

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR

CENTRO REGIONAL DE CIÊNCIAS NUCLEARES DO NORDESTE

Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares

**ESTUDO DO EFEITO COMBINADO DA RADÍOLISE E FRATURA SOB TENSÃO
AMBIENTAL NO POLICARBONATO NACIONAL**

PIETRO PAOLO SILVA

Orientador: Prof. Doutor Elmo Silvano de Araújo

Recife, PE

Março de 2015

PIETRO PAOLO SILVA

**ESTUDO DO EFEITO COMBINADO DA RADIÓLISE E
FRATURA SOB TENSÃO AMBIENTAL NO
POLICARBONATO NACIONAL**

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN), da Universidade Federal de Pernambuco, para a obtenção do título de Doutor em Ciências. Área de Concentração: Aplicação de Radioisótopos.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

Recife, PE

Março, 2015

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S586e	Silva, Pietro Paolo. Estudo do efeito combinado da radiólise e fratura sob tensão ambiental no policarbonato nacional / Pietro Paolo Silva. - Recife: O Autor, 2015. 132 folhas, il., gráfs. Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares - PROTEN, 2015. Inclui Referências. 1. Energia Nuclear. 2. Policarbonato. 3. Radiólise. 4. Sorção. 5. Difusão. 6. ESC. I. Araújo, Elmo Silvano de. (Orientador). II. Título. UFPE 621.4837 CDD (22. ed.) BCTG/2015-166
-------	--

Estudo do Efeito Combinado da Radiólise e Fratura sob Tensão Ambiental no Policarbonato Nacional

Pietro Paolo Jorge Corrêa Greco Pailleule de Oliveira e Silva

APROVADA EM: 26.03.2015

ORIENTADOR : Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo - DEN/UFPE

Prof. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino - Colegio de Aplicação/UFPE

Prof. Dra. Juliana de Almeida Yanaguizawa Lucena - IFPE

Prof. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida - DEQ/UFPE

Prof. Dr. Kleber Gonçalves Bezerra Alves - DEMEC/UFPE

Visto e permitida a impressão

Coordenador(a) do PROTEN/DEN/UFPE

Pelo carinho, amor e apoio incondicional, à
minha amada esposa, Karla Daniele, e aos
meus dois filhos, Heitor e Pedro, que juntos
são as três razões da minha vida. À minha
mãe, Dina, ao meu irmão, Leonardo e ao meu
pai, Josael, que, se estivesse por aqui, estaria
cheio de orgulho, dedico.

AGRADECIMENTOS

À minha esposa, Karla Daniele, por ter aparecido na minha vida e me fazer tão feliz e me apoiar em todas as minhas “empreitadas”. Aos meus filhos Heitor e Pedro, por me darem duas vezes a oportunidade de sentir uma das melhores sensações de amor do mundo, a de ser pai.

À minha família, em especial a minha mãe, Dina (Guria), ao meu pai, Josael e meu irmão Leonardo, por terem sempre me incentivado e me ajudado na minha formação e me dado tanto amor.

Ao meu professor e orientador Dr. Elmo Silvano de Araújo, por me acolher e aceitar realizar a orientação desta tese, por ser sempre solícito em me tirar dúvidas e por ter me confiado autonomia para realização do presente trabalho.

À professora Dra. Patrícia Lopes Barros de Araújo, por sempre ter me ajudado nos meus questionamentos e por contribuir para o grupo de pesquisa ao qual faço parte.

À Prof^a. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino, pelas valiosas sugestões em química dadas ao longo do tempo de pesquisa e pela participação no comitê de acompanhamento deste trabalho.

À professora e colega Dra. Juliana de Almeida Yanaguizawa Lucena pelas valiosas contribuições fazendo parte do comitê de acompanhamento.

Ao engenheiro Leopoldo Benício, por fornecer os corpos de prova de PC Durolon[®] utilizados nesta pesquisa.

Ao colega Reginaldo Lima, gestor do Laboratório de Tecnologia em Materiais – LABTEC - SENAI Santo Amaro, Recife, por permitir a realização dos ensaios mecânicos. Aos técnicos Bruna Silva e Jacson Silva, por terem me acolhido no Laboratório.

Aos funcionários do Centro Tecnológico e Estratégias do Nordeste (CETENE) nas análises realizadas, Adriana, Diego, e em especial ao amigo Wilson Souza, por também me acompanhar frequentemente em boas conversas nos meus almoços.

Ao GAMALAB – UFPE, na pessoa de André Luiz, pela atenção na irradiação das amostras.

Ao Departamento de Energia Nuclear (DEN) da UFPE pela oportunidade de realizar esse trabalho.

Aos Funcionários do DEN: Zacarias, Nilvânia, Kalydja e Edimilson, pela constante simpatia todos os dias, em especial a Lia, pelos deliciosos cafés que tanto me ajudam a não dormir.

Aos colegas do Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas do Departamento de Energia Nuclear da UFPE, Natércia, Danúbia, Lindomar, Ingrid e Thalita, pela troca de conhecimento, em especial Natércia, pela amizade e carinho, colaborações e companhia na sala de estudos e almoços.

À FACEPE, pelo projeto de pesquisa que fomentou o presente trabalho.

RESUMO

O polycarbonato (PC) é um polímero termoplástico amorfo, transparente e com excelentes propriedades mecânicas, como alta rigidez, ductibilidade e tenacidade. Ele tem sido utilizado em artefatos médicos, plantas de usinas nucleares e instalações de medicina nuclear. Nestas aplicações, frequentemente, fica exposto à radiação gama, seja por esterilização de artefatos médicos ou em serviço. Em muitas ocasiões, também é exposto a líquidos como álcoois, detergentes, óleos, etc., utilizados normalmente para sua limpeza, e pode sofrer o efeito de trincamento/fratura sob tensão ambiental – *environmental stress cracking* - ESC. No presente trabalho, amostras de polycarbonato Durolon® em duas formulações – padrão (STD) e com aditivo radioestabilizante (ADT) – foram submetidas a doses de radiação gama na faixa de 25 a 200 kGy e/ou expostos à ação de metanol, etanol e isopropanol e caracterizadas por diversas técnicas, como análises viscosimétricas e térmicas, ensaios de sorção, ensaios mecânicos, microscopia óptica e eletrônica de varredura e espectroscopia UV-VIS. As análises em viscosimetria capilar mostraram que o PC Durolon® sofre predominantemente cisão da cadeia principal, nas doses de 25, 50, 75, 100 e 200 kGy, tanto na formulação padrão como na aditivada. As análises térmicas demonstraram que as temperaturas de máxima decomposição térmica, $T_{máx}$, assim como de transição vítrea, T_g , não sofreram alterações significativas em função das doses de radiação gama, indicando que além do PC ter excelente estabilidade térmica, a adição do protetor radiolítico não altera essa propriedade em doses até 200 kGy. Nos experimentos de sorção, foram calculados os parâmetros de difusão, D , para os três líquidos e foi observado que o metanol e o etanol atuam como agentes causadores de ESC, sendo o primeiro mais agressivo, enquanto que o isopropanol não atuou como agente causador de ESC no PC. Foi observado também que o efeito combinado de ESC mais radiólise potencializa a ação do líquido no polímero, assim como também foi observado que as amostras com aditivo radioestabilizante em sua formulação foram mais susceptíveis à ação ESC do metanol e etanol. Os ensaios visuais de microscopia óptica, acompanhando o tempo de imersão nos líquidos, confirmaram os dados obtidos para os parâmetros de difusão dos líquidos tensoativos. Os dados em espectroscopia UV-VIS indicaram que o PC na formulação padrão sofre um grau de amarelamento, detectado nas regiões próximas ao comprimento de onda de 420 nm, consideravelmente maior do que a formulação PC-ADT. Ensaaios mecânicos de tração em duas velocidades de garra, 2 mm/min e 20 mm/min, foram realizados nas amostras de PC-STD e os dados indicaram que o PC é consideravelmente resistente à radiação, já que até em doses de 200 kGy conservou praticamente estável suas propriedades mecânicas. Entretanto, quando se ensaiaram mecanicamente os corpos de prova expondo-os ao metanol e isopropanol observou-se que ambos diminuíram drasticamente a capacidade do PC de se alongar, diminuindo sua ductibilidade, e tornando-o frágil. Ademais, foi observado que o isopropanol atuou mais severamente nessa fragilização do que o metanol. Uma hipótese foi elaborada para explicar tal comportamento baseada nos parâmetros de solubilidade de Hansen e no tamanho das moléculas dos líquidos.

