato. A FIGURA 2.6 apresenta a estrutura básica do PC de Bisfenol-A.

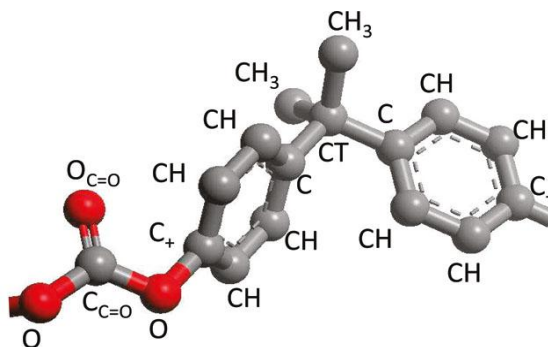
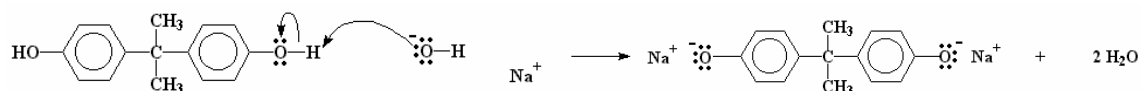


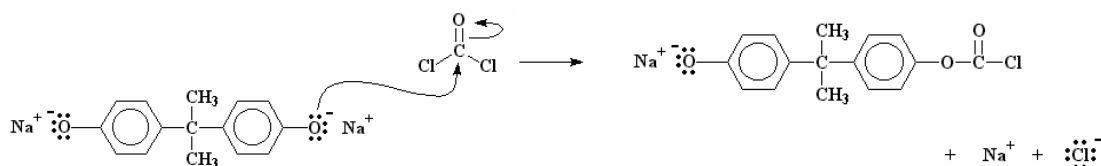
FIG.2.6: Estrutura básica do policarbonato de Bisfenol-A
VORSELAARS, 2009

O policarbonato de Bisfenol-A é mais comumente sintetizado por meio de reações de policondensação interfacial entre o Bisfenol-A e o fosgênio (GROSS, 2001).

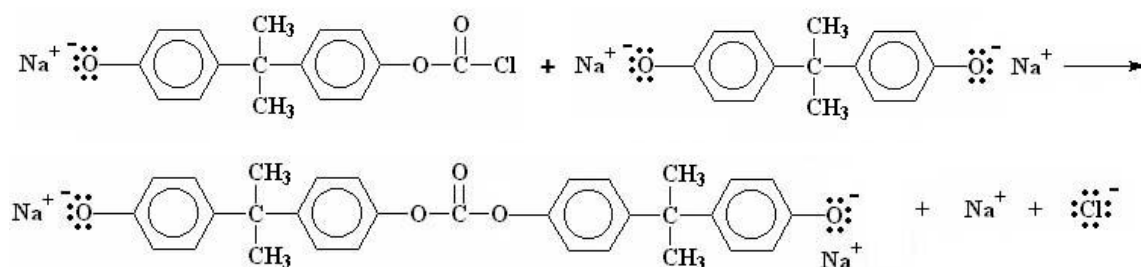
Na primeira etapa desta reação de policondesação, o Bisfenol-A reage com soda caustica (NaOH) para formar um sal de Bisfenol-A, com a liberação de duas moléculas de água.



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



O cloroformato reage com outra molécula de sal de Bisfenol-A dando origem a outro cloroformato de cadeia maior.



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

Este processo de polimerização possui desvantagens ambientais e de segurança a saúde devido à alta toxicidade do fosgênio e as propriedades cancerígenas do diclorometano, usado como solvente na policondensação interfacial do Bisfenol-A, bem como a produção de sais (SAJIKI, 2002, FUKUOKA, 2003). A preocupação atual por um processo de produção do PC livre de fosgênio tem produzido resultados satisfatórios. Um destes processos é a transesterificação do Bisfenol A e do difenil carbonato, que ocorre em três etapas. A FIGURA 2.7 apresenta este processo.

Na primeira etapa, este processo consiste na síntese do dimetil carbonato via carbonilação oxidativa do metanol. Na segunda etapa, a transesterificação do dimetil

carbonato e fenol, produz o difenil carbonato. A terceira e última etapa consiste na transesterificação do difenil carbonato, na fase fundida, com o Bisfenol-A para a produção do PC (KIM, 2004).

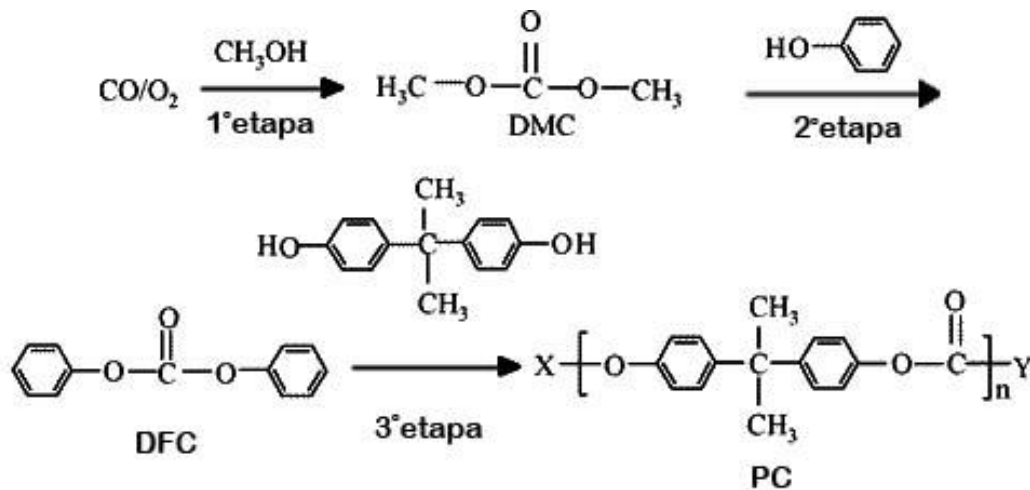


FIG. 2.7: Processo de polimerização do PC aromático por transesterificação do Bisfenol A com o difenil carbonato (KIM, 2004)

O policarbonato de Bisfenol-A apresenta uma combinação única de propriedades, tais como, transparência, alta resistência ao impacto, excelente estabilidade dimensional ao calor, estabilidade química, possuindo, também, boa resistência ao fogo (HAGENAARS, 2002; OKUYAMA, 2003; OTHMAN, 2006)

O PC de Bisfenol A é um termoplástico normalmente amorfo, insolúvel em água, alcoóis, ácidos orgânicos e hidrocarbonetos. Seus solventes preferidos são o clorofórmio, diclorometano, tetracloreto e o tetrahydrofurano (KOZLOV, 2006; PAKULL, 1991). Ele apresenta um peso molecular variando entre 20.000 a 200.000 g/mol; acima de 60.000 não podem ser processados por fusão devido à alta viscosidade (FAN, 2006). Possui densidade de 1,2 g/cm³ e sua cristalização se dá por prolongados períodos de aquecimento a altas temperaturas ou por exposição a certos solventes, tal como acetona (KROSCWITZ, 1991).

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

Um dos modelos propostos para representar a relaxação γ combina movimentos intramoleculares com acoplamento intermolecular e está representado na FIGURA 2.8.(CASSU, 2005).

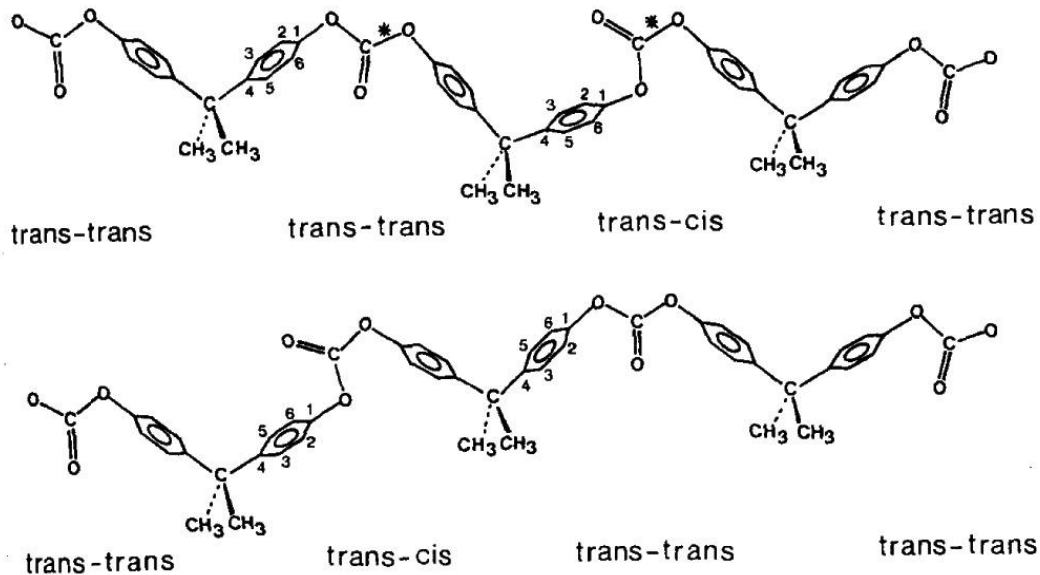


FIG. 2.8: Modelo representativo da relaxação γ do policarbonato
CASSU, 2005

Neste modelo é proposto que o movimento rotacional de dois grupos carbonatos vizinhos, em torno da ligação C-O, muda a conformação *trans-cis* para uma conformação *trans-trans*, com uma inversão do grupo fenila em torno do eixo C1C4 do anel aromático, resultando em uma flutuação de volume livre como consequência da translação do grupo Bisfenol A. Este processo de relaxação se difunde pela cadeia macromolecular, com sucessiva mudança conformacional, constituindo um mecanismo de rápida dissipação de tensão e, portanto, rápida absorção de energia durante o impacto. Em consequência, a alta resistência ao impacto apresentada pelo PC tem sido associada à relaxação γ .

Face as suas boas propriedades, o PC tem sido utilizado em diversas aplicações, nas indústrias de informática, de artefatos médicos, automotiva, de construção civil, de dosímetros nucleares, de material bélico etc. (STEPHEN, 2000; SIVALINGAM, 2004; KALSI, 2004).

2.3. DEGRADAÇÃO EM POLÍMEROS

2.3.1. CONSIDERAÇÕES FUNDAMENTAIS

Os polímeros, quando expostos ao meio ambiente, podem apresentar reações químicas que conduzem a mudanças no peso molecular e composição química, que resultam em alteração na aparência e nas propriedades mecânicas (GIJSMAN, 2008). Estas alterações podem levar a degradação do polímero, que pode ser iniciada pela exposição a diferentes agentes em diversas situações (processamento, armazenamento, uso etc.) (RAMANI, 2000).

O tipo de degradação pode ser classificado de acordo com o agente responsável pela modificação do polímero, conforme apresentado na TABELA 2.3 (MANO, 2005).

TAB. 2.3: Tipos de degradação em polímeros

Tipo de degradação	Agente	Exemplos
Fotodegradação	Radiação luminosa	Luz solar (UV próximo e visível)
Termodegradação	Calor	Sol, vulcões
Degradação química	Ar (oxidação)	Atmosfera, ventos
	Água (hidrólise)	Chuva, mares, rios
	Produtos químicos	Ácidos, bases, solventes
Biodegradação	Microrganismos (enzimas)	Bactérias e fungos
	Seres inferiores	Insetos e roedores
	Seres superiores	Seres humanos
Degradação mecânica	Forças de cisalhamento	Processamento de plásticos
	Usinagem	
Radiações ionizantes (alta energia)	Radiação corpuscular	Nêutrons, elétrons, produtos de fissão nuclear
	Radiação eletromagnética	Raios X, raios gama

MANO, 2005

A fotodegradação, que é muito importante para os polímeros expostos a luz solar, ocorre pela ação da luz visível ou ultravioleta (PICKETT, 2008). A fotodegradação é função do comprimento de onda da radiação, dependendo de como a radiação é absorvida; a quantidade de energia absorvida pode promover a dissociação da cadeia polimérica ou a reemissão de luz. Caso a reemissão esteja na região visível do espectro eletromagnético, ocorrerá uma mudança na cor do polímero. A exposição a radiações com comprimento de onda menor do que 350 nm produz, em geral, cisão da cadeia polimérica com produção de radicais livres (RAMANI, 2000).

Termodegradação ou degradação térmica se refere às mudanças químicas induzidas pela exposição do polímero a elevadas temperaturas. Este tipo de degradação pode ocorrer durante o uso do polímero, porém é mais comum ocorrer durante seu processamento (CARROCCIO, 2002). Pode ocorrer, dependendo da temperatura, a reação do polímero com impurezas ou aditivos presentes.

Degradação química se refere, exclusivamente, a processos induzidos por agentes químicos (ácidos, bases, solventes, gases etc.) colocados em contato com o polímero (SCHNABEL, 1982).

A biodegradação ou degradação por iniciação biológica está relacionada a degradação química, resultante do ataque enzimático produzido por microorganismos para obtenção de alimento (polímeros são fontes de carbono). É governada por diferentes fatores que incluem tipo de microorganismo (enzima ou bactéria), características do polímero (mobilidade, taticidade, cristalinidade, peso molecular etc.) e natureza dos pré-tratamentos (método químico, por irradiação ultravioleta ou gama) (ARTHAM, 2008).

Degradação mecânica está relacionada com efeitos macroscópicos provocados por forças de cisalhamento. Este tipo de degradação é mais provável ocorrer no processamento (extrusão, calandragem, injeção etc) do polímero, onde o nível de tensões cisalhantes é elevado (CAPONE, 2007).

A degradação induzida por radiação de alta energia (radiações ionizantes), como radiação eletromagnética (raios X e γ) ou radiação corpuscular (elétrons rápidos, nêutrons, produtos de fissão nuclear etc.) não é específica com relação a absorção.

Na exposição à radiação gama pode ocorrer, basicamente, um dos seguintes

efeitos (SEGUCHI, 2002; RAMANI, 2003):

a) Formação de ligações cruzadas (reticulação) nas cadeias poliméricas, resultando em um aumento do peso molecular e, eventualmente, em uma rede tridimensional insolúvel que ocasiona, em geral, a melhoria de algumas propriedades;

b) Cisão da cadeia principal do polímero, evidenciada pela diminuição do peso molecular, resultando na deterioração de algumas propriedades.

Em consequência os polímeros irradiados são agrupados em duas categorias: os que apresentam reticulação e os que sofrem cisão. De uma maneira geral, as principais modificações decorrentes da irradiação observados nos materiais poliméricos estão apresentadas na TABELA 2.4.

TAB. 2.4: Efeitos nas propriedades de materiais poliméricos em função da irradiação gama produzir reticulação ou cisão

Propriedade	Reticulação	Cisão
Peso molecular	Aumenta	Diminui
Resistência mecânica	Aumenta	Diminui
Dureza	Aumenta	Diminui
Alongamento	Diminui	Aumenta
Elasticidade	Diminui	Diminui
Fragilização	Ocorre	Ocorre
Solubilidade	Diminui	Aumenta

MIGUEZ SUAREZ, 1999

Em alguns casos, processos de degradação são intencionalmente usados para a obtenção de melhorias nas propriedades (SHARIFF, 2002).

A degradação apresentada por um polímero, durante o processamento e uso, depende da estrutura química, do ambiente, da presença de defeitos estruturais, de impurezas oriundas da polimerização e de estabilizadores. O tipo de degradação esperada ocorrer no polímero irá determinar o ensaio de caracterização a ser utilizado em seu estudo. Além dos tradicionais ensaios de caracterização, como por exemplo, cromatografia de permeação por gel (peso molecular), difração de raios-X (cristalinidade), calorimetria diferencial de varredura (transições térmicas), espectrometria FTIR etc, modernos espectrômetros de massa estão sendo

desenvolvidos para avaliação estrutural mais detalhada do polímero (TURTON, 2001, CARROCCIO, 2002).

A degradação de um polímero, dependendo do seu tipo e do ambiente onde está exposto, pode, em certos casos, ocorrer em tempos muito longos (TABELA 2.5.). Desta maneira verifica-se que o estudo da degradação polimérica, para algumas áreas de aplicação, se torna demorado e dispendioso.

Ensaio acelerados, embora possam não representar a realidade das condições de degradação produzindo resultados distorcidos, permite a obtenção de informações a um menor custo. Como exemplo pode-se citar a fotodegradação que é influenciada pelo tipo de fonte de radiação usada no ensaio, pois depende do comprimento da radiação, bem como da intensidade (DIEPENS, 2009).

TAB. 2.5: Tempo de vida útil requerido para polímeros em função da área de aplicação

Área de aplicação	Tempo de vida requerido
Embalagem	1 ano
Automotiva	15-20 anos
Edificação	50 anos
Construção civil	200 anos (“eternidade”)

GIJSMAN, 2008

2.3.2. DEGRADAÇÃO DO POLICARBONATO POR EXPOSIÇÃO ÀS RADIAÇÕES

O PC, após exposição às radiações de baixa energia (fotodegradação) ou de alta energia (γ) pode apresentar degradação.

A fotodegradação do PC pode produzir mudança de coloração, redução de tenacidade e fragilização, e pode ser resultante de dois diferentes mecanismos de degradação, rearranjo fotoFries e fotooxidação. O tipo de mecanismo depende do comprimento de onda da radiação incidente. Todavia, face os estudos terem sido realizados em diferentes condições de exposição, isto é, com diferentes fontes de

luz e intensidades, verifica-se que as faixas de comprimento de onda para cada mecanismo não estão perfeitamente definidos (DIEPENS, 2008; PICKETT, 2008).

O rearranjo fotoFries, de uma forma geral, ocorre mais provavelmente em comprimentos de onda abaixo de 300 nm, enquanto que a fotooxidação ocorre em maiores comprimentos de onda.

O mecanismo de rearranjo foto-Fries, que está apresentado na FIGURA 2.9, pode ocorrer em duas etapas e se inicia pela cisão da cadeia principal no carbonato, formando dois radicais livres primários.

O primeiro rearranjo foto-Fries muda a posição do oxigênio na fraca ligação CO-O, para uma configuração mais estável, formando uma ligação mais forte, O-H, produzindo o salicilato de fenila. A formação de um produto ainda mais estável, o dihidroxibenzofenona, resulta de um segundo rearranjo no grupo C-O remanescente do salicilato de fenila. Estes produtos não são resultados da oxidação, mas, sim, resultantes de um rearranjo estrutural dos heteroátomos de oxigênio existentes na estrutura do PC (GERETOVSKY, 2002). Estes produtos são facilmente fotooxidados, o que dificulta a confirmação deste processo (DIEPENS, 2007).

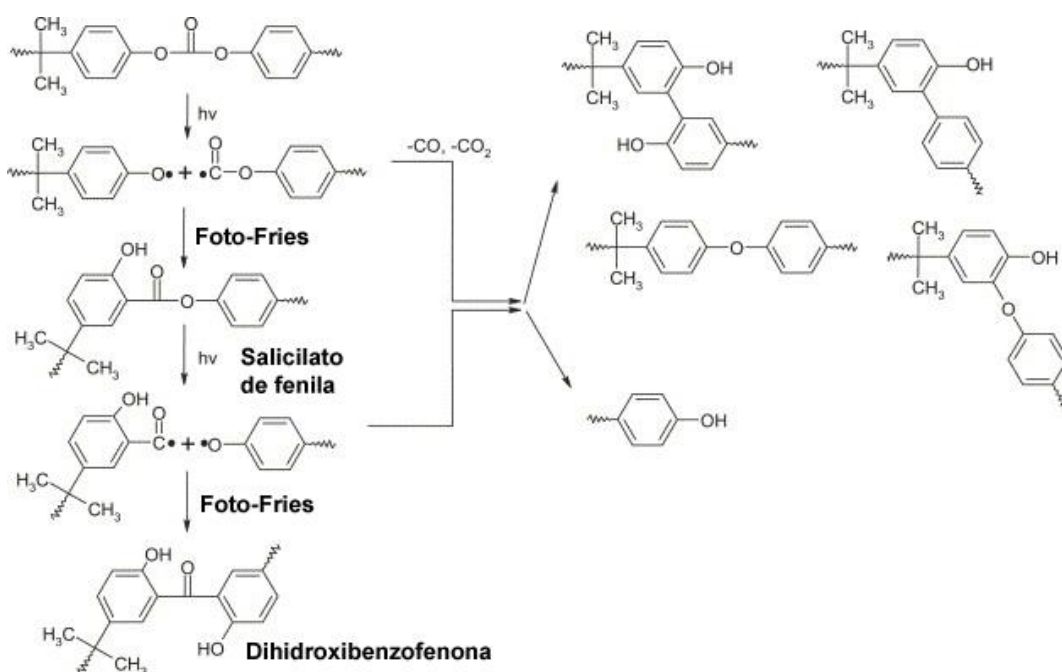


FIG. 2.9: Rearranjo fotoFries via radical do policarbonato
GERETOVSKY, 2002

A reação de fotooxidação é considerada o mecanismo de degradação dominante do PC, pois é o de ocorrência mais provável pelo fato do espectro da luz solar conter comprimentos de onda maiores do que 300 nm. O mecanismo de fotooxidação pode ocorrer por dois processos: oxidação na cadeia lateral (FIGURA 2.10) ou nos anéis de benzeno (FIGURA 2.11) (TJANDRAATMADJA, 2002).

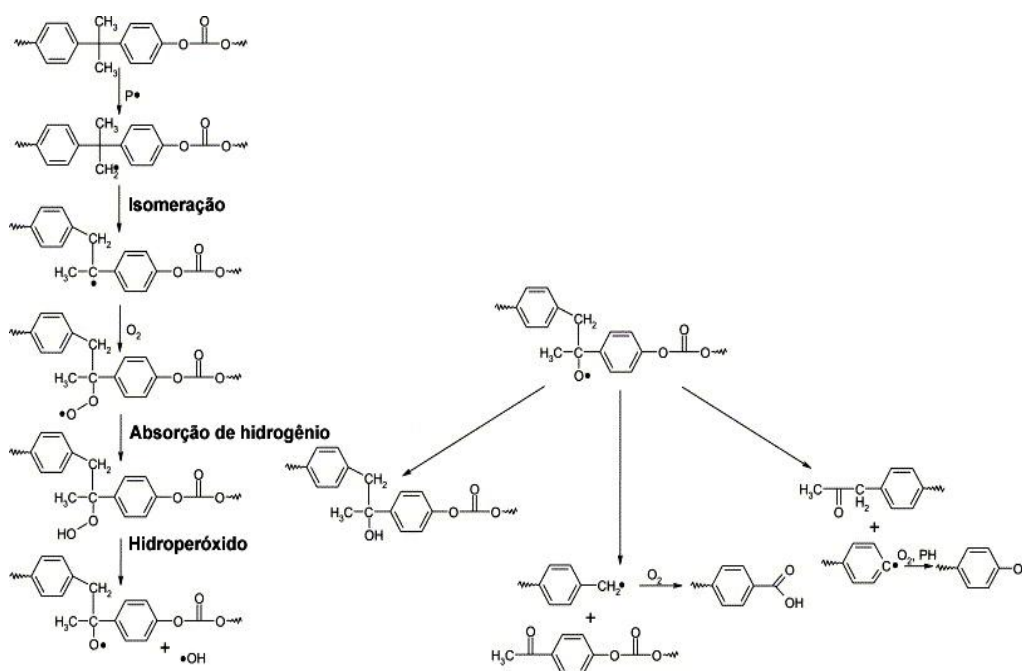


FIG. 2.10: Fotooxidação do Policarbonato de Bisfenol-A
DIEPENS, 2007

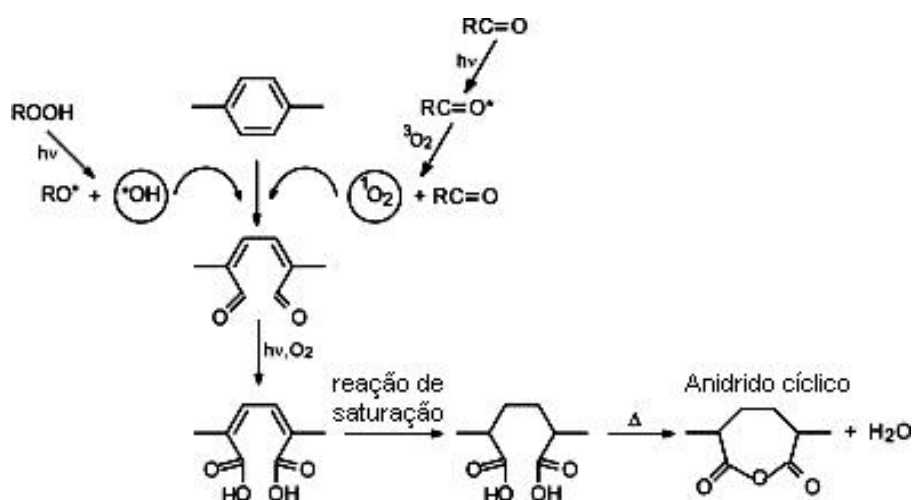


FIG. 2.11: Mecanismo proposto para oxidação do anel aromático
RIVATON, 2002

A oxidação na cadeia lateral inicia com a expulsão de um átomo de hidrogênio do grupamento metila, resultado da radiação ultravioleta, produzindo radicais livres. Na presença do oxigênio, estes radicais são fotooxidados em hidroperóxidos intermediários, que podem se propagar ou terminar produzindo alcoóis terciários ou cetonas. Esta reação se processa automaticamente, até todos os radicais reagirem ou faltar oxigênio (DIEPENS, 2007). O mecanismo de oxidação nos anéis aromáticos se inicia, provavelmente, com sua abertura, seguido da oxidação e formação de anidridos cíclicos, durante envelhecimento acelerado ou natural. Este processo é considerado a principal causa do amarelamento deste material.

O policarbonato, após exposição à radiação gama, pode apresentar, dependendo da dose recebida, reticulação com um aumento do peso molecular ou cisão na cadeia principal com uma diminuição no peso molecular, podendo ser acompanhado por mudanças de coloração (amarelamento). O policarbonato após exposição à radiação gama ao ar, apresenta reticulação em baixas doses, da ordem de 30 kGy, e cisão da cadeia principal sob altas doses (ACIERNO, 1980; CHEN, 2005). Todavia, foi verificado que o PC não apresentou formação de gel quando exposto a baixas doses de radiação gama, o que indica a não ocorrência de reticulação (FADEL, 1981). Assim, verifica-se que existem discordâncias sobre o comportamento do PC irradiado com baixas doses. O PC, quando exposto a uma dose de radiação gama de 100 kGy, apresenta cisão associada ao rompimento das ligações C=O do grupamento carbonila.

A irradiação gama do PC produz cisão, liberação de gases e a formação de grupos hidroxílicos conjugados. Os principais gases liberados são dióxido de carbono (CO₂) e monóxido de carbono (CO) (SINGH, 2004; GONZÁLEZ, 2000). Foi verificado, ainda, que a irradiação gama reduz o índice de refração do PC (SHARMA, 2008).

Desta maneira, a degradação oxidativa pode ser caracterizada por meio da espectroscopia no infravermelho (IR), analisando-se as bandas referentes aos produtos de oxidação. Na análise utiliza-se, geralmente a banda da carbonila, cujo comportamento indica a tendência do processo de degradação. Todavia o processo de oxidação não pode ser explicado simplesmente pela formação e/ou modificação destes radicais.

Assim, tendo em vista as modificações químicas produzidas pela irradiação gama do PC, foi proposto um mecanismo baseado nas mudanças observadas nos espectros do infravermelho (SINHA, 2004). A FIGURA 2.12 mostra este mecanismo.

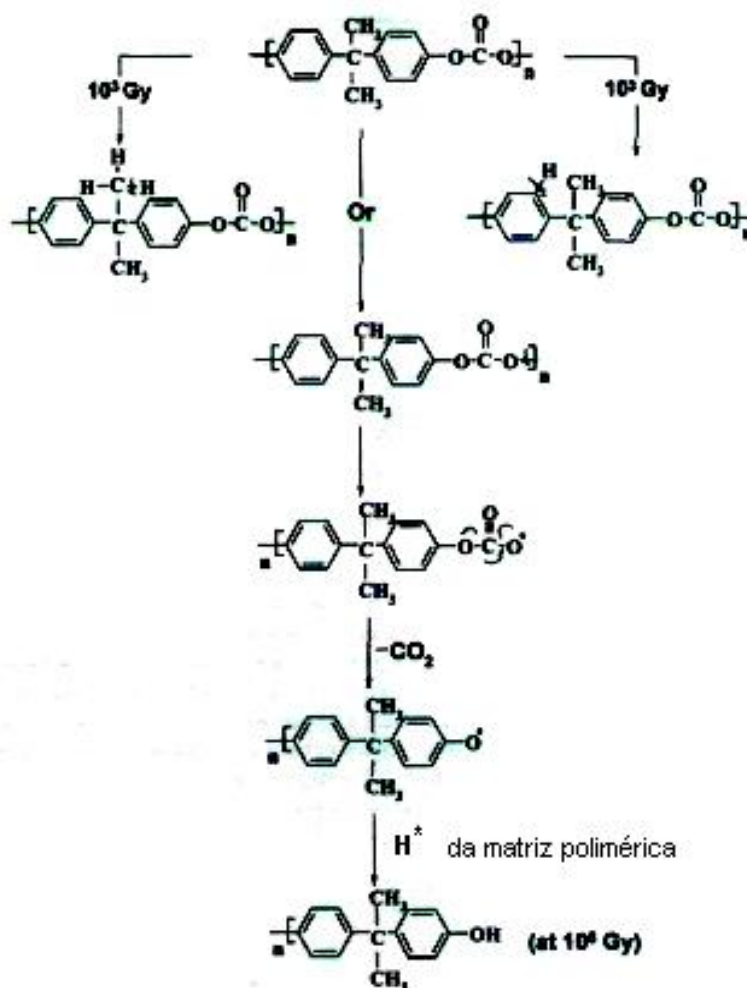


FIG. 2.12: Mecanismo das mudanças químicas ocorridas no policarbonato irradiado
SINHA, 2004

2.4. COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS

2.4.1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

O estudo do comportamento mecânico dos polímeros tem como objetivo principal, descrever adequadamente o comportamento macroscópico destes materiais quando submetidos a solicitação externa. Descrever este comportamento em termos moleculares, incluindo detalhes da composição química e da estrutura física, tem sido uma busca constante, visto a enorme variedade de comportamentos apresentados por estes materiais (WARD, 1971).

Diferentes tipos de ensaios, estáticos, dinâmicos, não destrutivos, destrutivos, de curta ou de longa duração, etc, têm sido empregados para a caracterização mecânica de polímeros. Os ensaios cujos resultados são expressos por meio de curvas tensão-deformação são os mais comuns; nestes ensaios os principais parâmetros determinados são: módulo de elasticidade, tensão e deformação no escoamento, tensão e deformação na ruptura.

A FIGURA 2.13 (CANEVAROLO, 2004) apresenta uma curva característica tensão-deformação do ensaio de tração de um polímero.

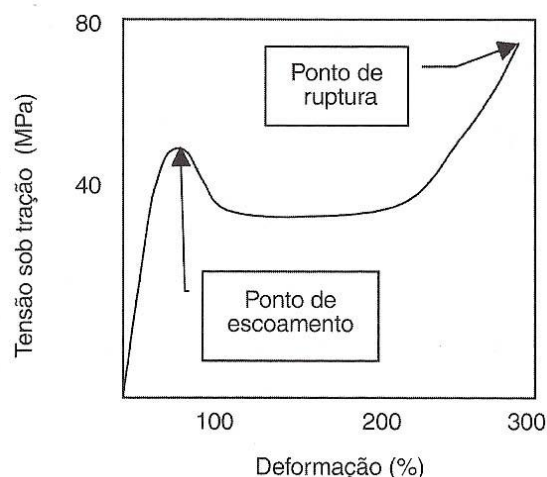


FIG. 2.13: Curva típica tensão-deformação em tração de um polímero
CANEVAROLO, 2004

Um polímero pode apresentar diferentes comportamentos dependendo, entre

outras coisas, do tipo de solicitação aplicada, da temperatura de ensaio e da taxa de deformação.

Em baixas temperaturas ou altas freqüências de aplicação da carga, o polímero pode se comportar como um material vítreo, apresentando um alto módulo de elasticidade e baixas deformações na ruptura, da ordem de 5%. O mesmo polímero, em altas temperaturas, pode responder como um elastômero, alcançando deformações da ordem de 100%. Na faixa de temperaturas da transição vítrea, o polímero apresenta um comportamento intermediário, dissipando uma considerável quantidade de energia ao ser deformado.

A FIGURA 2.14 apresenta curvas tensão-deformação para quatro diferentes temperaturas.

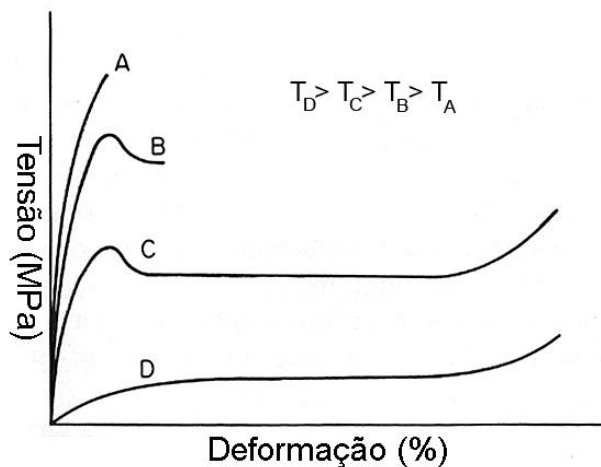


Figura 2.14: Curvas tensão deformação para um polímero em diferentes temperaturas; A- comportamento frágil; curva B- comportamento dúctil; curva C- encruamento; curva D- comportamento elastomérico

WARD, 1971

A curva A representa o ensaio em temperaturas bem abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g), onde a ruptura ocorre com baixa deformação, caracterizando o comportamento frágil do material. Em altas temperaturas (curva D) o polímero apresenta deformações elevadas (100-700%), característico de um comportamento elastomérico. As curvas B e C representam o comportamento do polímero em temperaturas próximas, porém abaixo da T_g . Quanto mais próximo da T_g (curva C), maior a probabilidade de ocorrência dos fenômenos de estrição e encruamento (endurecimento por deformação).

As respostas moleculares à deformação elástica ou reversível e à deformação plástica ou irreversível dependem do tipo de polímero. De uma forma geral, a deformação elástica pode ocorrer devido a variações do ângulo e distância de ligação entre os átomos da cadeia polimérica, isto é, pelo estiramento das ligações covalentes. O alinhamento das cadeias principais pode provocar deformação elástica ou plástica, sendo o consumo de energia devido ao atrito produzido no deslizamento entre as moléculas poliméricas, responsável pela deformação plástica (CANEVAROLO, 2004).

O elastômero, quando não carregado, possui estrutura molecular amorfa reticulada, com alto grau de desordem. A aplicação de carga trativa produz, após o estiramento das ligações covalentes, o desenrolamento das cadeias na direção da carga. A recuperação da conformação original destas cadeias é garantida pela reticulação, que impede o deslizamento entre cadeias de forma permanente, possibilitando, dessa maneira, grandes deformações elásticas (CALLISTER, 1999). Este comportamento está apresentado na FIGURA 2.15.

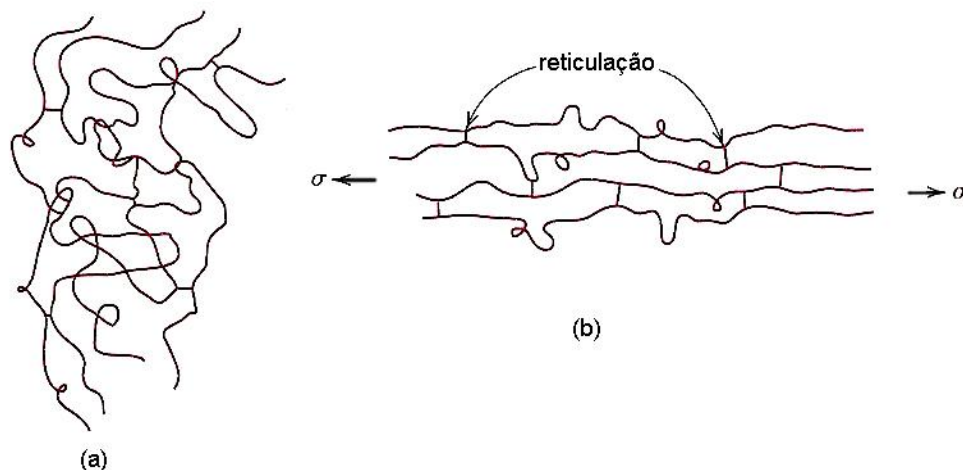


FIG. 2.15: Representação esquemática do mecanismo de deformação elástica do elastômero (a) material sem solicitação e (b) material deformado sob solicitação de tração

CALLISTER, 1999

A deformação em plásticos amorfos não reticulados segue o mesmo modelo do elastômero, porém com possibilidade de ocorrer deslizamento entre as cadeias, produzindo deformação plástica. Um mecanismo proposto de deslizamento entre as cadeias, conhecido por teoria da reptação, sugere que o movimento relativo da cadeia seja similar ao de uma cobra, devido a restrição imposta por outras cadeias

espalhadas ao seu redor na massa molecular (CANEVAROLO, 2004). Este movimento está apresentado na FIGURA 2.16.

Outros modelos propõem que a deformação plástica em polímeros amorfos seja controlada por movimentos moleculares em uma escala segmentada, sendo, portanto, independente do peso molecular e do nível de desordem molecular, mas dependente das interações intermoleculares e do volume livre no material, isto é, do tipo de ligação intermolecular e do espaço livre para movimento das moléculas (MEIJER, 2005).

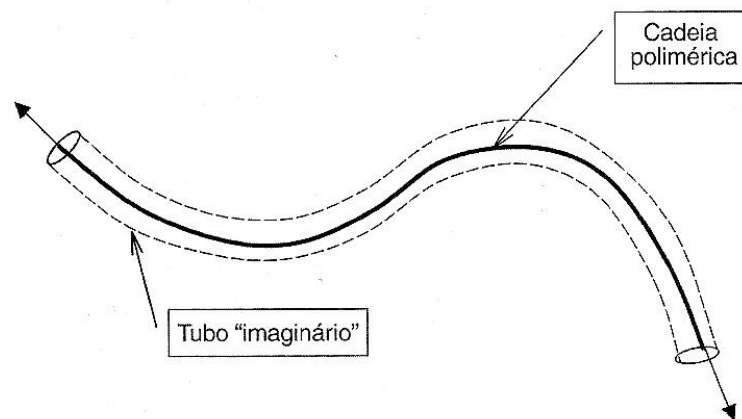


FIG.2.16: Movimento de uma cadeia polimérica segundo a teoria da reptação
CANEVAROLO, 2004

A deformação plástica em polímeros semicristalinos é um fenômeno complexo, que envolve ambas as fases, e que é baseado em um modelo morfológico bifásico, formado por cristais lamelares separados por camadas de material amorfo, ligadas entre si por moléculas de ligação. A deformação da fase amorfa no polímero semicristalino difere da apresentada pelo polímero inteiramente amorfo. Existem três modos de deformação: (a) deslizamento interlamelar, (b) separação interlamelar, (c) rotação de pacote de lamelas (stack rotation) (GALESKI, 2003). Estes modos de deformação estão esquematicamente apresentados na FIGURA 2.17.

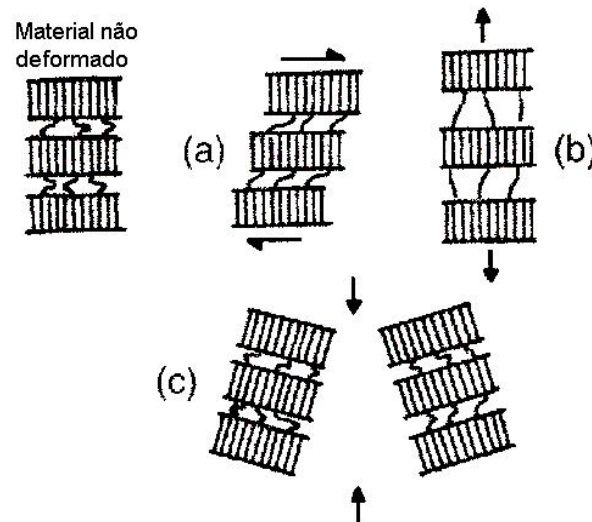


FIG. 2.17: Modos de deformação da fase amorfa em polímeros semicristalinos: (a) deslizamento interlamelar, (b) separação interlamelar, (c) rotação em pacotes

GALESKI, 2003

O deslizamento interlamelar produz cisalhamento na fase amorfa, sendo um mecanismo provável de ocorrer em temperaturas acima da T_g . O mecanismo de separação interlamelar é induzido pela componente de tração ou compressão perpendicular a superfície da lamela, produzindo estiramento das cadeias na fase amorfa. O terceiro mecanismo, rotação de pacotes, se baseia na possibilidade da formação de pacotes de lamelas embebidas em matriz amorfa, com liberdade de movimento rotacional quando submetidos a tensão de compressão, o que sugere uma flexão desta fase. Qualquer outra deformação na fase amorfa gera mudanças na fase cristalina (GALESKI, 2003).

O mecanismo de deformação plástica da fase cristalina do polímero, assim como de qualquer outro material cristalino, deve ser de natureza cristalográfica, ocorrendo sem destruição da ordem cristalina. A única exceção se dá em grandes deformações, quando cavitação ocorre, pela destruição e criação de novos cristais sem relação cristalográfica com os originais. Os três possíveis mecanismos de deformação são por deslizamento cristalográfico, maclagem e transformação martensítica. O mecanismo de deslizamento, por movimentação de discordâncias, é o mais importante, pois produz as maiores deformações, apesar dos polímeros terem um número restrito de sistemas de deslizamento (GALESKI, 2003).

Alguns polímeros apresentam, sob tração, um comportamento mecânico peculiar de deformação plástica dúctil, com o surgimento de uma pequena estricção, seguido

da sua propagação pela região de controle da amostra, produzindo encruamento, conforme apresentado na FIGURA 2.18.