Palavras-chave: polycarbonato; radiólise; sorção; difusão; ESC.

ABSTRACT

Polycarbonate (PC) is a thermoplastic and amorphous polymer, has good transparency and has excellent mechanical properties such as high hardness, ductility and toughness. It has been used in medical devices, nuclear power plants and nuclear medicine facilities. Often it is exposed to gamma radiation, either by sterilization of medical devices or in service. On many occasions, they are also exposed to liquids such as alcohols, detergents, oils, etc., normally used for cleaning, and the polymer can suffer the effect of environmental stress cracking - ESC. In the present work, samples of Durolon[®] polycarbonate in two formulations - standard (STD) and with radio stabilizer additive (ADT) - were subjected to gamma radiation doses in the range from 25 to 200 kGy and / or exposed to the action of methanol, ethanol and isopropanol and characterized by various techniques such as viscosimetric and thermal analysis, sorption testing, mechanical testing, optical microscopy, SEM and UV-VIS spectroscopy. Capillary viscometry showed that the Durolon[®] PC undergo mainly main chain scission at doses of 25, 50, 75, 100 and 200 kGy, both in standard formulation as with the additive. Thermal analysis showed that the maxim rate temperature of thermal decomposition, $T_{m\acute{a}x}$, as the glass transition, T_g , did not change significantly as a function of gamma radiation doses, indicating that in addition to PC has excellent thermal stability, the addition of radiolytic protector additive does not change this property in doses up to 200 kGy. In sorption experiments, it was calculated the diffusion parameters, D , from the three liquids and it was observed that methanol and ethanol act as ESC agents, and the former more aggressively than the latter, while isopropanol did not act as a ESC agent in PC. It was also observed that the combined effect of ESC with radiolysis increased the action of the liquid in the polymer, as it was also observed that samples with additive in their formulations were more susceptible to ESC action of methanol and ethanol. Visual testing and optical microscopy, following the time of immersion in liquids, confirmed the data obtained for the diffusion parameters of the surface-active liquids. Data for UV-VIS spectroscopy indicated that the PC standard formulation suffers a degree of yellowing, detected in wavelength near from 420 nm, considerably higher than the formulation with radiolytic protector additive. Tensile tests in two speeds, 2 mm / min and 20 mm / min were performed on samples of PC-STD and the data indicated that the PC has a good resistance to radiation, since until doses up to 200 kGy PC keep their excellent mechanical properties. However, when the samples tested were exposed to methanol and isopropanol it was observed that both solvents dramatically decreased the ability of the PC to stretch, decreasing its ductility, and making it brittle. Furthermore, it was observed that the isopropanol worked most severely than methanol on the weakening of polycarbonate. A hypothesis was developed to explain such behavior based on Hansen solubility parameters and in the sizes of liquid molecules too.

Keywords: polycarbonate; radiolysis; sorption; diffusion; ESC.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fatores que influenciam o comportamento de ESC em polímeros.....	18
Figura 2. Imagem de MEV mostrando <i>craze</i> e trinca em amostra de blenda de pe/eva que falharam após teste de ESCR a 50 °C.	23
Figura 3. Imagem de MEV de maior ampliação mostrando o detalhe da área indicada pela seta na fig. 2.....	24
Figura 4. Teste de flexão de três pontos para teste de ESCR sob deformação constante.	28
Figura 5. Teste de tira dobrada (bell telephone).....	29
Figura 6. Dispositivo para teste orl. A – suporte de amostra; b – tiras da amostra; c – eixo; d – carga; e – interruptor elétrico; f – placa de suporte.....	30
Figura 7. Aparelho para o ensaio de carga constante.	31
Figura 8. Aparato para ensaio de fluência monotônica.	32
Figura 9. Extensômetro de franja de moiré com câmara ambiental ligado à amostra....	32
Figura 10. (a) recíproca de massa molar viscosimétrica versus dose absorvida para Durolon®; (b) cisões da cadeia de polímero por molécula inicial versus dose absorvida.	39
Figura 11. Viscosidade intrínseca vs dose absorvida para Durolon® (Araújo <i>et al.</i> 1998), Lexan® (Acierno <i>et al.</i> , 1980) e Merlon® (Bailey e Haag, 1983).	40
Figura 12. Espectro FTIR do PC Durolon® irradiado com diferentes doses.....	41
Figura 13. Índice de carbonilas vs dose absorvida pelo PC Durolon®	41
Figura 14. Radicais formados no PC após exposição à radiação gama. (a) fenil e (b) fenoxi.....	42
Figura 15. (a) alongação na ruptura vs dose absorvida, (b) resistência à tração na ruptura vs dose absorvida, (c) resistência ao impacto izod vs dose absorvida.	43
Figura 16. Dados de tração do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e com etanol. (a) tensão de ruptura; (b) deformação na ruptura.	44
Figura 17. Massa viscosimétrica média x dose para PC-STD e PC-ADT.	53
Figura 18. Número de cisões da cadeia principal do PC por molécula inicial.	54
Figura 19. Termograma PC-STD e PC-ADT a 0 kGy.	56
Figura 20. Curva de sorção para o PC-STD-0 e PC-STD-100 em metanol.	58
Figura 21. Curva de sorção para o PC-ADT-0 e PC-ADT-100 em metanol.....	59
Figura 22. Fotos do corpo de prova PC-STD-0 imerso em metanol ao longo do tempo.	61
Figura 23. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-STD-0 imerso em metanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.....	62
Figura 24. Fotos do corpo de prova PC-STD-100 imerso em metanol ao longo do tempo.....	63
Figura 25. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-STD-100 imerso em metanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.....	63