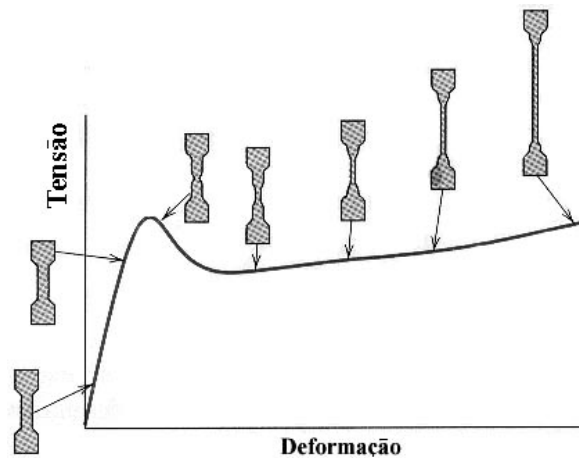


FIG.2.18: Estágios na deformação de um polímero dúctil
CALLISTER, 1999

Na estrição as cadeias estão orientadas (o eixo das cadeias se alinha, paralelamente, a direção da solitação), tornando o material mais resistente a deformação. Este aumento de resistência a deformação conduz a propagação da estrição ao longo do comprimento útil da amostra. Após esta propagação, o material tende a aumentar sua resistência à deformação até a ruptura.

A avaliação da tenacidade em materiais poliméricos pode ser realizada através da observação dos aspectos macroscópicos e microscópicos das superfícies de fratura em um ensaio de impacto, tal como o de Charpy, bem como da quantidade de energia absorvida. O polímero, quando submetido ao impacto pode fraturar de maneira dúctil ou frágil, dependendo do peso molecular, temperatura, taxa de carregamento, estado de tensão, história térmica do polímero, etc.

2.4.2. COMPORTAMENTO MECÂNICO DO POLICARBONATO

O policarbonato de Bisfenol-A apresenta, na temperatura ambiente, ductilidade em tração, o que distingue de outros termoplásticos amorfos, tais como o poliestireno (PS) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA), que apresentam resistência a tração e módulo de elasticidade similares aos do PC, porém com tenacidade bem

inferior (CLOUGH, 1988) .

A TABELA 2.6 apresenta algumas propriedades físicas do policarbonato de Bisfenol-A.

TAB. 2.6: Propriedades físicas do policarbonato de Bisfenol-A

Propriedade	Norma	Valor
Transmitância em 550 nm [%]	ASTM D 1003	88
Densidade [g/cm ³]	ASTM D 792	1,2
Resistência a tração [MPa]	ASTM D 638	55-75
Resistência ao escoamento, em tração [MPa]	ASTM D 638	50-65
Alongamento na ruptura [%]	ASTM D 638	2-120
Módulo de elasticidade, em tração [GPa]	ASTM D 638	2,4
Dureza Rockwell [R]	ASTM D 785	18-122
Tenacidade a fratura [MPa m ^{1/2}]	ASTM D 5045	2,2

GEARING, 2004

A FIGURA 2.19 apresenta uma curva tensão-deformação em tração uniaxial para o PC, onde podem ser destacadas três posições, indicadas pelos números 1, 2 e 3.

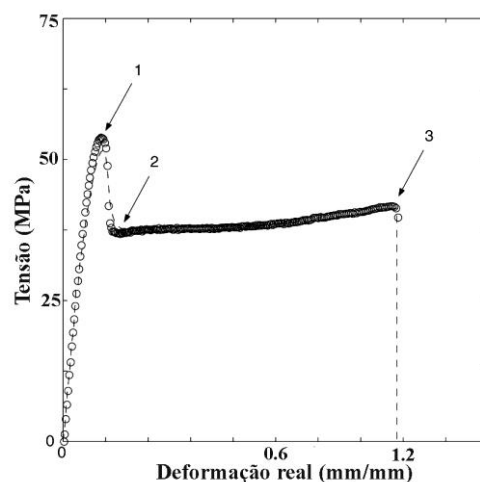


FIG. 2.19: Curva típica tensão-deformação do policarbonato em tração

GEARING, 2004

Na posição 1, zona de escoamento do polímero, o material amolece devido ao aquecimento resultante da deformação, aquecimento adiabático, ocorrendo o início

da estricção (posição 2), que se propaga ao longo do corpo de prova produzindo o encruamento do material até atingir a ruptura (posição 3) (GEARING, 2004). Nesta curva tensão deformação observa-se que o PC apresenta uma tensão de escoamento da ordem de 60 MPa e um alongamento na ruptura de 1,2 mm/mm (PAKULL , 1991).

O comportamento em compressão do PC difere do em tração. O material, como mostrado na FIGURA 2.20, apresenta, após o escoamento, um grande encruamento (endurecimento por deformação) (GEARING, 2004).

Este comportamento tem sido explicado face o PC apresentar escoamento por banda de cisalhamento (FIGURA 2.21) em virtude do estado de tensão na compressão inibir o processo de escoamento por múltiplas microfissuras (WU, 1973).

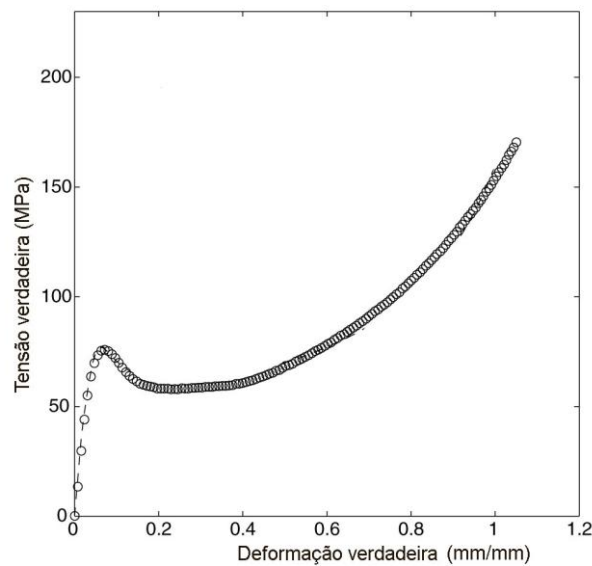


FIG 2.20: Curva típica tensão-deformação do policarbonato em compressão
GEARING, 2004

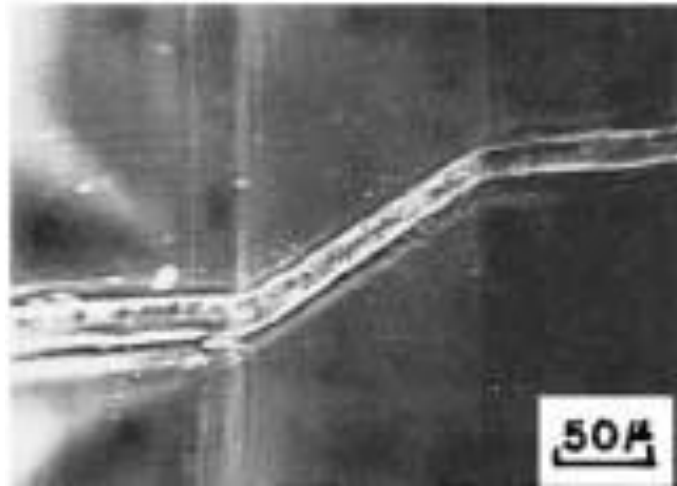


FIG. 2.21: Fenômeno de escoamento por bandas de cisalhamento no policarbonato de Bisfenol A.

WU, 1973

Foi verificado que o PC laminado a frio a, aproximadamente, 10% apresenta uma significativa redução na tensão de escoamento, sem a ocorrência de estricção, devido a uma deformação homogênea induzida no material (MEIJER, 2005). A FIGURA 2.22 mostra este comportamento.

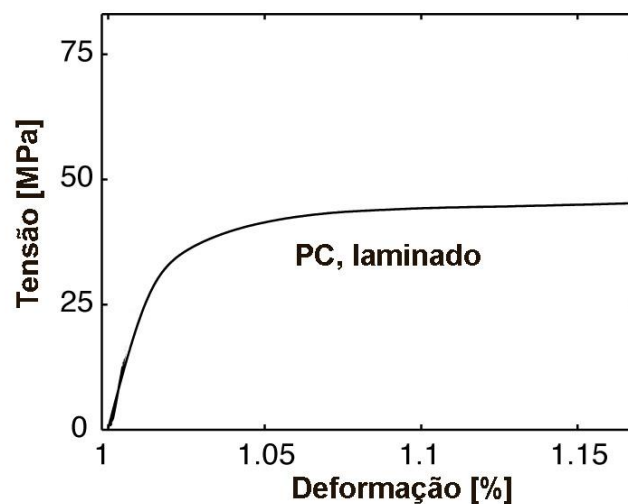


Fig. 2.22: Curva tensão-deformação do PC laminado

MEIJER, 2005

O comportamento mecânico do PC é influenciado pela sua exposição aos agentes ambientais. O envelhecimento hidrotérmico do PC de Bisfenol-A aumenta a sua resistência a flexão, o que produz maior rigidez, aumento na tensão de escoamento em tração, bem como menor deformação plástica. O envelhecimento

produz, também, aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) do material (WEIBIN, 2009).

Foi observado, também, que ocorre uma elevação na temperatura de transição dúctil-frágil do policarbonato com o aumento da temperatura de recozimento, na faixa entre 60°C e 120°C, e do tempo de exposição (HO, 2004).

A temperatura de transição dúctil-frágil do PC aumenta com a taxa de deformação em ensaios de tração com entalhe, conforme mostrado na FIGURA 2.23 (INBERG, 2002).

O PC apresenta, após irradiação gama com doses superiores a 50 kGy, uma transição dúctil-frágil (MELO, 2007).

Foi verificado, também, por meio de ensaio balístico, que um laminado de PC, apresenta transição dúctil-frágil após exposição à radiação gama em doses de 130 kGy e 340 kGy. Foi observado, conforme mostrado na FIGURA 2.24, que quanto maior a dose, maior a fragilização (WEBER, 2006).

A irradiação com feixe de elétrons em doses maiores do que 100 kGy produz um decréscimo na ductilidade em tração do PC. O aumento do número de passes do feixe de elétrons, para uma mesma dose de radiação, produz uma redução na resistência a tração do PC (CHEN, 2005).

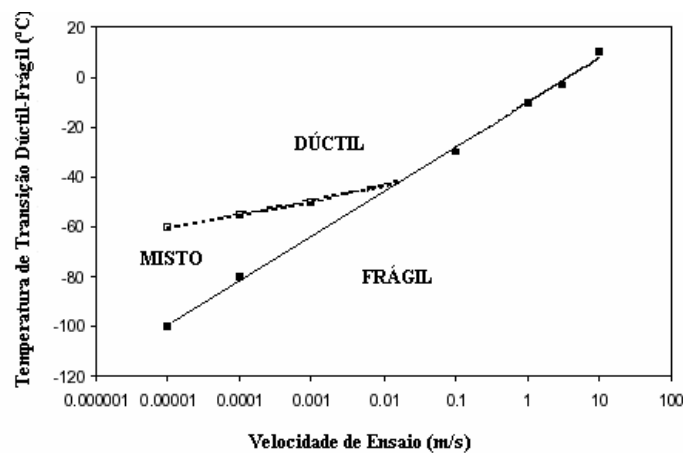
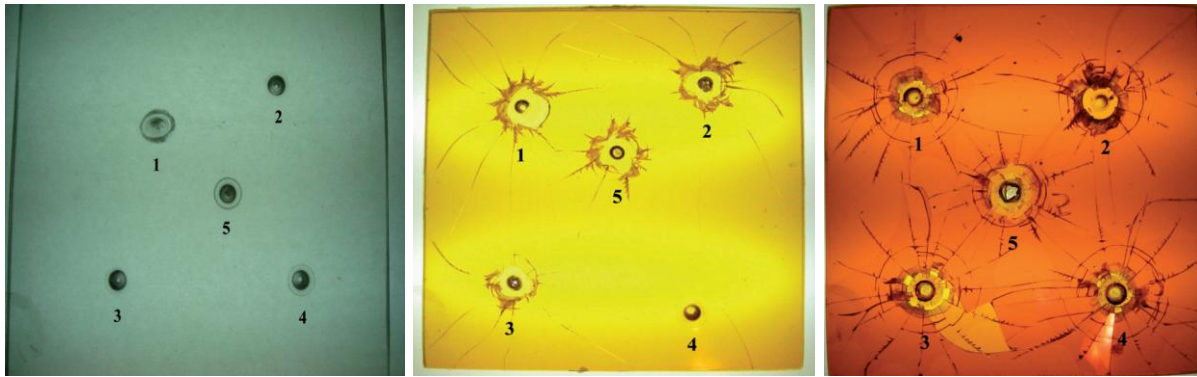


FIG. 2.23. Temperatura de transição dúctil-frágil versus taxa de deformação para corpos de prova de policarbonato, com entalhe GAYMANS, 2000



(a) (b) (c)

FIG. 2.24: Transição dúctil-frágil do PC em função da dose de irradiação aplicada.

(a) como recebido, (b) irradiado a 130 kGy e (c) irradiado a 340 kGy

WEBER, 2006

A tenacidade na fratura, determinada por meio da integral J, foi relacionada com a relaxação γ do PC. Verifica-se, conforme mostrado na FIGURA 2.25, que a -100°C , ou seja, na temperatura da relaxação γ do PC, ocorre um aumento localizado no valor da resistência a propagação de trinca instável (J_{Id}). Este aumento indica que, nesta temperatura, o PC apresenta um aumento na tenacidade na fratura (LACH, 2008).

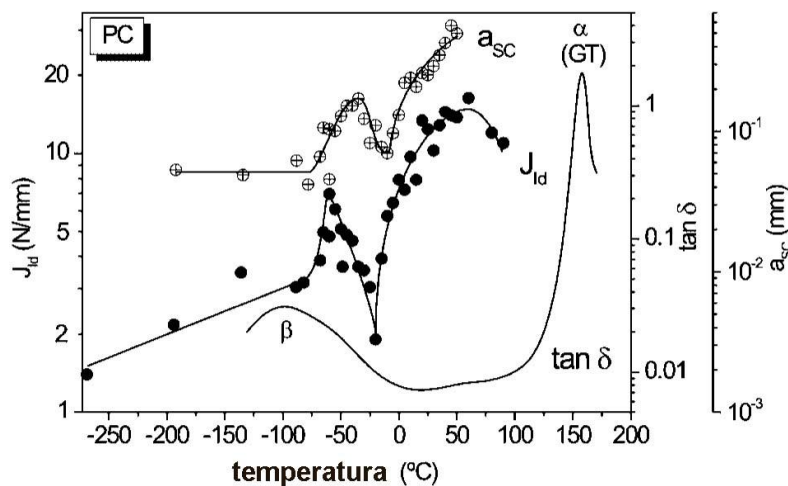


FIG 2.25: Valores de resistência a propagação de trinca instável e fator de perda ($\tan \delta$) em função da temperatura

LACH, 2008

O comportamento em fluência de um filme de PC foi estudado, tendo sido observado que a zona de deformação plástica induzida por uma trinca, submetida a um crescimento lento, possui uma forma diferente da produzida por um crescimento

rápido de trinca (CORTEZ, 2008). Foi observado que a instabilidade da estricção ocorrida neste material pode estar relacionada ao formato desta zona de deformação.

A rugosidade superficial em filmes de PC aumenta com o aumento da dose de radiação gama (DENIZLI, 2002).

O desempenho balístico de compósitos laminados de PC depende da adesão interfacial. Foi estudada a mudança na rugosidade superficial do PC através do uso de plasma, verificando-se que um aumento da diferença de potencial do plasma produz uma maior rugosidade superficial no PC, melhorando a adesão das camadas do laminado (LASKARAKIS, 2010).

O reprocessamento do policarbonato de Bisfenol-A como uma alternativa a sua reciclagem produz redução no peso molecular, na temperatura de transição vítrea e na de início de degradação térmica. Todavia, embora o módulo de elasticidade e a resistência a tração não tenham sido afetados, foi observado que a resistência ao impacto apresenta um forte decréscimo até os sete primeiros ciclos de reprocessamento, limitando, desta forma, a reutilização deste material (PERÉZ, 2010).

2.5. COMPORTAMENTO DINÂMICO DOS MATERIAIS

2.5.1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

A resposta de um material a uma solicitação é, geralmente, função da velocidade (taxa) de deformação no material. Caso a taxa seja baixa, o processo ocorre em equilíbrio estático, ou seja, por etapas; quando a taxa é alta, as tensões ou solicitações não são transmitidas instantaneamente por todo o material e a deformação é localizada, sendo percebida de átomo para átomo.

No estudo do comportamento mecânico dos materiais, usando como referência a taxa de deformação, pode-se considerar diferentes tipos de carregamento dinâmico como apresentado na FIGURA 2.26.

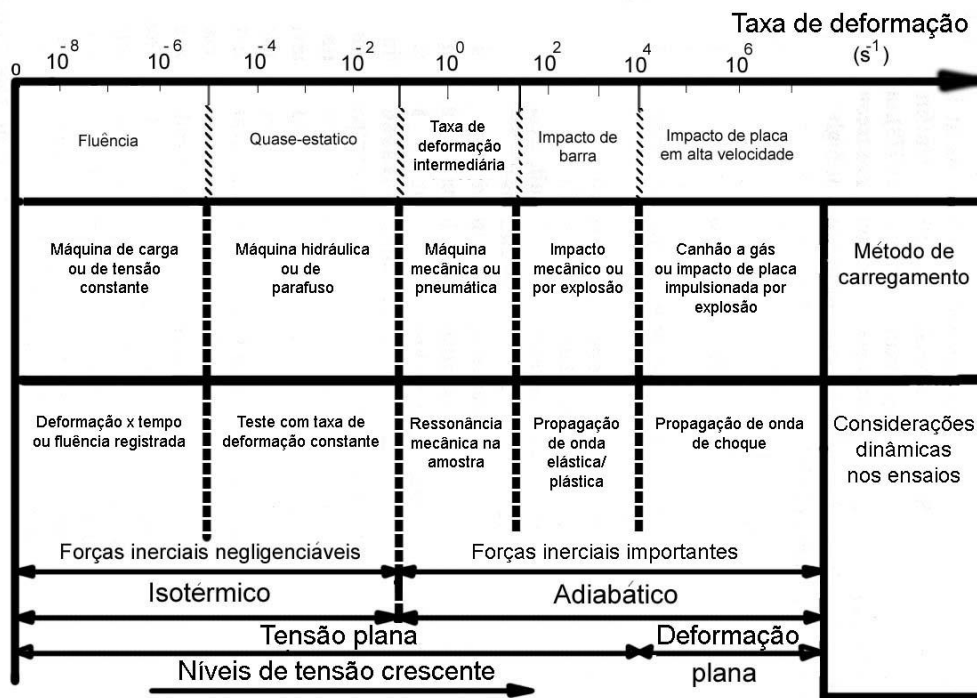


FIG. 2.26: Aspectos dinâmicos dos testes mecânicos

ZUKAS, 1982

Em taxas abaixo de 10^{-5} s^{-1} o comportamento sob fluência é a principal consideração. Em taxas mais elevadas 10^{-4} a 10^{-3} s^{-1} os ensaios mecânicos são empregados para se descrever o comportamento dos materiais. A faixa entre 10^1 e 10^2 s^{-1} é, geralmente, referida como um regime de média ou intermediária taxa de deformação. Para valores iguais ou superiores a 10^2 s^{-1} tem-se a faixa de alta taxa de deformação.

Nesta última faixa, a resposta a solicitação se propaga como uma onda através do material, tendo o que se denomina ondas de tensão, que podem ser elásticas, plásticas ou de choque.

Em uma barra sólida de seção circular e isotrópica pode-se considerar dois tipos de ondas elásticas: longitudinal ou dilatacional e transversal ou cisalhante. A velocidade de propagação das ondas elásticas é dada por:

$$V_x = \left(\frac{M}{\rho} \right)^{1/2}, \text{ onde:} \quad (\text{EQ. 2.3})$$

V_x = velocidade da onda longitudinal (V_L) ou da onda transversal (V_T);

M = módulo de elasticidade (E) para a onda longitudinal ou módulo de cisalhamento

(G) para a onda transversal e

ρ = densidade do sólido.

Adicionalmente, além das ondas longitudinais e transversais que se deslocam através do material, existem ondas elásticas que se propagam na sua superfície, sendo as mais estudadas, as de Rayleigh e as interfaciais de Stoneley.

As ondas ao encontrarem uma interface ou contorno, dependendo das impedâncias sônicas ($I = \rho.C_0$) de cada material envolvido, podem ser refletidas ou transmitidas. Considerando que na interface as tensões e deslocamentos sejam iguais, podem-se escrever as seguintes relações (MEYERS, 1994):

$$\frac{\sigma_T}{\sigma_I} = \frac{2\rho_B C_B}{\rho_B C_B + \rho_A C_A} \quad (\text{EQ. 2.4})$$

$$\frac{\sigma_R}{\sigma_I} = \frac{\rho_B C_B - \rho_A C_A}{\rho_B C_B + \rho_A C_A}, \text{ onde:} \quad (\text{EQ. 2.5})$$

ρ = densidade;

C_0 = velocidade da onda elástica;

σ = tensão ou amplitude da onda;

T = pulso transmitido;

R = pulso refletido;

I = pulso incidente;

A = material que impacta e

B = material que recebe o impacto.

Pode ser observado que quando $\rho_B C_B > \rho_A C_A$, um pulso de mesmo sinal do pulso incidente é refletido e que, no caso inverso, um pulso de sinal contrário ao incidente será refletido.

A FIGURA 2.27 mostra o comportamento de uma onda longitudinal ao impactar uma superfície livre, ou seja, com impedância zero.

O estudo do comportamento mecânico de materiais em taxas de deformação entre 10^2 e 10^4 s^{-1} pode ser realizado em barras de pressão Hopkinson, sendo fundamental, para isto, o entendimento da propagação de ondas elásticas em barras

cilíndricas (NAIK, 2008). A FIGURA 2.28 apresenta um esquema ilustrativo da propagação de uma onda elástica em uma barra cilíndrica após o impacto de um projétil cilíndrico de mesmo diâmetro.

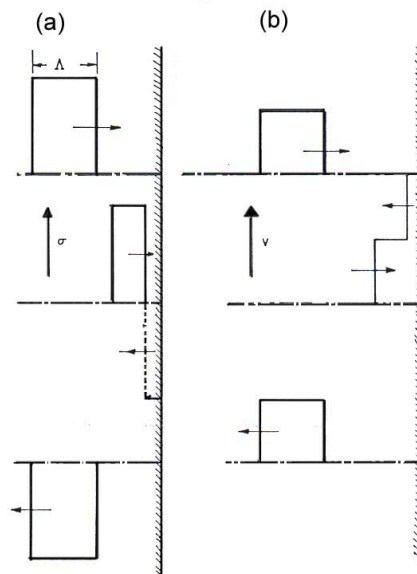


FIG. 2.27: Comportamento da tensão (a) e da velocidade de partícula (b) de uma onda durante sua reflexão em uma superfície livre

RINEHART, 1975

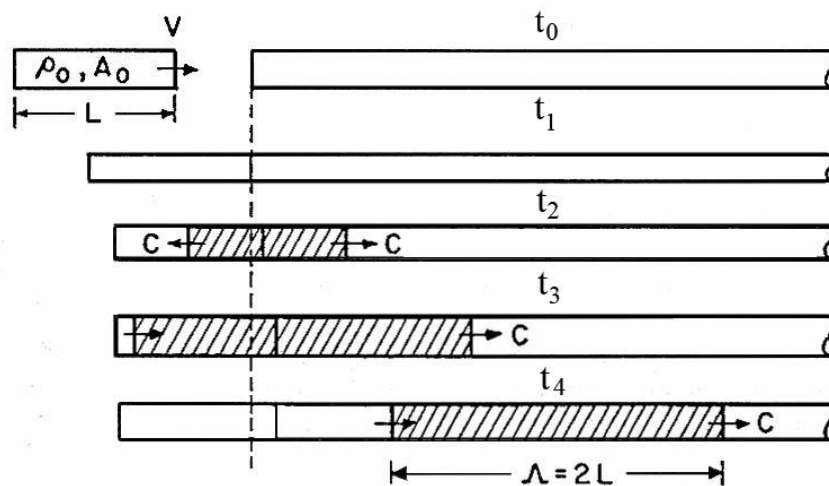


FIG. 2.28: Esquema da propagação de onda elástica, em diferentes momentos, em uma barra cilíndrica, após impacto de um projétil cilíndrico de mesmo diâmetro: t_0 , antes do impacto; t_1 , no impacto; $t_4 > t_3 > t_2$, após o impacto

MEYERS, 1994

Um projétil cilíndrico, de comprimento L , ao impactar uma barra de mesmo diâmetro e material, gera um pulso retangular de comprimento $2L$ que se propagará na barra. Após o impacto, ondas elásticas compressivas se propagam na velocidade

C_0 , no alvo e no projétil, porém em sentidos opostos. A onda compressiva é refletida ao alcançar a extremidade do alvo, produzindo, desta forma, um pulso de comprimento igual a duas vezes o comprimento do projétil.

A velocidade de uma partícula pode ser obtida usando-se a equação de conservação da quantidade de movimento, isto é, a quantidade de movimento antes do impacto é igual a quantidade após o impacto:

$$\rho_0 A_0 L V = \rho_0 A_0 2 L U_p, \text{ onde:} \quad (\text{EQ. 2.6})$$

ρ_0 = densidade;

A_0 = área da seção transversal da barra;

V = velocidade de impacto do projétil e

U_p = velocidade da partícula.

Assim,

$$U_p = V/2 \quad (\text{EQ. 2.7})$$

A teoria do comportamento de uma onda elástica em barras de seção constante permite escrever:

$$\sigma = \rho C U_p, \text{ onde:} \quad (\text{EQ. 2.8})$$

onde σ é a tensão ou amplitude da onda elástica gerada no impacto;

$\rho.C$, a impedância do material.

Substituindo a equação 2.7 em 2.8 temos

$$\sigma = \frac{1}{2} \rho C V \quad (\text{EQ. 2.9}).$$

2.5.2. BARRA DE PRESSÃO HOPKINSON

Dentre os métodos experimentais utilizados na avaliação do comportamento dinâmico dos materiais, destaca-se a barra de pressão Hopkinson por ser um equipamento de ensaio que permite taxas de deformação intermediárias e altas ($10^2 - 10^4 \text{ s}^{-1}$) e por ser capaz de manter os valores de taxa de deformação sob condições de deformação uniforme. A barra de pressão Hopkinson partida (SHPB)

no carregamento compressivo é mais usada na prática devido a simplicidade na confecção de amostras e aos reduzidos efeitos de inércia, quando comparada a outros tipos de carregamento (VECCHIO, 2007). Os conceitos sobre reflexão e transmissão de ondas são importantes na avaliação das propriedades dinâmicas dos materiais, quando se emprega uma SHPB.

Estas barras apresentam duas configurações básicas, conforme os desenvolvimentos realizados por Kolsky e Davies, que são apresentados na FIGURA 2.29 (FOLLANSBEE, 1985).

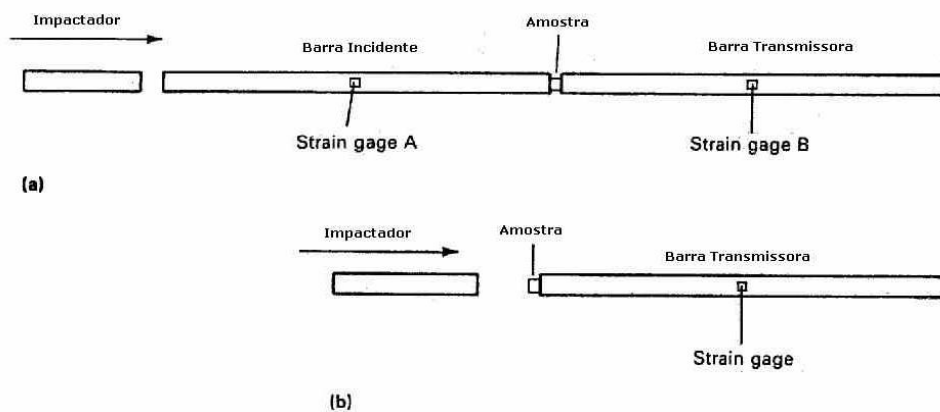


FIG. 2.29: Configurações da barra Hopkinson: (a) de Kolsky; (b) de Davies
FOLLANSBEE, 1985

A barra de pressão Hopkinson partida de Kolsky tem os seguintes componentes: canhão a gás que impulsiona um projétil ou impactador, uma barra incidente, uma barra transmissora e um sistema de aquisição de dados de alta frequência.

Para o ensaio, um corpo de prova ou amostra é localizado entre a barra incidente e a barra transmissora, conforme mostrado na FIGURA 2.30.

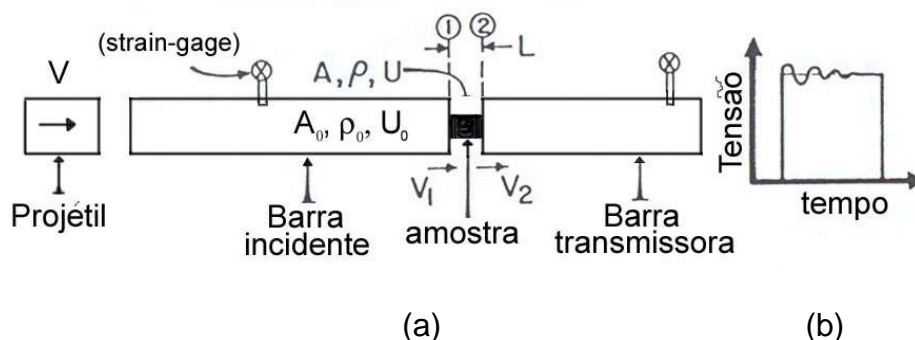


FIG 2.30: Ensaio com a barra Hopkinson. (a) desenho esquemático do dispositivo de ensaio; (b) curva tensão-tempo obtida no ensaio

MEYERS, 1994

O impactador ou projétil de ponta plana ao impactar a barra incidente produz uma onda elástica compressiva que se desloca até a amostra, produzindo, na barra transmissora, uma onda transmitida e, na barra incidente, uma onda refletida. A onda elástica compressiva produzida pelo impactador deve ter uma amplitude capaz de deformar plasticamente a amostra (NAIK, 2008). A barra de pressão Hopkinson, que foi originalmente desenvolvida para metais, pode, com algumas modificações, ser utilizada no estudo do comportamento dinâmico de polímeros.

A amplitude do pulso refletido e transmitido em uma barra Hopkinson depende da impedância sônica, resistência e dimensões da amostra.

O policarbonato tem uma velocidade de onda elástica igual à, aproximadamente, um terço da velocidade da onda no aço. Conseqüentemente a impedância do PC é muito menor do que a da barra de aço, resultando em um pulso transmitido de muita baixa amplitude e com uma deformação muito pequena (SAWAS, 1996).

Um exemplo de curva tensão-deformação obtida em amostras de policarbonato, utilizando barras incidente e transmissora de Inconel 718, em uma barra de pressão Hopkinson, está mostrado na FIGURA 2.31. Verifica-se que neste tipo de barra a deformação máxima no policarbonato é de 20% o que, para a maioria dos plásticos de engenharia, é um valor muito baixo.

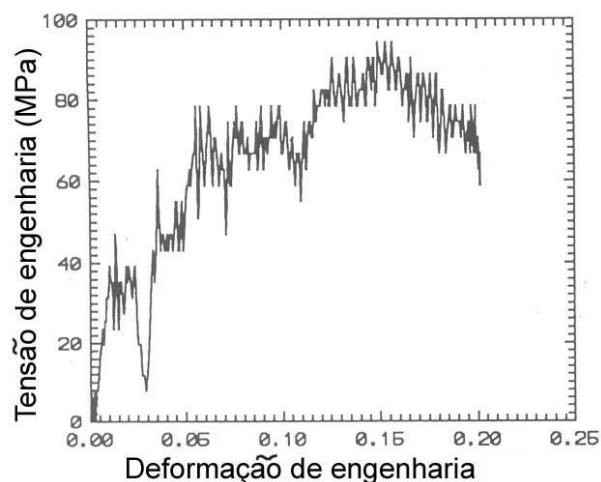


FIG 2.31: Curva tensão deformação do PC obtida em ensaio em uma barra Hopkinson, usando barras de Inconel 718

SAWAS, 1996

Uma maior deformação pode ser obtida aumentando-se a duração do pulso incidente, o que é conseguido pelo aumento do comprimento do projétil. Todavia,

para isto, devem-se aumentar, também, as barras incidente e transmissora, o que, de um ponto de vista prático, é difícil (SAWAS, 1996).

Outra possibilidade para se aumentar a duração do pulso incidente é mudar o material das barras incidente e transmissora, como pode ser observado na TABELA 2.7. A utilização de barras de material viscoelástico, tais como o policarbonato ou o poli(metacrilato de metila), favorece a obtenção de uma maior deformação máxima na curva tensão-deformação, como pode ser observado na FIGURA 2.32, o que as torna mais adequadas para o ensaio de polímeros (GARY, 1995)

TAB 2.7: Velocidade da onda (C_E), duração do pulso (τ) e deformação máxima (ϵ_{max}) para diferentes materiais das barras incidente e transmissora

Material	C_E (m/s)	τ (μ s)	ϵ_{max}
Inconel 718	4957	407	0,40
Aço	5091	400	0,40
Alumínio	5064	401	0,40
Policarbonato	1423	1425	1,42

SAWAS, 1996

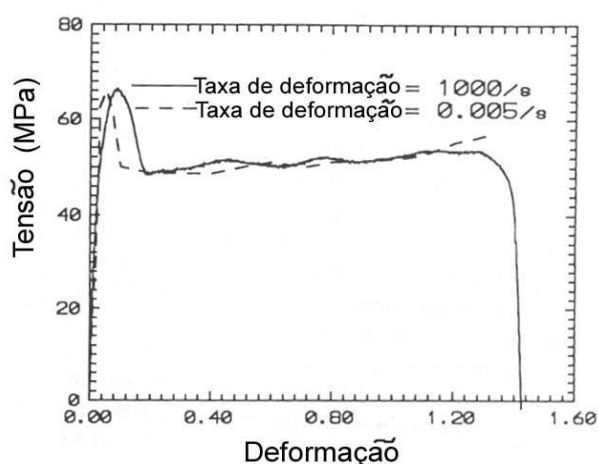


FIG 2.32: Curva tensão-deformação do PC obtida em ensaio em uma barra Hopkinson, usando barras de policarbonato

SAWAS, 1996

Entretanto, quando se utiliza barras incidente e transmissora fabricadas com um material viscoelástico, ocorre uma significativa dispersão e atenuação da onda elástica incidente tornando necessária a separação das ondas que se propagam em direções opostas. Este método deve ser validado por simulações numéricas e experimentais (CASEM, 2003).

No ensaio, a medida da deformação da amostra é realizada indiretamente, determinando-se as deformações nas barras incidente e transmissora por meio de medidores de deformação (strain-gage) colados nas respectivas barras, evitando-se desta maneira, o uso de uma célula de carga (SIERAKOWSKI, 1997).

Como visto anteriormente, pela teoria do comportamento de uma onda elástica em barras de seção constante, temos que:

$$\sigma = \rho U_p C, \text{ onde:} \quad (\text{EQ.2.10})$$

σ = a tensão da onda elástica;

ρ = densidade da barra e

C = velocidade da onda elástica.

Substituindo na equação 2.10 a velocidade da onda elástica por

$$C = \left(\frac{E}{\rho} \right)^{1/2} \quad (\text{EQ.2.11})$$

e o valor do módulo de elasticidade por

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad (\text{EQ.2.12})$$

obtém-se a deformação (ε) em qualquer ponto da barra pela seguinte relação:

$$\varepsilon = - \frac{U_p}{C} = - \frac{du}{Cdt} \quad (\text{EQ.2.13})$$

onde o sinal negativo representa deformação compressiva.

Integrando-se a equação 2.13 obtém-se o deslocamento u em qualquer ponto da barra:

$$u = -C \int_0^t \varepsilon dt \quad (\text{EQ.2.14})$$

Os deslocamentos ocorridos na amostra, na interface com a barra incidente (u_I) e na interface com a barra transmissora (u_T), podem ser escritas como:

$$u_I = -C \int_0^t [\varepsilon_I(t) - \varepsilon_R(t)] dt \quad (\text{EQ. 2.15})$$

$$u_T = -C \int_0^t \varepsilon_T(t) dt \quad (\text{EQ. 2.16})$$

onde ε_I é a deformação na barra incidente devido a onda incidente;
 ε_T a deformação na barra transmissora devido a onda transmitida e
 ε_R a deformação na barra incidente devido a onda refletida.

Desta forma a taxa de deformação inicial da amostra ($\dot{\varepsilon}_S$) é dada por:

$$\dot{\varepsilon}_S = -\frac{1}{L_0} \left(\dot{u}_I - \dot{u}_T \right) = \frac{C}{L_0} \left[\dot{\varepsilon}_I - \dot{\varepsilon}_T \right] \quad (\text{EQ. 2.17})$$

As forças nas extremidades das barras de pressão (incidente e transmissora) em contato com a amostra são dadas por (PESSEY, 2008).

$$F_I = EA \left[\dot{\varepsilon}_I + \dot{\varepsilon}_R \right] \quad (\text{EQ. 2.18}) \text{ e}$$

$$F_T = EA \dot{\varepsilon}_T \quad (\text{EQ. 2.19})$$

Considerando a tensão na amostra constante, devido esta apresentar um comprimento relativamente curto em relação ao tempo de duração das reflexões na passagem da onda incidente, tem-se, então, que

$$\varepsilon_T = \varepsilon_I + \varepsilon_R \quad (\text{EQ.2.20})$$

Substituindo-se a equação 2.20 na equação 2.17 obtém-se a taxa de deformação na amostra em função da deformação do pulso refletido na barra incidente, dada por:

$$\dot{\varepsilon}_S = -\frac{2C}{L_0} \dot{\varepsilon}_R \quad (\text{EQ.2.21})$$

A deformação na amostra pode ser determinada pela integração da equação 2.21, obtendo-se:

$$\varepsilon_S = -2 \int_0^t \frac{C}{L_0} \varepsilon_R dt' \quad (\text{EQ. 2.22})$$

Assim, o comportamento dinâmico tensão-deformação da amostra pode ser determinado pela medição das deformações nas três ondas elásticas, incidente,

refletida e transmitida (FERREIRA, 2001).

Conforme considerado acima (eq. 2.18), a amostra deve estar submetida a um equilíbrio de tensões. Certos materiais poliméricos, com baixa impedância, requerem um pulso incidente com tempo de duração longo, para alcançar este equilíbrio de tensão e conseqüentemente taxa de deformação constante e assim obter propriedades mecânicas confiáveis (VECCHIO, 2007). Porém devido a certas limitações geométricas e de material, das barras de pressão Hopkinson, nem sempre é possível a obtenção de pulsos longos. Dentre os métodos propostos para a manutenção da taxa de deformação constante temos o chamado de “modelador de pulso” (CHEN, 2002). Neste método um disco fino do mesmo material da amostra é colado na superfície da barra incidente em contato com projétil, para a produção de um pulso incidente com a mesma forma do pulso transmitido esperado. A resposta da amostra a este pulso consiste em um pulso refletido de amplitude constante mantendo o equilíbrio de tensões.

2.5.3. COMPORTAMENTO DINÂMICO DO POLICARBONATO

O policarbonato, polímero amorfo e transparente, tem sido extensivamente utilizado em equipamentos de proteção ao impacto de diferentes tipos de projéteis, tais como, visores de capacetes, pára-brisa de veículos, blindagens e coletes balísticos (MULLIKEN, 2006; SHIN, 2008). O estudo da resposta a solicitações, apresentada por este plástico, com altas taxas de deformação tem, desta forma, se tornado altamente relevante para o desenvolvimento destes equipamentos de proteção.

A tensão de escoamento e o módulo de elasticidade do policarbonato são função da taxa de deformação aplicada ao material, quanto maior a taxa, maiores são os valores destas propriedades (YIN, 2010).

A FIGURA 2.33 mostra o comportamento do policarbonato sob diversas taxas de deformação (BOYCE, 2006).

A tensão de escoamento do policarbonato varia linearmente com a taxa de deformação, segundo duas diferentes inclinações (FIGURA 2.34). Esta bilinearidade é devido ao deslocamento, para maiores temperaturas, da relaxação γ (SIVIOUR, 2005).

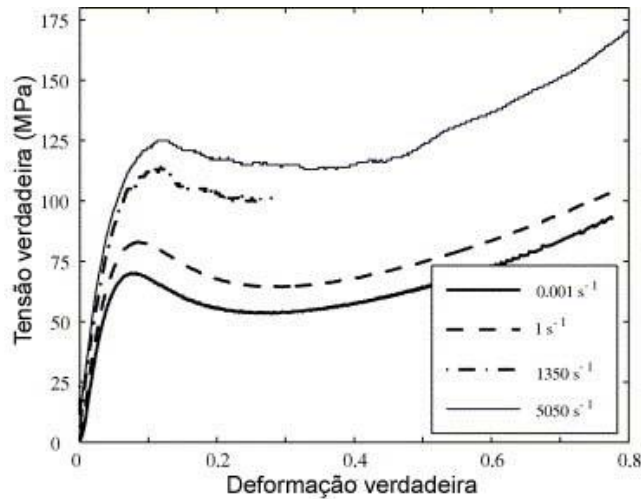


FIG 2.33: Curvas tensão-deformação para diferentes taxas de deformação no policarbonato
BOYCE, 2006

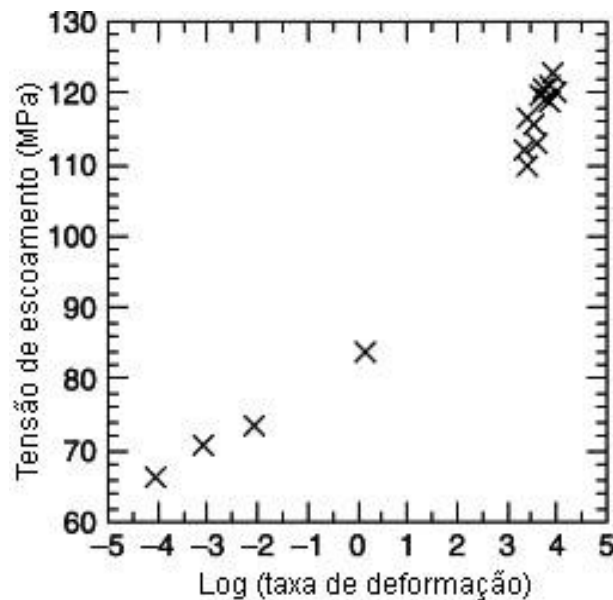


FIG 2.34: Variação da tensão de escoamento do PC em função da taxa de deformação
SIVIOUR, 2005

O aumento da dependência da taxa de deformação em relação à tensão de escoamento é uma propriedade do material e está relacionado com o deslocamento da relaxação γ para a temperatura ambiente quando o PC é solicitado em altas taxas de deformação.

A adição de nanopartículas de POSS ao policarbonato aumenta a mobilidade da relaxação γ e reduz em altas taxas de deformação a resistência às deformações elásticas e plásticas, alterando a tensão de escoamento (MULLIKEN, 2006). A FIGURA 2.35 mostra que o PC-POSS apresenta, para altas taxas de deformação, menor tensão de escoamento que o PC puro.

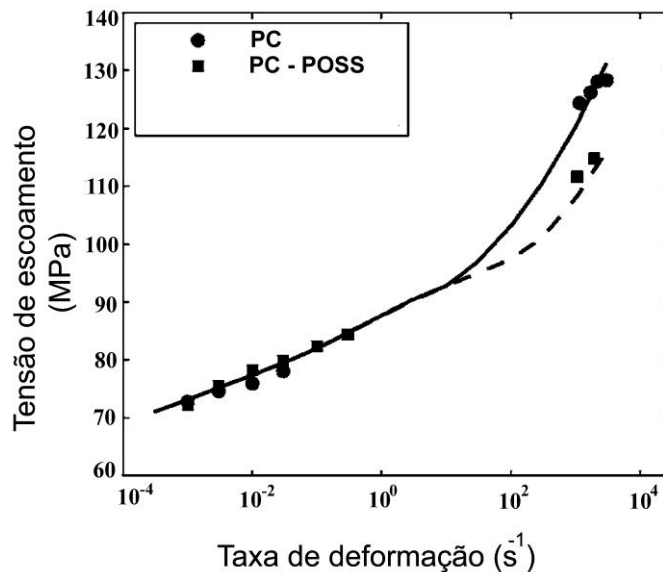


FIG. 2.35: Curva tensão de escoamento como função da taxa de deformação do PC e do PC-POSS

MULLIKEN, 2006

O estudo por análise dinâmico-mecânica (DMTA) mostra que o PC apresenta, aproximadamente, a transição vítrea na temperatura de $150^{\circ}C$ e a relaxação γ em $95^{\circ}C$ (FIGURA 2.36).

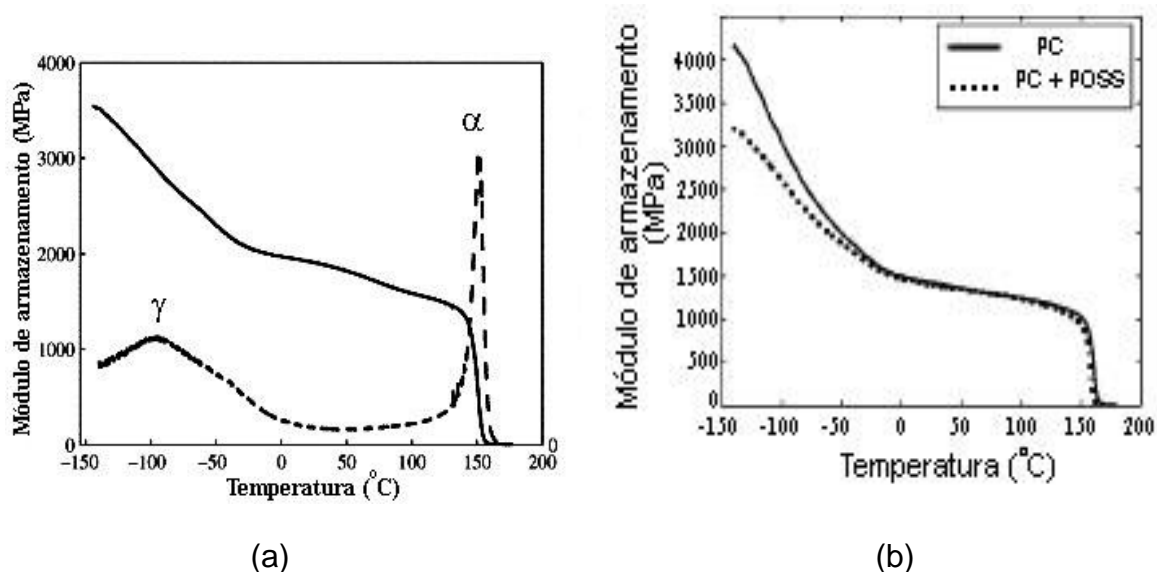


FIG. 2.36: Ensaio DMTA na freqüência de 1Hz ($3,2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$): (a) determinação da temperatura de transição vítrea (α) e da temperatura de relaxação γ do policarbonato (PC); (b) variação do módulo de armazenamento do PC e do policarbonato com nanopartículas (PC + POSS) com a temperatura

MULLIKEN, 2006

A adição de nanopartículas (POSS) ao PC não modifica a T_g , mas reduz a sua rigidez em temperaturas próximas à da relaxação γ , mostrando que a interação das nanopartículas com o PC aumenta a mobilidade das cadeias do polímero. O aumento da freqüência no ensaio DMTA produz um deslocamento, na transição vítrea e na relaxação γ para maiores temperaturas (FIGURA 2.37). Este aumento da temperatura de relaxação γ com a freqüência pode ser relacionado com o aumento devido a taxa de deformação, confirmando que a cadeia polimérica torna-se menos rígida, reduzindo a tensão de escoamento do PC.

Estes resultados, mostrando a influência da taxa de deformação sobre o comportamento mecânico do PC, têm sido confirmados em outros trabalhos (SIVIOUR, 2005; RICHETON, 2006; SIVIOUR, 2006).

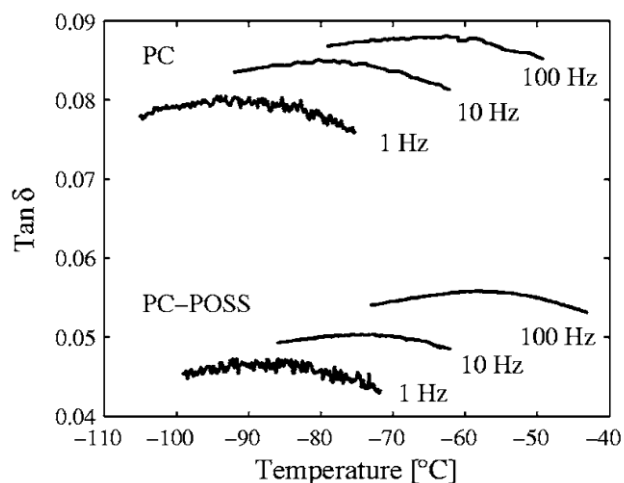


Fig. 2.37: Temperatura de relaxação γ do PC e do PC com nanopartículas poliméricas (PC-POSS) em diferentes frequências

MULLIKEN, 2006

A taxa de conversão do trabalho plástico em calor, no PC, foi estudada sob altas taxas de deformação, apresentando uma variação de 0,4 a 1, contudo não se tem mostrando dependente da taxa de deformação (LI, 2001, BJERK, 2002, HERVÉ, 2003).

O estudo da influência da espessura do corpo de prova nos resultados de ensaios com a barra Hopkinson mostrou que o comportamento do PC depende da taxa de deformação, mas independe da espessura do corpo de prova, bem como, da relação entre a espessura e o diâmetro (LEE, 2000).

A tensão de escoamento e o módulo de elasticidade apresentam com o aumento da taxa de deformação, quer em tração, quer em compressão comportamentos idênticos (YIN, 2010). Foi verificado, ainda, que ocorre estricção simples e dupla do PC quando solicitado dinamicamente (SARVA, 2007).

2.6. COMPORTAMENTO NA FRATURA DOS POLÍMEROS

2.6.1. CONCEITOS FUNDAMENTAIS

O processo de fratura em polímeros envolve a quebra de ligações inter e intramoleculares (MEYERS, 2008). O comportamento na fratura pode ser classificado como, dúctil, frágil ou mista. A fratura dúctil ocorre com substancial consumo de energia e intensa deformação plástica precedendo à fratura, enquanto que na fratura frágil, ocorre o oposto, pequena deformação plástica e baixo consumo de energia. Uma fratura é considerada mista quando apresenta aspectos frágeis e dúcteis na superfície.

Polímeros termorrígidos apresentam, em geral, fratura frágil, porém, os termoplásticos podem apresentar tanto fratura frágil como dúctil.

O comportamento frágil é resultante, usualmente, da ocorrência de microfissuramento (crazing), região onde ocorre interpenetração de vazios e fibrilas, confinadas em um pequeno volume do material. As fibrilas das microfissuras fraturam em tensões abaixo da tensão de escoamento, produzindo microtrincas que se propagam levando a fratura frágil do material (GALESKI, 2003).

A FIGURA 2.38 apresenta um desenho esquemático de uma microtrinca formada a partir de uma microfissura.

O comportamento dúctil pode ser causado por microfissuramento múltiplo ou por bandas de cisalhamento, envolvendo deformação plástica localizada no material. A ocorrência de microfissuras múltiplas acontece em temperaturas abaixo da de transição vítrea quando estão distribuídas em um grande volume de material. As bandas de cisalhamento podem ser observadas em uma maior faixa de temperaturas em um nível de tensões cisalhantes críticas inferior ao da tensão requerida para início e propagação das microfissuras.

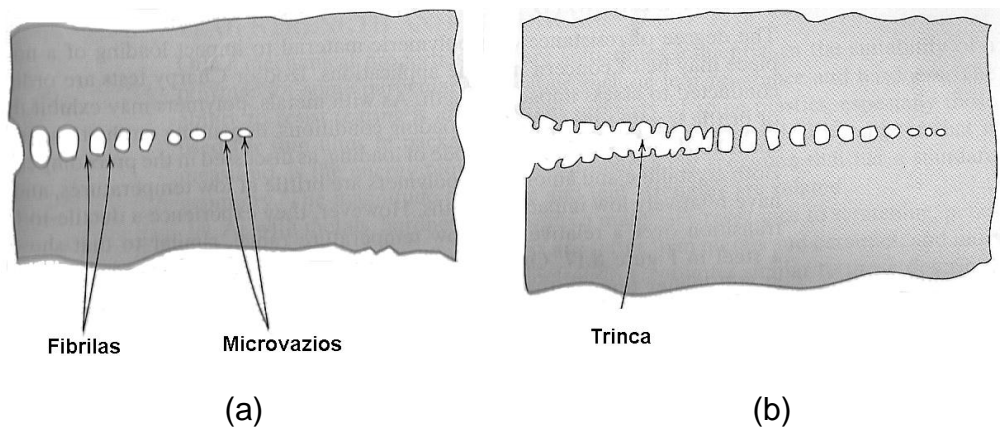


FIG.2.38: Desenho esquemático de (a) uma microfissura apresentando microvazios e fibrilas e (b) formação de uma microtrinca a partir da microfissura

CALLISTER, 1999

O modo de fratura dos polímeros não depende unicamente das características intrínsecas do material, mas também, de fatores externos como temperatura, modo e taxa de deformação, estado de tensões atuante, etc. (YOUNG, 1985)

A tensão a partir da qual ocorre uma transição dúctil-frágil é função da velocidade de ensaio e/ou da temperatura. O aumento da velocidade de deformação ou a redução da temperatura modifica o comportamento de dúctil para frágil, conforme mostrado na FIGURA 2.39 (GAYMANS, 2000).

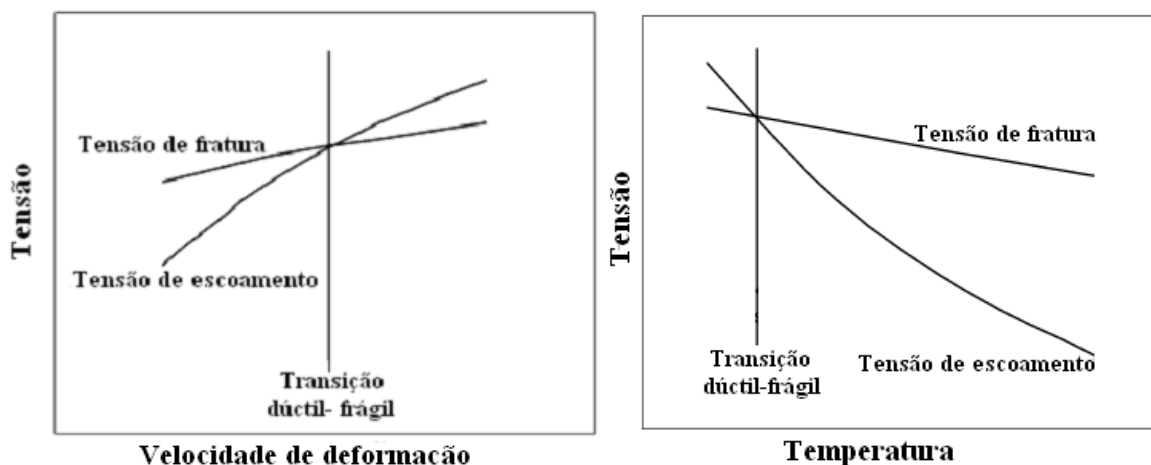


FIG 2.39: Transição dúctil-frágil em função do aumento da (a) velocidade de deformação; (b) temperatura

INBERG, 2002

A análise morfológica de uma superfície de fratura permite investigar as causas da fratura, os mecanismos atuantes e identificar os processos básicos de

deformação e falha. Um material dúctil apresenta uma superfície de fratura rugosa ou fibrosa, enquanto que um frágil, uma superfície espelhada ou plana.

As superfícies de fratura apresentam, normalmente, três regiões distintas, a saber:

(i) zona especular, região adjacente a origem da trinca, indicando crescimento lento da trinca; (ii) zona rugosa ou de ramificação com crescimento rápido da trinca. A trinca se propaga em diferentes níveis, sofrendo várias bifurcações. A quantidade de ramificações fornece informações qualitativas sobre a quantidade de energia disponível durante a fratura, pois quanto maior a energia disponível, maior será o número de ramificações; (iii) zona de transição, localizada entre as duas regiões citadas, com uma aparência de difícil definição. A FIGURA 2.40 apresenta estas regiões (MEYERS, 2008).

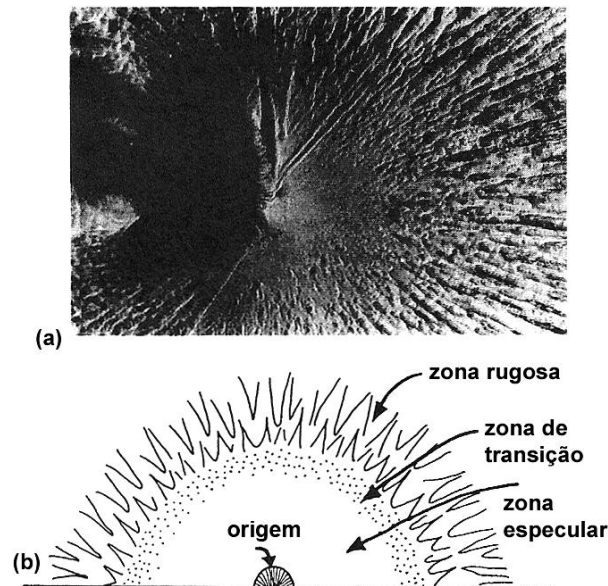


FIG. 2.40: Superfície de fratura frágil (a) de um polímero termorrígido altamente reticulado e (b) representação esquemática das três regiões que compõe a superfície de fratura frágil em (a)

MEYERS, 2008

As superfícies de fratura dos polímeros podem apresentar vários aspectos topográficos distintos tais como, estrias, facetas, bandas de deformação plástica, zonas de rasgamento etc. Dentre estes aspectos pode-se ressaltar os seguintes:

- Facetas – a presença de facetas indica que o processo de fratura foi descontínuo e que ocorreu pela união de uma trinca principal com

trincas secundárias múltiplas nucleadas a frente do plano principal de propagação;

- Estrias e zonas de rasgamento – são formadas pela ação de mecanismos de deformação plástica cooperativos.
- Vazios equiaxiais ou alongados – fratura por formação e coalescimento de microcavidades;
- Formação de fibrilas compridas – escoamento por microfissuramento;
- Zonas de cisalhamento – inclinadas entre 30 e 60° em relação ao eixo de tração e
- Marcas de rio – fratura entre os domínios cristalinos e amorfos, indicando a direção de propagação de trinca.

2.6.2. COMPORTAMENTO NA FRATURA DO POLICARBONATO

O policarbonato, polímero tenaz com boa ductilidade evidenciada por grandes deformações em tração e em compressão, tende a sofrer fratura frágil, especialmente em corpos de prova de impacto com entalhe (CHO, 2005). Esta sensibilidade ocorre devido a mudança no estado de tensões na ponta do entalhe, de tensão plana para deformação plana, resultando no mecanismo de falha por microfissuramento em vez de por banda de cisalhamento (RAMTEKE, 2010).

A FIGURA 2.41 apresenta uma montagem da superfície de fratura frágil do PC, em um corpo de prova de impacto com entalhe.

O aspecto da superfície de fratura varia com o raio de curvatura do fundo do entalhe; quanto maior o raio de curvatura do fundo, maior a zona de deformação plástica, maior a probabilidade de ocorrer fratura dúctil (FIGURA 2.42).

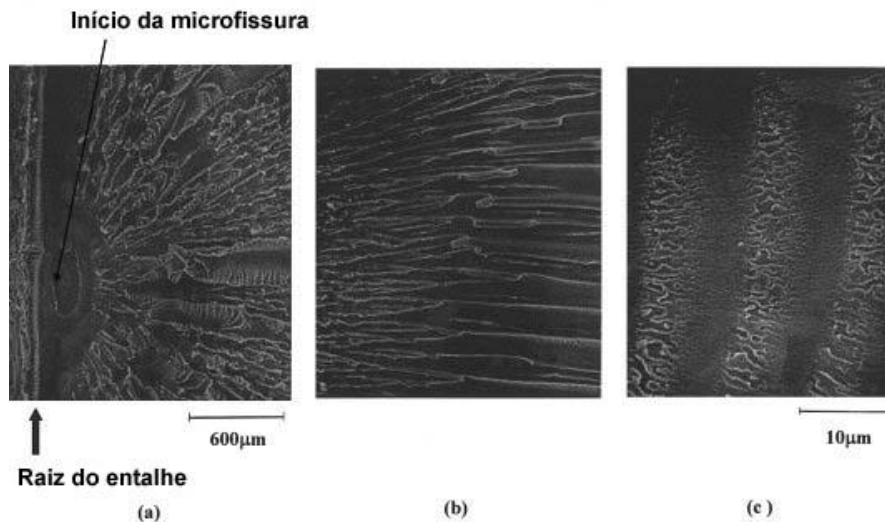


FIG. 2.41 : Superfície de fratura do policarbonato: (a) região da ponta do entalhe e microfissura; (b) região de propagação da trinca; (c) amplificação da região de propagação da trinca em (b)

CHO, 2005

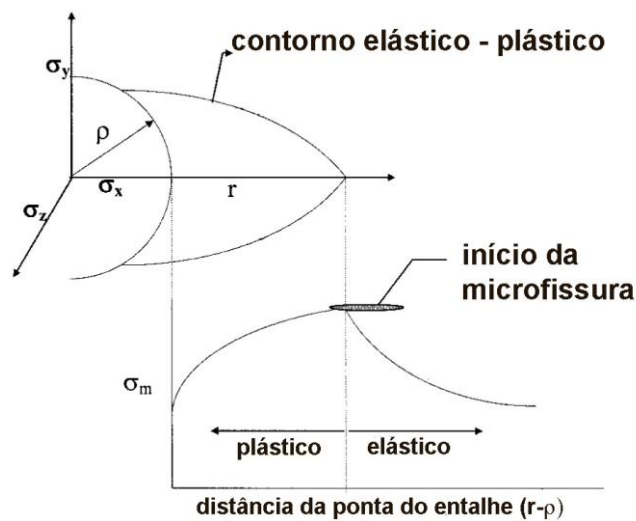


FIG 2.42: Diagrama esquemático ilustrando a nucleação de microfissura em função do campo de tensão em um corpo de prova com raio de entalhe ρ

CHO, 2003

A FIGURA 2.43 mostra, no policarbonato, a variação do aspecto da superfície de fratura com o raio do fundo do entalhe.

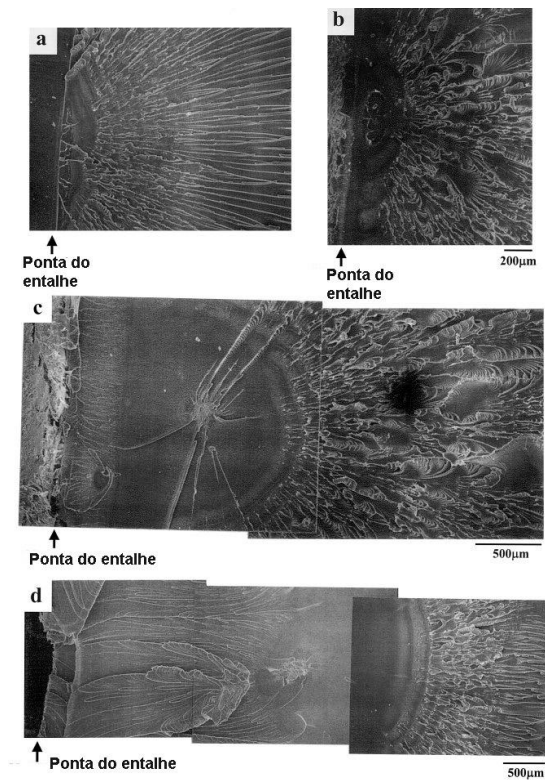


FIG 2.43 : Aspecto das superfícies de fratura do PC com diferentes raios de curvatura do entalhe. (a) entalhe agudo; (b) 0,25 mm; (c) 3,37 mm; (d) 6,15 mm

CHO, 2003

Estas considerações têm sido apoiadas por outros autores, que mostraram que o raio do entalhe influencia a nucleação da microfissura e o conseqüente trincamento. Foi observado, ainda, que quanto menor o raio do entalhe, maior a possibilidade de trincamento e ocorrência de fratura frágil no PC (GEARING, 2004).

As FIGURAS 2.44 e 2.45 mostram estes resultados.

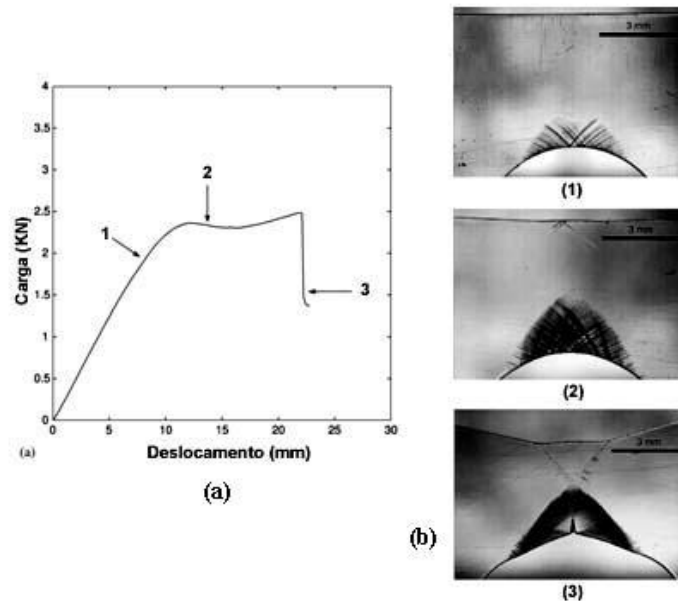


FIG 2.44: Flexão em corpo de prova com entalhe embotado do PC; (a) curva carga-deslocamento obtido no ensaio; (b) aspecto micrográfico da zona plástica adjacente (1), (2) e (3)

GEARING, 2004

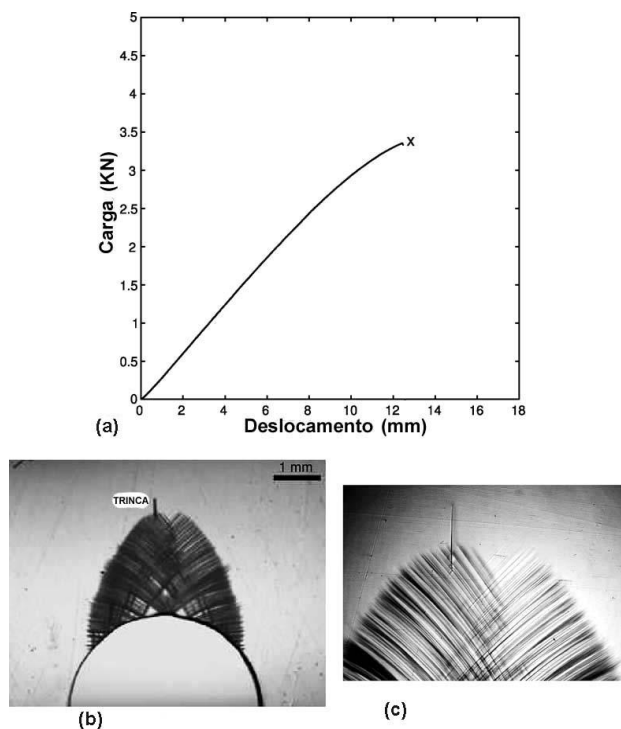


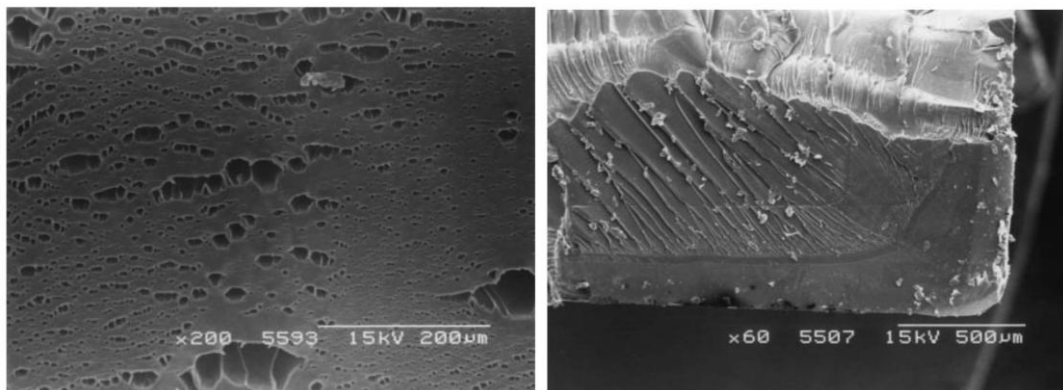
FIG 2.45: Ensaio de flexão no PC com entalhe agudo, (a) curva carga x deslocamento; (b) aspecto da seção transversal do corpo de prova, apresentando a trinca no ápice da zona plástica; (c) ampliação da trinca na zona plástica

GEARING, 2004

O carregamento cíclico do policarbonato reduz, sensivelmente, a tensão e deformação na fratura, diminuindo, em consequência, a resistência a fadiga deste material (FANG, 2008). Foi demonstrado que a sobrecarga, em um carregamento cíclico, retarda o crescimento da trinca por fadiga, devido a formação de microfissuras na ponta da trinca (LI, 2008).

O tempo de exposição à radiação ultravioleta influencia o comportamento na fratura. Foi observado que o PC, após 8 (oito) semanas de exposição, apresenta-se dúctil, enquanto que após um tempo maior, 60 (sessenta) semanas, ocorre a fratura frágil do material (TURTON, 2001). Este comportamento é apresentado na FIGURA 2.46.

O efeito do impacto balístico nas propriedades mecânicas do PC foi estudado, utilizando-se projéteis esféricos de aço. Foi observada, para velocidades de impacto superiores a 40 m/s, uma diminuição na resistência ao escoamento do PC. Foi observado, também, que a fratura tem início na deformação produzida pelo impacto, contrariando a tendência da fratura iniciar em um dos cantos da seção transversal do corpo de prova de tração (FIGURA 2.47) (EDWARDS, 2008).



(a)

(b)

FIG 2.46: Superfícies de fratura em corpos de prova de tração de PC após exposição a radiação ultra violeta por:(a) 8 semanas (fratura ductil); (b) 60 semanas (fratura frágil)

TURTON, 2001

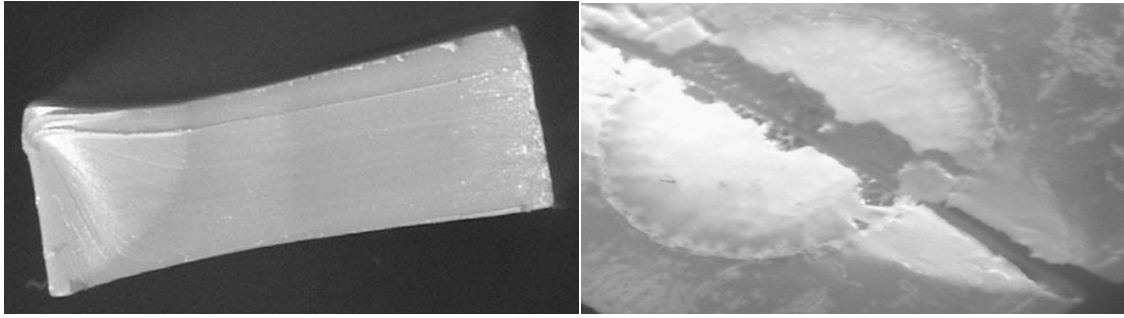


FIG. 2.47: Aspecto das superfícies de fratura de corpos de prova de tração do PC:
(a) antes do impacto balístico, (b) após impacto balístico na velocidade de 76 m/s
EDWARDS, 2008

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. EQUIPAMENTOS

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

- Analisador térmico marca Shimadzu, série TA-50, modelo TGA-50, controlado por computador ⁽¹⁾.
- Analisador térmico marca Shimadzu, série TA-60, modelo DSC-60, controlado por computador ⁽¹⁾.
- Balança digital marca Gehaka, modelo AG200, precisão de 0,1mg ⁽¹⁾.
- Barra de pressão Hopkinson ⁽²⁾
- Cromatógrafo de permeação em gel (GPC) composto por uma bomba Waters 510 Pump, um detector de índice de refração diferencial Waters 410 e conjunto de colunas marca Shodex, modelo GPC HFIP: 800P (coluna de proteção, com tamanho dos poros não especificado pelo fabricante), 805 (500Å de porosidade) e 803 (100Å de porosidade) ⁽³⁾
- Difrátômetro de raios-X marca PANalytical modelo XPert-Pro ⁽¹⁾
- Durômetro digital marca Wolpert, modelo HT1-A ⁽¹⁾.
- Espectrômetro no infravermelho marca Shimadzu, modelo IR Prestige-21 ⁽¹⁾.
- Irradiador industrial com fonte de ⁶⁰Co ⁽⁴⁾.
- Máquina de ensaios universal marca EMIC, modelo DL 10000, controlada por computador ⁽¹⁾.
- Máquina de ensaios universal marca INSTRON, modelo 3370 ⁽²⁾
- Máquina de impacto, marca TINUS OLSEN, modelo Plastic Impact Tester ⁽⁵⁾.
- Microscópio eletrônico de varredura marca JEOL, modelo JSM 5800LV ⁽¹⁾.

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

(2) Departamento de Engenharia Aeroespacial da Universidade da Califórnia, San Diego, USA.

- (3) Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano - IMA/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.
- (4) Empresa Brasileira de Radiações Ltda. – CBE Embrarad, Cotia, SP.
- (5) Centro de Pesquisas de Energia Elétrica – CEPEL, Rio de Janeiro, RJ.

3.2. MATERIAL

Foi estudada uma amostra comercial de policarbonato de Bisfenol-A (PC) marca PCLIGHT, recebido sob a forma de chapa com dimensões de 2400 mm x 1500 mm e espessura de 6 mm, fabricada por coextrusão. A TABELA 3.1 apresenta algumas características comerciais do material estudado (PCLIGHT, 2004). O PCLIGHT é um produto de linha, produzido industrialmente pela empresa Policarbonatos do Brasil S.A. (São Paulo, SP).

TAB. 3.1 - Propriedades mecânicas comerciais da chapa de PCLIGHT

Propriedade	Norma ASTM	Valor
Tensão de escoamento	D638 Tipo I	9,02 psi [62,2 MPa]
Alongamento no escoamento		5,99%
Tensão de ruptura		8,49 psi [58,5 MPa]
Alongamento na ruptura		95%
Tensão de flexão	D790	13,55 psi [93,4 MPa]
Dureza Rockwell (M)	D785	71,2

PCLIGHT, 2004

3.3. PREPARO DO MATERIAL PARA OS ENSAIOS

3.3.1. CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Para a avaliação do PC foram fabricados, por usinagem mecânica, corpos-de-prova (CP's) para os ensaios mecânicos segundo as normas da ASTM, para o ensaio de difração de raios-x e para o ensaio dinâmico na barra Hopkinson, a partir da chapa “como recebida”. Parte dos CP's permaneceu “como recebida”, enquanto que os demais foram expostos à radiação gama.

3.3.2. IRRADIAÇÃO GAMA

A irradiação gama foi realizada ao ar, na temperatura ambiente, em um equipamento industrial dotado de uma fonte de ^{60}Co (FIGURA 3.1), em uma taxa de dose média de 2,5 kGy/h (dezembro de 2008). Os CP's, previamente usinados, foram expostos por aproximadamente 136 horas a uma dose total de radiação gama de 340 kGy, selecionada considerando a transição dúctil-frágil do policarbonato e os valores constantes na literatura (SEGUCHI, 2002; WEBER, 2006).

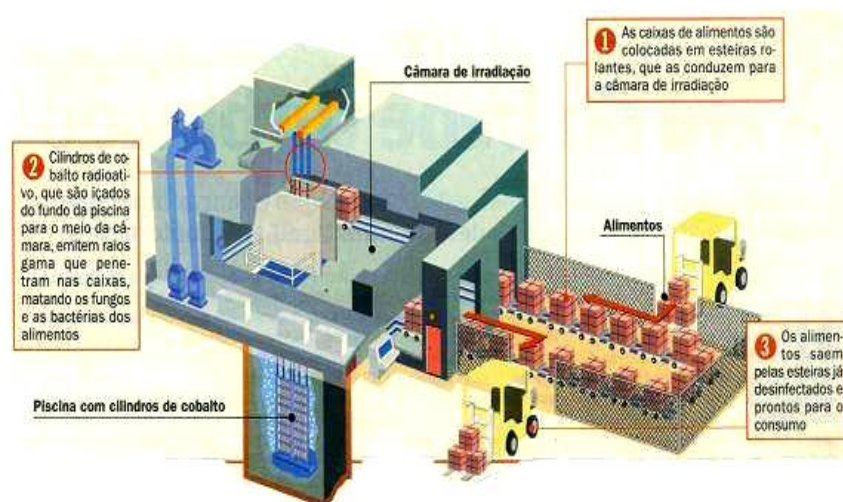


FIG. 3.1 - Visão geral esquemática de uma instalação de irradiação gama

3.4. MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

A caracterização da chapa de PC foi realizada utilizando-se, como amostras, os corpos de prova dos ensaios mecânicos fabricados com o material “como recebido”. O material foi caracterizado, antes e após a irradiação gama, por meio de ensaios físico-químicos, ensaios mecânicos, análise fractográfica e ensaio dinâmico (barra de pressão partida Hopkinson).

3.4.1. GRUPOS DE AVALIAÇÃO

As amostras e os corpos de prova para ensaios mecânicos foram separadas em 2 (dois) grupos de avaliação. O primeiro grupo, não irradiado, permaneceu “como recebido”, enquanto que o segundo, foi exposto à radiação gama na dose de 340 kGy.

3.4.2 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

A caracterização físico-química teve como objetivo verificar a ocorrência de alterações estruturais no material em face da exposição à radiação gama. As modificações induzidas na estrutura do polímero foram analisadas e correlacionadas com os resultados dos ensaios mecânicos. O PC será caracterizado, “como recebido” e irradiado, por meio dos seguintes ensaios: determinação do grau de reticulação, determinação da densidade, determinação do peso molecular, espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica (TGA), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e difração de raios-X. As amostras para o ensaio de difração de raios-X foram obtidas por usinagem mecânica da chapa “como recebida”, enquanto que para os demais ensaios físico-químicos as amostras foram

retiradas, por raspagem, dos corpos de prova dos ensaios mecânicos, para todas as duas condições (grupos de avaliação).

3.4.2.1. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO

Foi calculado o percentual de gel, considerado como uma medida do grau de reticulação do policarbonato, no material “como recebido” e no irradiado. O percentual de gel foi determinado após extração da fase não reticulada em um extrator tipo Soxhlet (ALIEV, 2000; ELZUBAIR, 2003). A extração foi realizada de acordo com a norma ASTM D2765 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2001) com adaptações ao policarbonato. Foi utilizado, como solvente, o clorofórmio grau PA por 24 (vinte e quatro) horas sob refluxo. A secagem do gel e do material solúvel extraído foi realizada à temperatura ambiente, durante 48 (quarenta e oito) horas. A massa inicial do material variou entre 0,4 a 0,5 g.

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

$$\text{Gel} = (W / W_0) \times 100, \text{ onde:} \quad (\text{EQ. 3.1})$$

W = peso da amostra após secagem

W₀ = peso da amostra antes da extração

3.4.2.2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

A determinação da densidade, usando o princípio de Arquimedes, foi realizada de acordo com a norma ASTM D792 método A (NORMA ASTM D792 – 91). Foram realizadas medidas de densidade no material “como recebido” e irradiado, em corpos de prova com dimensões de 20 mm x 20 mm x 6 mm. As amostras foram imersas em água destilada e a densidade (ρ) foi calculada pela equação:

$$d = \frac{a}{a-b} \cdot f, \text{ onde:} \quad (\text{EQ. 3.2})$$

a = massa aparente da amostra sem fio, em mg, ao ar;

b = massa aparente da amostra sem fio, em mg, imerso no líquido; e
f = densidade do líquido usado.

Os resultados obtidos representam a média de 3 (três) amostras.

3.4.2.3. DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR

Os pesos moleculares médios das amostras de PC, antes e após irradiação, foram determinados por cromatografia de permeação em gel (GPC) empregando-se um sistema cromatográfico marca Waters modelo 510 com um conjunto de colunas marca Styragel, na temperatura ambiente, utilizando-se tetrahidrofurano (THF) grau PA, como solvente e como fase móvel (eluente). Em cada análise foi injetada 100 μ l de uma solução de 6 mg de PC em 3 ml de THF (2 mg/ml) à uma vazão de 1 ml/min. O peso molecular numérico médio (\overline{M}_n) e o peso molecular ponderal médio (\overline{M}_w) foram calculados com o auxílio de uma calibração construída a partir de padrões monodispersos de poliestireno, utilizando um programa computacional. Foi determinada, também, a polidispersão, $\overline{M}_w/\overline{M}_n$, das amostras a partir dos valores de \overline{M}_n e de \overline{M}_w .

3.4.2.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi executada em um espectrômetro Shimadzu, modelo Prestige-21, na região entre 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4,0 cm^{-1} e, no mínimo, 20 varreduras por ensaio. Os espectros, obtidos empregando-se a técnica de transmissão e utilizando-se amostras em forma de filmes, foram processados em um gerenciador de dados Shimadzu,

Os filmes de policarbonato foram produzidos de acordo com o seguinte procedimento:

1. massas de 20 mg, “como recebido” e irradiado, foram retiradas e dissolvidas

- em 200 ml de clorofórmio, grau PA;
2. após completa diluição do PC, verificada visualmente, esta solução foi vazada em um recipiente de vidro para permitir completa evaporação do solvente e produção do filme;
 3. o filme produzido foi exposto ao ar por 2 dias para garantir a completa eliminação do solvente;
 4. o espectro foi obtido do filme, assim, produzido.

A degradação causada pela irradiação gama foi avaliada pela variação de grupos oxigenados, calculada pelo índice de oxidação (IO) que representa a quantidade de grupos carbonila, não voláteis, presentes na amostra. O IO foi determinado pela relação entre a intensidade do pico de absorção da banda de 1773 cm^{-1} , referente ao estiramento da carbonila e a intensidade do pico da absorção da banda de 760 cm^{-1} , referente à flexão fora do plano da ligação C-H do anel aromático (ARAÚJO, 1998), conforme o seguinte:

$$IO = I(1773) / I(760), \text{ onde:} \quad (\text{EQ. 3.3})$$

$I(1773)$ = intensidade do pico referente a transmitância em 1773 cm^{-1}

$I(760)$ = intensidade do pico referente a transmitância em 760 cm^{-1}

3.4.2.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) do policarbonato, antes e após irradiação, foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo TGA-50, dispondo de um par termoeletrico de cromel-alumel. A calibração do termopar foi realizada com alumel ($T_m = 163^\circ\text{C}$), níquel ($T_m = 354^\circ\text{C}$) e perkallooy ($T_m = 596^\circ\text{C}$). As amostras foram raspadas dos corpos de prova de flexão, em cada condição, com peso variando de 5 a 6 mg e foram submetidas, a um fluxo de nitrogênio de 30 ml/min, a um ciclo de aquecimento com a temperatura variando de 30 $^\circ\text{C}$ até 700 $^\circ\text{C}$, na velocidade de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$. Foi determinada a temperatura de início da decomposição (perda de massa) para cada condição das amostras do polímero na curva TGA.

3.4.2.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo DSC-60, calibrado com índio, tendo um sistema computadorizado de análise, de acordo com a norma ASTM D3418 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1999). A análise térmica permite verificar a ocorrência ou não de cristalinidade no policarbonato, bem como a variação das temperaturas de transição vítrea (T_g) e relaxação secundária (T_γ), em função da dose de radiação.

Para se determinar a temperatura de transição vítrea (T_g) e a temperatura referente à transição de segunda ordem, relaxação γ , (T_γ) foram realizados 2 (dois) diferentes ciclos de aquecimento-resfriamento.

As amostras, para a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), foram submetidas, sob um fluxo de nitrogênio de 50 ml/min, a um duplo ciclo de aquecimento/resfriamento de 30°C até 360°C, na velocidade de 10 °C/min,

As amostras, para a determinação da temperatura de relaxação γ , (T_γ), foram submetidas a um duplo ciclo de aquecimento/resfriamento de -120°C a -30°C, na velocidade de 1°C/min, sob um fluxo de nitrogênio de 500 ml/min.

Foram utilizadas, para ambos os procedimentos, amostras com massa variando entre 5 e 7 mg, tendo sido computados os resultados do 2º ciclo de aquecimento.