Figura 26. Fotos do corpo de prova PC-ADT-0 imerso em metanol ao longo do tempo.	64
Figura 27. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-ADT-0 imerso em metanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.	65
Figura 28. Fotos do corpo de prova PC-ADT-100 imerso em metanol ao longo do tempo.	66
Figura 29. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-ADT-100 imerso em metanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.	66
Figura 30. Curva de ganho de massa em função de tempo de imersão no isopropanol para o PC-STD-0.	67
Figura 31. Curva de ganho de massa em função de tempo de imersão no isopropanol para o PC-STD-100.	68
Figura 32. Curva de ganho de massa em função de tempo de imersão no isopropanol para o PC-ADT-0.	69
Figura 33. Curva de ganho de massa em função de tempo de imersão no isopropanol para o PC-ADT-100.	69
Figura 34. Fotos do corpo de prova PC-STD-0 imerso em isopropanol ao longo do tempo.	70
Figura 35. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-STD-0 imerso em isopropanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.	71
Figura 36. Fotos PC-STD-100 imerso em isopropanol ao longo do tempo.	72
Figura 37. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-STD-100 imerso em isopropanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.	72
Figura 38. Fotos do corpo de prova PC-ADT-0 imerso em isopropanol ao longo do tempo.	73
Figura 39. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-ADT-0 imerso em isopropanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.	73
Figura 40. Fotos do corpo de prova PC-ADT-100 imerso em isopropanol ao longo do tempo.	74
Figura 41. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-ADT-100 imerso em isopropanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.	74
Figura 42. Curva de sorção para o PC-STD imerso em etanol.	76
Figura 43. Curva de sorção para o PC-ADT imerso em etanol.	77
Figura 44. Fotos do corpo de prova PC-STD-0 imerso em etanol ao longo do tempo.	78
Figura 45. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-STD-0 imerso em etanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.	79
Figura 46. Fotos do corpo de prova PC-STD-100 imerso em etanol ao longo do tempo.	79
Figura 47. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-STD-100 imerso em etanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.	80
Figura 48. Fotos do corpo de prova PC-ADT-0 imerso em etanol ao longo do tempo.	81
Figura 49. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-ADT-0 imerso em etanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.	82

Figura 50. Fotos do corpo de prova PC-ADT-100 imerso em etanol ao longo do tempo.	83
Figura 51. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-ADT-100 imerso em etanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.	83
Figura 52. Comparação dos corpos de prova não irradiados e imediatamente irradiados a 100 kGy (a) formulação padrão e (b) formulação com aditivo radioestabilizante.	85
Figura 53. Diferença entre os espectros das amostras PC-STD-100 e PC-STD-0 imersas em metanol ao longo do tempo.	86
Figura 54. Diferença entre os espectros das amostras PC-ADT-100 e PC-ADT-0 imersas em metanol ao longo do tempo.	87
Figura 55. Transmitância a 420 nm para as amostras imersas em metanol.	88
Figura 56. Diferença entre os espectros das amostras PC-STD-100 e PC-STD-0 imersas em isopropanol ao longo do tempo.	89
Figura 57. Diferença entre os espectros das amostras PC-ADT-100 e PC-ADT-0 imersas em isopropanol ao longo do tempo.	90
Figura 58. Transmitância a 420 nm para as amostras imersas em isopropanol.	91
Figura 59. Diferença entre os espectros das amostras PC-STD-100 e PC-STD-0 imersas em etanol ao longo do tempo.	92
Figura 60. Diferença entre os espectros das amostras PC-ADT-100 e PC-ADT-0 imersas em etanol ao longo do tempo.	92
Figura 61. Transmitância a 420 nm para as amostras imersas em etanol.	93
Figura 62. Propriedades mecânicas do PC-STD em função da dose de radiação gama a 2 mm/min.	95
Figura 63. Propriedades mecânicas do PC-STD em função da dose de radiação gama a 20 mm/min.	95
Figura 64. Propriedades mecânicas do PC-STD com a ação do metanol e dose de radiação gama a 2 mm/min.	98
Figura 65. Propriedades mecânicas do PC-STD com a ação do metanol e dose de radiação gama a 20 mm/min.	99
Figura 66. Resistência à tração do PC-STD em ar e metanol a 2 mm/min.	99
Figura 67. Resistência à tração do PC-STD em ar e metanol a 20 mm/min.	100
Figura 68. Tensão de ruptura do PC-STD em ar e metanol a 2 mm/min.	100
Figura 69. Tensão de ruptura do PC-STD em ar e metanol a 20 mm/min.	101
Figura 70. Deformação na ruptura para o PC-STD em função da dose em ar e metanol (2mm/min).	101
Figura 71. Deformação na ruptura para o PC-STD em função da dose em ar e metanol (20mm/min).	102
Figura 72. MEV da amostra (a) PC-STD-100 e (b) PC-STD-200 ensaiadas a 2mm/min em metanol, indicando a ausência de indícios <i>crazes</i> na superfície dos corpos de prova.	102
Figura 73. Propriedades mecânicas do PC-STD com a ação do isopropanol e dose de radiação gama a 2 mm/min.	103
Figura 74. Propriedades mecânicas do PC-STD com a ação do isopropanol e dose de radiação gama a 20 mm/min.	104

Figura 75. Resistência à tração do PC-STD em ar e isopropanol a 2 mm/min.	105
Figura 76. Resistência à tração do PC-STD em ar e isopropanol a 20 mm/min.	105
Figura 77. Tensão de ruptura do PC-STD em ar e isopropanol a 2 mm/min.	106
Figura 78. Tensão de ruptura do PC-STD em ar e isopropanol a 20 mm/min.	107
Figura 79. Deformação na ruptura para o PC-STD em função da dose em ar e isopropanol (2mm/min).....	108
Figura 80. Deformação na ruptura para o PC-STD em função da dose em ar e isopropanol (20mm/min).....	108
Figura 81. Curvas de tensão versus deformação para o PC em 3 diferentes ambientes a 2mm/min.	109
Figura 82. Deformação na ruptura para o PC-STD em função da dose em ar, metanol e isopropanol (2mm/min).....	110
Figura 83. Deformação na ruptura para o PC-STD em função da dose em ar, metanol e isopropanol (20mm/min).....	110
Figura 84. Imagem em MEV da superfície em uma região próxima da ruptura do corpo de prova (a) PC-STD-100 com isopropanol e (b) PC-STD-100 em ar, ambos ensaiados a 2mm/min.	113
Figura 85. Imagem de MEV mostrando o detalhe de (a) uma <i>craze</i> como a ponta precursora de uma trinca e (b) das microfibrilações em maior ampliação.....	114
Figura 86. Imagem de MEV da amostra PC-STD-0 exposta a isopropanol.....	114
Figura 87. Curvas de relaxação da tensão a 0 kGy para o PC-STD.....	116
Figura 88. Curvas de relaxação da tensão a 200 kGy para o PC-STD.....	116
Figura 89. Taxas de relaxação para o PC-STD.	117

Lista de Tabelas

Tabela 1. Normas internacionais para teste de ESC.....	16
Tabela 2. Temperaturas de máxima decomposição térmica para o PC-STD em função da dose de radiação.	55
Tabela 3. Temperaturas de máxima decomposição térmica para o PC-ADT em função da dose de radiação.	55
Tabela 4. Temperaturas de transição vítrea para as duas amostras de PC.....	57
Tabela 5. Parâmetros de difusão do metanol nas amostras de PC irradiadas e não-irradiadas.	60
Tabela 6. Parâmetros de difusão do etanol nas amostras de PC Durolon [®]	77
Tabela 7. Propriedades mecânicas do PC–STD em função da dose de radiação gama a 2 mm/min.	94
Tabela 8. Propriedades mecânicas do PC–STD em função da dose de radiação gama a 20 mm/min.	94
Tabela 9. Propriedades mecânicas do PC–STD com a ação do metanol e dose de radiação gama a 2 mm/min.	97
Tabela 10. Propriedades mecânicas do PC–STD com a ação do metanol e dose de radiação gama a 20 mm/min.	97
Tabela 11. Propriedades mecânicas do PC–STD com a ação do isopropanol e dose de radiação gama a 2 mm/min.	103
Tabela 12. Propriedades mecânicas do PC–STD com a ação do isopropanol e dose de radiação gama a 20 mm/min.	104
Tabela 13. Propriedades mecânicas do PC–STD sem ação da radiação em função do ambiente a 2 mm/min.	108
Tabela 14. Parâmetros de solubilidade e raios das esferas de solubilidade (cal/cm ³) ^{1/2}	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