3.4.2.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A análise por difração de raios-X foi realizada em um difratômetro marca PANalytical, modelo XPert-Pro, empregando-se a técnica de espalhamento a altos ângulos (WAXD). O difratograma foi obtido com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418\text{Å}$), 45 kV e 40 mA, em uma varredura contínua 2θ , no intervalo angular de 2° a 80°, com incrementos (*steps*) de 0,0098°. A possibilidade de ocorrência de mudanças estruturais e cristalinidade (X_c) devido à irradiação gama do policarbonato foram verificadas pela análise dos perfis do espalhamento a altos ângulos. Foi determinado

o grau de cristalinidade, X_c , do material, antes e após irradiação gama e considerando a seguinte fórmula:

$$X_c = [L_c / (L_c + L_a)], \text{ onde:} \quad (\text{EQ. 3.4})$$

L_c = somatório das áreas das reflexões cristalinas

L_a = área do halo amorfo

3.4.3. CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA

A caracterização mecânica foi realizada, antes e após irradiação gama, por meio de ensaios de dureza, tração, compressão, flexão e impacto utilizando-se a microscopia eletrônica de varredura como uma técnica de apoio visando confirmar os resultados obtidos nos ensaios mecânicos. A variação observada nas características mecânicas do PC foi analisada em função da degradação produzida pela exposição à radiação gama.

3.4.3.1. ENSAIO DE DUREZA ROCKWELL

O ensaio de dureza Rockwell foi realizado na temperatura ambiente, em um durômetro marca Wolpert, modelo HT1-A segundo a norma ASTM D785 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1998), utilizando-se a escala M (100 kg e esfera de aço de 6,35 mm). As impressões de dureza, 9 (nove) delas por condição (grupos de avaliação), foram realizadas em uma das faces dos corpos de prova (“como recebido” e irradiado com 340 kGy), calculando-se um valor médio de dureza.

3.4.3.2. ENSAIO DE TRAÇÃO

O ensaio de tração foi realizado à temperatura ambiente, em uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL10000, segundo a norma ASTM D-638 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2000), na velocidade de ensaio de 5 mm/min. Foram testados 3 corpos de prova, para cada condição (“como recebido” e irradiado com 340 kGy), determinando-se, para cada um, através da curva tensão-deformação de engenharia, a tensão de escoamento, o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade. A dificuldade, de se levantar a curva tensão-deformação verdadeira para o PC, é devido a propagação da deformação localizada (estricção) pela amostra, antes da ruptura (STOKES, 1995). A FIGURA 3.2 apresenta as dimensões do corpo de prova de tração.

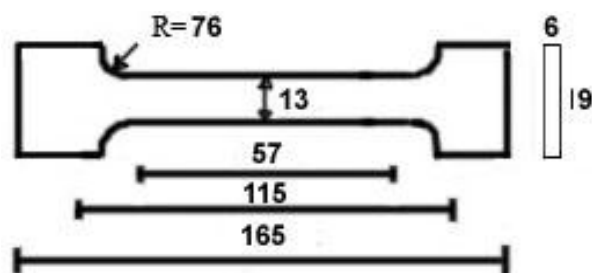


FIG. 3.2: Dimensões, em mm, do corpo de prova de tração

3.4.3.3. ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado na temperatura ambiente, segundo o procedimento B da norma ASTM D790 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2000), em uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL10000. Foram testados 5 corpos de prova por condição (“como recebido” e irradiado com 340 kGy), determinando-se, para cada um, através da curva tensão-deformação verdadeira, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade. A FIGURA 3.3 apresenta as dimensões do corpo de prova de flexão.

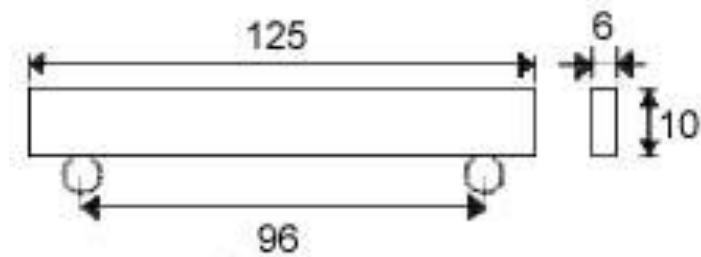


FIG 3.3: Dimensões, em mm, do corpo de prova de flexão

3.4.3.4. ENSAIO DE COMPRESSÃO

O ensaio de compressão foi realizado em uma máquina universal de ensaios marca INSTRON, modelo 3370, segundo a norma ASTM D695-10 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 2000), na velocidade de ensaio de 1,8 mm/min. Foram testados, na temperatura ambiente e na de -10°C , 4 corpos de prova por condição (“como recebido” e irradiado com 340 kGy), determinando-se, para cada um, através da curva tensão-deformação verdadeira, a tensão de escoamento à compressão e o módulo de elasticidade. Os corpos de prova cilíndricos, com dimensões de 6 x 6 mm, foram retirados, por usinagem mecânica, com seu eixo perpendicular à superfície da placa de policarbonato. A FIGURA 3.4 apresenta a foto dos corpos de prova de compressão, “como recebido” e irradiado com 340 kGy.

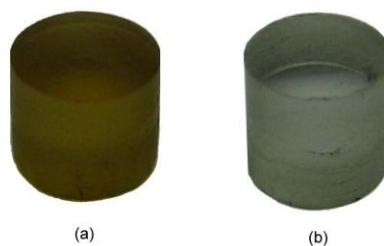


FIG. 3.4: Aspecto dos corpos de prova de compressão, antes do ensaio: (a) irradiado com 340 kGy; (b) “como recebido”

3.4.3.5. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

O ensaio de impacto Charpy foi realizado, à temperatura ambiente, segundo a norma ASTM D6110-06, em uma máquina de ensaio marca TINUS OLSEN, modelo Plastic Impact Tester, martelo com energia máxima de 22,6 J. Foram utilizados corpos de prova tipo Charpy com dimensões de 80 mm x 10 mm x 6 mm e entalhe em V de 45° e 2 mm de profundidade fabricados por usinagem mecânica com o entalhe produzido em brochadeira. A FIGURA 3.5 apresenta as dimensões do corpo de prova de impacto.

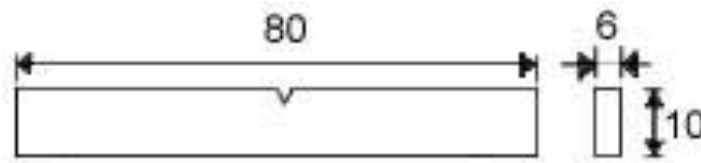


FIG. 3.5: Dimensões, em mm, do corpo de prova de impacto

Foram testados 5 corpos de prova por condição (“como recebido” e irradiado com 340 kGy), determinando-se, para cada um, a resistência ao impacto (J/m^2), calculada pela relação entre a energia absorvida no impacto e a área da seção transversal rompida do corpo de prova.

3.4.4. CARACTERIZAÇÃO VISUAL E MICROSCÓPICA

Esta caracterização teve por objetivo determinar os mecanismos de fratura, dúctil ou frágil, atuantes nos ensaios mecânicos. O policarbonato, antes e após irradiação gama, foi caracterizado por meio de exame visual e de exame fractográfico por microscopia eletrônica de varredura.

3.4.4.1. EXAME VISUAL

O exame visual foi realizado a olho nu procurando-se verificar, como uma prévia

ao exame microscópico, os aspectos macroscópicos das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados por tração e por impacto.

3.4.4.2. EXAME FRATOGRÁFICO

O exame fratoográfico foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura, marca JEOL, modelo JSM 5800LV pela observação direta da topografia das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados por tração e por impacto. No exame visou-se verificar a ocorrência ou não de mudanças no comportamento mecânico, dúctil ou frágil, do PC devido à sua exposição à radiação gama. Adicionalmente procurou-se relacionar os resultados dos ensaios de tração e de impacto com a morfologia de fratura do material, para um estudo complementar do comportamento mecânico do polímero. As superfícies de fratura, antes da análise, foram recobertas com ouro, em uma câmara de vácuo.

3.4.5. CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO DINÂMICO

A avaliação do comportamento dinâmico do policarbonato, “como recebido” e irradiado com 340 kGy, foi realizada, em taxas de deformação entre 280 e 2500 s⁻¹, na temperatura ambiente e nas temperaturas de -10°C, e de -50°C, em um ensaio em barra de compressão bipartida, Hopkinson, projetada e construída no Departamento de Engenharia Aeroespacial da Universidade da Califórnia, San Diego, USA.

A barra Hopkinson possui barras incidente, transmissora e impactadora de aço Marangin C350 com as seguintes dimensões: 12,7 mm de diâmetro e comprimentos de, respectivamente, 121,9 mm, 121,9 mm e 45,7 mm. A FIGURA 3.6 apresenta uma fotografia da barra Hopkinson utilizada.



FIG. 3.6: Fotografia da barra Hopkinson da Universidade da Califórnia

No ensaio foram utilizados corpos de prova cilíndricos, com 6mm de diâmetro e 6mm de altura, fabricados por usinagem com seu eixo perpendicular à superfície da placa de policarbonato PCLIGHT. A FIGURA 3.7 apresenta fotografias de corpos de prova, “como recebido” e irradiado com 340 kGy, utilizados no ensaio com a barra de compressão Hopkinson.

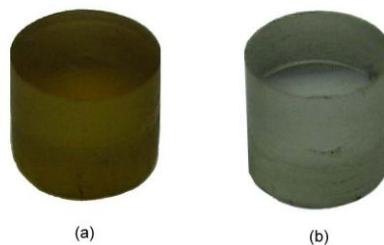


FIG. 3.7: Aspecto dos corpos de prova antes do ensaio na barra Hopkinson: (a) irradiado com 340 kGy; (b) “como recebido”

Todos os corpos de prova, antes do ensaio, foram lubrificados, em ambas as faces planas, com uma fina camada de graxa visando uma diminuição no atrito. Adicionalmente, para garantir, no ensaio, a manutenção da taxa de deformação, foram utilizados modeladores de pulso,

Foram determinados, para cada condição (“como recebido” e irradiado com 340 kGy) e taxa de deformação ensaiada, através da curva tensão-deformação verdadeira, as propriedades mecânicas dinâmicas, resistência ao escoamento e módulo de elasticidade. Os corpos de prova não apresentaram, após o impacto, deformação com aspecto de “barril”.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

4.1. AVALIAÇÃO QUANTO ÀS CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS

4.1.1. DETERMINAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO

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

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

Condição	Grau de reticulação (%)
“como recebido” (0 kGy)	0
Irradiado com 340 kGy	0

Verifica-se que a exposição do policarbonato à radiação gama, na dose estudada, não produz reticulação no mesmo (CHEN, 2005).

4.1.2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

Os resultados individuais da densidade referentes ao policarbonato, antes e após irradiação gama, estão mostrados no Apêndice 8.1. A TABELA 4.2 apresenta os valores médios obtidos para a densidade, nas situações “como recebido” e após exposição à radiação gama.

TAB. 4.2 - Densidade das amostras de PC, antes e após irradiação gama

Condição	Densidade absoluta (g/cm ³)
“como recebido” (0 kGy)	1,19
340 kGy	1,19

Verifica-se, pelos resultados, que não ocorreu alteração da densidade, indicando que a irradiação gama não produziu alterações na estrutura do material que fossem suficientes para modificar, a relação massa/volume, ou seja, a densidade.

4.1.3. DETERMINAÇÃO DO PESO MOLECULAR

Os cromatogramas (curvas do tempo de retenção) do policarbonato, antes e após recozimento, estão mostrados individualmente na FIGURA 4.1.

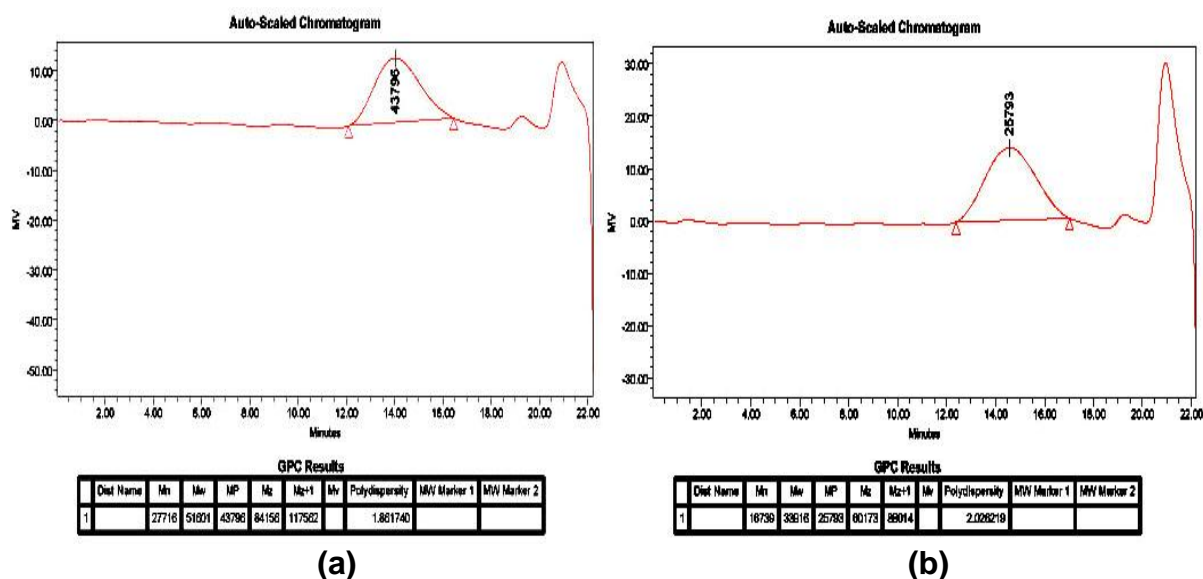


FIG.4.1: Cromatogramas GPC do policarbonato: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340kGy

O peso molecular numérico médio (\overline{M}_n), o peso molecular ponderal médio (\overline{M}_w) e a polidispersão ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$), calculados a partir das curvas GPC das amostras do policarbonato, antes e após irradiação gama, estão apresentados na TABELA 4.3.

TAB. 4.3 - Pesos moleculares médios numérico e ponderal e polidispersão do policarbonato, antes e após irradiação gama

Condição	Peso molecular médio (g/mol)		Polidispersão
	Numérico	Ponderal	
“como recebido” (0kGy)	27715	51601	1,86
Irradiado com 340kGy	16739	33918	2,02

Observa-se que a irradiação gama do policarbonato, nesta dose, produz um decréscimo nos pesos moleculares numérico e ponderal de, respectivamente, 40% e 35%. Adicionalmente, verifica-se que a polidispersão é maior no material irradiado, mostrando que a exposição à radiação gama produz um material menos uniforme. Este comportamento, caracterizado por um decréscimo no peso molecular e um aumento na polidispersão, indica ocorrência de cisão na cadeia polimérica do policarbonato por um processo aleatório e mostra que o policarbonato apresenta degradação por exposição à dose de radiação de 340 kGy conforme também verificado por outros pesquisadores (ARAUJO, 1997; SHARIFF, 2002; CHEN 2005).

4.1.4. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

A FIGURA 4.2 apresenta os espectros obtidos por espectroscopia no infravermelho do policarbonato, antes e após irradiação gama.

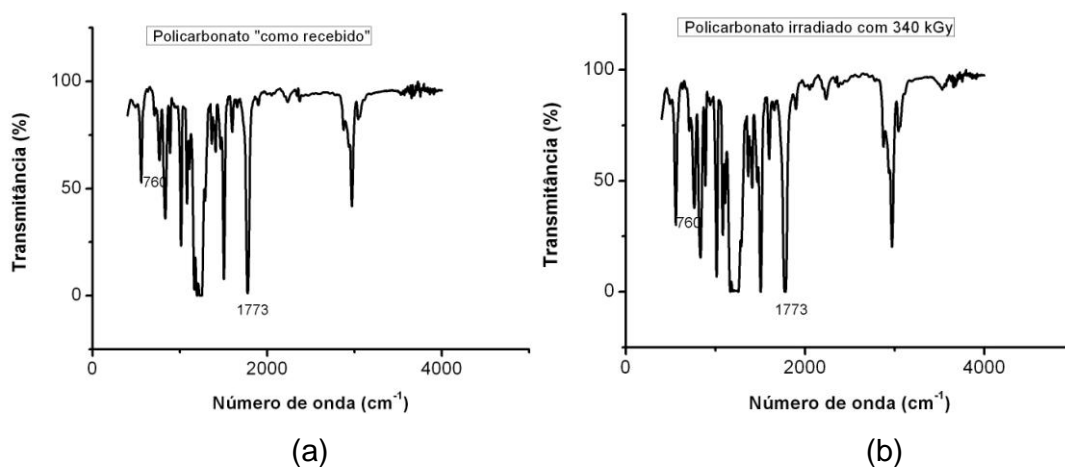


FIG. 4.2: Espectros no infravermelho por transmissão típicos do policarbonato (a) “Como recebido” (0 kGy) e (b) Irradiado com 340 kGy

A análise das transformações produzidas no material foi realizada comparando-se, antes e após irradiação, as bandas características do policarbonato. A degradação oxidativa do PC foi avaliada por meio do índice de oxidação (IO), antes e após irradiação. O valor do IO, determinado pela eq. 3.3 para cada condição do policarbonato, está mostrado na TABELA 4.4.

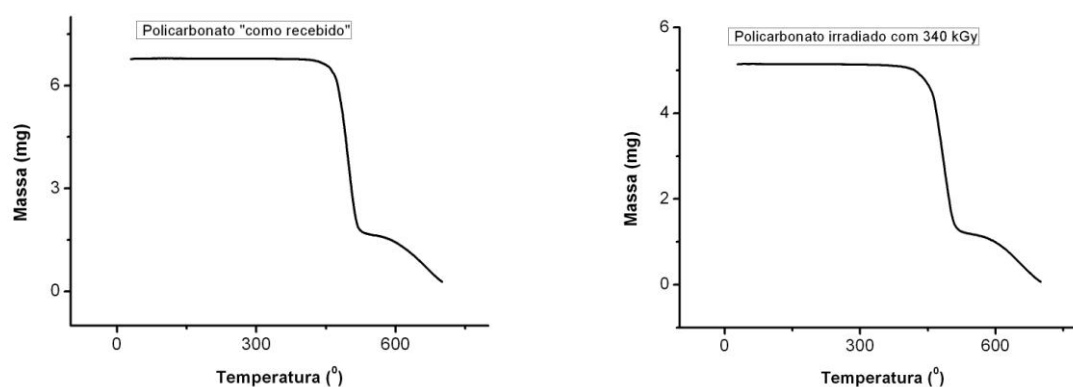
TAB. 4.4: Índice de oxidação do policarbonato, antes e após irradiação gama

Condição	I (1773)	I (760)	Índice de oxidação (IO)
“como recebido” (0kGy)	4380	607	7,2
Irradiado com 340 kGy	5533	1275	4,3

O decréscimo observado no IO do material irradiado, de 40%, indica a ocorrência de cisão na cadeia principal do PC, preferencialmente no grupo carbonila com provável eliminação de monóxido e dióxido de carbono (SINGH, 2004; SINGH, 2007).

4.1.5. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A FIGURA 4.3 mostra, para cada condição, curvas típicas da análise termogravimétrica do policarbonato (TGA).



(a)

(b)

FIG. 4.3: Curvas típicas de TGA do policarbonato (a) “como recebido” e (b) Irradiado com 340 kGy

A TABELA 4.5 apresenta a temperatura de início da decomposição (“onset”) do policarbonato determinada das curvas termogravimétricas, para cada condição do

PC.

TAB 4.5: Temperatura de início da decomposição, antes e após a irradiação gama

Condição	Temperatura de início da degradação (°C)
“como recebido” (0 kGy)	490,30
irradiado com 340 kGy	392,65

A temperatura de início de decomposição diminui com a exposição do policarbonato à radiação gama, indicando que a irradiação reduz a estabilidade térmica do polímero (KALSI, 2004; SINHA, 2004).

4.1.6. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)

A FIGURA 4.4 apresenta curvas típicas obtidas no ensaio de calorimetria diferencial de varredura (DSC) do policarbonato, antes e após a irradiação gama, na faixa de temperaturas entre 30 °C e 360 °C. Verifica-se que não existem diferenças significativas entre o 1^o e 2^o aquecimento no DSC, pois os parâmetros térmicos estão muito próximos.

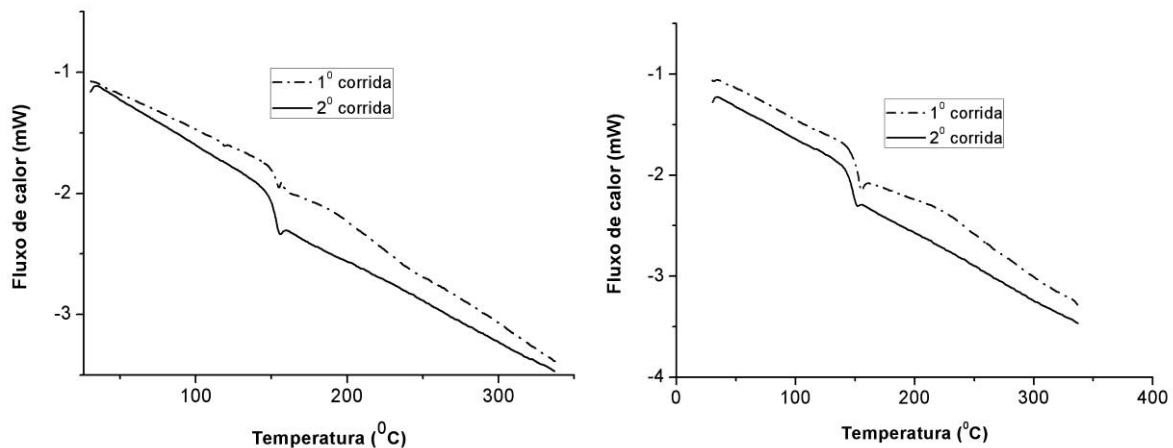


FIG.4.4: Curvas típicas DSC do policarbonato (a) “como recebido” (0 kGy) e (b) irradiado com 340 kGy

Não foram observados, antes e após irradiação gama, picos referentes à fusão e à cristalização do PC, mostrando que o mesmo permanece amorfo após a exposição à radiação. Todavia verifica-se que a irradiação produz uma redução no valor da

temperatura de transição vítrea (T_g) do PC, conforme apresentado na TABELA 4.6, confirmando a sua dependência em relação ao peso molecular do polímero (FELLER, 2003; CHEN, 2005).

TAB. 4.6: Temperatura de transição vítrea, antes e após irradiação gama

Condição	Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)
“como recebido” (0 kGy)	148
irradiado com 340 kGy	143

A FIGURA 4.5 apresenta curvas típicas do ensaio de DSC, antes e após irradiação gama, em temperaturas abaixo da ambiente, na faixa de temperaturas entre -120°C e -30°C . Verifica-se que existem diferenças significativas entre os dois ciclos de aquecimento no DSC, indicando que o material apresentava uma história térmica influenciada, possivelmente, pelo seu processamento e que pode ser desconsiderada após o 2^o ciclo de aquecimento.

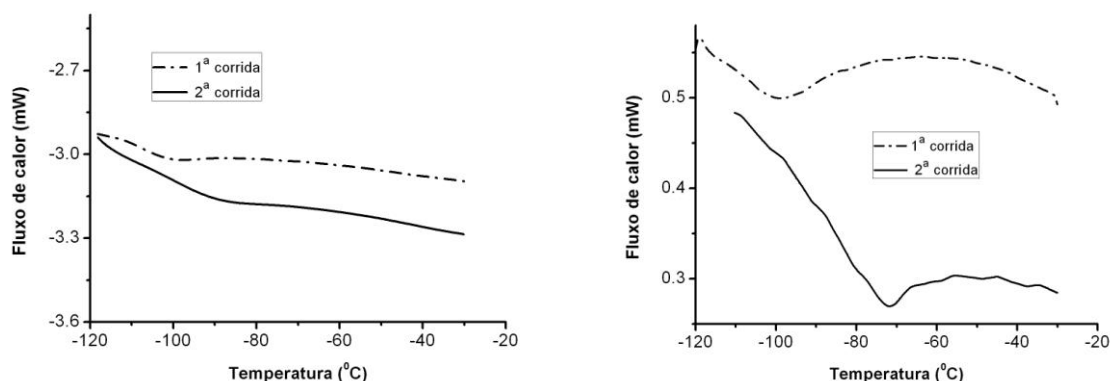


FIG. 4.5: Curvas típicas de DSC do policarbonato (a) “como recebido” (0 kGy) e (b) irradiado com 340 kGy

O ensaio nesta faixa de temperaturas sub-zero permitiu determinar a temperatura da relaxação de 2^a ordem, γ , (T_{γ}). A TAB 4.7 apresenta a T_{γ} do PC antes e após irradiação gama.

TAB. 4.7: Temperatura da relaxação γ , antes e após irradiação gama

Condição	Temperatura da relaxação γ ($^{\circ}\text{C}$)
“como recebido” (0 kGy)	-96
irradiado com 340 kGy	-74

Observa-se que a exposição à radiação gama produz uma elevação na temperatura da relaxação γ , indicando que o policarbonato irradiado necessita de menor energia para a movimentação dos grupos laterais (SIVIOUR, 2005).

4.1.7. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A FIGURA 4.6 apresenta os espectros de difração de raios-X por espalhamento a altos ângulos (WAXD), antes e após irradiação gama.

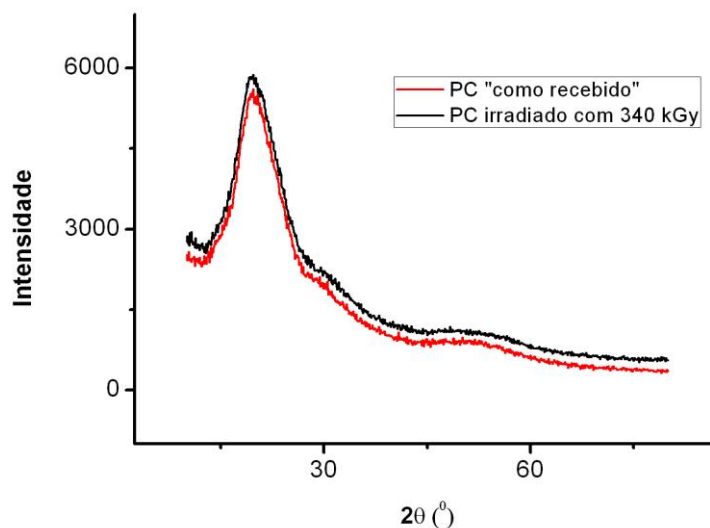


FIG. 4.6: Espectros de difração de raios-X por espalhamento a altos ângulos (WAXD) do PC, antes e após irradiação gama

Observa-se que os difratogramas são similares, não ocorrendo, após exposição à radiação gama, modificações no perfil WAXD, o que indica que a irradiação gama não produziu transformações possíveis de serem detectáveis no ensaio (JI, 1996). Pela observação dos difratogramas e pelo resultado do ensaio de DSC, pode-se

afirmar que o PC estudado é um material amorfo com alguma ordenação. Adicionalmente, considerando que os difratogramas são similares e que, segundo a equação de Scherrer, a largura a meia altura do halo amorfo indica o nível de ordenação (NOUH, 2008), pode-se concluir que a irradiação não produziu alterações estruturais sensíveis no PC.

4.2. AVALIAÇÃO QUANTO AO COMPORTAMENTO MECÂNICO

O comportamento mecânico foi avaliado por meio de ensaios de dureza, tração, compressão, flexão e impacto Charpy complementados pela análise fractográfica dos corpos de prova de tração e de impacto.

4.2.1. ENSAIO DE DUREZA ROCKWELL

Os resultados individuais de dureza Rockwell M do policarbonato, antes e após irradiação, estão apresentados no APÊNDICE 8.2. As médias dos valores individuais de dureza, determinadas para cada condição do PC, estão mostradas na TABELA 4.8.

TAB. 4.8: Dureza Rockwell do policarbonato, antes e após irradiação gama

Condição	Dureza Rockwell M
“como recebido” (0 kGy)	57
irradiado com 340 kGy	53

Verifica-se que a dureza do PC diminui, cerca de 7%, com a sua exposição à radiação na dose de 340 kGy. Este decréscimo foi devido, provavelmente, à cisão de cadeias e está de acordo com a literatura (SEGUCHI, 2002).

4.2.2. ENSAIO DE TRAÇÃO

As curvas tensão-deformação em tração do PC, antes e após irradiação, estão apresentadas no APÊNDICE 8.3. A FIGURA 4.7 mostra curvas típicas tensão-deformação de engenharia, selecionadas entre as dos corpos de prova ensaiados em tração, para cada condição do PC. Observa-se que estas curvas são similares às curvas tensão-deformação características dos materiais poliméricos que apresentam estrição e encruamento; uma estrição localizada, que tem início no limite superior de escoamento, se propaga, após alcançar o limite inferior de escoamento, ao longo do comprimento da seção útil do corpo de prova a uma tensão praticamente constante.

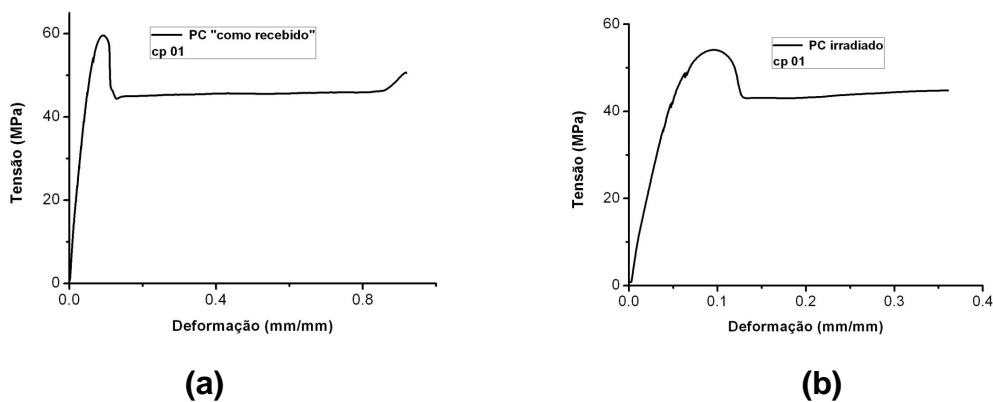


FIG.4.7: Curvas típicas tensão-deformação de engenharia obtidas no ensaio de tração para cada condição do polycarbonato: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy

Os resultados individuais das propriedades dos corpos de prova ensaiados em tração, tensão de escoamento, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, referentes ao polycarbonato, antes e após irradiação, estão apresentados na TAB. 8.4 do APÊNDICE 8.3. As médias destas propriedades em tração, determinadas para cada condição do PC, estão mostradas na TABELA 4.9.

TAB. 4.9: Propriedades em tração do policarbonato, antes e após irradiação

Condição	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (mm/mm)	Módulo de elasticidade (MPa)
“como recebido” (0 kGy)	58	0,92	1056
irradiado com 340 kGy	54	0,43	1068

A FIGURA 4.8 apresenta o aspecto macroscópico de corpos de prova do PC fraturados em tração confirmando que a irradiação gama produziu mudanças no comportamento em tração.

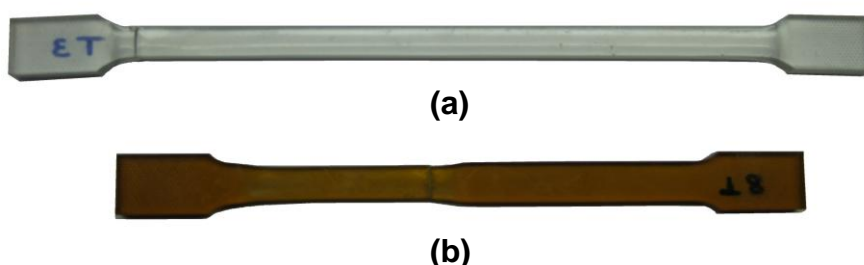


FIG. 4.8: Aspecto macroscópico de corpos de prova de policarbonato após o ensaio de tração: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy

Observa-se que o policarbonato, independentemente da sua condição, apresentou fratura normal com contração lateral. Verifica-se que o PC irradiado apresentou, em relação ao “como recebido” (não irradiado), menor alongamento na ruptura e uma menor contração lateral que ocorreu em uma região limitada do corpo de prova. Estas diferenças no aspecto dos corpos de prova indicam que o material irradiado apresentou uma redução na plasticidade, confirmando os resultados numéricos obtidos no ensaio de tração.

4.2.3. ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

As curvas tensão-deformação em flexão do PC, antes e após irradiação, estão apresentadas no APÊNDICE 8.4. A FIGURA 4.9 mostra curvas tensão-deformação verdadeira típicas, selecionadas entre as dos corpos de prova ensaiados em flexão, para cada condição do PC.

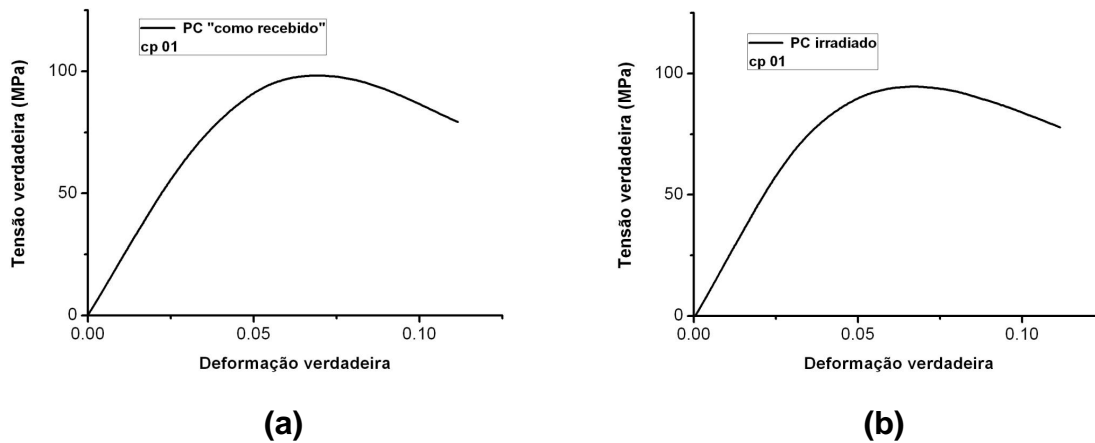


FIG. 4.9: Curvas típicas obtidas no ensaio de flexão para cada condição do policarbonato: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy

Os resultados individuais das propriedades dos corpos de prova ensaiados em flexão, tensão de escoamento e módulo de elasticidade, referentes ao policarbonato, antes e após irradiação, estão, também, apresentados no APÊNDICE 8.4. As médias destas propriedades em flexão, determinadas para cada condição do PC, estão mostradas na TABELA 4.10.

TAB. 4.10: Propriedades em flexão do policarbonato, antes e após irradiação

Condição	Tensão de escoamento (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
“como recebido” (0 kGy)	92	2218
irradiado com 340 kGy	87	2340

Verifica-se, conforme mostrado na FIGURA 4.10, que o policarbonato não fraturou sob flexão, confirmando a sua boa resistência a este tipo de solicitação.

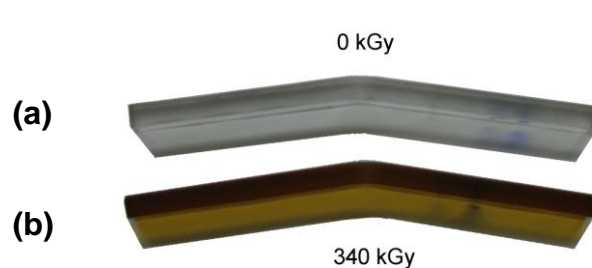


FIG. 4.10: Aspecto macroscópico de corpos de prova de policarbonato após o ensaio de flexão: (a) “como recebido”; (b) Irradiado com 340 kGy

4.2.4. ENSAIO DE COMPRESSÃO

As curvas tensão-deformação verdadeira do PC, antes e após irradiação, ensaiado em compressão na temperatura ambiente e na temperatura de -10°C estão apresentadas no APÊNDICE 8.5. As FIGURAS 4.11 e 4.12 mostram curvas tensão-deformação verdadeira típicas, selecionadas entre as dos corpos de prova ensaiados em compressão, respectivamente, na temperatura ambiente e na temperatura de -10°C , para cada condição do PC.

Os resultados individuais das propriedades dos corpos de prova ensaiados em compressão, na temperatura ambiente (TA) e na temperatura de -10°C , tensão de escoamento e módulo de elasticidade, referentes ao policarbonato, antes e após irradiação, estão apresentados, também, no APÊNDICE 8.5. As médias destas propriedades em compressão, determinadas para cada condição do PC, estão mostradas na TABELA 4.11.

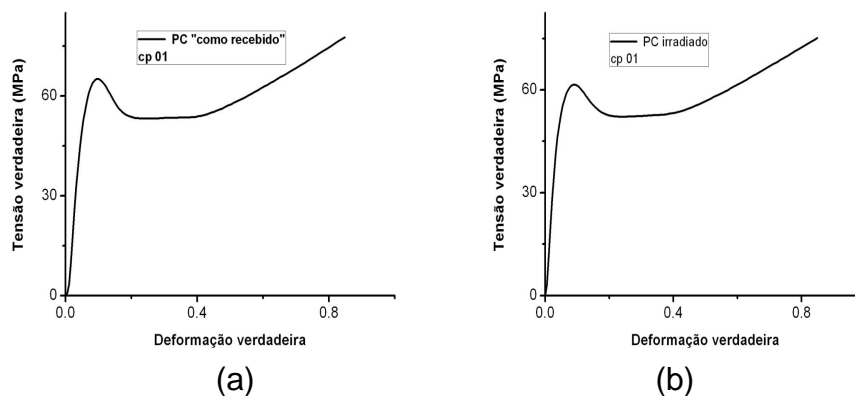


FIG. 4.11: Curvas típicas tensão-deformação verdadeira do PC obtidas no ensaio de compressão, na temperatura ambiente, para cada condição do policarbonato: (a) “como recebido”; (b) Irradiado com 340 kGy

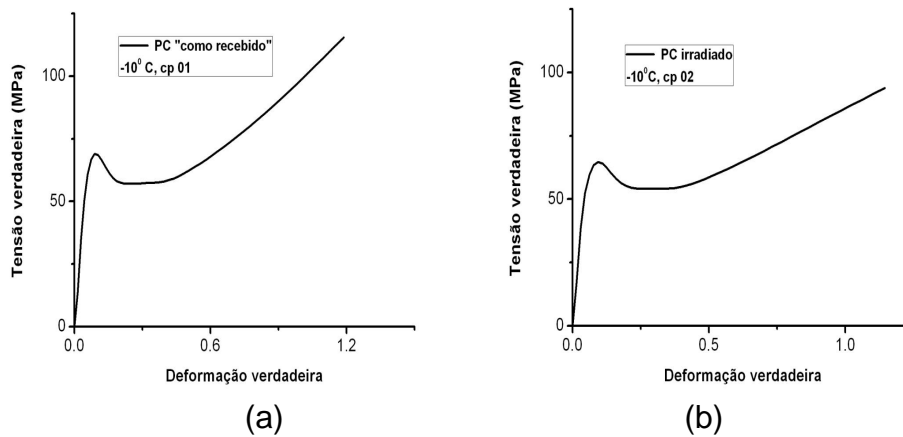


FIG. 4.12: Curvas típicas tensão verdadeira - deformação verdadeira do PC obtidas no ensaio de compressão, na temperatura de -10°C , para cada condição do policarbonato: (a) “como recebido”; (b) Irradiado com 340 kGy

TAB. 4.11: Propriedades em compressão do policarbonato, antes e após irradiação

Condição	Tensão de escoamento (MPa)		Módulo de elasticidade (MPa)	
	TA	-10°C	TA	-10°C
“como recebido”(0 kGy)	62	70	1041	1158
Irradiado com 340 kGy	60	66	1302	1426

Verifica-se, conforme mostrado na FIGURA 4.13, que o policarbonato não apresentou sob compressão um abaulamento central.

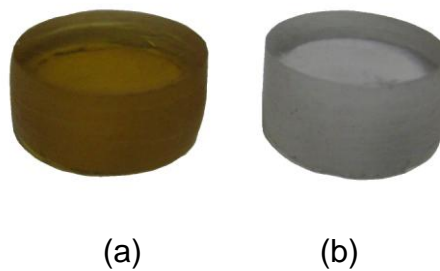


FIG. 4.13: Aspecto macroscópico de corpos de prova de policarbonato após o ensaio de compressão: (a) irradiado com 340 kGy; (b) “como recebido”

4.2.5. ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

Os resultados individuais das propriedades dos corpos de prova ensaiados em impacto, energia absorvida e resistência ao impacto, referentes ao policarbonato, antes e após irradiação, estão apresentados na TABELA 8.11 do APÊNDICE 8.6. As médias da resistência ao impacto, determinadas para cada condição do PC, estão mostradas na TABELA 4.12.

TAB. 4.12: Resistência ao impacto do policarbonato, antes e após irradiação

Condição	Resistência ao impacto (J/m²)
“como recebido”	324
Irradiado com 340 kGy	275

4.2.6. ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS

Na TABELA 4.13 estão apresentadas as médias dos resultados das propriedades determinadas em todos os ensaios mecânicos.

TAB. 4.13: Propriedades mecânicas do policarbonato, antes e após irradiação

Propriedades	“como recebido” (0 kGy)	Irradiado com 340 kGy
Dureza Rockwell M	57	53
Tensão de escoamento em tração (MPa)	58	54
Alongamento na ruptura (mm/mm)	0,92	0,43
Módulo de elasticidade em tração (MPa)	1056	1068
Tensão de escoamento em flexão (MPa)	92	87
Módulo de elasticidade em flexão (MPa)	2218	2340
Tensão de escoamento em compressão na TA (MPa)	62	60
Módulo de elasticidade em compressão na TA (MPa)	1041	1302
Tensão de escoamento em compressão a -10 ⁰ C (MPa)	70	66
Módulo de elasticidade em compressão a -10 ⁰ C (MPa)	1158	1426
Resistência ao impacto (J/m ²)	324	275

Os resultados destes ensaios mostram que a exposição do policarbonato à radiação gama na dose de 340 kGy, ao ar, produziu modificações no comportamento mecânico do mesmo. Verifica-se que todas as propriedades, a exceção do módulo de elasticidade, foram reduzidas pela exposição do PC à radiação gama.

A redução observada na tensão de escoamento, em tração, em flexão e em compressão, e no alongamento na ruptura em tração está associada, provavelmente, à cisão das cadeias do PC. A tensão de escoamento depende da facilidade de deslizamento das cadeias poliméricas; com a redução do tamanho da cadeia macromolecular, conforme indicado pela redução do peso molecular, mais fácil será o deslizamento das cadeias, reduzindo, conseqüentemente, a tensão de escoamento do material. O alongamento na ruptura é, também, dependente do peso molecular; quanto menor a cadeia, mais facilmente ocorre o seu completo estiramento e ruptura, reduzindo, desta maneira, a deformação na fratura (ARAUJO, 1998; TURTON, 2001). Pode-se, assim, observar uma redução expressiva no alongamento na ruptura do material, como foi determinado, neste trabalho, para o PC irradiado que, em relação ao “como recebido”, apresentou uma redução de aproximadamente 54% (ARAUJO, 1998; SHARIFF, 2002; CHEN, 2005).