η – viscosidade cinemática da solução

η_0 – viscosidade cinemática do solvente

η_{esp} – viscosidade específica

η_r – viscosidade relativa

η_{red} – viscosidade reduzida

$[\eta]$ – viscosidade intrínseca

C – concentração

DSC – calorimetria diferencial de varredura

ESC – *environmental stress cracking* – fratura sob tensão ambiental

FTIR – espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

HIPS – poliestireno de alto impacto

MEV – microscopia eletrônica de varredura

M_v – massa molar viscosimétrica média

PE – polietileno

PS – poliestireno

PMMA – polimetilmetacrilato

PC – policarbonato

PC-STD – policarbonato na formulação padrão

PC-ADT – policarbonato na formulação padrão mais aditivo radioestabilizante

T_g – temperatura de transição vítrea

TGA – análise termogravimétrica

$T_{\text{máx}}$ – temperatura de taxa máxima de degradação

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 Fratura sob tensão ambiental (ESC)	15
2.1.1- Estágios de ESC.....	18
2.1.2 Dinâmica de ESC	19
2.1.3 Relação de ESC com parâmetros de difusão.....	24
2.1.4 Testes Normalizados de Resistência a ESC (ESCR testing).....	26
2.1.4.1 Testes sob deformação constante	27
2.1.4.1.1 Teste de Flexão de três Pontos.....	28
2.1.4.1.2 Teste Bell Telephone (BTT) ou Teste de Tira Dobrada (ASTM D 1693).....	29
2.1.4.2 Testes sob carga constante.....	30
2.1.4.2.1 Teste de carga constante de tração (ASTM F 1473).....	30
2.1.4.2.2 Ensaio de Fluência Monotônica.....	31
2.1.4.3 Outros métodos.....	33
2.2 Radiólise em Polímeros	33
2.2.1 Radiólise no Policarbonato (PC).....	38
2.3 Efeito combinado de Radiólise e ESC	43
3. MATERIAL E MÉTODOS.....	45
3.1 Materiais	45
3.2 Métodos	45
3.2.1 Irradiação do PC.....	45
3.2.2 Análises viscosimétricas	45
3.2.3 Avaliação da difusão dos agentes ESC no PC não irradiado e irradiado.....	47
3.2.4 Ensaio de Tração.....	48
3.2.5 Ensaio de Relaxação da Tensão.....	49
3.2.6 Análise Térmica	49
3.2.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)	49
3.2.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	50

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	50
3.2.8 Microscopia Óptica	50
3.2.9 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-VIS)	50
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
4.1 Estudo da degradação radiolítica do PC submetido a diferentes doses de radiação gama.....	51
4.1.1 Efeito na massa molar	51
4.1.2 Análise Térmica	54
4.2 Estudo da difusão dos agentes ESC no policarbonato – efeito combinado com irradiação gama.....	57
4.2.1 Ação combinada do metanol e irradiação gama.....	57
4.2.1.1 Ensaios visuais e de microscopia óptica do grau de trincamento.....	60
4.2.2 Ação combinada do isopropanol e irradiação gama.....	67
4.2.2.1 Ensaios visuais e de microscopia óptica do grau de trincamento.....	69
4.2.3 Ação combinada do etanol e irradiação gama.....	75
4.2.3.1 Ensaios visuais e de microscopia óptica do grau de trincamento.....	77
4.2.4 Análise em espectroscopia UV-VIS.....	84
4.2.4.1 Ação combinada do metanol e radiação gama	85
4.2.4.2 Ação combinada do isopropanol e radiação gama	88
4.2.4.3 Ação combinada do etanol e radiação gama	91
4.3 Efeitos da radiólise nas propriedades mecânicas do policarbonato	93
4.3.1 Propriedades mecânicas em função da dose de radiação gama	93
4.3.2 Efeito combinado de agentes ESC e irradiação gama nas propriedades mecânicas do Durolon®	95
4.3.2.1 Ação do metanol e radiação gama.....	96
4.3.2.2 Ação do isopropanol e radiação gama	103
4.4 Ensaios de Relaxação.....	115
5. CONCLUSÕES	119
6. TRABALHOS FUTUROS	121
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

1. INTRODUÇÃO

O uso dos materiais poliméricos vem crescendo cada vez mais, decorrente das necessidades humanas de consumo e bem estar social. Sendo assim, as pesquisas na área de materiais plásticos encontram posição de destaque no tocante à inovação tecnológica, com apoio das indústrias que se interessam em produzir materiais de alto consumo e acessibilidade à população.

Em particular, plásticos usados na área médica, frequentemente, quando em serviço, são expostos a ambiente químico capaz de produzir várias mudanças nas suas propriedades físicas e químicas. Essas podem incluir ganho de massa molar (se o polímero absorve o composto químico), perda da massa molar (se o polímero é degradado pelo composto químico ou se ocorre extração química de componentes de baixo peso molecular do sistema polimérico), dissolução (se o composto químico é um bom solvente), ou outras alterações, tais como variação na opacidade ou na cor do material. Nas aplicações em que os plásticos estão sob tensão, eles também experimentam o fenômeno de “trincamento (ou fratura) sob tensão ambiental” (*Environmental Stress Cracking* – ESC), cujo mecanismo de degradação pode reduzir drasticamente a vida útil do material (YEH *et al.*, 1994; MOSKALA & JONES, 1998; SCHEIRS, 2000). Esse fenômeno é definido como a microfibrilação (*crazing*), iniciando o mecanismo para posterior microtrincamento (*cracking*), que podem ocorrer pela ação combinada de uma tensão, seja ela externa (quando o material se encontra em uso) ou interna (remanescente do processamento do polímero ou na injeção da peça), com o ambiente químico de exposição. O potencial do ESC é bastante relevante para plásticos médicos usados como artefatos e/ou componentes de dispositivos médicos, tais como torneiras, seringas e outros, em cujas aplicações estão submetidos à exposição de compostos químicos agressivos (isopropanol, butanol, etanol, etc.), que podem iniciar um processo de microfissuras (microtrincamentos conectados por fibrilas poliméricas), comprometendo seriamente sua integridade mecânica (MOSKALA, 1998).

Plásticos médicos são geralmente esterilizados por radiação ionizante, radiação gama (^{60}Co) e/ou feixes de elétrons (aceleradores), em doses de 25 kGy (CLEGG & COLLYER, 1991). Os dois principais efeitos decorrentes da interação da radiação de alta energia com a estrutura do material são: 1) reticulação, formação de redes tridimensionais de retículos, com consequente aumento da massa molar; 2) cisões da

cadeia principal, com consequente redução na massa molar do polímero. Esses efeitos geralmente ocorrem simultaneamente e a predominância de um deles sobre o outro depende basicamente da estrutura química do polímero e das condições de irradiação. Alterações significativas podem ocorrer nas propriedades físicas do polímero, dependendo do grau do efeito, que podem comprometer o uso do material para fins médicos.