Os resultados do ensaio de compressão mostram, ainda, a influência da temperatura no comportamento mecânico dos polímeros; quanto menor a temperatura, menor a mobilidade das cadeias poliméricas. Em conseqüência, o polímero ficará mais rígido, aumentando a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade, tanto no material “como recebido”, quanto no material irradiado.

O módulo de elasticidade do PC irradiado apresentou, em relação ao do material “como recebido”; um aumento que foi mais significativo quando o material foi ensaiado em compressão, tanto na temperatura ambiente (TA), como na temperatura de -10°C . O módulo de elasticidade em compressão aumentou, cerca de, 25% para o material ensaiado na TA e 23% para o de -10°C , enquanto que em tração e em flexão o crescimento foi apenas de, respectivamente 1,3% e 5,5%.

Verifica-se, adicionalmente, que o aumento no módulo de elasticidade do policarbonato irradiado parece ser dependente apenas da rigidez da cadeia polimérica sendo independente do comprimento da mesma (GOLDEN, 1964,

GOLDEN, 1989).

Os resultados do ensaio de impacto mostraram que a irradiação gama reduziu a tenacidade do policarbonato, tornando-o mais frágil; a resistência ao impacto do material irradiado apresentou, em relação à do “como recebido”, uma redução da ordem de 15%. O comportamento sob impacto está de acordo com o aumento na fragilidade sugerido pela redução da área sob a curva tensão-deformação em tração do material irradiado quando comparada com a do “como recebido”. Esta redução na tenacidade pode ser atribuída, também, a cisão das cadeias macromoleculares, que, ao reduzir o comprimento das mesmas, facilita a propagação da trinca no material (ARAUJO, 1998, WEBER, 2006).

4.3. ANÁLISE FRATOGRÁFICA

Uma interpretação adequada das superfícies de fratura observadas nas amostras ensaiadas por meio de solicitações mecânicas pode fornecer informações importantes a respeito da natureza dos processos de falha envolvidos.

4.3.1 TRAÇÃO

Microfotografias típicas, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados em tração, antes e após irradiação gama, mostram aspectos característicos dos mecanismos de fratura, de acordo com os critérios clássicos para a sua identificação e classificação. Os aspectos microscópicos por MEV destas superfícies de fratura, observados com pequeno aumento, estão mostrados na FIGURA 4.14.

O PC, nas duas condições, apresenta, próximo à superfície de início da trinca, uma zona espelhada semicircular com uma tonalidade mais clara. Este aspecto, indicativo da existência de uma microfissura (*craze*) aberta, mostra que a fratura, tanto no material “como recebido”, como no irradiado com 340kGy, teve início por

microfissuramento (*crazing*). Observa-se, em cada condição, a existência de superfícies de fratura com distintos elementos topográficos (FIGURA 4.14), indicando variação no modo de propagação da trinca e no mecanismo de fratura. Esta análise permite afirmar que o comportamento na fratura sob tração do policarbonato foi afetado pela sua exposição à radiação gama.

O material “como recebido” (FIGURA 4.14a) mostra, ao longo de toda a seção resistente do material, uma superfície de fratura plana com pequena rugosidade superficial plana, aspecto característico da fratura sob tração de termoplásticos amorfos (BEAHAN, 1973). Estas observações indicam que o PC não irradiado fraturou de uma maneira predominantemente dúctil por microfissuramento e trincamento.

No material irradiado (FIGURA 4.14b) verifica-se que a superfície de fratura apresenta a existência de marcas radiais que se desenvolvem ao longo de toda a seção resistente, do ponto de início da trinca até a fratura final do material, atravessando, inclusive, a região de microfissuramento. Estas marcas, que são formadas pela interseção de trincas que se propagam de uma maneira frágil em diferentes níveis, indicam que o material irradiado deve apresentar, em relação ao não irradiado, um comportamento menos plástico (SHERMAN, 1982; PARRINGTON, 2002; EDWARDS, 2008). Esta observação microscópica está de acordo com o valor do alongamento na ruptura obtido no ensaio de tração.

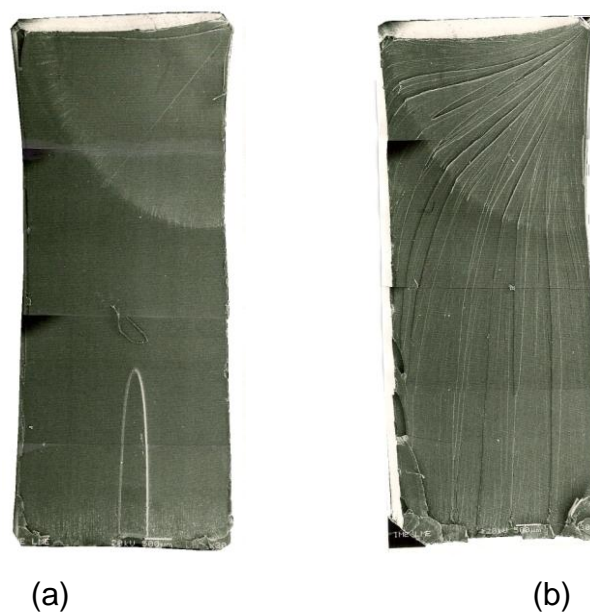
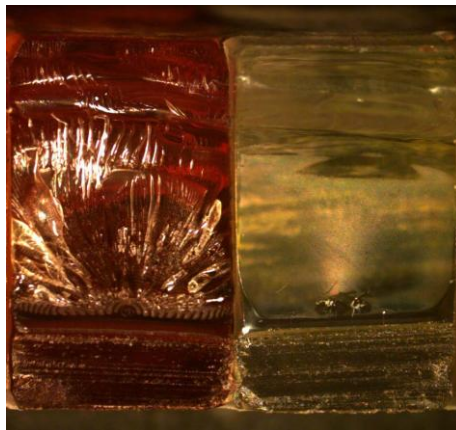


FIG. 4.14: Microfotografias por MEV de superfícies de fratura de corpos de prova de tração do PC: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy

4.3.2 IMPACTO CHARPY

A FIGURA 4.15 mostra os aspectos macroscópicos das superfícies de fratura de corpos de prova de policarbonato ensaiados por impacto Charpy. O exame, a olho nu, destas superfícies mostra que o polímero, não irradiado e irradiado, apresenta distintas morfologias de fratura, comprovando, como já observado na análise dos corpos de prova de tração, que o mecanismo de fratura do PC é influenciado pela irradiação gama. A topografia das superfícies de fratura muda de um aspecto liso no material “como recebido” (FIGURA 4.15a) para uma superfície altamente rugosa com variados aspectos (FIGURA 4.15b) no material irradiado.



(a)

(b)

FIG. 4.15: Aspectos macroscópicos das superfícies de fratura de corpos de prova de impacto Charpy: (a) “como recebido”; (b) Irradiado com 340 kGy

A FIGURA 4.16 mostra, com pequeno aumento, os aspectos microscópicos por MEV destas superfícies de fratura no policarbonato, observando-se que o polímero irradiado apresenta, em relação ao “como recebido”, modificações substanciais na morfologia de fratura. Todavia, independentemente da condição do PC, as superfícies de fratura dos CP's se caracterizam por três regiões distintas: uma adjacente ao entalhe, local de início da trinca, uma outra central e a última na região próxima ao final da fratura.

O PC “como recebido” apresenta uma superfície de fratura lisa com cantos retos – inicialmente se observa uma zona de pequena espessura localizada logo abaixo da raiz do entalhe e que está associada com a nucleação da trinca, seguida da zona central com aparência vítrea que se desenvolve, sem deformação lateral visível, ao longo da superfície de fratura desde a região inicial até a região final do CP a qual se

caracteriza por apresentar linhas de Wallner formadas pela interação das ondas de tensão que foram refletidas nas superfícies livres com a frente da trinca que está se propagando (FIGURA 4.16a).

Na micrografia do PC irradiado (FIGURA 4.16b) observa-se que a superfície de fratura apresenta uma região inicial plana sem rasgamentos seguida de uma zona altamente rugosa com estrias hiperbólicas que se propagam radialmente na direção de propagação da trinca a partir da região inicial até alcançar o início da região final, que é menos rugosa e mostra poucas estrias e marcas hiperbólicas isoladas (HULL, 1973, CHO, 2005).

O material “como recebido” apresenta cantos retos, superfície de fratura plana e, na parte final da superfície de fratura, estrias, aspectos característicos da ocorrência de uma fratura frágil por trincamento (“cracking”).

O PC irradiado apresenta uma região inicial lisa próxima ao entalhe, a zona espelhada, seguida de uma zona de transição, mais difusa, caracterizada por um aumento na rugosidade superficial com aparência escamosa mostrando uma superfície de fratura relativamente lisa, mas com cristas suaves que se desenvolvem na direção de propagação da trinca indicando, também, um comportamento frágil - um padrão típico de fratura por microfissuramento (“crazing”) (FRASER, 1977; CHO, 2003; GEARING, 2004). Não se observa a presença de vazios e fibrilas, que são típicos da fratura por trincamento, reforçando a conclusão de que a fratura do policarbonato irradiado com 340 kGy ocorre por um mecanismo de microfissuramento.

As observações realizadas na análise microscópica estão de acordo com os resultados numéricos dos ensaios mecânicos.

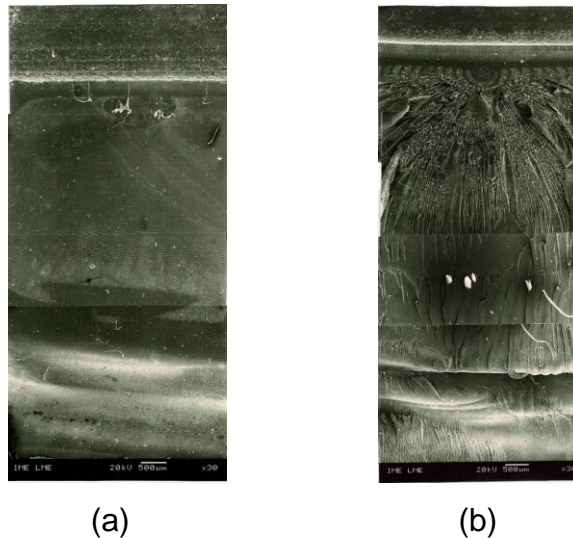
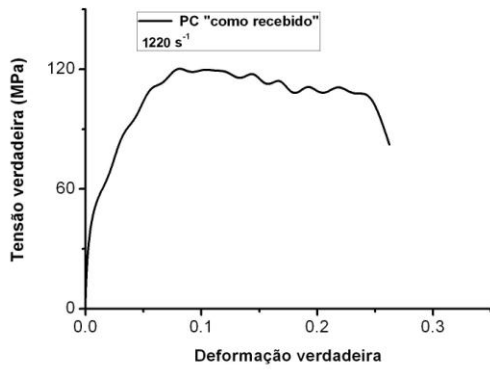


FIG. 4.16: Microfotografias por MEV de superfícies de fratura de corpos de prova de impacto Charpy do PC: (a) “como recebido”; (b) Irradiado com 340 kGy

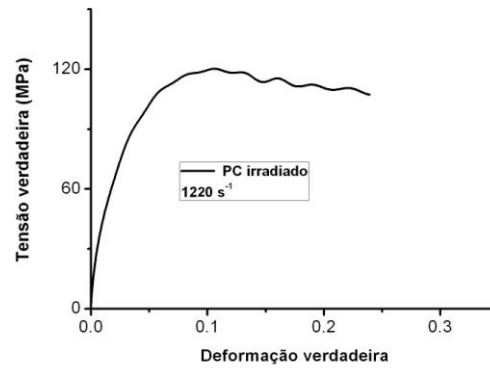
4.4. ENSAIO COM BARRA DE PRESSÃO HOPKINSON

As curvas tensão-deformação determinadas no ensaio de compressão dinâmica (barra de pressão Hopkinson), nas temperaturas ambiente, de -10°C e de -50°C , do policarbonato, bem como as curvas taxa de deformação-tempo obtidas nestes ensaios, estão mostradas no APÊNDICE 8.7. As FIGURAS 4.17, 4.18 e 4.19 mostram, para cada condição do PC, curvas tensão-deformação típicas, selecionadas entre as dos corpos de prova ensaiados dinamicamente, respectivamente, nas temperaturas ambiente, de -10°C e de -50°C .

Observa-se que estas curvas apresentam, em relação às obtidas no ensaio de compressão estático, um diferente aspecto, não mostrando uma zona de escoamento bem definida. Todavia, verifica-se que, como já determinado no ensaio estático, que o PC não fraturou em compressão dinâmica nas três temperaturas de ensaio, confirmando a boa resistência do polímero a este tipo de solicitação, mesmo após irradiação gama.

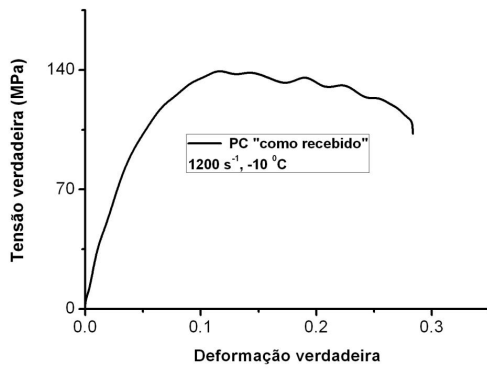


(a)

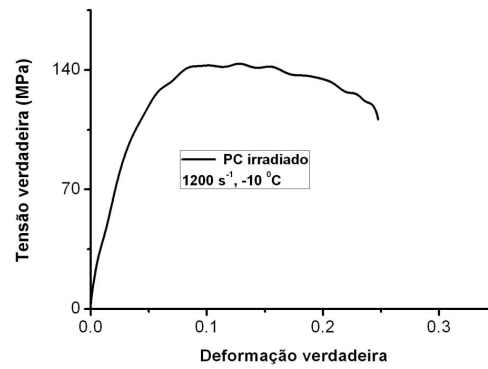


(b)

FIG. 4.17: Curvas típicas tensão-deformação verdadeira do PC obtidas no ensaio de compressão dinâmico, na taxa de 1220s^{-1} e na temperatura ambiente, para cada condição do policarbonato: (a) “como recebido”; (b) irradiado com 340 kGy



(a)



(b)

FIG. 4.18: Curvas típicas tensão-deformação verdadeira do PC obtidas no ensaio de compressão dinâmico, na taxa de 1200s^{-1} e na temperatura de -10°C , para cada condição do policarbonato: (a) “como recebido”; (b) Irradiado com 340 kGy

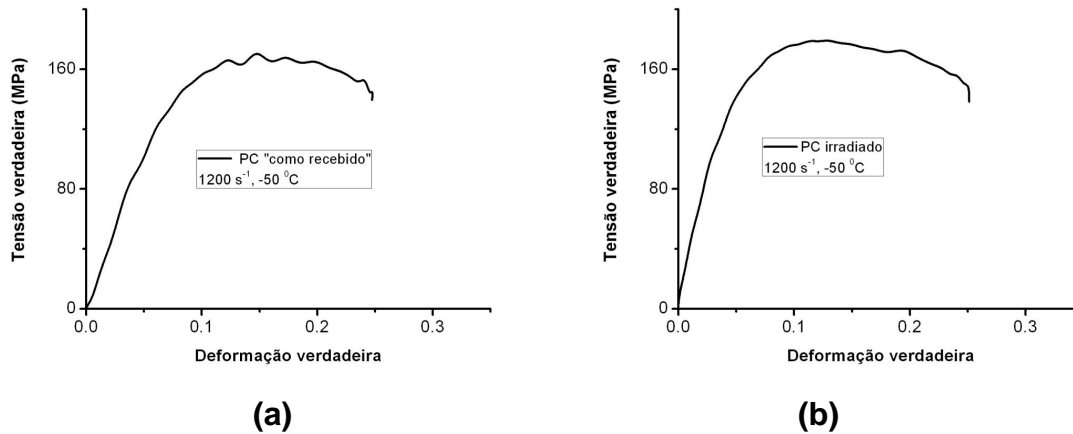


FIG. 4.19: Curvas típicas tensão-deformação verdadeira do PC obtidas no ensaio de compressão dinâmico, na taxa de 1200s^{-1} e na temperatura de -50°C , para cada condição do policarbonato: (a) “como recebido”; (b) Irradiado com 340 kGy

As propriedades em compressão, referentes a tensão de escoamento e ao módulo de elasticidade, nas temperaturas ambiente, de -10°C e de -50°C , determinadas para cada condição do PC, sob diferentes taxas de deformação, estão mostradas, respectivamente, nas TABELAS 4.14, 4.15 e 4.16.

TAB. 4.14: Propriedades em compressão dinâmica, na temperatura ambiente, do policarbonato, antes (0kGy) e após irradiação (340kGy)

Taxa de deformação (s^{-1})	Tensão de escoamento (MPa)		Módulo de elasticidade (MPa)	
	0 kGy	340 kGy	0 kGy	340 kGy
280	75	-	1836	-
690	118	-	1931	-
860	-	117	-	2280
1200	120	120	2079	2739
2280	126	-	3047	-
2300	127	127	3396	4643

TAB. 4.15: Propriedades em compressão dinâmica, na temperatura de -10°C , do policarbonato, antes (0kGy) e após irradiação (340kGy)

Taxa de deformação (s^{-1})	Tensão de escoamento (MPa)		Módulo de elasticidade (MPa)	
	0 kGy	340 kGy	0 kGy	340 kGy
800	126	-	1865	-
900	-	139	-	2538
1200	139	143	2171	2871

TAB. 4.16: Propriedades em compressão dinâmica, na temperatura de -50°C , do policarbonato, antes (0kGy) e após irradiação (340kGy)

Taxa de deformação (s^{-1})	Tensão de escoamento (MPa)		Módulo de elasticidade (MPa)	
	0 kGy	340 kGy	0 kGy	340 kGy
800	-	163	-	2943
1200	170	179	2278	3453
1600	174	-	2997	-

Verifica-se que a taxa de deformação influencia o comportamento dinâmico em compressão do policarbonato; quanto maior a taxa de deformação, maiores serão a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade, independentemente da temperatura de ensaio utilizada, ambiente, -10°C ou -50°C (BOYCE, 2006; YIN, 2010).

As propriedades em compressão, tensão de escoamento e módulo de elasticidade, nas temperaturas ambiente, de -10°C e de -50°C , determinadas para cada condição do PC, na taxa de deformação de 1200s^{-1} , estão mostradas na TABELA 4.17.

TAB. 4.17: Propriedades em compressão dinâmica do policarbonato na taxa de deformação de $1200s^{-1}$, em função da temperatura de ensaio, antes (0kGy) e após irradiação (340kGy)

Temperatura de ensaio (°C)	Tensão de escoamento (MPa)		Módulo de elasticidade (MPa)	
	0 kGy	340 kGy	0 kGy	340 kGy
TA (24)	120	120	2079	2739
-10	139	143	2171	2871
-50	170	179	2278	3453

Observa-se que as propriedades dinâmicas em compressão aumentam com a redução da temperatura de ensaio, tanto no material “como recebido”, como no irradiado com a dose de 340 kGy. Pode-se afirmar, quando se compara as propriedades dinâmicas em compressão do PC não irradiado com as do irradiado, que, de uma maneira geral, a irradiação gama produz um aumento nestas propriedades, tanto maior quanto mais baixa for a temperatura e maior a taxa de deformação (SIVIOUR, 2005; RICHETON, 2006).

Verifica-se, analisando os resultados dos ensaios nas taxas de $1200s^{-1}$ e $2300s^{-1}$ que, na temperatura ambiente, não ocorre variação na tensão de escoamento com a irradiação. Adicionalmente, nas temperaturas de ensaio sub-zero ($-10^{\circ}C$ e $-50^{\circ}C$) a tensão de escoamento mostra um aumento muito pequeno. Estas observações permitem afirmar, de um ponto de vista mais prático, que a exposição à radiação gama não influencia ou influencia muito pouco o escoamento dinâmico em compressão do policarbonato, apesar, conforme indicado pelo grande aumento no módulo de elasticidade, da maior rigidez apresentada pelo material irradiado em todas as temperaturas de ensaio.

Este comportamento pode ser considerado contraditório, pois a irradiação gama torna o PC mais frágil, conforme observado no ensaio de impacto Charpy (item 4.2.5) e verificado em outros trabalhos (WEBER, 2006).

Esta discrepância pode ser atribuída à menor ativação dos grupos laterais do PC, que são os responsáveis pela tenacidade do material, devido ao aumento na temperatura de relaxação γ do policarbonato, conforme apresentado no item 4. (MULLIKEN, 2006).

Observa-se, contudo, que quanto mais a temperatura de ensaio se aproxima da

temperatura de relaxação γ (-10°C e -50°C), menor será o efeito dos grupos laterais e maior a influência da temperatura de transição vítrea neste comportamento, ou seja, maior o efeito do tamanho das moléculas poliméricas na tenacidade deste material (SIVIOUR, 2005).

5. CONCLUSÕES

A análise dos resultados experimentais obtidos nesta tese associada às informações presentes na literatura permite inferir que:

- ◆ A irradiação gama na dose de 340 kGy do PCLIGHT não produz reticulação nem alterações estruturais suficientes para modificar o volume ou a massa e, conseqüentemente, a densidade do policarbonato estudado.
- ◆ A exposição do PCLIGHT à radiação gama na dose de 340 kGy reduz significativamente o seu peso molecular, devido, preferencialmente, à cisão no grupo carbonila.
- ◆ A irradiação gama não altera a morfologia do PCLIGHT, que se mantém amorfo, mas reduz a sua estabilidade térmica.
- ◆ A irradiação gama na dose de 340 kGy do PCLIGHT produz um pequeno decréscimo na temperatura de transição vítrea e um significativo aumento na temperatura de relaxação γ .
- ◆ O comportamento mecânico do PCLIGHT é influenciado pela sua exposição à radiação gama na dose de 340 kGy, verificando-se um decréscimo na dureza, na tensão de escoamento em tração, flexão e compressão, bem como no alongamento na ruptura do material devido, provavelmente, à observada redução no peso molecular.
- ◆ O módulo de elasticidade do PCLIGHT, especialmente em compressão, aumenta com a irradiação gama na dose de 340kGy, permitindo afirmar que o valor do módulo depende apenas da rigidez da cadeia polimérica sendo independente do seu comprimento.
- ◆ O comportamento mecânico do PCLIGHT é influenciado pela temperatura de ensaio, pois, conforme indicado pelos resultados do ensaio de compressão, a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade aumentam com a redução da temperatura, tanto no material irradiado, como no “como recebido”.
- ◆ A irradiação gama na dose de 340 kGy, conforme mostrado pelos resultados do

ensaio de impacto, reduz a tenacidade do PCLIGHT tornando-o mais frágil. Esta maior fragilidade pode ser atribuída a cisão das cadeias poliméricas o que reduz a resistência à propagação da trinca no material.

- ◆ A análise fratógráica caracterizou, com sucesso, os modos de fratura atuantes no policarbonato PCLIGHT, confirmando os resultados numéricos obtidos nos ensaios de tração e de impacto.
- ◆ O policarbonato PCLIGHT exposto à radiação gama na dose de 340 kGy mostra, sob diferentes taxas de deformação, um comportamento dinâmico similar ao do material “como recebido”, mesmo em temperaturas sub-zero; quanto maior a taxa de deformação, maiores a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade.
- ◆ A irradiação gama na dose de 340 kGy não influencia ou influencia muito pouco, em todas as temperaturas de ensaio, a tensão dinâmica de escoamento do policarbonato PCLIGHT, apesar da maior rigidez apresentada pelo material irradiado, conforme indicado pelo aumento no seu módulo de elasticidade. Este comportamento, contraditório à fragilização mostrada pelo material irradiado no ensaio de impacto, pode estar associado ao aumento na temperatura de relaxação γ . O aumento da temperatura γ reduz a energia de ativação dos grupos laterais do PCLIGHT, facilitando a sua movimentação e melhorando a tenacidade do PC.

6. SUGESTÕES

Com base nos resultados e conclusões desta Tese de Doutorado são feitas as seguintes sugestões:

- ◆ Determinar a variação da temperatura de relaxação γ após a exposição do policarbonato a outras doses de radiação gama.
- ◆ Comparar a variação da temperatura de relaxação γ no material estudado (PC LIGHT) com a variação observada em policarbonatos de Bisfenol A produzidos por outras empresas, especialmente o da marca LEXAN.
- ◆ Avaliar o comportamento dinâmico do policarbonato sob variadas taxas de deformação nas temperaturas de relaxação γ determinadas para as diferentes doses de radiação gama.
- ◆ Comparar o comportamento dinâmico no material estudado (PCLIGHT) com o comportamento dinâmico de policarbonatos de Bisfenol A produzidos por outras empresas, especialmente o da marca LEXAN.
- ◆ Estudar o comportamento dinâmico do policarbonato de Bisfenol A PCLIGHT empregando-se, no ensaio de barra de pressão partida Hopkinson, barras impactadora, incidente e transmissora de policarbonato visando alcançar deformações na ordem de grandeza das obtidas nos ensaios de tração.
- ◆ Avaliar, através da análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), a temperatura de relaxação γ do material estudado nas diferentes condições de envelhecimento, “como recebido” e após irradiação na dose de 340 kGy.
- ◆ Estudar um modelo qualitativo (fenomenológico) para o comportamento dinâmico e quase estático deste material.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

ALIEV, R.; CEDILLO, G.; BURILLO, G., Radiation crosslinking of bisphenol-a polycarbonate in the presence of bisphenol-a dimethacrylate and triallyl cyanurate, **Polymer Bulletin**, v. 45, p. 167-174, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D638-10, Tensile properties of plastics, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D695-10, Compressive properties of rigid plastics, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D6110-06, Determining the Charpy impact resistance of notched specimens of plastics PA, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D785-03, Rockwell hardness of plastics and electrical insulating materials, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D790-10, Flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials , Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D792-08, Density and specific gravity (relative density) of plastics by displacement, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D2765-01, Determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D3418-08, Transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry, Standard Test Methods for. Philadelphia, PA, 2008.

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

ARTHAM, T.; DOBLE, M., Biodegradation of aliphatic and aromatic polycarbonates, **Macromolecular Bioscience, Macromolecular Journal**, v.8, p. 14-24, 2008.

BEAHAN, P.; BEVIS, M; HULL, D., Eletron microscopy studies of fracture processes in amorphous thermoplastics, **Polymer**, v. 14, p. 96-102, 1973.

BJERKE, T.; LI, Z.; LAMBROS, J., Role of plasticity in heat generation during high rate deformation and fracture of polycarbonate, **International Journal of Plasticity**, v.18, p. 549-567, 2002.

BOYCE, M.C; MULLIKEN, A.D., Mechanical of the rate-dependent elastic-plastic deformation of glassy polymers from low to high strain rates, **International Journal of Solids and Structures**, v. 43, p. 1331-1356, 2006.

CALLISTER JR., W.D. **Materials science and engineering, An introduction**, 5. ed. Ed. John Wiley & Sons, Inc., 1999.

CALLISTER JR., W.D. **Fundamentos da ciência e engenharia dos materiais**, 2 ed. Rio de Janeiro, editora LTC, 2006.

CANEVAROLO JR., S.V., **Ciência dos Polímeros**. 2. ed. São Paulo: Editora Artliber, 2004.

CAPONE, C.; LANDRO, L. Di.; INZOLI, F.; PENCO, M.; SARTORE, L., Thermal and mechanical degradation during polymer extrusion processing, **Polymer Engineering and Science**, v.47, issue 11, p. 1813-1819, 2007.

CARROCCIO, S.; PUGLISI, C., Mechanism of thermal oxidation of poly(bisphenol

- A carbonates), **Macromolecules**, v.35, p.4297-4305, 2002.
- CASEM, D.T.; FOURNEY, W.; CHANG, P., Wave separation in viscoelastic pressure bars using single-point measurements of strain and velocity, **Polymer Testing**, v. 22, p.155-164, 2003.
- CASSU, S.N.; FELISBERTI, M.I., Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas, **Química Nova**, v.28, p.255-263, 2005.
- CHEN, W.; SONG, B.; FREW, D.J.; FORRESTAL, M.J., Recent development in split Hopkinson pressure bar testing, **Ceramic Armour Material by Design**, ACerS, Ceramic Transactions, v. 134, Ohio, p. 217-224, 2002.
- CHEN, J.; CZAYKA, M.; URIBE, R.M., Effects of electron beam irradiations on the structure and mechanical properties of polycarbonate, **Radiation Physics and Chemistry**, v.74, p.31-35, 2005.
- CHO, K.; YANG, J.; KANG, B.; PARK, C.E., Notch sensitivity of polycarbonate and toughened polycarbonate, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 89, p. 3115-3121, 2003.
- CHO, K.; YANG, J.; YOON, S.; NAIR, M.H.S.V., Toughening of polycarbonate: Effect of particle size and rubber phase contents of the core-shell impact modifier, **Journal of Applied Polymer Science**, v.95, p.748-755, 2005.
- CLOUGH, R., Radiation-resistant polymers, In: **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**, ed. J.I. Kroschwitz et al. New York, John Wiley & Sons, v. 11, p. 648-715, 1988.
- CORTET, P.; VANEL, L.; CILIBERTO, S, Surface oscillations and slow crack growth controlled by creep dynamics of necking instability in a glassy film, **The European Physical Journal E**, v. 27, p. 185-195, 2008.
- DENIZLI, F.K.; GUVEN, O., Competitive adsorption of blood proteins on gamma-irradiated-polycarbonate films, **Journal of Biomaterials Science, Polymers Edition**, v.13, issue 2, p. 127-139, 2002.
- DIEPENS, M.; GIJSMAN, P., Photodegradation of bisphenol A polycarbonate, **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 397-406, 2007.

- DIEPENS, M.; GIJSMAN, P., Photo oxidative degradation of bisphenol A polycarbonate and its possible initiation processes, **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 1383-1388, 2008.
- DIEPENS, M.; GIJSMAN, P., Influence of light intensity on the photodegradation of bisphenol A polycarbonate, **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 34-38, 2009.
- EDWARDS, M.R.; WATERFALL, H., Mechanical and ballistic properties of polycarbonate apposite to riot shield applications. **Plastic, Rubber and Composites**, v. 37, issue 1, p. 1-6, 2008.
- ELZUBAIR, A.; MIGUEZ SUAREZ, J.C.; BONELLI, C.M.C.; MANO, E.B. Gel fraction measurements in gamma-irradiated ultra high molecular weight polyethylene. **Polymer Testing**, v. 22, p. 647, 2003.
- FADEL, M.A., Degradation of polycarbonates with fast neutrons and gamma rays and its application in radiation dosimetry, **Nuclear Instrument and Methods**, v.187, p.505-512, 1981.
- FANG, Q.Z.; WANG, T.J.; LI, H.M., Overload-induced retardation of fatigue crack growth in polycarbonate, **International Journal of Fatigue**, v.30, p. 1419-1429, 2008.
- FELLER, J.F.; BOURMAUD, A., Rheological and calorimetric properties of recycled bisphenol A poly(carbonate), **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, p. 99-1-4, 2003.
- FERREIRA, F.; VAZ, M.; MELO, F.Q.; CIRNE, J.S., High strain rate tests with split Hopkinson pressure bar – SHPB, **Materials, 1^a International Materials Symposium**, Coimbra, Portugal, 2001.
- FOLLANSBEE, P.S., **ASM Handbook**, Split Hopkinson Bar Testing, Metals Park, OH, v.8, p. 198-207, 1985.
- FRASER, R.A.; WARD, I.M., The impact fracture behavior of notched specimens of polycarbonate, **Journal of Materials Science**, v.12, p.459-468, 1977.

- FUKUOKA, S.; KAWAMURA, M.; KOMIYA, K.; TOJO, M.; HACHIYA, H., HASEGAWA, K.; AMINAKA, M.; OKAMOTO, H.; FUKAWA, I.; KONNO, S. A novel non-phosgene polycarbonate production process using by-product CO₂ as starting material. **Green Chemistry**, 5, 497-507, 2003.
- GALESKI, A., Strength and toughness of crystalline polymer systems, **Progress in Polymer Science**, v. 28, p. 1643-1699, 2003.
- GARY, G., KEPACZKO, J.R., ZHAO, H. Generalization of split Hopkinson bar technique to use viscoelastic bars, **International Journal Impact Engineering**, v.16, n.3, p. 529-531, 1995.
- GAYMANS, R.J.; HAMBERG, J.J.; INBERG, J.P.F., The brittle-ductile transition temperature of polycarbonate as a function of test speed, **Polymer Engineering and Science**, v.40, n1, p. 256-262, 2000.
- GEARING, B.P.; ANAND, L., Notch-sensitive fracture of polycarbonate, **International Journal of Solids and Structures**, v. 41, p. 827-845, 2004.
- GERETOVSZKY, Zs.; HOPP, B.; BERTOTI, I.W., Photodegradation of polycarbonate under narrow band irradiation at 172 nm, **Applied Surface Science**, v. 186, p. 85-90, 2002.
- GIJSMAN, P., Review on the thermo-oxidative degradation of polymers during processing and in service, **e-Polymers**, n. 065, 2008.
- GOLDEN, J.H.; HAMMANT, B.L.; HAZELL, E.A., Degradation of polycarbonates. IV. Effect of molecular weight on flexural properties, **Journal of Polymer Science: Part A**, v.2, p. 4787-4794, 1964.
- GONZALEZ, R.N.; ALIEV, R., Gaseous products formed by gamma-irradiation of biphenol-A polycarbonate, **Polymer Bulletin**, v. 45, p. 419-424, 2000.
- GROSS, M.S.; ROBERTS, G.W.; KISEROW, D.J.; DeSIMONE, J.M. Synthesis of high molecular weight polycarbonate by solid-state polymerization. **Macromolecules**, 34, 3916-3920, 2001.
- HAGENAARS, A.C.; GODDRIE, W.J.; BAILLY, C. Thermally induced redistribution

and degradation of bisphenol A polycarbonate fractions in open and closed systems, **Polymer**, v. 43, p. 5043, 2002.

HERVÉ, P, GARY, G., LERCH, V., Thermomechanical properties of polycarbonate under dynamic loading, **Journal de Physique IV**, v.110, p. 159-164, 2003.

HO, C.H.; KHANH, T.V., Physical aging and time-temperature behavior concerning fracture performance of polycarbonate, **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v.41, p 103-114, 2004.

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

INBERG, J.P.F.; TAKENS, A.; GAYMANS, R.J., Strain rate effects in polycarbonate and polycarbonate/ABS blends, **Polymer**, v. 43, p. 2795-2802, 2002.

JI, G.; XUE, G.; MA, J.; DONG, C., Concentration dependence of crystallinity of polycarbonate by shock-cooling and subsequent freeze-drying of its various solutions. **Polymer**, v.37, n.15, p. 3255-3258, 1996.

KALSI, P.C.; RAMASWAMI, A., Study of effects of γ -irradiation on Tuffak polycarbonate track detector by TG, **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 78, p. 793-797, 2004.

KIM, W.B.; UPENDRA, A.J.; LEE, J.S.; Making polycarbonates without employing phosgene: An overview on catalytic chemistry of intermediate and precursor syntheses for polycarbonate, **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v.43, p. 1897, 2004.

KOZLOV, C.V.; DOLBIN, I.V.; ZAIKOV, G.E., A structural model of an accessibility of polycarbonate melt to thermooxidative degradation process, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, p. 3765-3768, 2006.

KROSCWITZ, J.I, Polymers, **High performance polymers and composites – Encyclopedia reprint series**, Ed. John Wiley & Sons, 1991.

LACH, R.; GRELLMANN W., Time-and temperature – dependent fracture mechanics

of polymers: General aspects at monotonic quasi-static and impact loading conditions, **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 293, p. 555-567, 2008.

LASKARAKIS, A.; KASSAVETIS, S.; GRAVALIDIS, C.; LOGOTHETIDIS, S., In situ and real-time optical investigation of nitrogen plasma treatment of polycarbonate, **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v. 268, p. 460-465, 2010.

LEE, O.S.; KIM, G.H., Thickness effects on mechanical behavior of a composite material (1001 P) and polycarbonate in split Hopkinson pressure bar technique, **Journal of Materials Science**, Letters, v.19, p. 1805-1808, 2000.

LI, Z.; LAMBROS, J, Strain rate effects on the thermomechanical behavior of polymers, **International Journal of Solids and Structures**, v. 38, p. 3549-3562, 2001.

LI, H.M.; FANG, Q.; WANG, T.J.; BEON, H.G., Effect of cyclic loading on tensile properties of PC and PC/ABS, **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p. 1422-1432, 2008.

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

MANO, E.B.; **Polímeros como Materiais de Engenharia**. 1. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2000.

MANO, E.B.; MENDES, L.C. **Introdução a Polímeros**. .2. ed. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 2001.

MANO, E, B., PACHECO, E. B. A. V, BONELLI, C. M. C.. **Meio ambiente, poluição e reciclagem**. São Paulo, SP: Ed. Edgard Blucher Ltda., 2005.

MEIJER, H.E.H.; GOVAERT, L.E., Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties, **Progress in Polymer Science**, v.30, p. 915-938, 2005.

MELO, N.S.; WEBER, R.P., MIGUEZ SUAREZ, J.C., Toughness behavior of

- gamma-irradiated polycarbonate, **Polymer Testing**, v.26, p.315-322, 2007.
- MEYERS, M.A., **Dynamic behavior of materials**, John Wiley & Sons, p.1, 1994.
- MEYERS, M.A.; CHAWLA, K.K., **Mechanical behavior of materials**, ed. Springer-Verlag, New York, 2008.
- MIGUEZ SUAREZ, J.C., **Influência da radiação gama no comportamento na fratura de mistura de polietilenos reciclados**. Tese de doutorado, IMA/UFRJ, 1999.
- MULLIKEN, A.D.; BOYCE, M.C., Polycarbonate and a polycarbonate-POSS nanocomposite at high rates of deformation, **Journal of Engineering Materials and Technology**, v. 128, p. 543-550, 2006.
- NAIK, N.K.; PERLA, Y, Mechanical behaviour of acrylic under high strain rate tensile loading, **Polymer Testing**, v. 27, p. 504-512, 2008.
- NOUH, S.A.; MOHAMED, A.; HUSSIENY, H.M.; HEGAZY, T.M., Modification induced by alpha particle irradiation in makrofol polycarbonate, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 109, p.3447-3451, 2008.
- OKUYAMA, K.; SUGIYAMA, J.; NGAHATA, R.; ASAI, M.; VEDA, M.; TAKEUCHI, K., Direct syntheses of polycarbonate from carbon monoxide and bisphenol A catalyzed by Pd-carbene complex, **Macromolecules**, v.36, p 6953, 2003.
- OTHMAN, C.S.; HAMOUZ, A.; SWEILEH, B.A.; AL-SALAH, H.A., Synthesis and characterization of polycarbonates by melt-phase interchange reactions with alkylene and arylene disphenyl dicarbonates, **Journal of Applied Polymer Science**, v. 102, p. 3597, 2006.
- PAKULL, R.; GRIGO, U.; FREITAG, D., Current developments in materials technology and engineering report 42, Polycarbonates. **Rapra Review Reports**, Pergmon Press, Oxford, New York, p. 3-110, 1991.
- PARRINGTON, R.J., Fractography of Metals and Plastics, **Practical Failure Analysis**, v.2, n.5, p. 16-19, 2002.

- PEREZ, J.M.; VILAS, J.L.; LAZA, J.M.; ARNAIZ, S.; MIJANGOS, F.; BILBAO, E.; RODRIGUEZ, M.; LEON, L.M., Effect of reprocessing and accelerated aging on thermal and mechanical polycarbonate properties, **Journal of Materials Processing Technology**, v.210, p.727-733, 2010.
- PESSEY, D.; BAHLOULI, N.; PATTOFATTO, S.; AHZI, S., Polymer composites for the automotive industry: characterization of the recycling effect on the strain rate sensitivity, **International Journal of Crashworthiness**, v.13, n.4, p.411-424, 2008.
- PICKETT, J.E.; GIBSON, D.A.; GARDNER, M.M., Effects of irradiation conditions on the weathering of engineering thermoplastic, **Polymer Degradation and Stability**, v.93, p.1597-1606, 2008.
- PCLIGHT, **Catálogo comercial do policarbonato PCLIGHT**, Policarbonatos do Brasil S.A., São Paulo, 2004.
- PLUNKETT, B., CAZACU, O., LEBENSOHN, R.A., BARLAT, F., Elastic-viscoplastic anisotropic modeling of textured metals and validation using the Taylor cylinder impact test, **International Journal of Plasticity**, v.23, p. 1001-1021, 2007.
- POWELL, P.C. **Engineering with Polymers**, Chapman and Hall Ltda, p.13-30, 1988.
- RAMANI, R.; RANGANATHAIAH, C, Degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate by UV irradiation, **Polymer Degradation and Stability**, v.69, p.347-354, 2000.
- RAMANI, R.; SHARIFF, G.; THIMMEGOWDA, M.C.; SATHYANARAYANA, P.M.; ASHALATHA, M.B.; BALRAJ, A.; RANGANATHAIA, H.C., Influence of gamma irradiation on the formation of methanol induced micro-cracks in polycarbonate, **Journal of Materials Science**, v. 38, p. 1431-1438, 2003.
- RAMTEKE, A.A.; MAITI, S.N., Mechanical properties of polycarbonate/modified acrylonitrile-styrene-acrylate terpolymer blend, **Journal of Applied Polymer Science**, v.116, p. 486-492, 2010.
- RICHETON, J; AHZI, S., Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress. **International Journal of Solids and Structures**, v.43,

p. 2318-2335, 2006.

RINEHART, J., Stress transients in solids, **HiperDynamics**, Santa Fé, New Mexico, 1975.

RIVATON, A.; MAILHOT, B.; SOULESTIN, J.; VARGHESE, H.; GARDETTE, J.L., Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane-polycarbonate, **Polymer Degradation and Stability**, v. 75, p. 17-33, 2002.

SAJIKI, J.; YONEKUBO, J., Degradation of Bisphenol-A in the presence of reactive oxygen species and its acceleration by lipids and sodium chloride, **Chemosphere**, v.46, p.345-354, 2002.

SARVA, S.S.; BOYCE, M.C., Mechanics of polycarbonate during high rate tension, **Journal of Mechanics of Materials and Structure**, v.2, n.10, p.1853-1880, 2007.

SAWAS, O., BRAR, N.S., RAMAMURTHY, A.C., **Shock Compression of Condensed Matter Conference**, ed. S.C. Schimidt and W.C. Tao, p. 581-584, publ. American Institute of Phusics, Woodbury, New York, 1996.

SCHNABEL, W. **Polymer degradation - Principles and practical applications**. Munique: Ed. Carl Hanser Verlag, 1982.

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

SHARIFF, G.; SATHYANARAYANA, THIMMEGOWDA, M.C.; ASHSLATHA, M.B; RAMANI, R.; AVASTHI, D.K.; RANGANATHAIAH, C., Influence of ion-irradiation on the free volume controlled diffusion process in polycarbonate – a positron lifetime study, **Polymer**, v.43, p. 2819-2826, 2002.

SHARMA, T.; AGGARWAL, S.; SHARMA, A.; KUMAR, S.; MITTAL, V.K.; KALSI, P.C.; MANCHANDA, V.K.; Modification of optical properties of polycarbonate by gamma irradiation, **Radiation Effects and Defects in Solids**, v 163, p. 173-179, 2008.

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

SHIN, H.S.; PARK, S.T.; KIM, S.J., Deformation behavior of polymeric materials by Taulor impact, **International Journal of Modern Physics B**, v.22, n.0, p.1235-1242, 2008.

SIERAKOWSKI, R.L.; CHATURVEDI, S.K., **Dynamic loading and characterization of fiber-reinforced composites**, John Wiley & Sons, Inc., 1997.

SINGH, S.; PRASHER, S., The etching and structural response of makrofol-n and makrofol-kg polycarbonate to γ -irradiation, **Radiation Effects & Defects in Solids**, v. 159, p.359-367, 2004.

SINGH, S; SAMRA, K.S., Surface and bulk structure characterization of proton (3 MeV) irradiated polycarbonate, **Journal of Macromolecular Science**, parte B: Physics, v. 46, p. 1041-1049, 2007.

SINHA, D.; SAHOO, K.L.; SINHA, U.B.; SWU, T.; CHEMSEDDINE, A.; FINK, D., Gamma-induced modifications of polycarbonate polymer, **Radiation Effects and Defects in Solids**, v. 159, p. 587-595, 2004.

SIVALINGAM, G.; MADRAS, G., Dynamics of lipax catalyzed enzymatic degradation of poly(bisphenol-A carbonate), **Journal of Applied Polymer Science**, v.91, p.2391, 2004.

SIVIOUR, C.R.; WALLEY, S.M.; PROUD, W.G.; FIELD, J.E., The high strain rate compressive behavior of polycarbonate and polyvinylidene difluoride, **Polymer**, v.46, p.12546-12555, 2005.

SIVIOUR, C.R.; WALLEY, S.M.; PROUD, W.G.; FIELD, J.E., Mechanical behavior of polymers at high rates of strain, **Journal de Physique IV**, v. 134, p. 949-955, 2006.

STEPHEN, M.G.; ROBERTS, G. W.; KISERON, D.J.; DeSIMONE, J.M. Crystallization and solid-state polymerization of poly(bisphenol A carbonate) facilitated by supercritical CO₂, **Macromolecules**, v.33, p. 40, 2000.

STOKES, V.K.; BUSHKO, W.C., On the phenomenology of yield in bisphenol-A

polycarbonate, **Polymer Engineering and Science**, v. 35, issue 4, p. 291-304, 1995.

TJANDRAATMADJA, G.F.; BURN, L.S.; JOLLANDS, M.C., Evaluation of commercial polycarbonate optical properties after QUV-A radiation – the role of humidity in photodegradation, **Polymer Degradation and Stability**, v.78, p. 435-448, 2002.

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

VECCHIO, K.S.; JIANG, F., Improved pulse shaping to achieve constant strain rate and stress equilibrium in split-Hopkinson pressure bar testing, **Metallurgical and Materials Transactions A**, V. 38A, p. 2655-2665, 2007.

VORSELAARS, B.; LYULIN, A.V.; MICHELS, M.A.J. Microscopic mechanisms of strain hardening in glassy polymers, **Macromolecules**, v. 42, p. 5829-5842, 2009.

WARD, I.M., **Mechanical Properties of Solid Polymers**, Department of Physics, The University of Leeds, Willey- Interscience, New York, 1971.

WEBER, R.P.; MIGUEZ SUAREZ, J.C. Behavior of polycarbonate armor: Influence of gamma irradiation. **Journal of Physique IV**, v. 134, p. 941-947, 2006.

WEIBIN, G.; SHIMIN, H.; MINJIAO, Y; LONG, J.; YI, D. The effects of hydrothermal aging on properties and structure of bisphenol A polycarbonate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 94, p. 13-17, 2009.

YIN, Z.N.; WANG, T.J., Deformation response and constitutive modeling of PC, ABS, PC/ABS alloys under impact tensile loading, **Materials Science and Engineering A**, v.527, p.1461-1468, 2010.

YOKOO, M., KAWAI, N., HIRONAKA, Y., Diagnostic system to measure spatial and temporal profiles of shock front using compact two-stage light-gas gun and line reflection method, **Review of Scientific Instruments**, v.78, 043904, 2007.

YOUNG, R.J.; KINLOCH, A.J., **Fracture behaviour of polymers**, ed. Elsevier Applied Science Publishers, p. 30-42, 1985.

WU, W.; TURNER, A.P.L., Shear bands in polycarbonate, **Journal of Polymer Science**, v.11, p.2199-2208, 1973.

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

8. APÊNDICES

8.1. APÊNDICE 1: DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

TAB 8.1: Resultados individuais da densidade referentes ao policarbonato, antes e após irradiação gama.

Condição	amostra	a	b	Temp.	f	ρ
Como recebido	1	2,744	0,443	22 °C	0,9978	1,19
	2	2,980	0,483	22 °C	0,9978	1,19
	3	2,658	0,424	22 °C	0,9978	1,19
Irradiado com 340 kGy	1	2,868	0,461	22 °C	0,9978	1,19
	2	2,787	0,444	22 °C	0,9978	1,19
	3	2,864	0,460	22 °C	0,9978	1,19

$$\rho = \frac{a}{a-b} \cdot f$$

onde:

a – peso da amostra seca em gramas;

b - peso da amostra imersa em água destilada, em gramas;

Temp – temperatura da água destilada durante o ensaio;

f – densidade da água destilada na temperatura de ensaio;

ρ – densidade da amostra de policarbonato

8.2. APÊNDICE 2 – ENSAIO DE DUREZA

TAB 8.2: Resultados individuais da dureza Rockwell M referentes ao policarbonato, antes e após irradiação gama.

Dose (kGy)	0 kGy “como recebido”	340 kGy
Impressão 1	59 RM	52 RM
Impressão 2	58 RM	51 RM
Impressão 3	61 RM	53 RM
Impressão 4	60 RM	52 RM
Impressão 5	59 RM	53 RM
Impressão 5	56 RM	54 RM
Impressão 7	54 RM	54 RM
Impressão 8	56 RM	53 RM
Impressão 9	55 RM	52 RM
Impressão 10	55 RM	52 RM
Média	57,3 RM	52,6 RM
Desvio Padrão	2,28 RM	0,92 RM

8.3. APÊNDICE 3 – ENSAIO DE TRAÇÃO

TAB. 8.3: Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração “como recebido”

PC “como recebido”			
	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (mm/mm)
Cp 01 *	1055	59,5	0,91
Cp 02	1041	57,2	0,87
Cp 03 *	1072	58,1	0,97
Cp 04	-	-	-
Cp 05	-	-	-

Cp * - corpo de prova se desprende da garra, produzindo deslizamento.

TAB. 8.4: Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração irradiado com 340 kGy

PC irradiado			
	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (mm/mm)
Cp 01	998	54,1	0,37
Cp 02	-	-	-
Cp 03	1104	54,3	0,32
Cp 04 *	1104	54,2	0,58
Cp 05 *	-	-	-

Cp * - corpo de prova se desprende da garra, produzindo deslizamento.

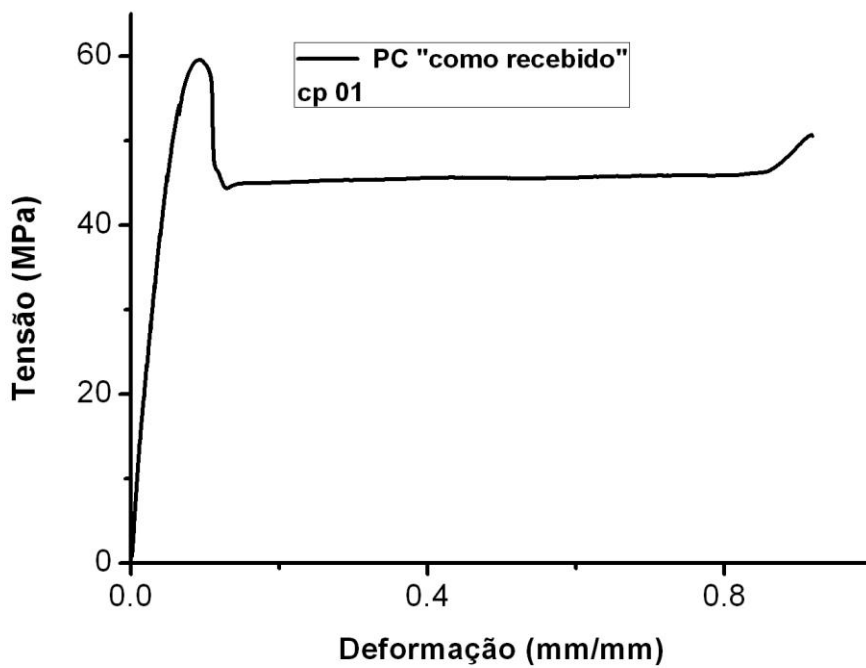


FIG.8.1: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de tração do cp 01 do PC “como recebido”.

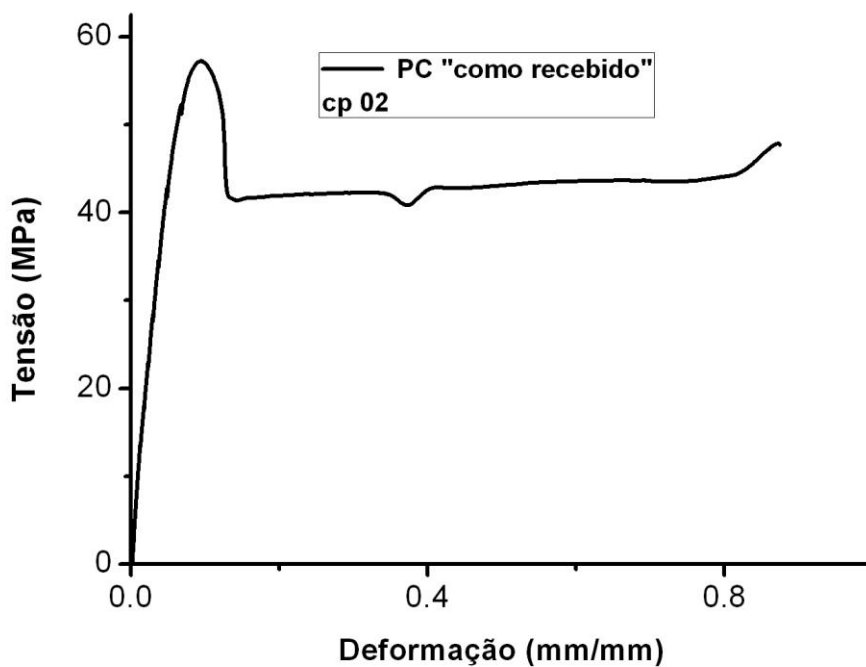


FIG.8.2: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de tração do cp 02 do PC “como recebido”.

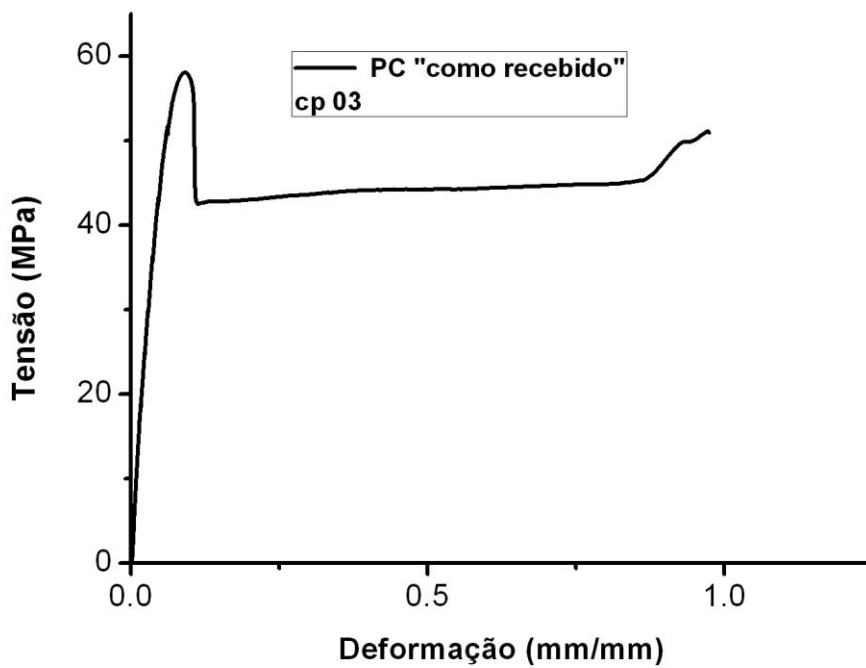


FIG.8.3: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de tração do cp 03 do PC “como recebido”.

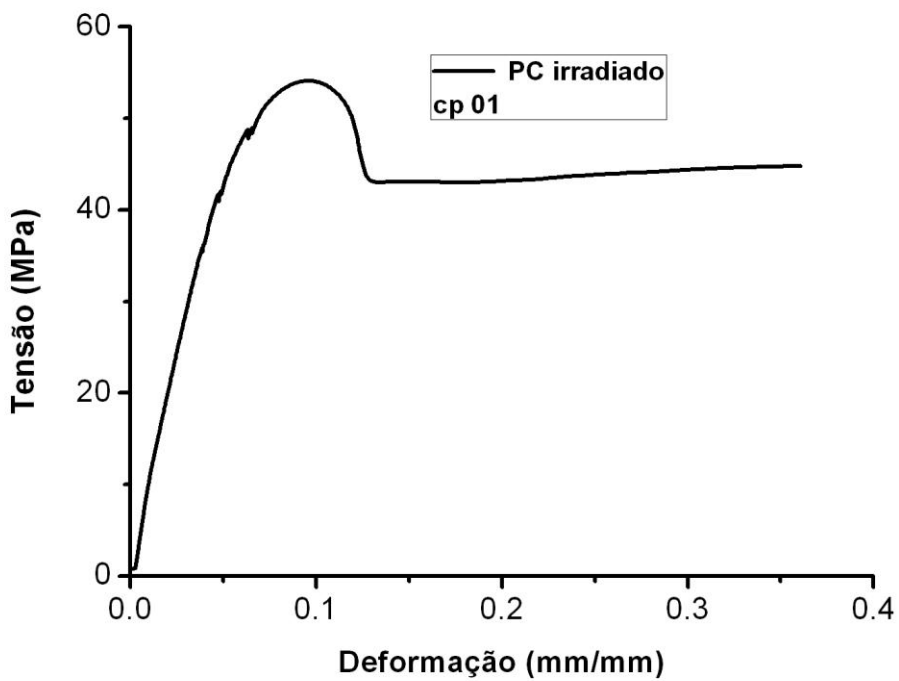


FIG.8.4: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de tração do cp 01 do PC irradiado

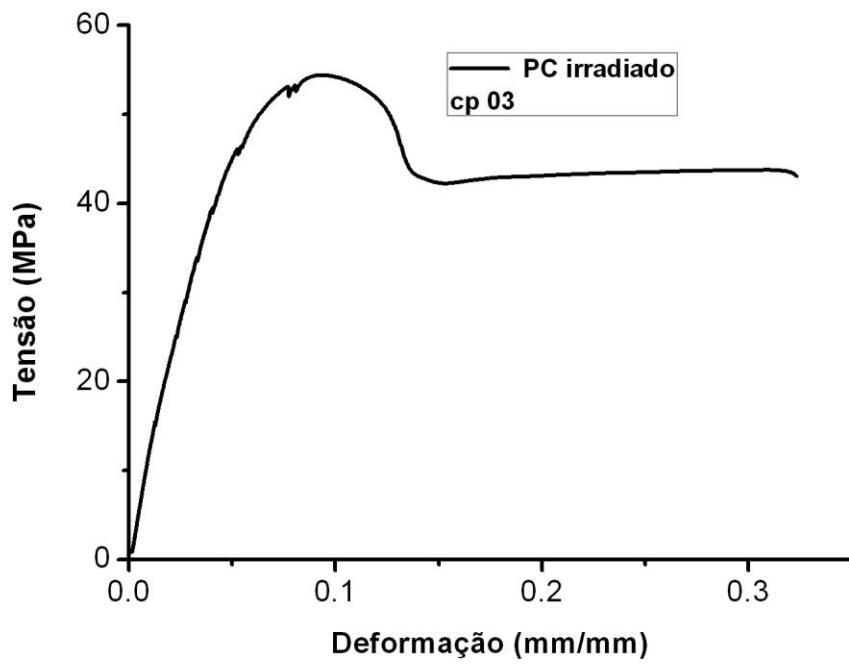


FIG.8.5: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de tração do cp 03 do PC irradiado.

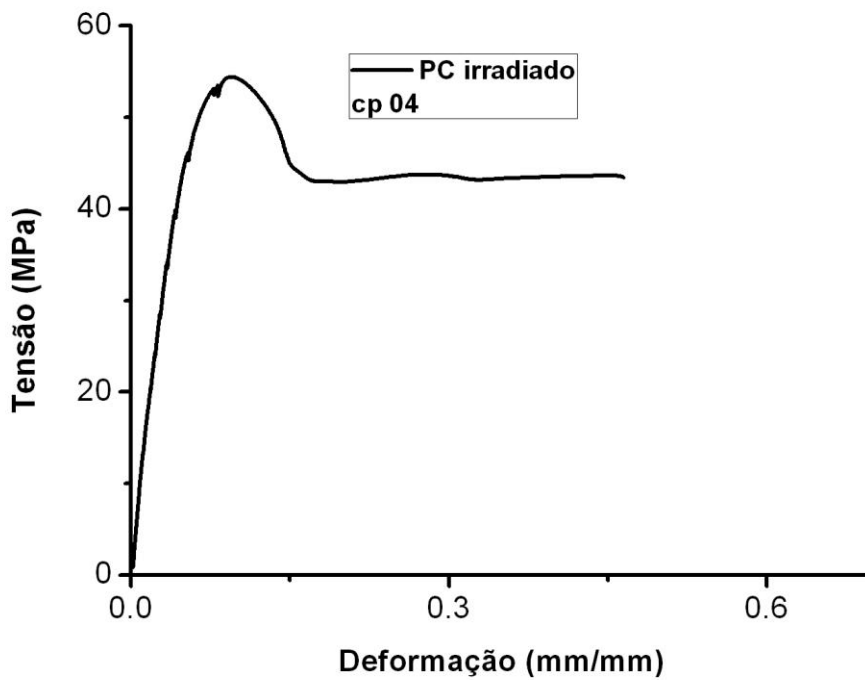


FIG.8.6: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de tração do cp 04 do PC irradiado.

8.4. APÊNDICE 4 – ENSAIO DE FLEXÃO

TAB. 8.5: Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em flexão “como recebido”

PC “como recebido”		
	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)
Cp 01	2222	91
Cp 02	2219	92
Cp 03	2190	92
Cp 04	2226	92
Cp 05	2236	92

TAB. 8.6: Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em flexão irradiado com 340 kGy

PC irradiado		
	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)
Cp 01	2355	88
Cp 02	2341	88
Cp 03	2344	87
Cp 04	2338	87
Cp 05	2325	87

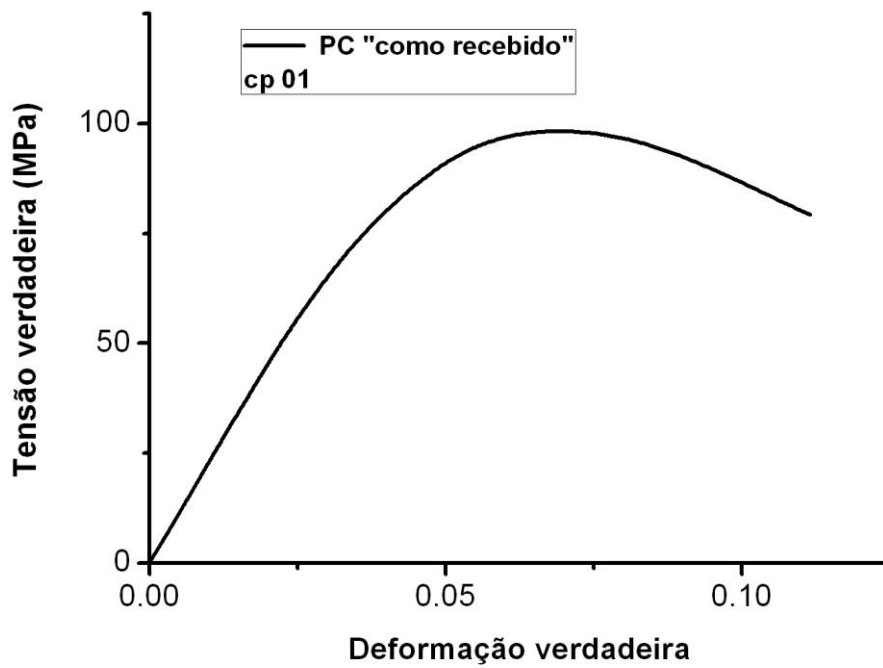


FIG.8.7: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 01 do PC “como recebido”.

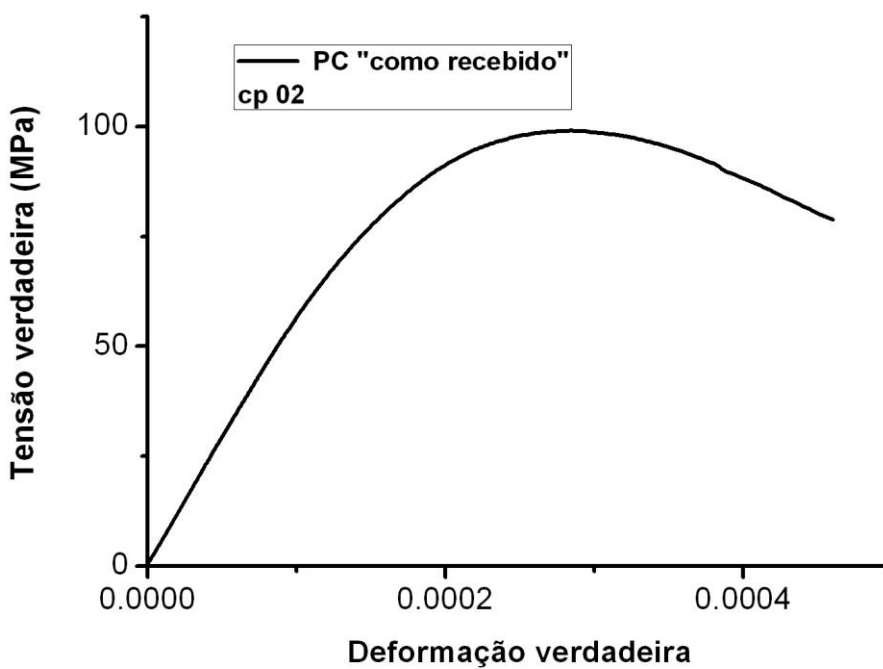


FIG.8.8: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 02 do PC “como recebido”.

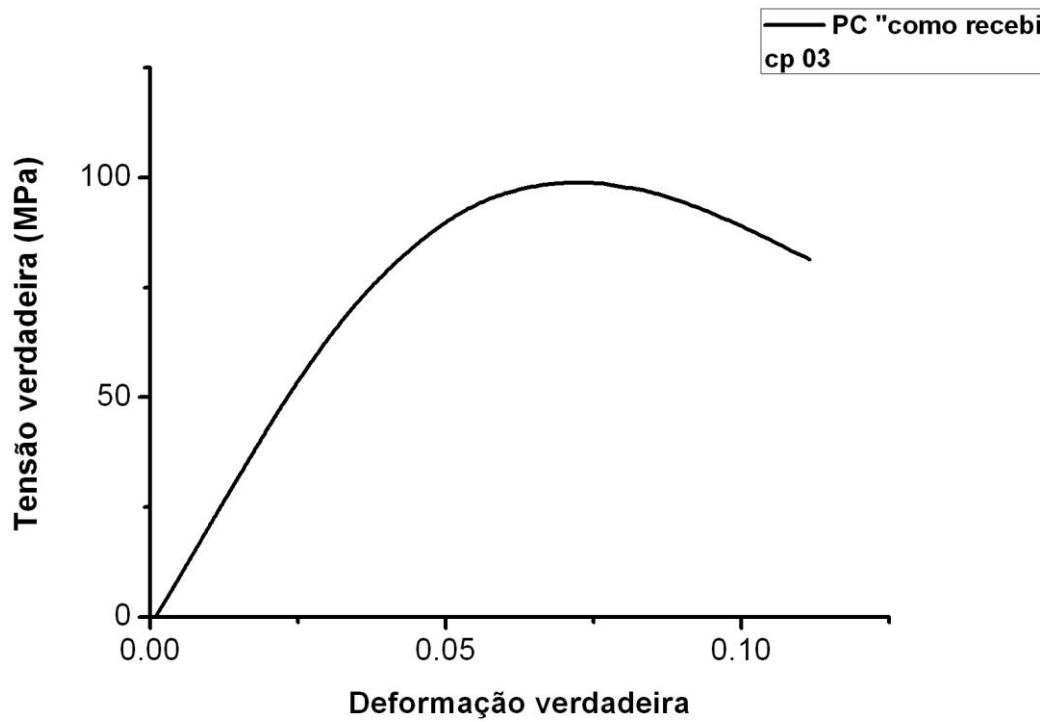


FIG.8.9: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 03 do PC “como recebido”.

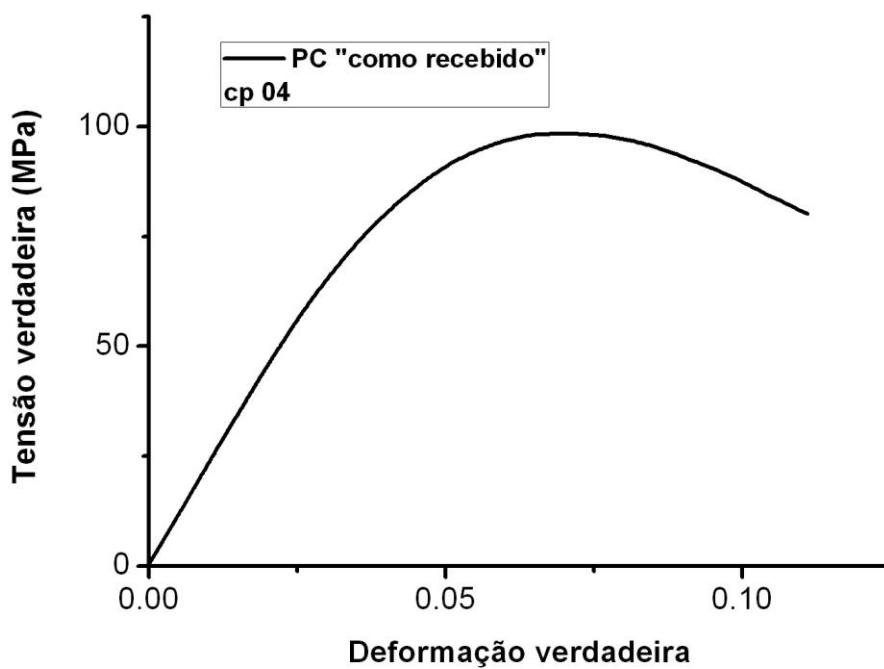


FIG.8.10: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 04 do PC “como recebido”.

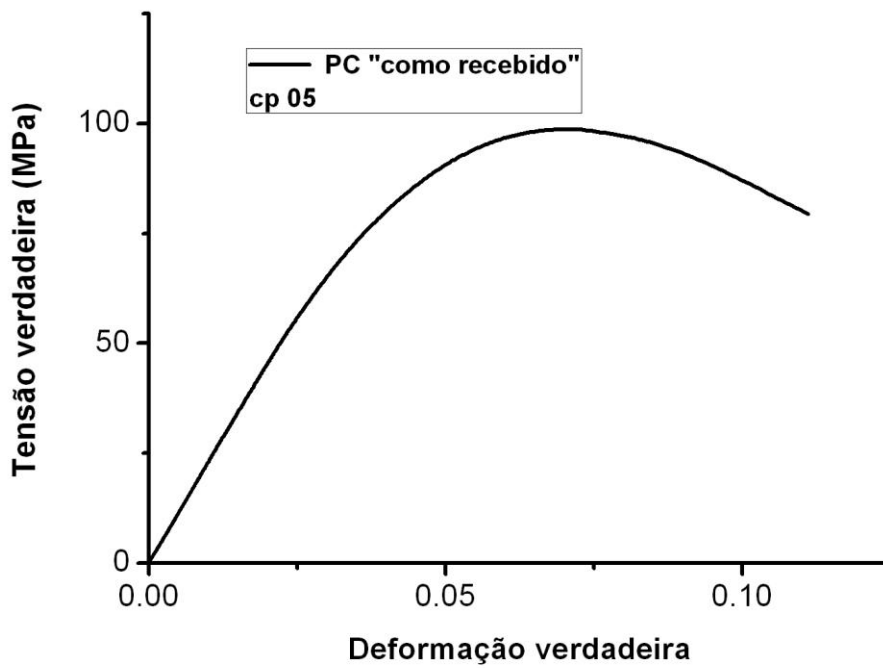


FIG.8.11: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 05 do PC "como recebido".

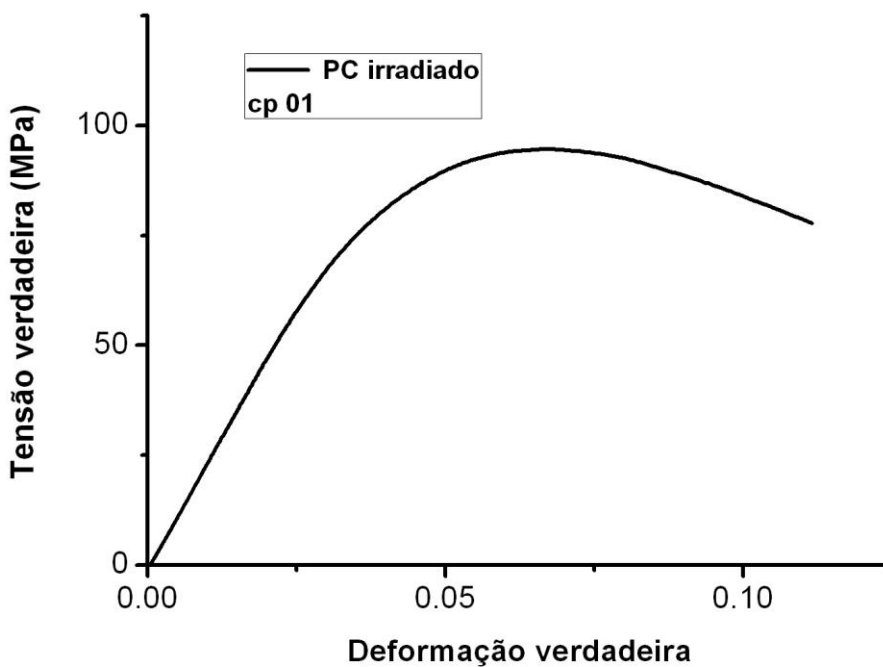


FIG.8.12: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 01 do PC irradiado.

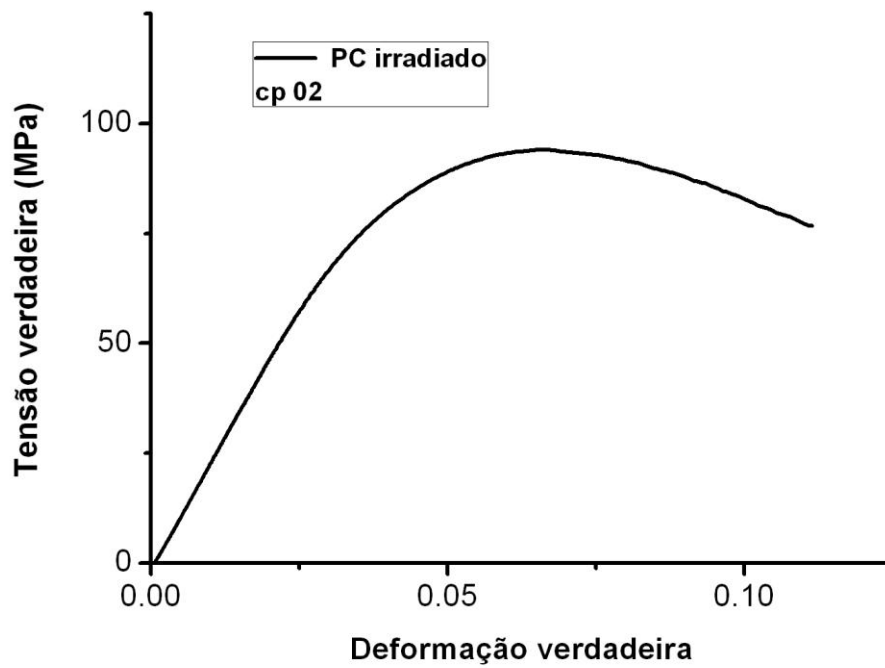


FIG.8.13: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 02 do PC irradiado.

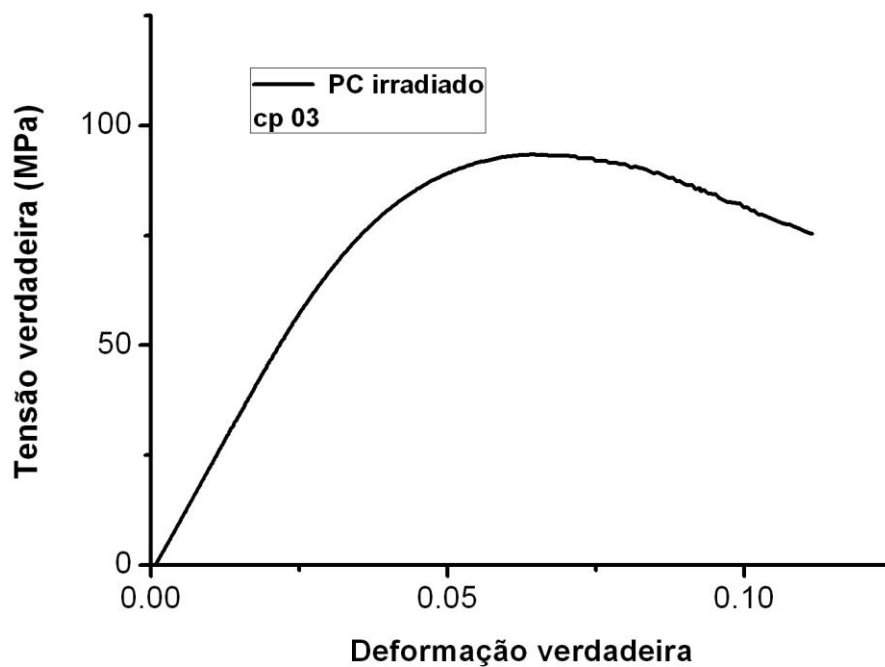


FIG.8.14: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 03 do PC irradiado.

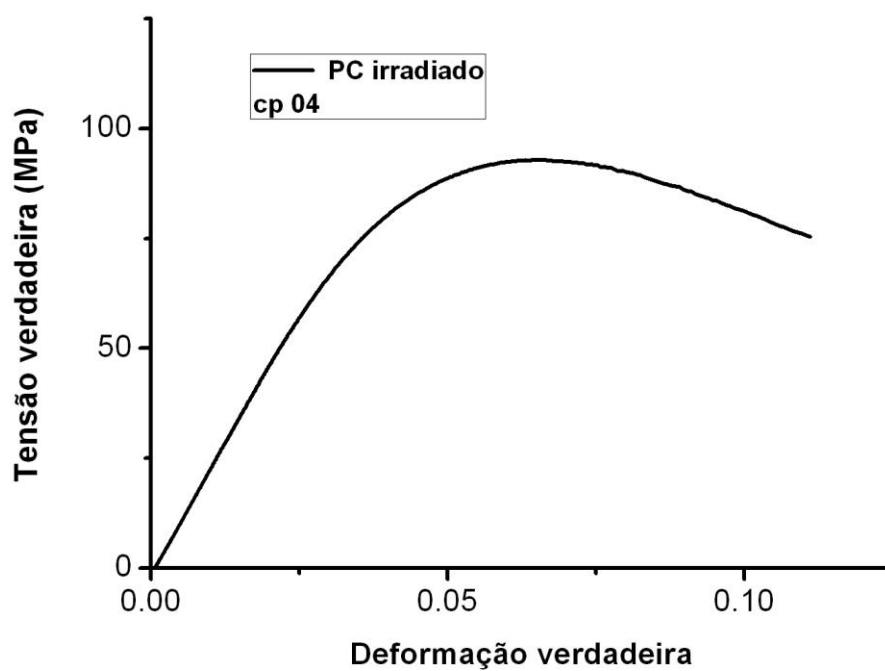


FIG.8.15: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 04 do PC irradiado.

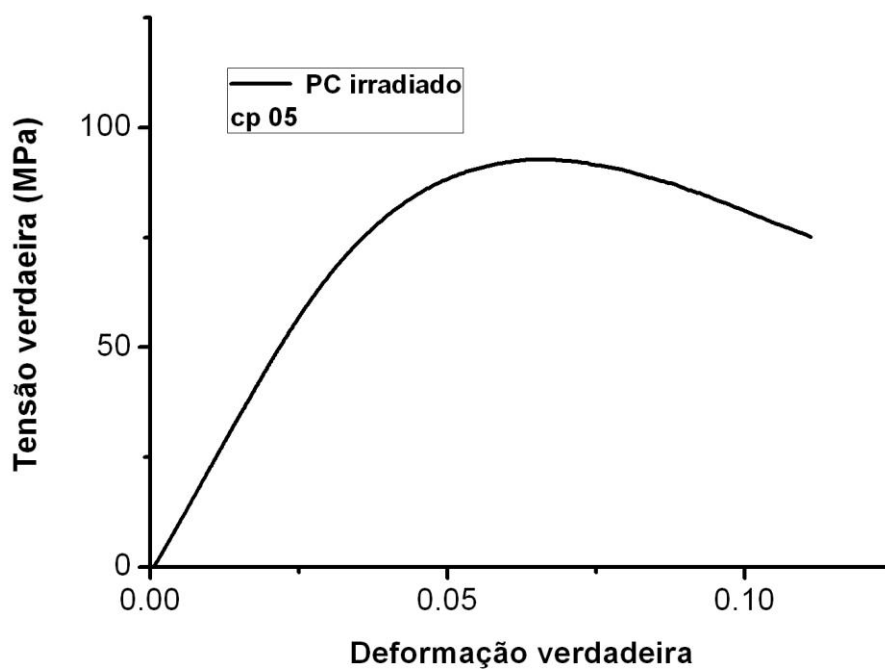


FIG.8.16: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de flexão do cp 05 do PC irradiado.

8.5. APÊNDICE 5 – ENSAIO DE COMPRESSÃO

ENSAIO A TEMPERATURA AMBIENTE

TAB. 8.7: Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em compressão
“como recebido”

PC “como recebido”		
	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)
Cp 01	1116	65
Cp 02	1100	61
Cp 03	907	61

TAB. 8.8: Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em compressão
irradiado com 340 kGy

PC irradiado		
	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)
Cp 01	1337	61
Cp 02	1287	60
Cp 03	1283	61

ENSAIO A TEMPERATURA DE -10°C

TAB. 8.9: Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em compressão
“como recebido”

PC “como recebido”		
	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)
Cp 01	1189	69
Cp 02	1167	69
Cp 03	1118	74

TAB. 8.10: Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em compressão
irradiado com 340 kGy

PC irradiado		
	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)
Cp 01	1415	67
Cp 02	1279	65
Cp 03	1584	67

ENSAIO A TEMPERATURA AMBIENTE

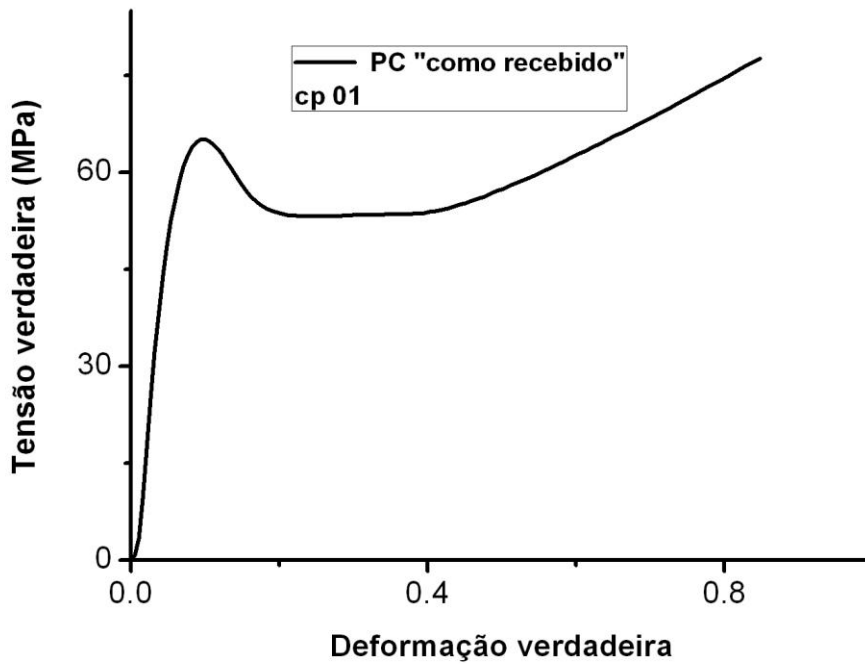


FIG.8.17: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 01 do PC "como recebido".