Atualmente, vários grupos de pesquisa desenvolvem estudos focalizando os mecanismos de degradação e estabilização dos efeitos da radiólise (visando a aplicações de radioesterilização) e *stress cracking* (ESC) de forma independente (MAXWELL & TURNBULL, 2000; AL-SAIDI *et al.*, 2003; GUEVEN, 2004; MCCOURT, 2004; ALTSTADT, 2005; SHEBANI, 2006; DE MELO *et al.*, 2007; TIMÓTEO *et al.*, 2007; DE PAOLI, 2008; MUNARO & AKCELRUD, 2008; SOUSA, 2008; SOUSA *et al.*, 2009; AMORIM *et al.*, 2011; BUCKNALL, 2012). Em certas aplicações esses efeitos podem ocorrer em conjunto, tais como plásticos médicos, plásticos usados como componentes de dispositivos em centrais nucleares e irradiadores industriais. Entretanto, existem poucos trabalhos que estudam a ação combinada de radiólise e ESC em polímeros (SOUSA, 2008; AMORIM *et al.* 2011); ainda assim, nenhum deles abordando o policarbonato. Deste modo, esta proposta apresenta um desafio na investigação do efeito combinado da radiação gama e *stress cracking* nas propriedades de polímeros vítreos de fabricação nacional, notadamente o policarbonato.

Portanto, o objetivo do presente trabalho é investigar os efeitos da radiação gama associados ao fenômeno de ESC na estrutura e nas propriedades mecânicas do polímero nacional Policarbonato (Durolon[®]) em duas formulações: PC-STD (formulação padrão contendo aditivos de processamento) e PC-ADT (formulação especial contendo aditivos de processamento mais aditivo estabilizante à radiação gama).

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Fratura sob tensão ambiental (ESC)

Se o polímero é exposto a um ambiente químico, o material pode sofrer inúmeras alterações. Essas podem variar de aumento de peso molecular, se o polímero absorve o composto químico; diminuição de peso molecular, se o polímero é degradado pelo agente químico ou se o composto químico extrai a fração de baixo peso molecular do polímero; dissolução, se o produto químico é um bom solvente para o polímero; ou outras alterações, tais como variações de cor e opacidade. 90% dessas falhas envolvem termoplásticos amorfos, em contato com líquidos como: tintas, adesivos, agentes de limpeza, lubrificantes, plastificantes, sprays de aerossol, agentes antioxidantes, fluidos de detecção de vazamento, essências e óleos vegetais (ALTSTADT, 2005).

A ciência dos polímeros pode ser considerada recente, principalmente no que tange à compreensão de certos fenômenos relacionados ao seu comportamento em serviço. Um desses fenômenos que vem largamente sendo estudado pela comunidade científica denomina-se fratura (ou trincamento) sob tensão ambiental (*Environmental Stress Cracking* – ESC). Esse fenômeno está associado à ação conjunta de um fluido orgânico e tensões mecânicas (externas ou resultantes do processamento) em sistemas poliméricos, que normalmente pode levar à fragilização repentina do material (SOUSA, 2008). ESC, normalmente, leva à formação de microfissuras ou de *crazes*. A força motriz para a formação dessas microfissuras ou das *crazes* são geralmente as tensões residuais resultantes, introduzidas durante a moldagem por injeção, extrusão, usinagem, etc (YANG *et al.*, 1995). Conceitualmente, as *crazes* se diferenciam das fissuras (*cracks*) por várias razões, como pelo fato de uma *craze* ser capaz de suportar cargas de tração, enquanto as fissuras não (KAMBOUR, 1964). Pode-se dizer em muitos casos que uma *craze* pode evoluir e se tornar uma fissura (ou trinca) no polímero.

Na ESC, a ação do fluido ativo sobre o polímero pode levar à formação de *crazes* em níveis de tensionamento bastante inferiores aos requeridos na ausência do líquido, ou seja, se não houvesse a ação do líquido e somente a de uma tensão mecânica sobre o polímero (ARNOLD, 1998). Isso indica o quão relevante é a ação do líquido tensoativo no desempenho mecânico desse polímero. O efeito sinérgico dessas duas variáveis, tensão mais líquido, pode resultar na redução drástica da resistência mecânica do polímero e propagação de falha frágil repentina (AMORIM *et al.*, 2011; JANSEN,

2004). Uma falha catastrófica pode ocorrer dentro de segundos ou levar anos (HANSEN, 2004). Mais precisamente, a ação individual do fluido ou das tensões mecânicas não causaria tal efeito (WRIGHT, 1996).

O fenômeno ESC vem sendo largamente estudado por vários grupos de pesquisa em diversos tipos de polímeros há pelo menos 50 anos (MCCOURT, 2004), e estimativas indicam que a degradação por ESC é responsável por cerca de 20% a 30% de todas as falhas de produtos plásticos em serviço (HOUGH & WRIGHT, 1996; WRIGHT, 1996; JANSEN, 2001; MCCOURT, 2004). Vários modelos se propõem a explicar tal fenômeno, um deles destaca que quando o fluido é absorvido localmente pelo polímero ocorre uma redução das interações entre as cadeias poliméricas, causando um efeito localizado de plastificação. Nessa microrregião plastificada tem-se uma facilidade na propagação da fissura de forma lenta e gradual, que vai se intensificando até resultar em falha catastrófica (DE PAOLI, 2008). Além disso, a redução da energia livre da superfície do polímero por absorção do líquido orgânico pode contribuir também para o fenômeno de fragilização (KAMBOUR, 1964). Scheirs (2000) destaca que a ESC em materiais poliméricos é comparável às falhas de estresse por corrosão encontradas em metais.

A Tabela 1 mostra algumas normas utilizadas para testes de ESC. Borisova (2004) e Shebani (2006) detalham os tipos de teste de ESC utilizados atualmente pelos laboratórios de análise de degradação de polímeros segundo as normas estabelecidas.

Tabela 1. Normas internacionais para teste de ESC.

Norma	Descrição
ASTM D 1693	ESC de Plásticos Etileno
ISO 4600	Resistência à ESC, método de impressão <i>Ball/PIN</i>
ISO 4599	Resistência à ESC, método da tira dobrada
ISO 6252	Resistência à ESC, método de tração constante

Fonte: Mccourt (2004).