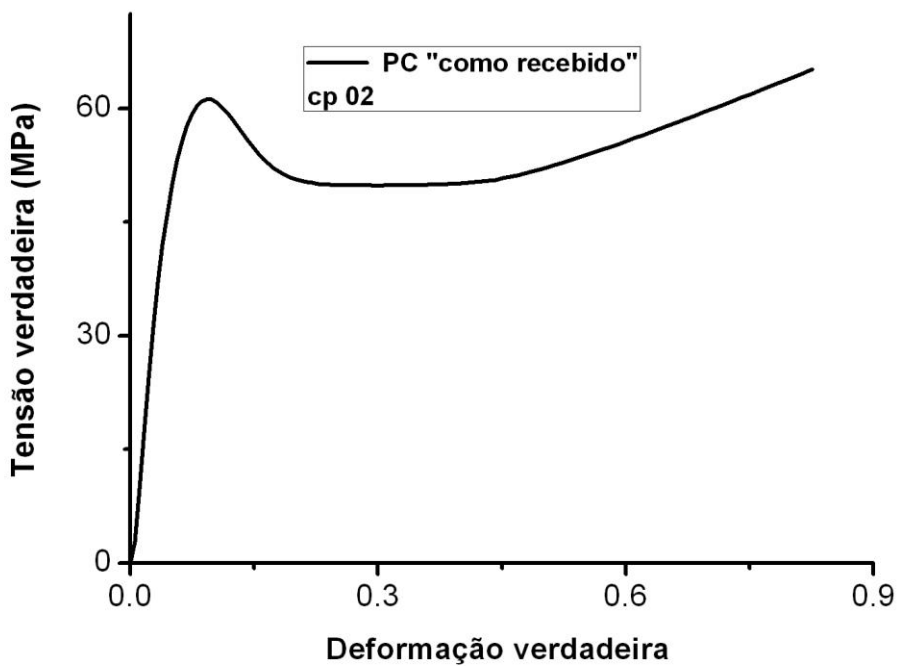


FIG.8.18: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 02 do PC "como recebido".

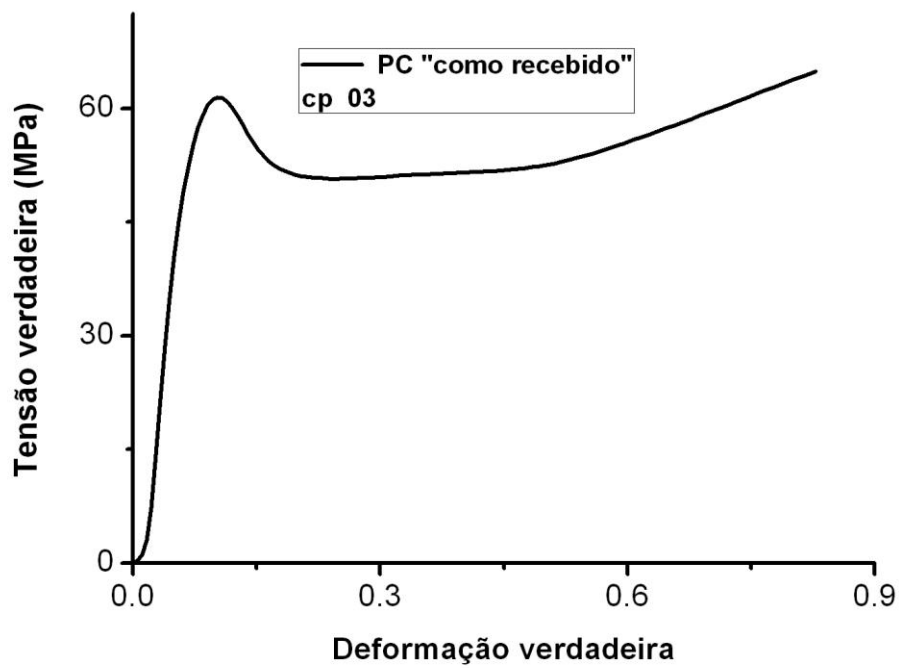


FIG.8.19: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 03 do PC "como recebido".

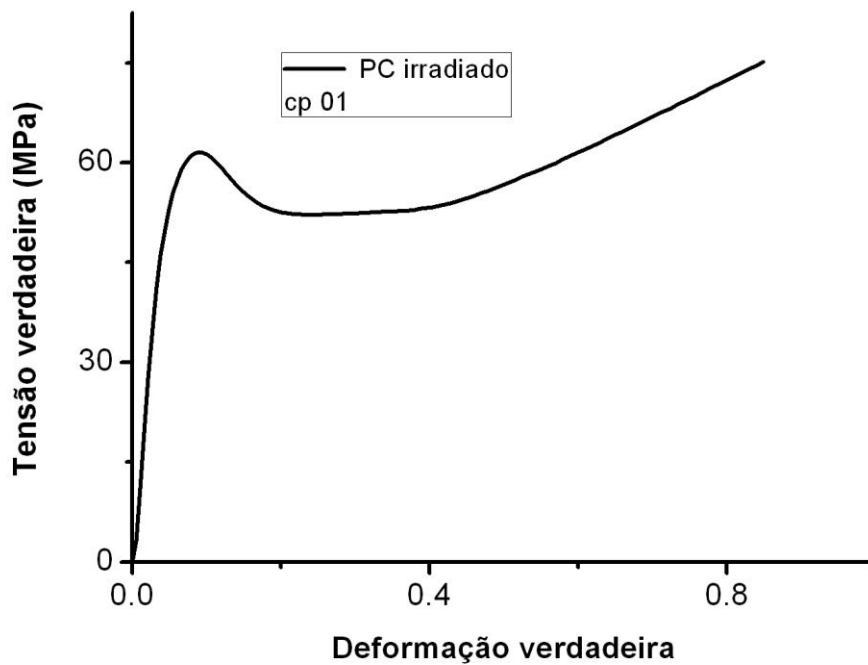


FIG.8.20: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 01 do PC irradiado.

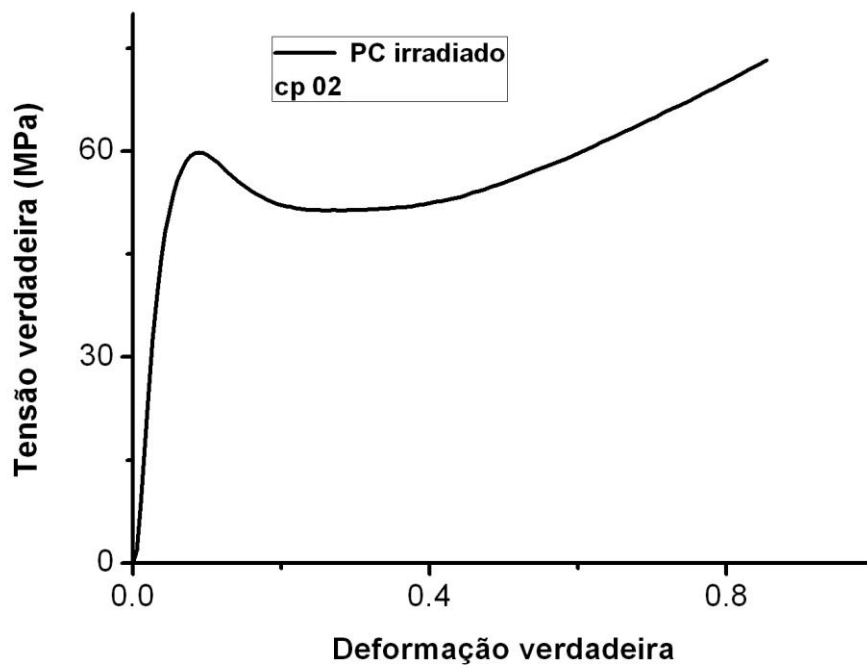


FIG.8.21: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 02 do PC irradiado.

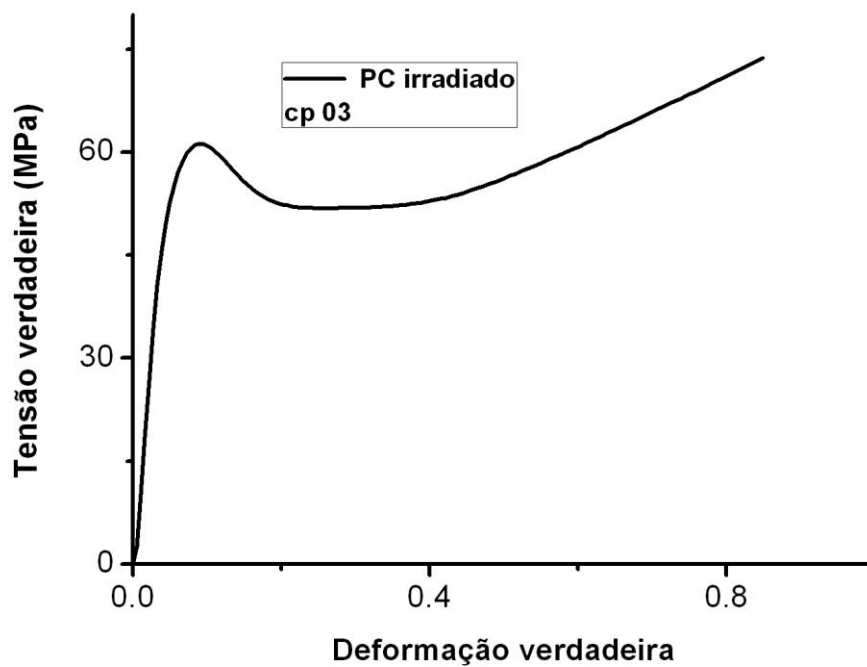


FIG.8.22: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 03 do PC irradiado”.

ENSAIO A TEMPERATURA DE -10°C

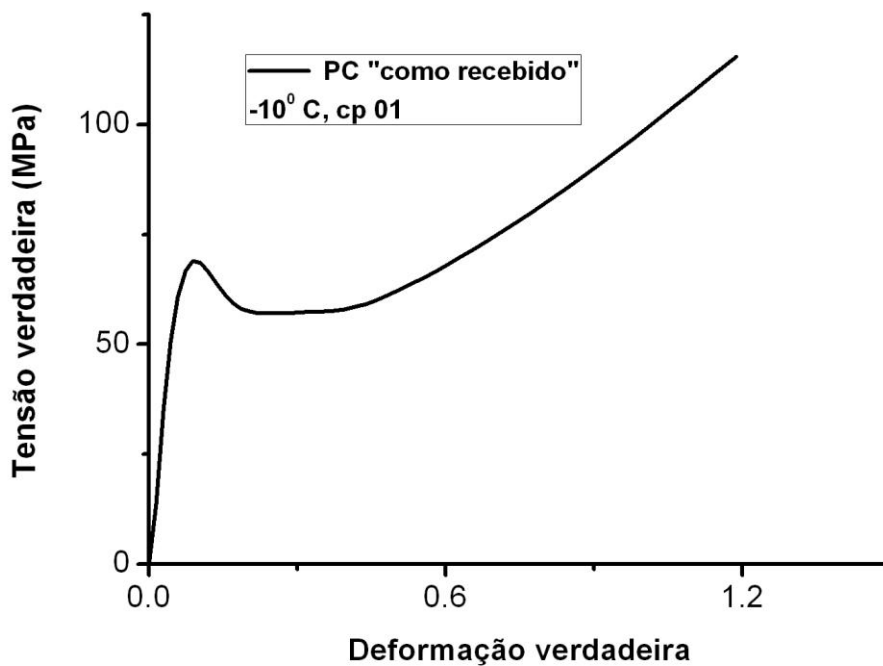


FIG.8.23: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 01 do PC "como recebido".

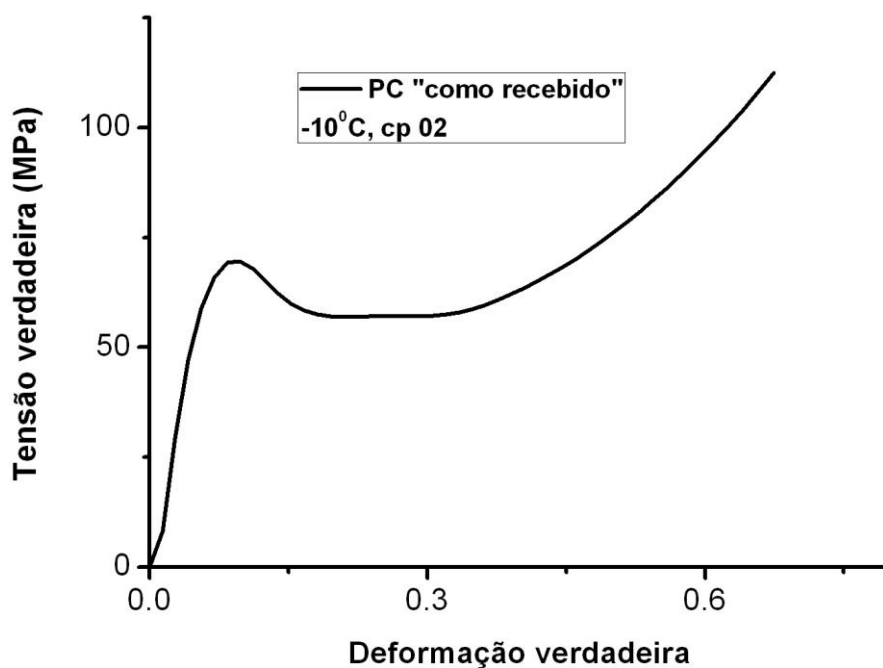


FIG.8.24: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 02 do PC "como recebido".

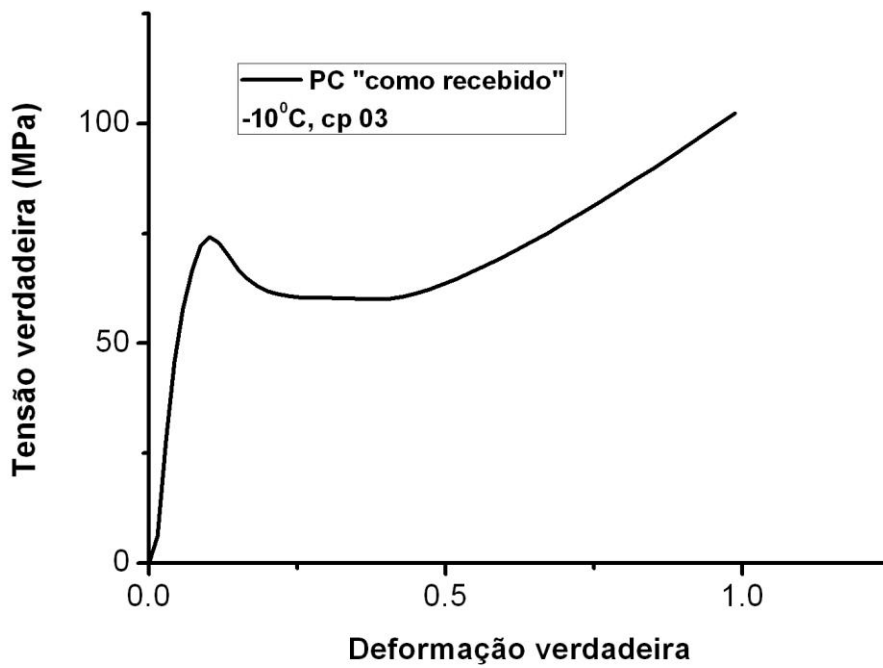


FIG.8.25: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 03 do PC "como recebido".

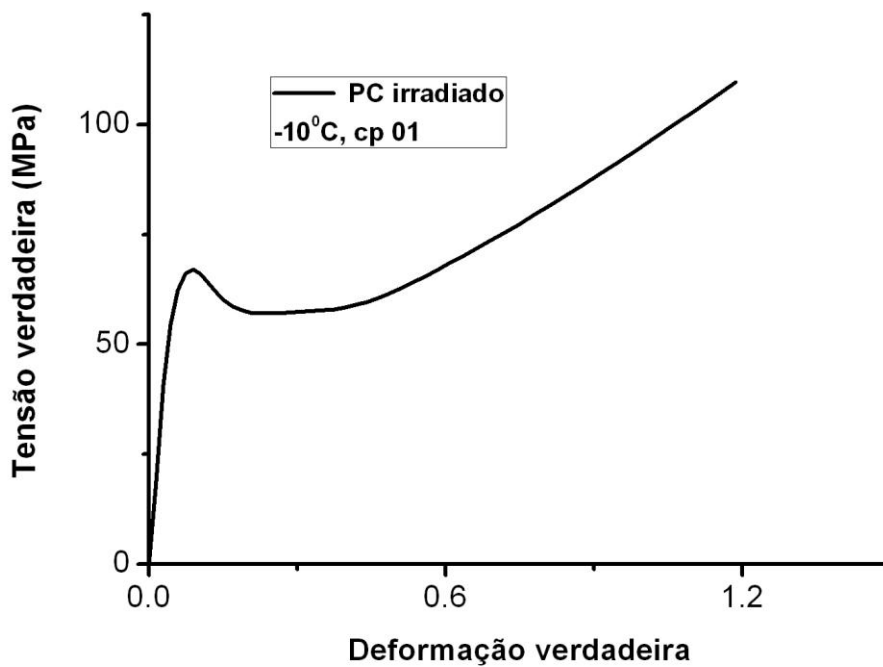


FIG.8.26: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 01 do PC irradiado.

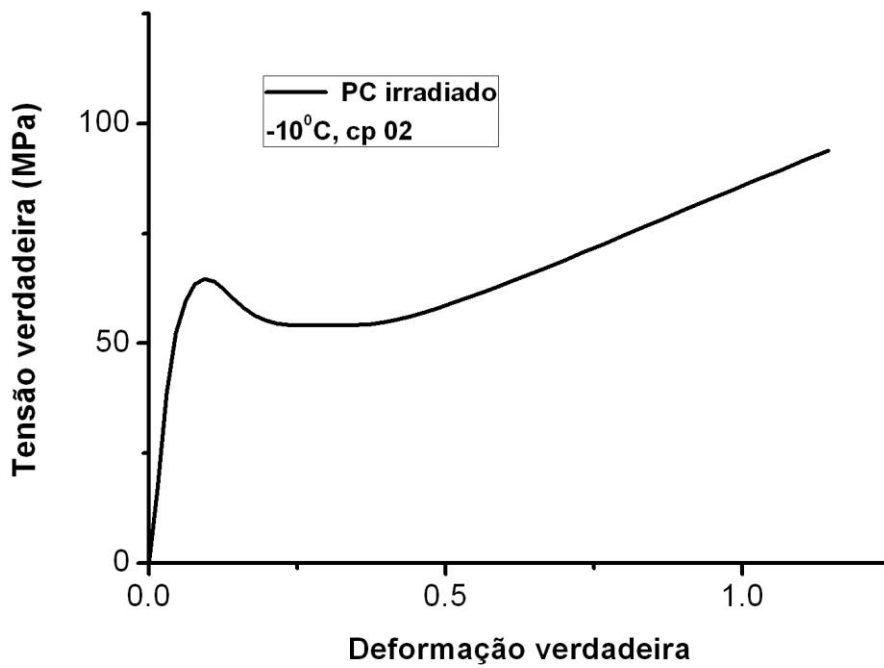


FIG.8.27: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 02 do PC irradiado.

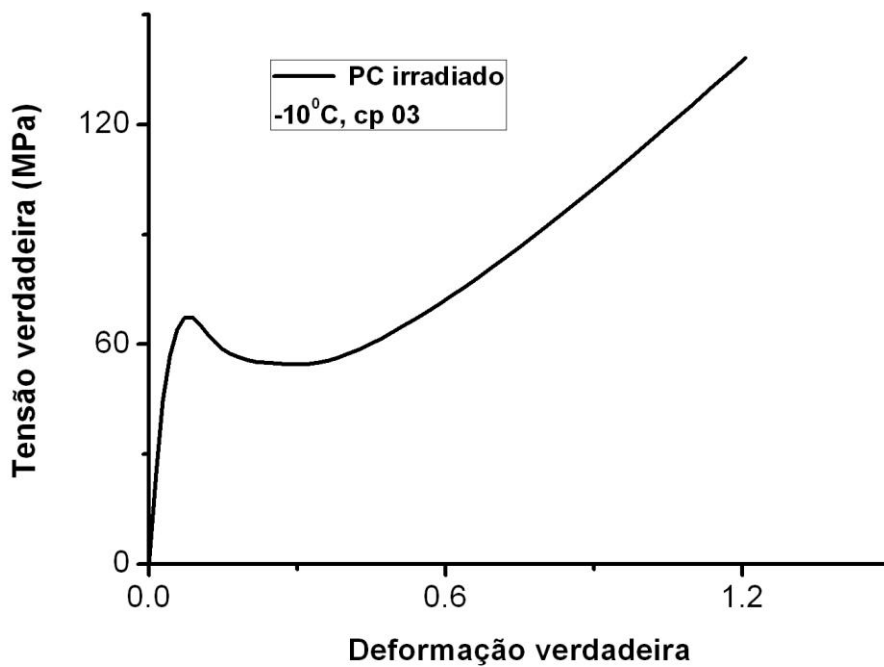


FIG.8.28: Curva tensão-deformação de engenharia obtida no ensaio de compressão do cp 03 do PC irradiado.

8.6. APÊNDICE 6 – ENSAIO DE IMPACTO CHARPY

TAB. 8.11: Resultados individuais de energia absorvida, dimensões dos corpos de prova e resistência ao impacto do ensaio de impacto Charpy.

Policarbonato “como recebido”				
	Largura (mm)	Altura (mm)	Energia absorvida (J)	Resistência ao impacto (J/mm ²)
cp 01	10,0	5,9	179,5	298
cp 02*	-	-	-	-
cp 03	10,0	5,9	211,5	351
cp 04	10,0	5,9	194,6	323
cp 05*	-	-	-	-
Policarbonato irradiado com 340 kGy				
	Largura (mm)	Altura (mm)	Energia absorvida (J)	Resistência ao impacto (J/mm ²)
cp 01*	-	-	-	-
cp 02*	-	-	-	-
cp 03	10,0	5,8	154,5	261
cp 04	9,9	5,8	156,5	267
cp 05	9,9	5,8	173,5	297

* corpo de prova falhou

8.7. APÊNDICE 7 – ENSAIO DINÂMICO (BARRA HOPKINSON)

ENSAIO À TEMPERATURA AMBIENTE

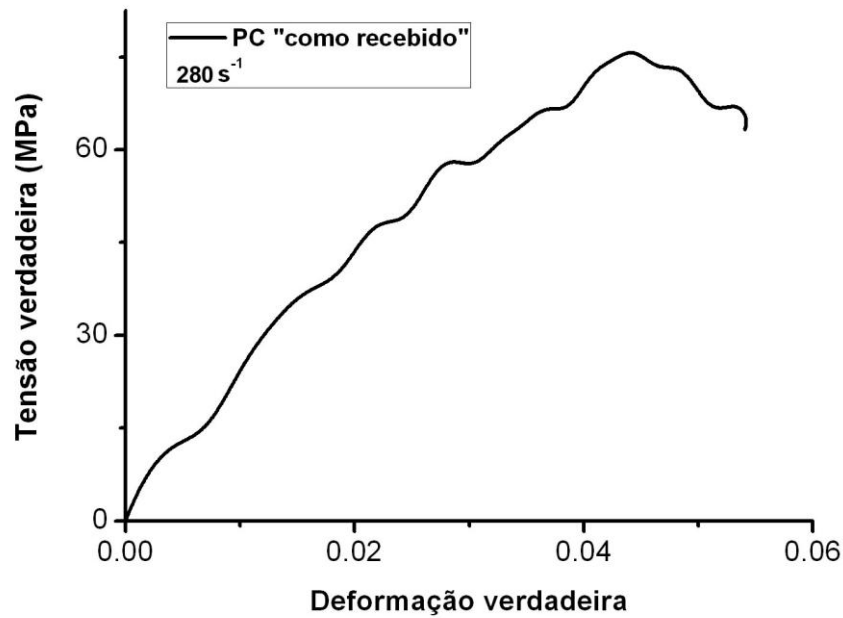


FIG.8.29: Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 280 s⁻¹.

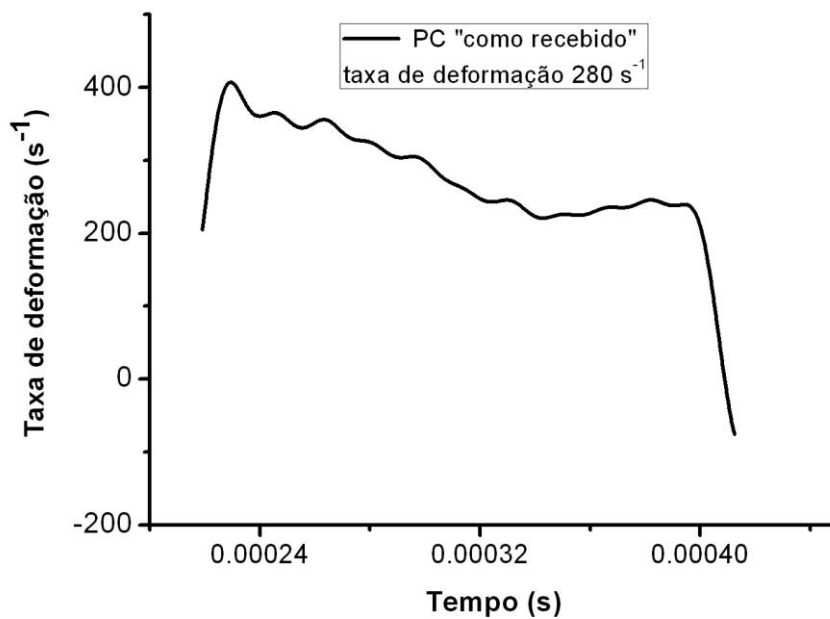


FIG.8.30: Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de

deformação de 280 s^{-1} .

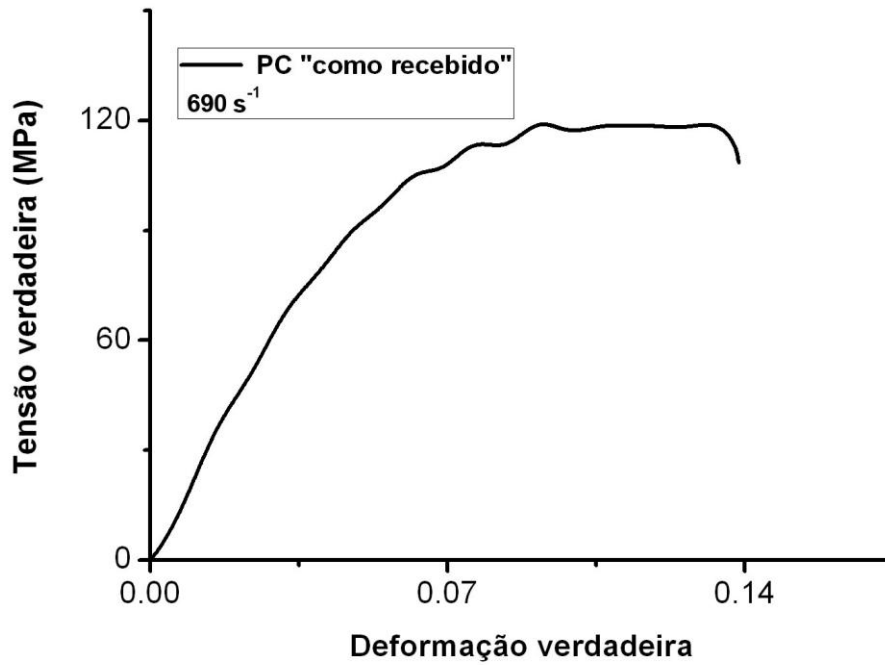


FIG.8.31: Curva tensão-deformação verdadeira do PC "como recebido" na taxa de deformação de 690 s^{-1} .

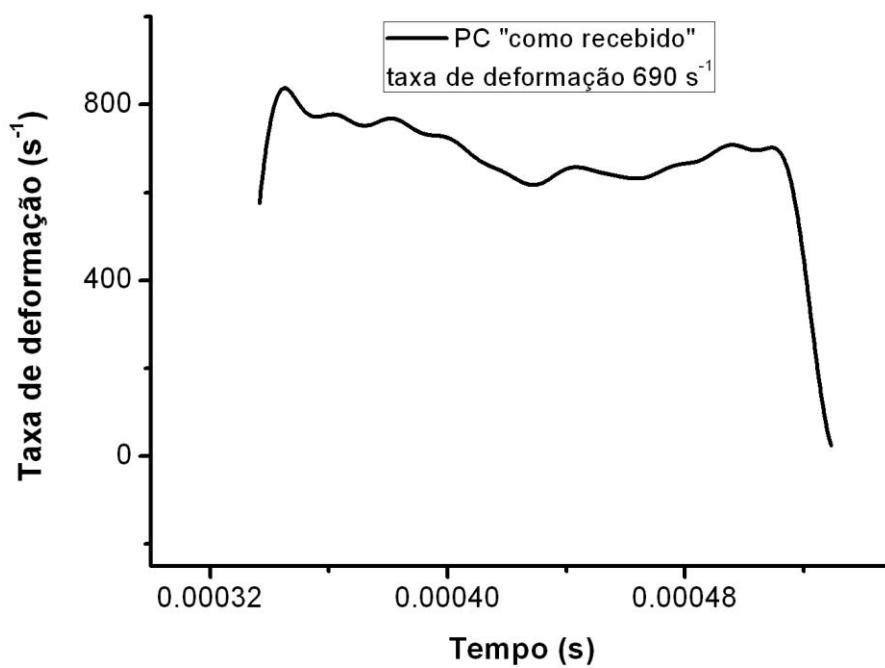


FIG.8.32: Curva taxa de deformação-tempo do PC "como recebido" na taxa de

deformação de 690 s^{-1} .

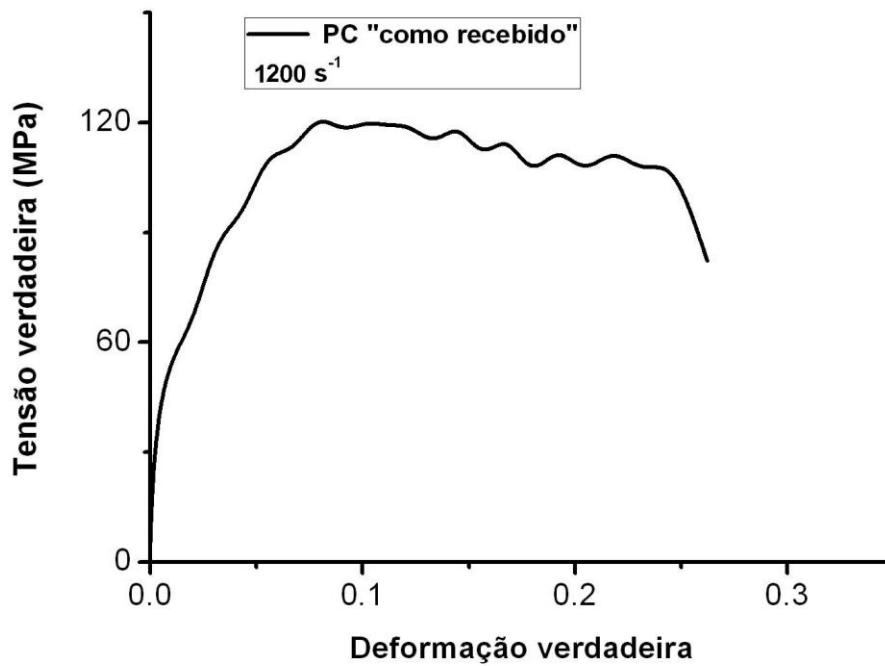


FIG.8.33: Curva tensão-deformação verdadeira do PC "como recebido" na taxa de deformação de 1200 s^{-1} .

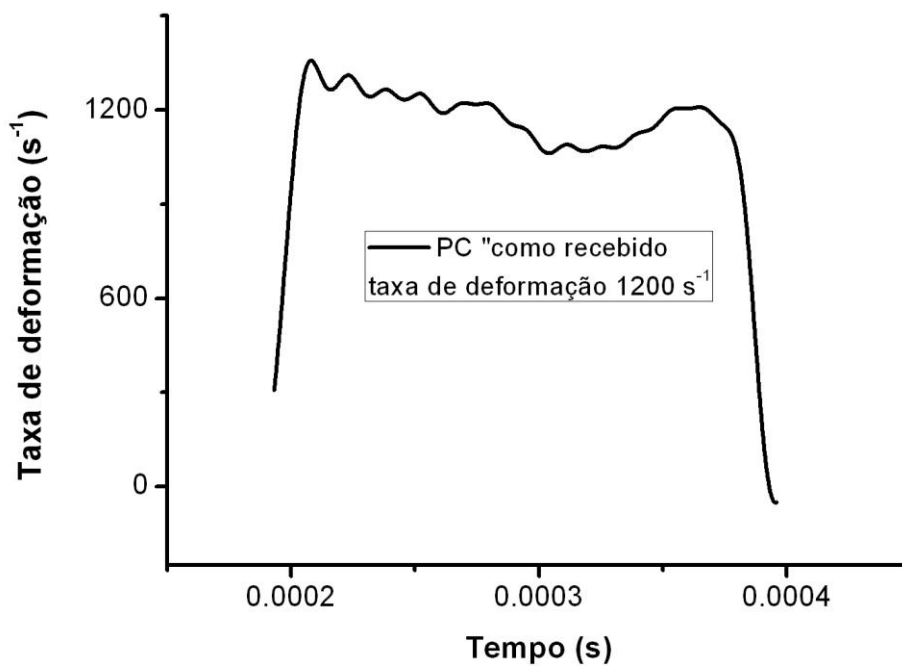


FIG.8.34: Curva taxa de deformação-tempo do PC "como recebido" na taxa de deformação de 1200 s^{-1} .

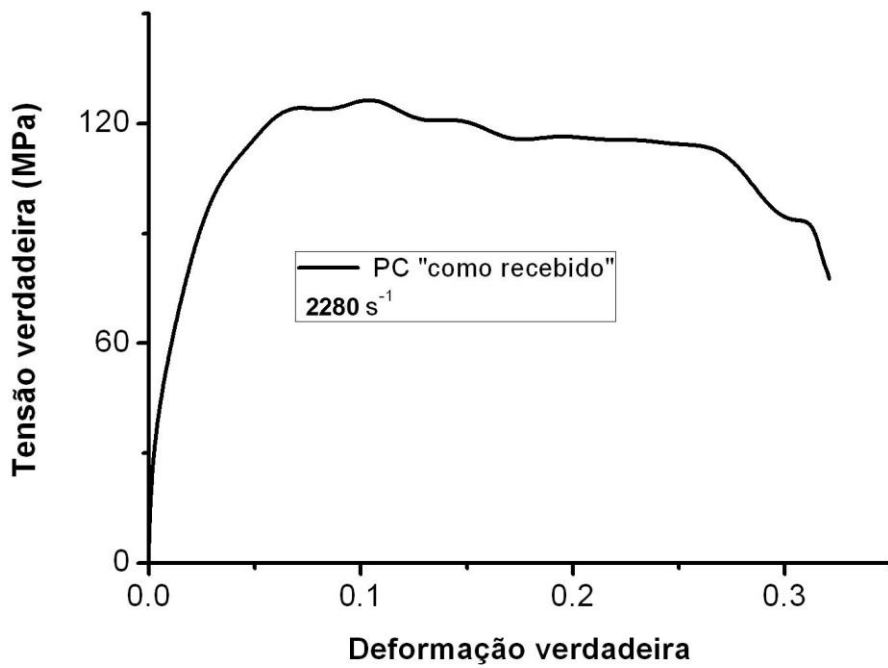


FIG.8.35: Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 2280 s^{-1} .

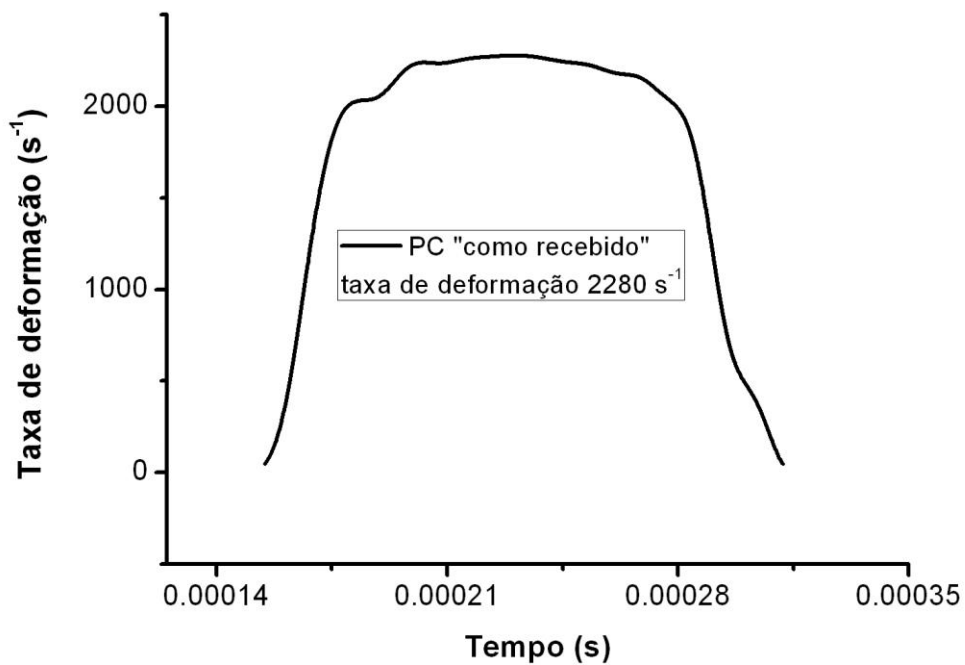


FIG.8.36: Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 2280 s^{-1} .

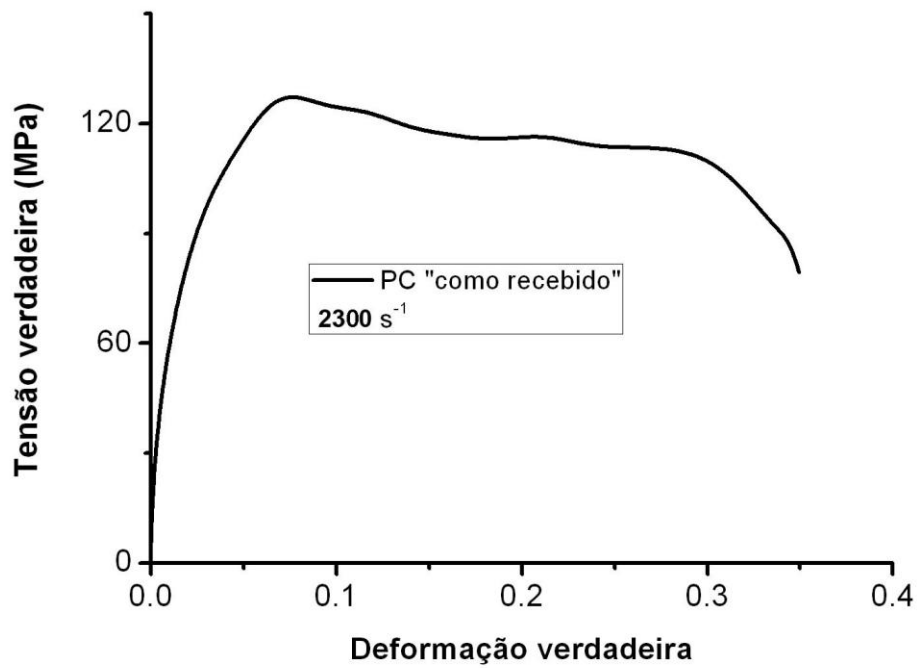


FIG.8.37: Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 2300 s⁻¹.

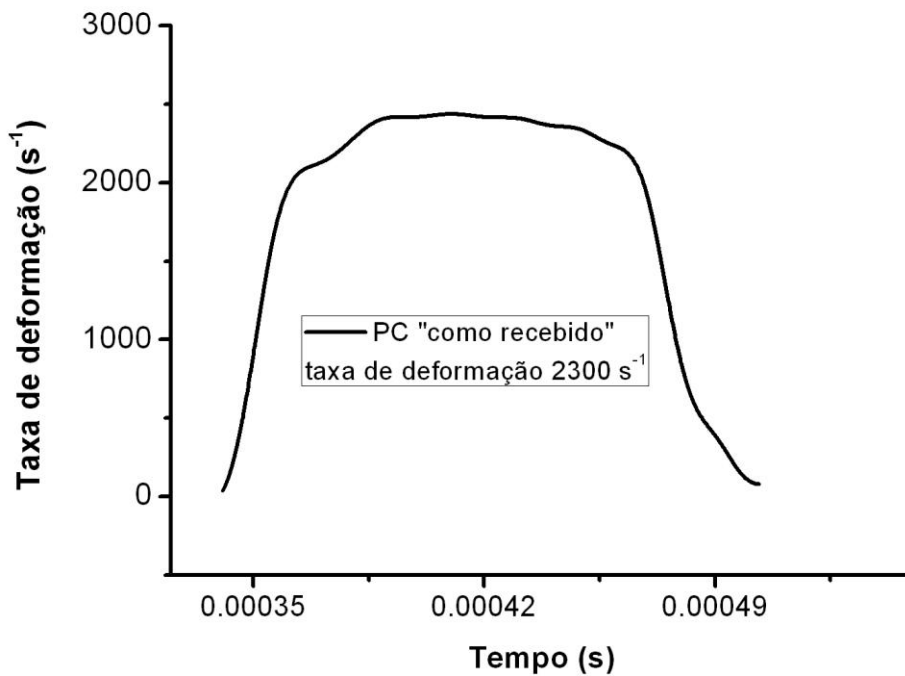


FIG.8.38: Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 2300 s⁻¹.

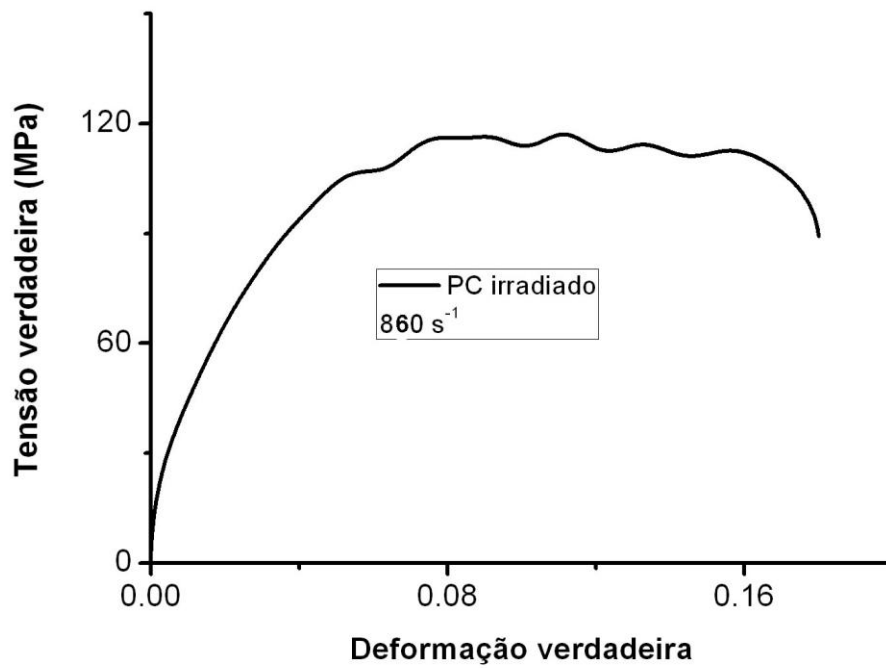


FIG.8.39: Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 860 s⁻¹.