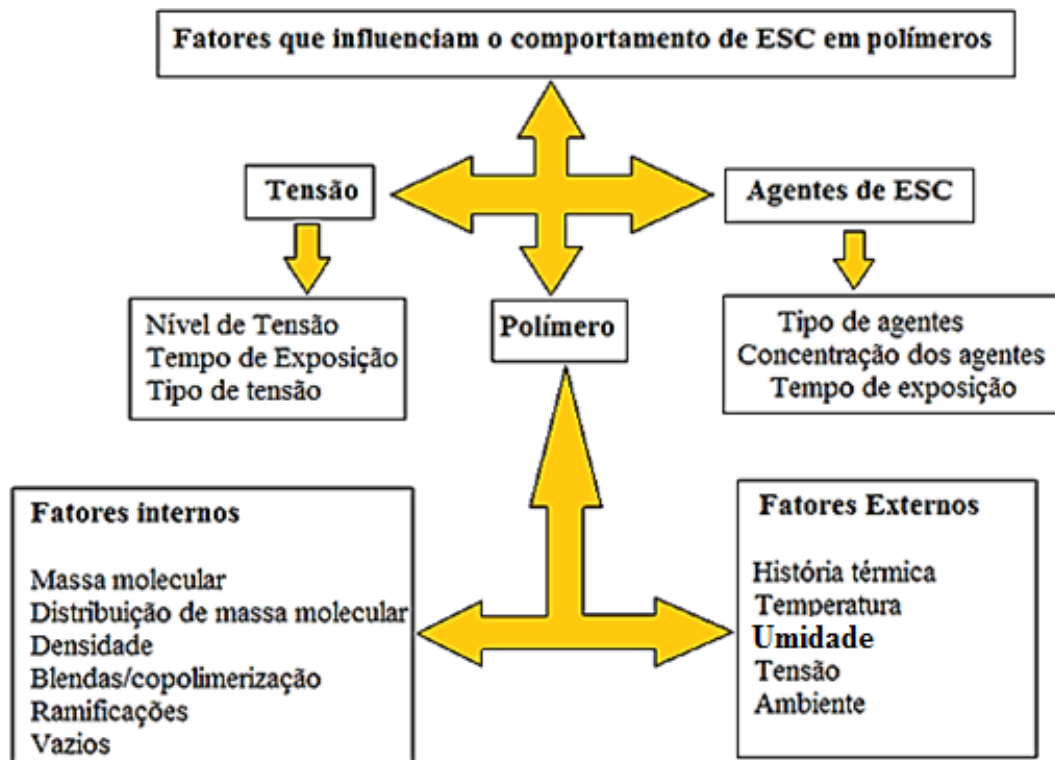
De acordo com a norma ASTM D883, ESC é uma fissura interna ou externa em um plástico causada por tensões menores do que a sua resistência mecânica de curta duração (SOLVAY, 2001), e ocorre em polímeros amorfos e polímeros semicristalinos (BORISOVA, 2004). Segundo Mark & Gaylord (1992), o efeito sinérgico de agentes químicos e tensões, que resulta na quebra ou falha, é uma ocorrência puramente física. Não há nenhuma alteração química associada, degradação ou alteração do material, ou

qualquer outra alteração física para além do desenvolvimento de fissuras macroscopicamente quebradiças. Howard (1959) (*apud* SHEBANI, 2006; BORISOVA, 2004), foi o primeiro cientista que definiu o termo ESC, conceituando-o da seguinte forma para o polietileno (PE): “Falha na superfície iniciando fratura frágil de uma amostra de polietileno ou parte, sob tensão poliaxial em contato com um meio no qual, em sua ausência, fratura não ocorreria nas mesmas condições de estresse”.

Jansen (2001) definiu ESC como “A fragmentação localizada de porções de cadeias moleculares entrelaçadas em uma área sob tensão concentrada”. A maioria dos produtos químicos não pode atacar o polímero num estado sem tensões. Mas, no caso de ESC, produtos químicos irão atacar a zona enfraquecida pela tensão localizada, causando uma fissura ou *craze*. De acordo com Wright (1996), “ESC é o início precoce do aparecimento de trincas e fragilização de um plástico, devido à ação simultânea da tensão de deformação e contato com fluidos específicos”. Shah (1998) definiu ESC como a “susceptibilidade de um termoplástico à fissuração sob a influência de certos produtos químicos e tensões. Em outras palavras, ESC manifesta-se como fissuras que se desenvolvem quando um plástico é submetido a produtos químicos incompatíveis e colocado sob tensão”.

Muitos fatores são conhecidos por desempenhar um papel dominante na influência do comportamento de um polímero a ESC. Agentes de trincamento sob tensão, temperatura, o nível de estresse ou tensão sobre polímeros, morfologia do polímero, peso molecular, distribuição de peso molecular, conteúdo de co-monômero, o tipo de co-monômero, orientação, condições ambientais, etc, podem ser todos consideradas como fatores importantes que podem afetar o comportamento do ESC de um polímero (SCHEIRS, 2000; MARK & GAYLORD, 1992; PORTNOY, 1998). A Figura 1 representa os fatores que influenciam o comportamento de ESC nos polímeros.

Figura 1. Esquema ilustrativo do ESC.



Fonte: Shebani (2006).

2.1.1- Estágios de ESC

Segundo Hinksman e colaboradores (2000), pode ocorrer ESC em três estágios: iniciação da *craze*, crescimento da fissura seguido da propagação da fissura, até a falha do material. Esses três estágios são descritos adiante.

O primeiro estágio é a iniciação da *craze*. *Crazes* são como trincas planas, em que as duas faces são ligadas por fibrilas finas ou secundárias. (BASUA *et al.*, 2005; KOCSIS, 1999). Essas *crazes* contêm material altamente cheio de vazios, com uma estrutura fibrilar. Tais cavidades irão aumentar a permeabilidade do material e permitir que os produtos químicos ativos do ambiente penetrem no polímero, causando a plastificação ou iniciação de *craze*. A iniciação pode ser subdividida em um processo de três etapas (KOCSIS, 1999):

1. Desenvolvimento de regiões de microporosidade;
2. As microporosidades irão se aglomerar em vazios estáveis;

3. Um processo de extensão através das áreas vazias formará a geometria característica da *craze*. É por isso que ESC é chamado de *environmental stress crazing* ou *environmental stress cracking* (CHO *et al.*, 1998).

O segundo estágio é a fase de crescimento da fissura. É um passo de propagação, onde a *craze* crescente se decompõe para formar uma trinca e, em seguida, a fissura se propaga ou cresce (WILLIAMS, 1984). A propagação da *craze* pode ser dividida abrangendo três considerações: cinética, tensão interfacial e colapso. Quanto mais a fissura se propaga, mais *crazes* são produzidas na ponta da trinca e assim por diante. Essas *crazes* atuam como sítios de iniciação das trincas (KOCSIS, 1999). As *crazes* recém-formadas crescem novamente devido aos agentes químicos do ambiente ao longo das mesmas, levando à plastificação adicional da extremidade da *craze* e consequente enfraquecimento das fibrilas. Esses passos irão se repetir até a falha final ocorrer. A difusão e a taxa de absorção dos agentes químicos que formam as trincas na estrutura do polímero desempenham um papel dominante neste passo. Esses agentes são capazes de mover-se mais rapidamente do que uma fenda em crescimento. Quanto mais rápido os agentes são absorvidos, mais rapidamente o polímero vai ser submetido à falha (SHEBANI, 2006).

A terceira etapa é a ocorrência da falha final, e o tempo de vida do polímero é limitado neste passo. Uma ruptura total da parte polimérica ocorre nesta fase. Um fato importante sobre a *craze* é que sua morfologia e ruptura são em grande parte dependentes da massa molecular do material. A largura e comprimento da *craze* aumentam até um valor limite, até que suas dimensões permaneçam estáveis (KOCSIS, 1999). Por exemplo, em baixas massas molares, a interpenetração e entrelaçamento de cadeias são tão pequenos que a formação de fibrila é extremamente difícil, enquanto que em elevadas massas molares há grande número de emaranhamentos por cadeia, que resultam em fibrilas fortes (mais resistência ao deslizamento e desemaranhamento de cadeias). O peso molecular crítico é aquele no qual as dimensões da *craze* se tornam estáveis (SHEBANI, 2006).

2.1.2 Dinâmica de ESC

Todos os líquidos que são absorvidos de forma significativa por um plástico em um curto período, em condições de imersão simples, têm uma probabilidade elevada de

serem fortes agentes para causar fissuras ou *crazes* no plástico. Os solventes típicos que causam ESC na maioria dos polímeros amorfos incluem éter de petróleo, o tetracloreto de carbono, tolueno, acetona, etanol, metanol e clorofórmio. Componentes plásticos de dispositivos médicos podem muitas vezes sofrer ESC devido à exposição a compostos tais como soluções de isopropanol (BORISOVA, 2004).

Tanto os polímeros amorfos quanto os cristalinos mostram susceptibilidade ao ESC, porém, na maioria das vezes, os polímeros amorfos mostram uma maior tendência a esse tipo de falha (MUNARO & AKCELRUD, 2008). A maior incidência de falha de polímeros amorfos ao ESC em relação aos semicristalinos é atribuída ao maior volume livre, facilitando a difusão do agente químico para as regiões intermoleculares (WRIGHT, 1996; JANSEN, 2004). O aumento da massa molar do polímero implica maior resistência a ESC devido ao maior percentual de emaranhados moleculares.

Em geral, os tensoativos são meios líquidos, os quais são capazes de reduzir a energia de superfície do polímero, mas não de dissolvê-lo. O solvente torna-se então localmente dissolvido e promove a formação de *crazes*, fissuras ou plastificação. Em polímeros amorfos, a formação de trincas devido a ESC geralmente é precedida pela formação de *craze*. *Crazes* são regiões expandidas unidas por fibrilas altamente deformadas que abrem caminho para as microfissuras, e frequentemente representam a primeira fase do processo de fratura em polímeros. Elas podem se iniciar, se transformar em uma fissura real (*crack*) e, eventualmente, causar fratura catastrófica do polímero, ou podem, após a sua iniciação e crescimento, abrandar e finalmente parar de se propagar. Uma *craze* que estacionou pode ser aceitável sob o ponto de vista estrutural; no entanto, é necessário considerar a dinâmica de seu crescimento para saber se a mesma vai se transformar em uma condição perigosa, que levará a fratura do polímero, ou se vai estacionar sob uma situação de carga dada (MARISSEN, 2000; HEYMANS, 1979). Portanto, *crazes* desempenham um papel importante na integridade mecânica de polímeros vítreos, uma vez que servem como precursores para sua fratura real (WARREN, 1984).

Segundo Altstadt (2005), a dinâmica da ação do líquido tensoativo no ESC segue a seguinte sequência: primeiro, as moléculas do ambiente difundem-se para dentro do material polimérico e causam plastificação da camada próxima da superfície. A plastificação leva à formação de *crazes* mais facilmente. O mecanismo básico da iniciação de uma *craze* é um movimento da cadeia principal que conduz à formação de espaços vazios muito pequenos (<30 nm). Essas cavidades podem se aglutinar em

bandas planas que, finalmente, tornar-se-ão *crazes*. *Crazing* é um processo de dissipação de energia que sempre acontece nos níveis de energia mais baixos, em comparação com os limites de tensões de cisalhamento. Uma vez formadas, estas *crazes* crescem devido à passagem de moléculas do ambiente químico ao longo delas, que conduzem a uma maior plastificação da ponta da *craze* e um enfraquecimento das suas fibrilas. Kramer & Bubeck (1978) dão duas razões plausíveis por que um ambiente químico pode causar uma iniciação da *craze* acelerada. A primeira razão é que o agente químico se difunde e o material sofre plastificação, interrompendo as ligações secundárias nos locais de emaranhados moleculares. Isso vai permitir um movimento da cadeia mais fácil e, portanto, mais fácil será a formação de vazios. A hipótese da plastificação estabelece que o solvente e os agentes de vapor reduzem a temperatura de transição vítrea e, conseqüentemente, o limite de elasticidade perto das pontas das *crazes*, permitindo assim que os processos de fluxo ocorram mais prontamente. A segunda razão é que a energia de superfície é reduzida na presença do líquido e assim a formação de vazios se torna mais fácil. Em um trabalho, Kefalas (1995) mostrou que ambos os efeitos se complementam mutuamente em vez de serem mutuamente exclusivos.

Portanto, *crazes* são precursores de trincas (SOCRATE *et al.*, 2001) e foram denominadas de microfibrilações por Rabello (2000). As microfibrilações se diferenciam de microtrincas ou microfissuras reais por possuírem fibrilas, ou seja, material polimérico altamente orientado, interligando as superfícies das microfissuras e microtrincas formadas. Conseqüentemente, as microfibrilações têm a capacidade de suportar esforços. Elas se formam em regiões altamente tensionadas, como riscos superficiais, defeitos, heterogeneidades moleculares; e se propagam perpendicularmente à direção de aplicação da tensão (CALLISTER, 2007). A partir de medidas de índice de refração, Kambour (1964) concluiu que as *crazes* são compostas de aproximadamente 50% de fibrilas de polímero e 50% de vazios (poros). Ele utilizou o policarbonato em seus estudos e definiu o mecanismo de microfibrilamento como sendo um processo de rarefação do polímero envolvendo a conversão de energia de deformação em energia livre de superfície. Em polímeros amorfos, o comprimento das *crazes* pode alcançar algumas dezenas de milímetros, já a largura é na faixa de nanômetros até micrômetros. Em polímeros semicristalinos como o polietileno, as *crazes* podem alcançar larguras bem maiores, pois ocorrem outros mecanismos com esses polímeros que não acontecem com os amorfos (TIJSSENS *et al.*, 2000).

O mecanismo de microfibrilamento pode ser induzido de maneira controlada no volume do polímero, e assim se obtém uma grande dissipação de energia antes da ruptura. Um exemplo conhecido é o poliestireno de alto impacto (HIPS), em que as partículas de borracha induzem microfibrilações múltiplas, consistindo em um mecanismo de tenacificação do PS (SOUSA, 2008; SOCRATE *et al.*, 2001).

Crazes e trincas, apesar de serem conceitualmente diferentes, podem ser ambas observadas em técnicas de microscopia. A Figura 2 mostra uma imagem de MEV (microscopia eletrônica de varredura) de uma região onde é possível visualizar uma *craze* (região escura menos espessa) dando início a uma trinca (região escura mais espessa) em um teste de resistência a ESC (ESCR) em blenda de PE/EVA realizado por Borisova (2004). Uma fissura em crescimento, com sua *craze* liderando o caminho, é visível na imagem. A fissura cresce em uma direção perpendicular ao entalhe. É evidente que a zona danificada tem estrutura fibrilar (indicada pelas regiões escuras, altamente manchadas). A imagem de maior ampliação (Figura 3) mostra uma grande área da matriz do PE altamente deformada e orientada na zona danificada.

Em termoplásticos amorfos, tais como PVC, *crazes* se formam como vácuos, regiões esponjosas, estruturas orientadas por toda a largura das regiões lineares de deformação plástica. Durante a formação de *crazes* intrínsecas (na ausência de um ambiente de aceleração), as forças intermoleculares entre cadeias adjacentes são baixas em relação ao ponto de ruptura do material. Regiões de volume livre, portanto, abrem-se localmente quando o polímero é tensionado e a mobilidade das cadeias do polímero aumenta. O efeito de um ambiente agressivo enfraquece ainda mais as forças intermoleculares por plastificação nas cadeias poliméricas. O resultado dessa plastificação é a redução da temperatura de transição vítrea do polímero (T_g). Quando a T_g diminui para abaixo da temperatura ambiente, na localidade de uma *craze*, a resistência ao fluxo de polímero diminui ainda mais.

A cristalinidade de um polímero também afeta sua resistência ao ESC. Embora muitos estudos tenham sido realizados, as conclusões sobre essa relação não são consistentes. É geralmente aceito que os plásticos amorfos são mais suscetíveis ao ESC do que plásticos semicristalinos ou reticulados, pelo fato de os primeiros possuírem maior volume livre (WRIGHT, 1996; ROBESON, 2013). Portanto, a formação de *crazes* em polímeros semicristalinos é diferente de polímeros termoplásticos vítreos. Acredita-se que em polímeros semicristalinos o ESC inicia-se na fase intercrystalina amorfa (BUCKNALL, 2012).