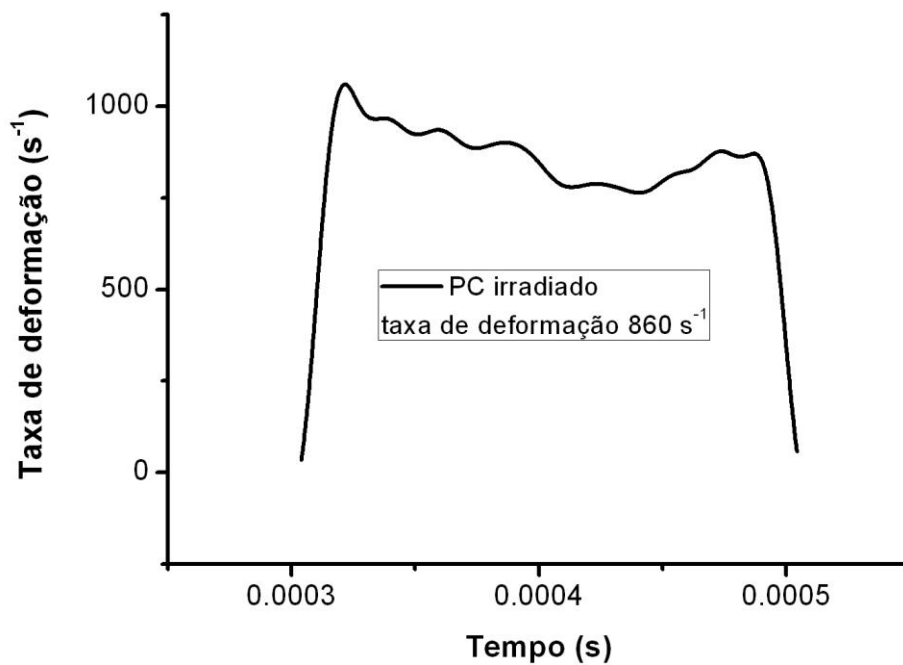


FIG.8.40: Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 860 s⁻¹.

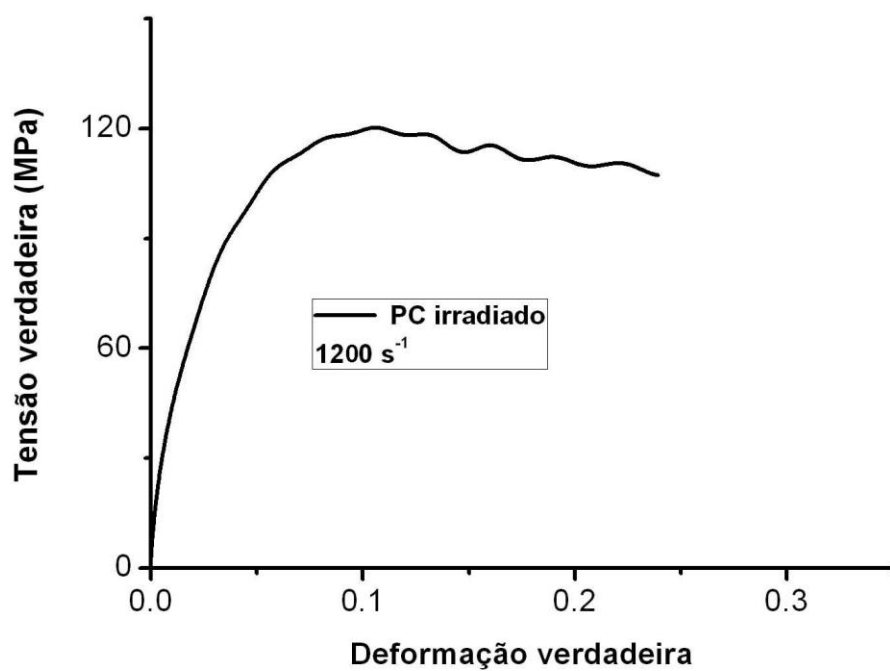


FIG.8.41: Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 1200 s⁻¹.

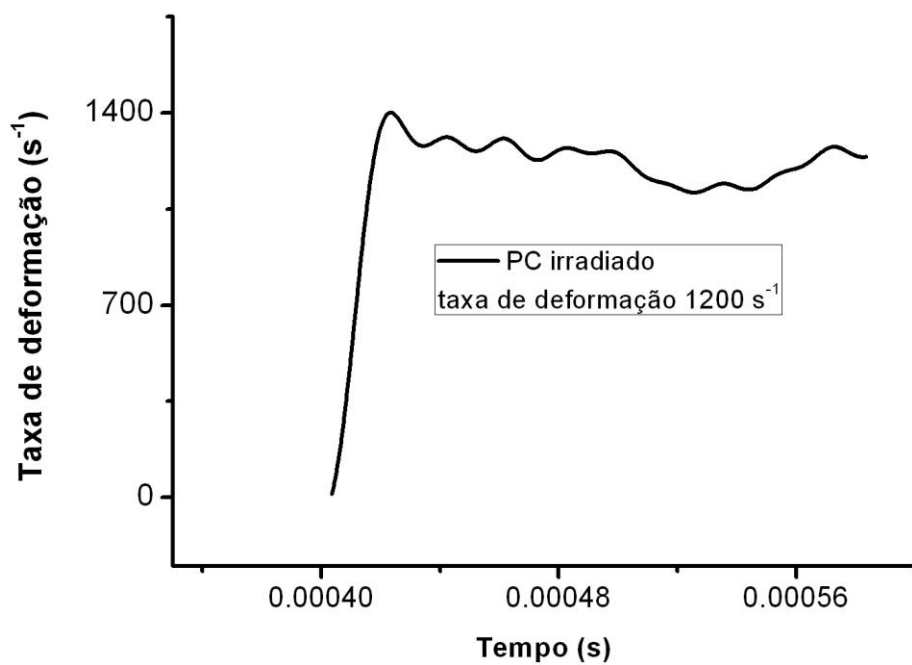


FIG.8.42: Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 1200 s⁻¹.

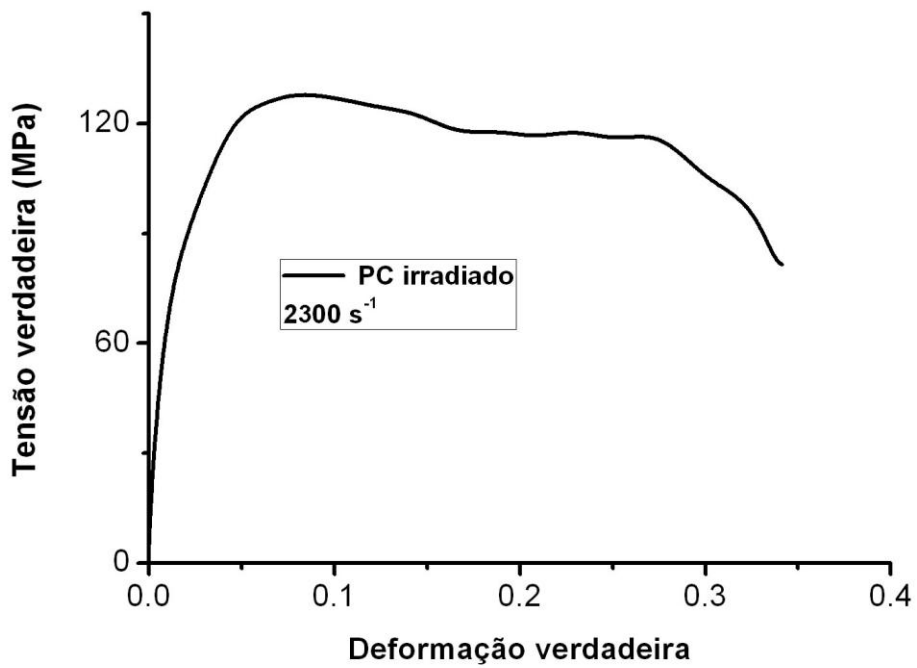


FIG.8.43 Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 2300 s⁻¹.

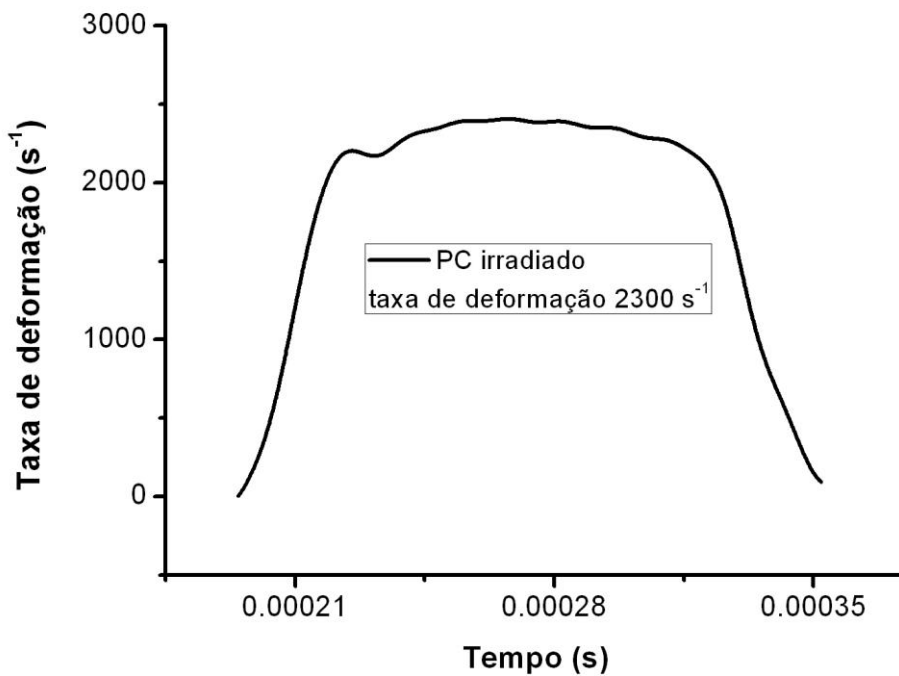


FIG.8.44 Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 2300 s⁻¹.

ENSAIO A TEMPERATURA DE -10°C

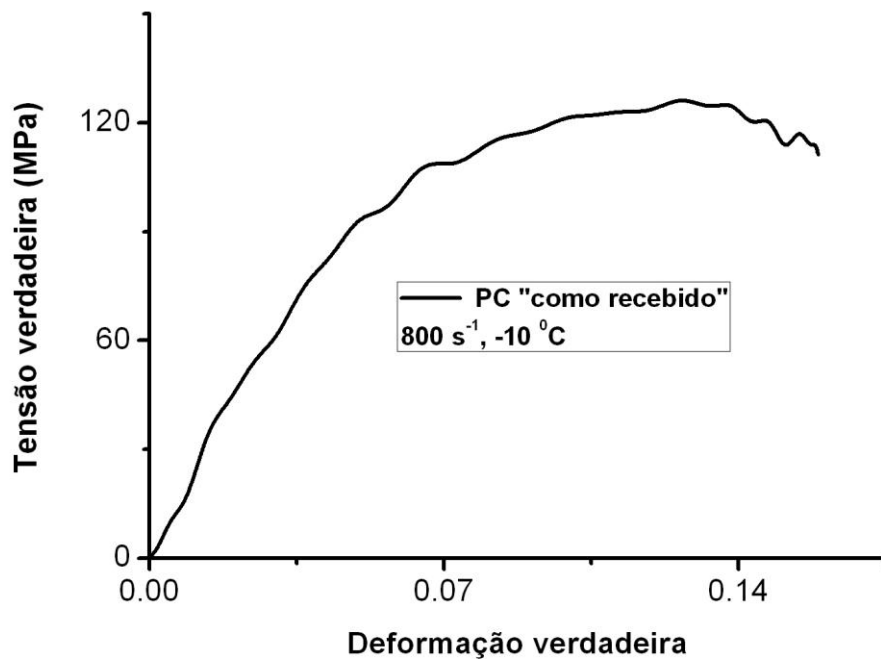


FIG.8.45: Curva tensão-deformação verdadeira do PC "como recebido" na taxa de deformação de 800 s^{-1} , na temperatura de -10°C .

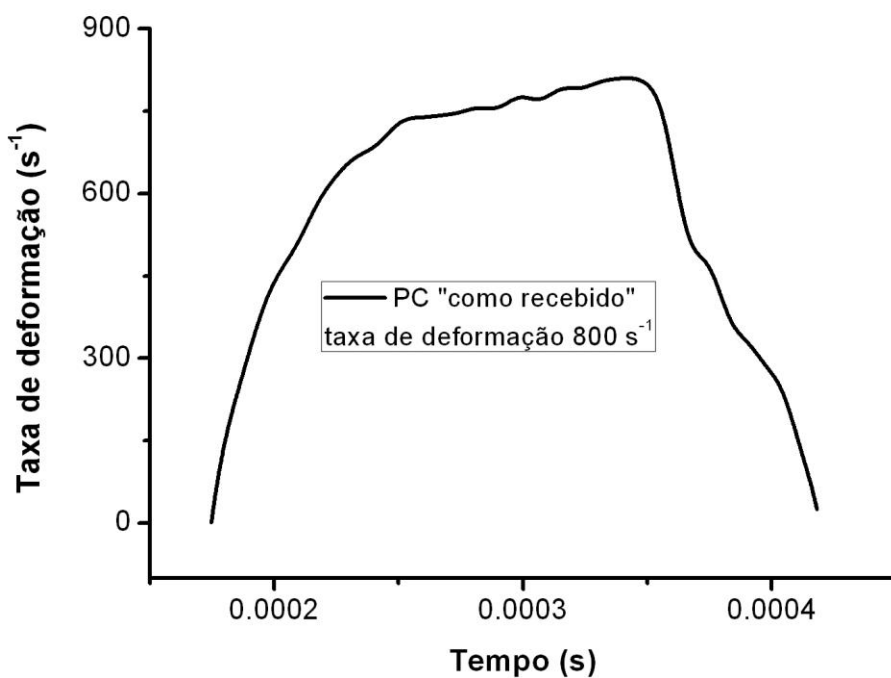


FIG.8.46: Curva taxa de deformação-tempo do PC "como recebido" na taxa de deformação de 800 s^{-1} , na temperatura de -10°C .

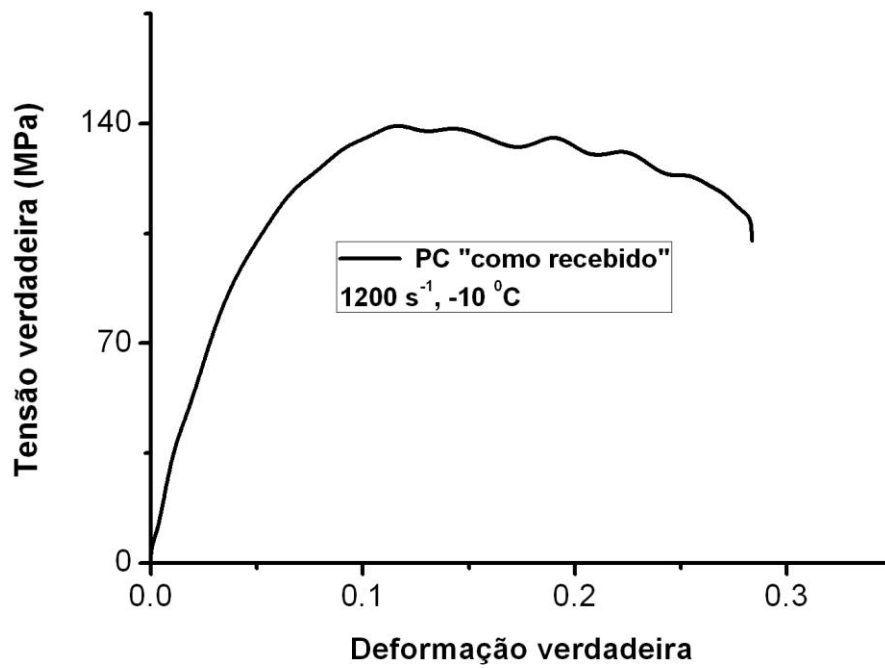


FIG.8.47: Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1200 s⁻¹, na temperatura de -10°C.

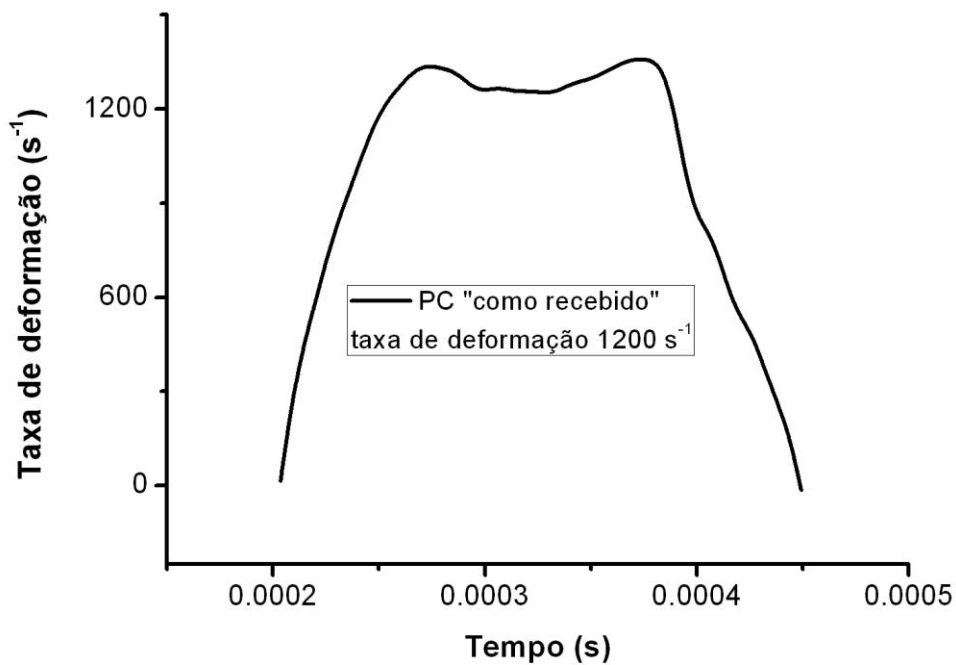


FIG.8.48: Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1200 s⁻¹, na temperatura de -10°C.

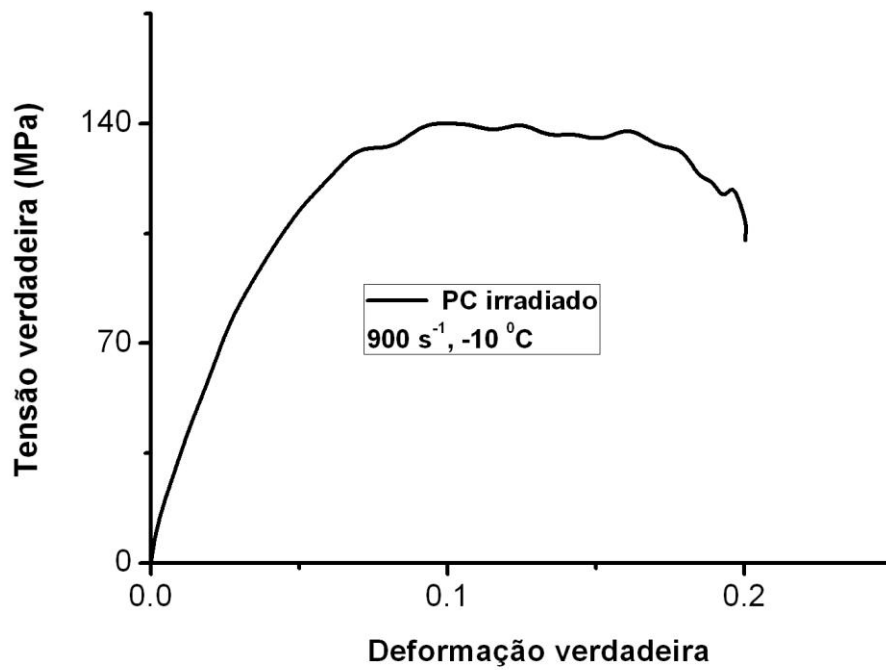


FIG.8.49: Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 900 s^{-1} , na temperatura de -10°C .

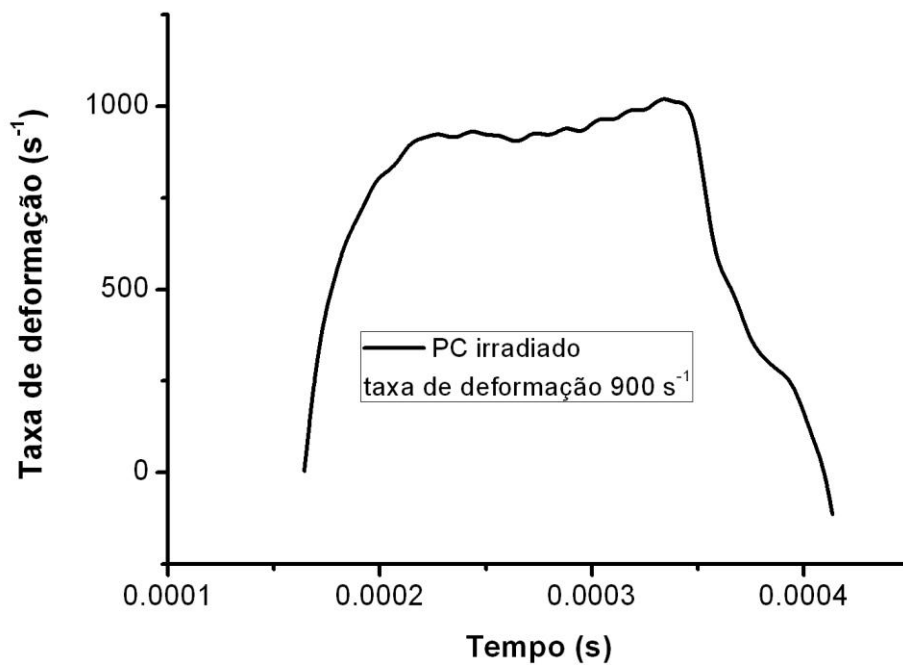


FIG.8.50: Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 900 s^{-1} , na temperatura de -10°C .

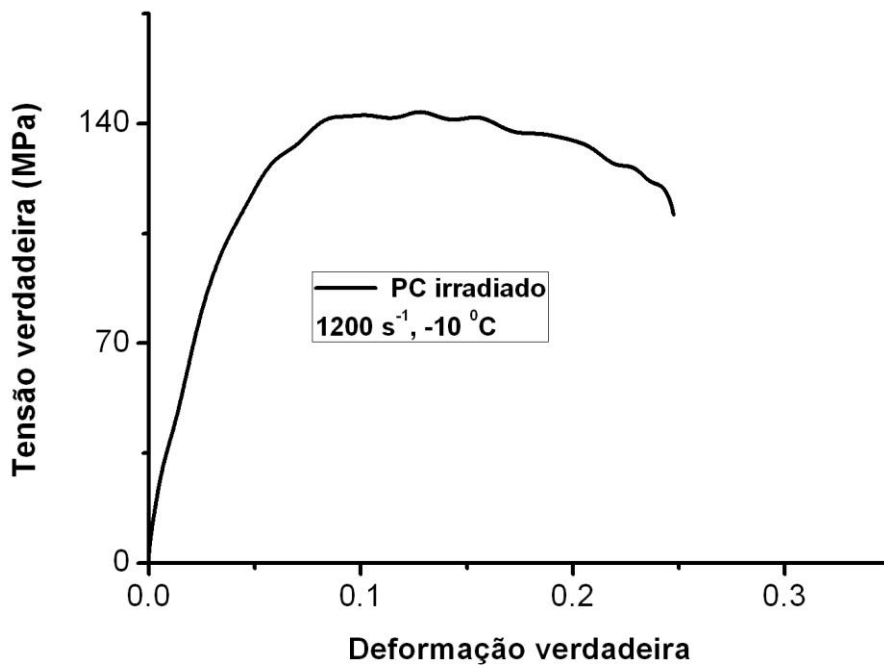


FIG.8.51: Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 1200 s^{-1} , na temperatura de -10°C .

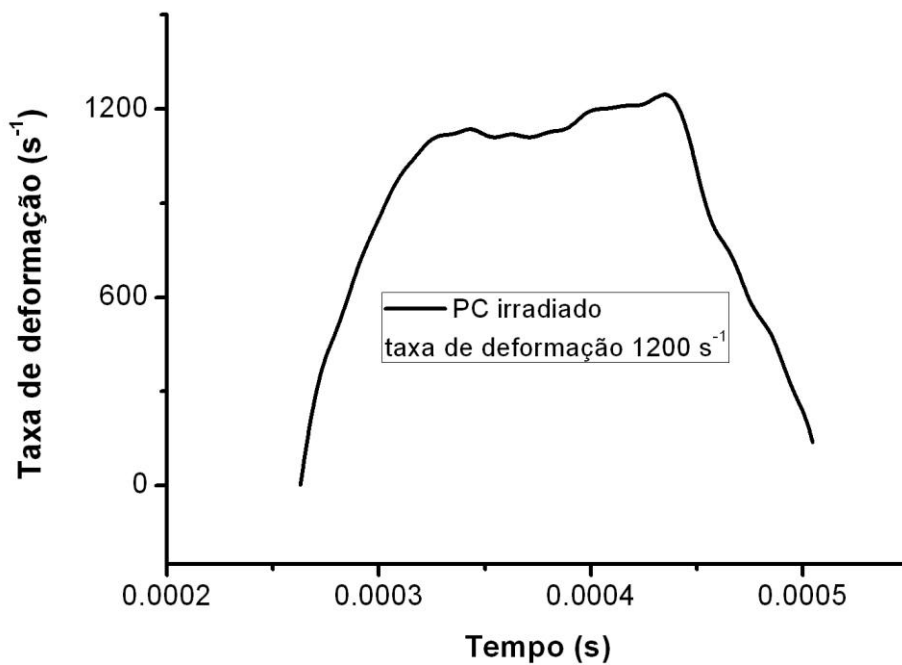


FIG.8.52: Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 1200 s^{-1} , na temperatura de -10°C .

ENSAIO A TEMPERATURA DE -50°C

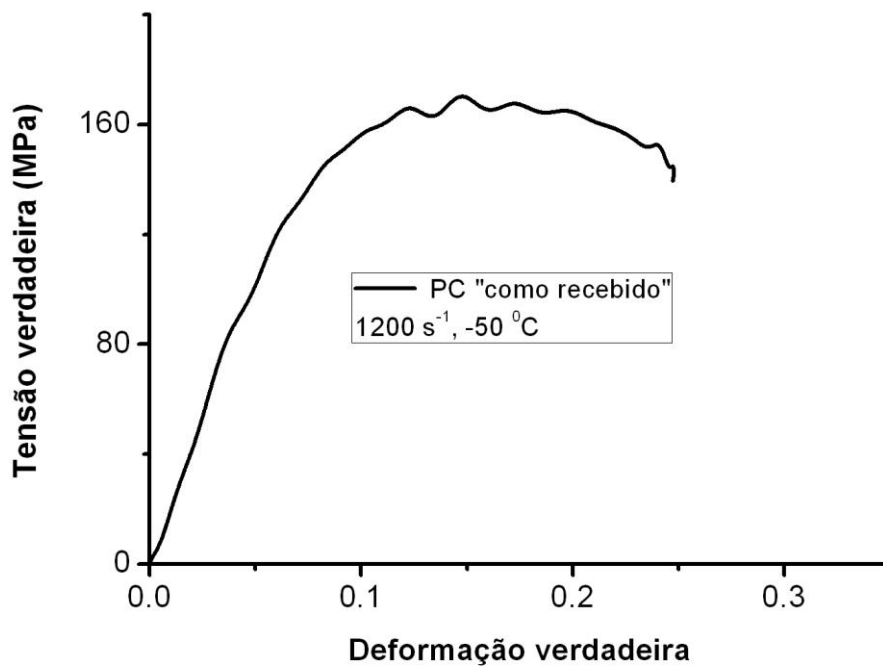


FIG.8.53 Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1200 s⁻¹, na temperatura de -50°C.

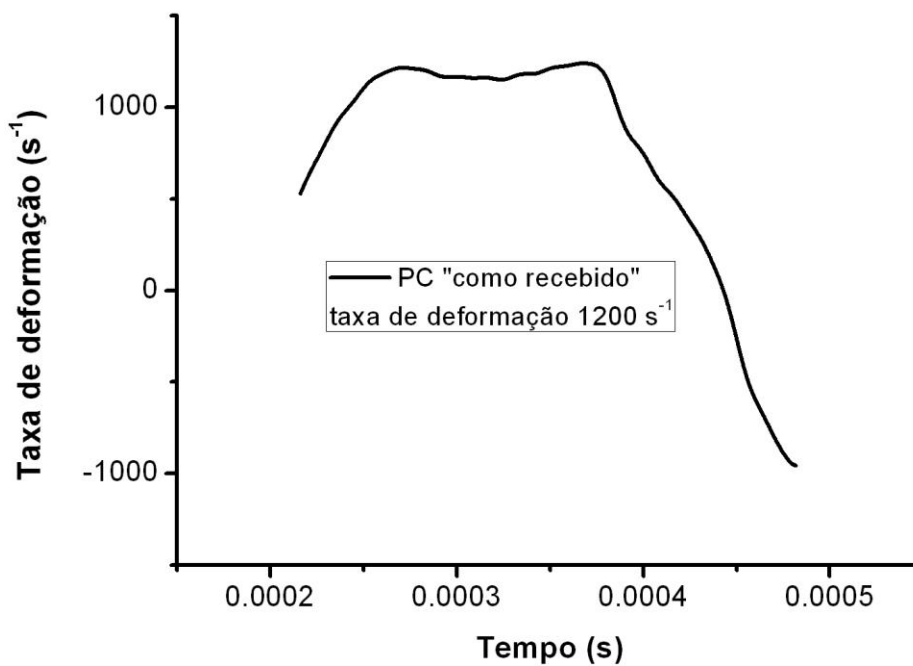


FIG.8.54: Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1200 s⁻¹, na temperatura de -50°C.

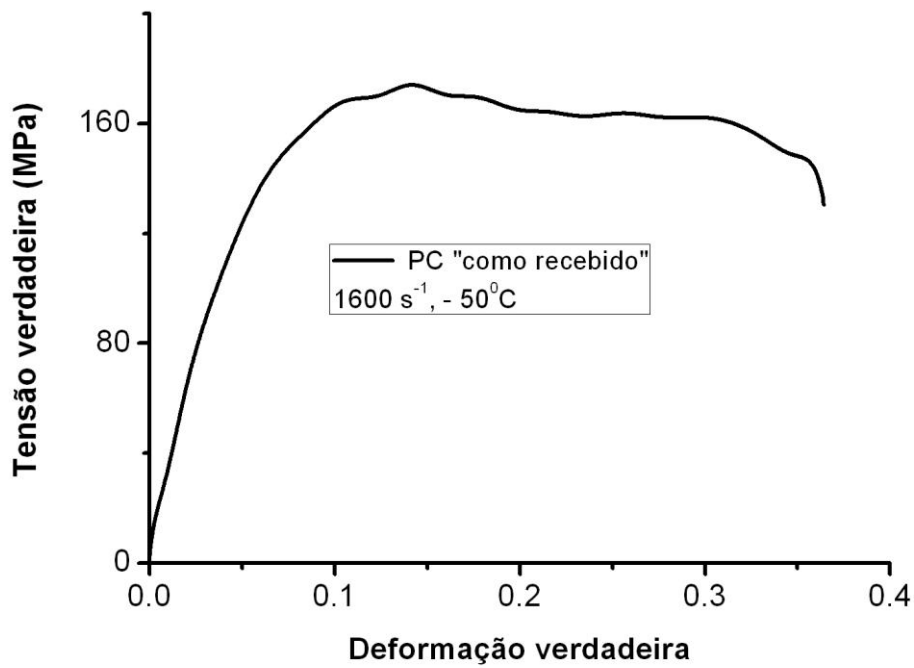


FIG.8.55: Curva tensão-deformação verdadeira do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1600 s⁻¹, na temperatura de -50°C..

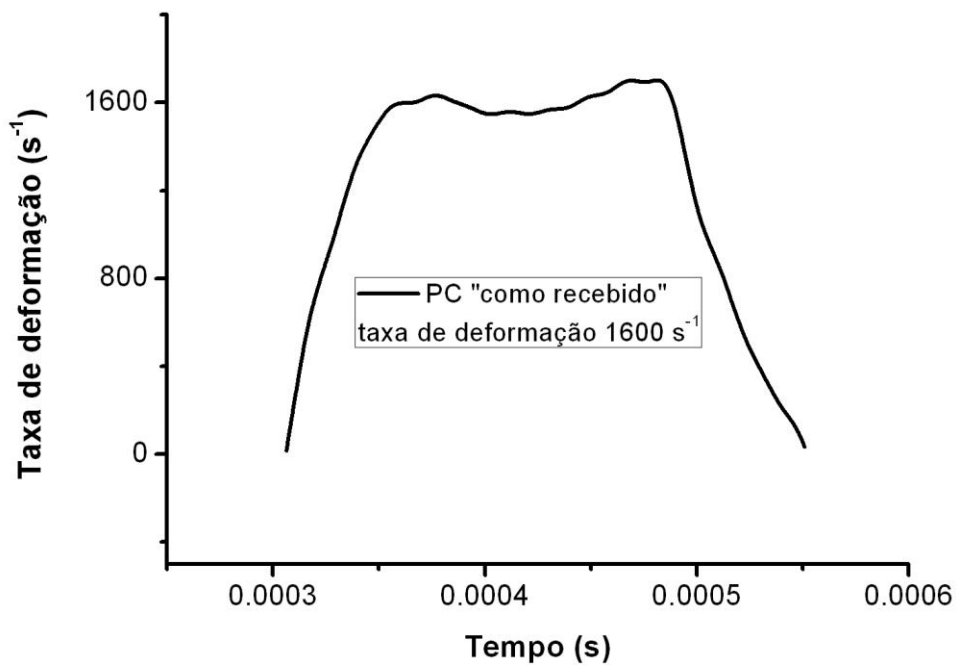


FIG.8.56: Curva taxa de deformação-tempo do PC “como recebido” na taxa de deformação de 1600 s⁻¹, na temperatura de -50°C..

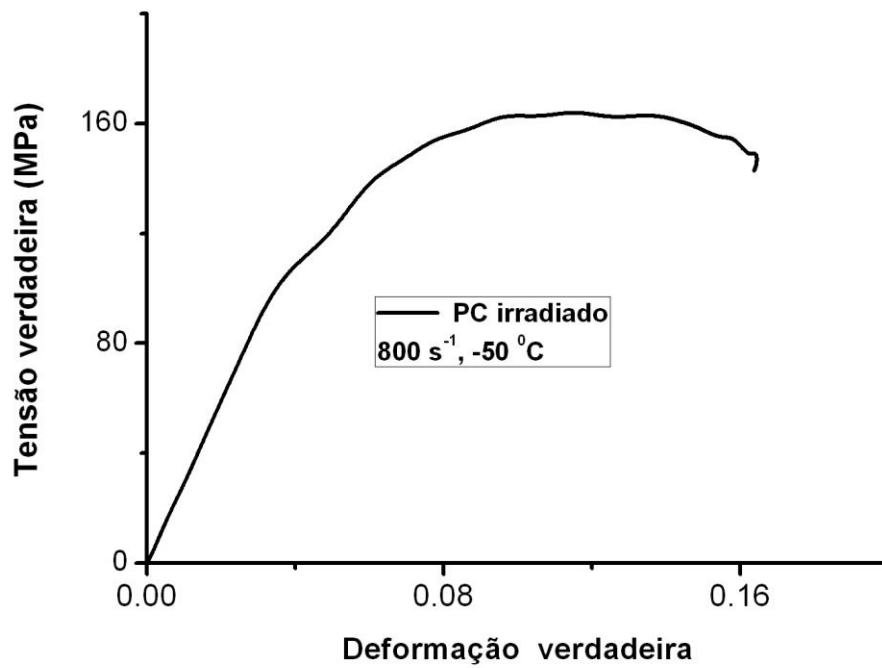


FIG.8.57: Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 800 s^{-1} , na temperatura de -50°C ..

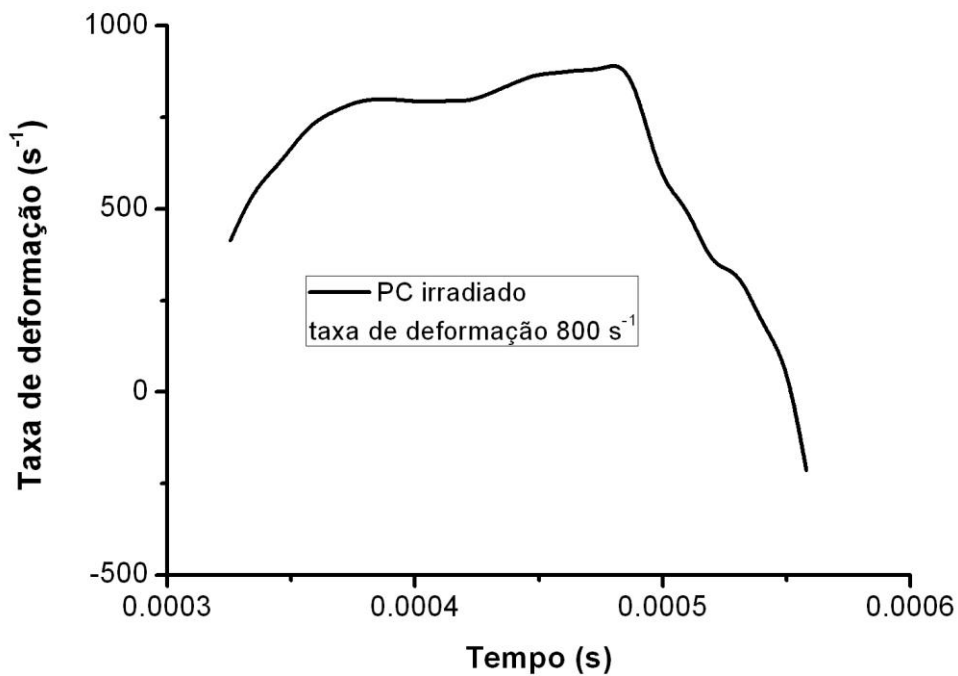


FIG.8.58: Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 800 s^{-1} , na temperatura de -50°C ..

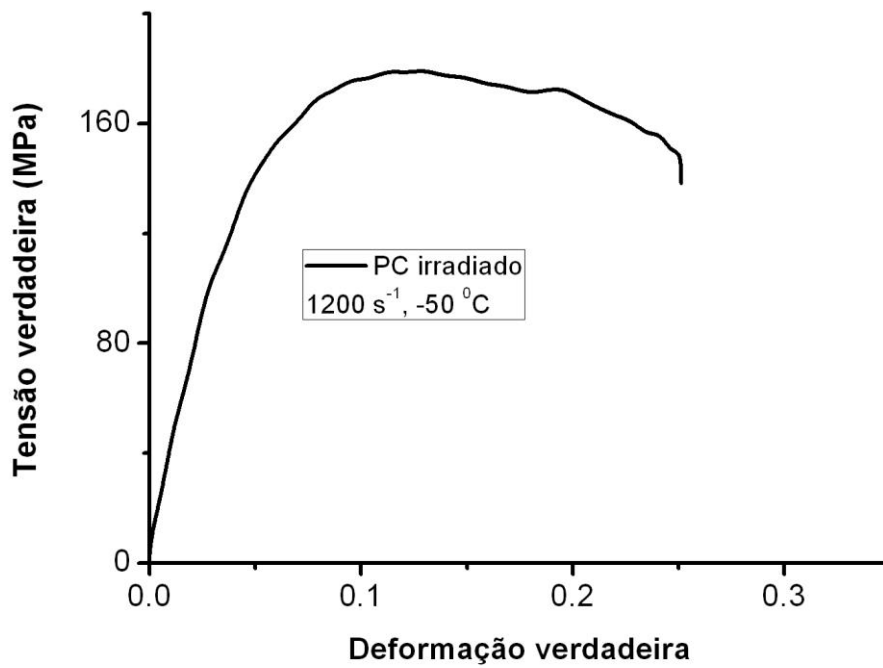


FIG.8.59: Curva tensão-deformação verdadeira do PC irradiado na taxa de deformação de 1200 s^{-1} , na temperatura de -50°C ..

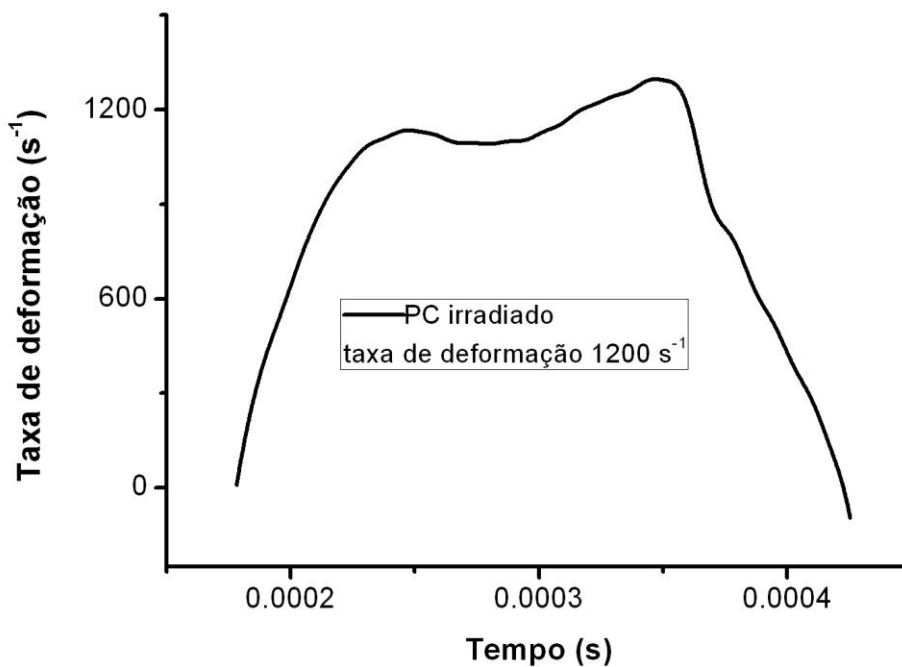


FIG.8.60: Curva taxa de deformação-tempo do PC irradiado na taxa de deformação de 1200 s^{-1} , na temperatura de -50°C ..

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](#)