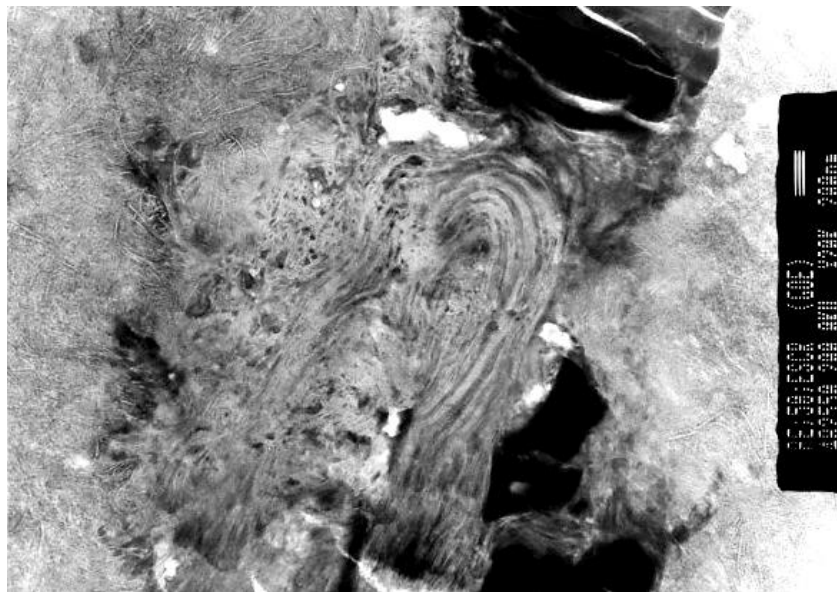
Em contrapartida, Shebani (2006) e Soares *et al.* (2000) mostraram que maior densidade de cristalinidade significa maior resistência à tração, porém maior propensão ao *stress cracking* ao longo do tempo. Assim, à medida que a densidade de cristalinidade diminui, a resistência ao ESC geralmente aumenta. Isso se deve ao fato de a quantidade de moléculas atadoras (*tie-molecules*) variar com a variação da cristalinidade. Seria de esperar que quanto mais cristalinos, menos moléculas atadoras na fase intercristalina. As moléculas atadoras se ligam às lamelas e fornecem resistência ao ESC, por isso, quando o número de moléculas atadoras diminui, a resistência ao ESC também diminui.

Figura 2. Imagem de MEV mostrando *craze* e trinca em amostra de blenda de PE/EVA que falharam após teste de ESCR a 50 °C.



Fonte: Borisova (2004).

Figura 3. Imagem de MEV de maior ampliação mostrando o detalhe da área indicada pela seta na Fig. 2.



Fonte: Borisova (2004).

2.1.3 Relação de ESC com parâmetros de difusão

O agente de ESC não causa degradação química do polímero, ele só acelera a ocorrência de fratura frágil macroscópica (SCHEIRS, 2000; WRIGHT, 1996). Tal agente aumenta a taxa de crescimento das *crazes* por plastificação das regiões amorfas e, se o polímero for semicristalino, isso aumenta a fratura através da interação com a região cristalina das fibrilas na base das *crazes* (WARD *et al.*, 1991). A difusão de moléculas detergentes no polímero devido à tensão mecânica pode resultar em aumento da mobilidade da cadeia e, por conseguinte, em uma redução da energia de ativação do processo de deformação (LAGARON *et al.*, 1999; BORISOVA, 2004).

Um fator que tem se mostrado importante na ação do líquido causador de ESC são os parâmetros de solubilidade polímero-líquido. Em geral, verificou-se que quanto mais perto o parâmetro de solubilidade do polímero e do líquido, mais grave o efeito ESC. Além disso, para líquidos cujos parâmetros de solubilidade são próximos aos do polímero, a tensão crítica para início das fissuras é menor do que em polímeros em ambientes com parâmetros de solubilidade muito diferentes dos do polímero. (BISHOP *et al.*, 2000).

O potencial de um agente de ESC para promover fratura frágil do polímero é governado pela facilidade em que o líquido ativo é transportado através da estrutura fibrilar da *craze*. Uma vez que o líquido penetra na ponta da *craze*, ele começa a

plastificar o polímero e permite que a mesma cresça. O grau de absorção de um solvente por um polímero é uma função dos parâmetros de solubilidade do líquido e do polímero. O parâmetro de solubilidade, tal como definido por Hansen (2004) compreende três tipos de interação: dispersiva, polar e pontes de hidrogênio (SCHEIRS, 2000; HANSEN, 2000). O parâmetro de solubilidade de um agente de ESC é uma medida da atração de coesão total entre as moléculas do fluido. Se o parâmetro de solubilidade do polímero corresponde ao do fluido, então a difusão do agente irá ocorrer e a ocorrência de ESC é provável. Kambour *et al.* (1973) foram os primeiros a mostrar que a tensão crítica para indução de *craze* e ocorrência de fratura frágil está relacionada com o parâmetro de solubilidade do solvente (BORISOVA, 2004). Nos casos em que o agente de ESC é um solvente orgânico, a severidade do ESC pode ser prevista através da análise dos parâmetros de solubilidade de ambos: o polímero e o agente de ESC (KAMBOUR & YEE, 1981). Agentes de ESC agem para diminuir as forças de coesão que mantêm as moléculas entrelaçadas nos cristais, facilitando assim desemaranhamentos das lamelas (SCHEIRS, 2000; BORISOVA, 2004).

Duas teorias citadas por Bernier & Kambour (1968) ainda persistem para a explanação da ação do líquido no fenômeno de ESC. Por analogia com certos efeitos em sistemas inorgânicos, foi postulado que agentes orgânicos, tendo geralmente baixa tensão superficial, espalham-se na superfície do polímero e então reduzem a energia superficial para formação de fissuras. Outra teoria é que o agente orgânico atua como plastificante. Para justificar essa ideia foi suposto que uma combinação de tensão e plastificante (líquido orgânico) diminui a T_g para a temperatura ambiente. Ou seja, um pequeno percentual de plastificação reduz a T_g por um grau limitado, e ao se aplicar uma tensão suficiente o polímero vítreo flui localmente na direção da tensão. Quanto menor o valor alcançado pela T_g , menor a energia necessária para indução de fluxo (SOUSA, 2008). Arnold (1998) afirma que a difusão do fluido ativo para o interior do polímero, causando plastificação, redução localizada da resistência ao escoamento e consequentemente facilitando a formação de *crazes*, é o mecanismo mais importante de ESC. Segundo Turnbull e colaboradores (2000), a maioria das falhas ocasionadas por ESC ocorre em produtos de baixo custo. Entretanto, com o crescente emprego de materiais poliméricos em situações que exigem uma vida útil mais longa, faz-se necessário o maior conhecimento desse tipo de degradação para várias combinações polímero-fluido.

2.1.4 Testes Normalizados de Resistência a ESC (ESCR *testing*)

O ensaio de resistência a ESC (ESCR *testing*) é necessário para a avaliação e caracterização de um material plástico. Vários métodos de ensaio normalizados têm sido desenvolvidos. Um dos objetivos de se ensaiar materiais plásticos é o de proporcionar uma estrutura para avaliar a adequação dos mesmos para uma determinada aplicação, em termos do seu comportamento de fratura sob tensão ambiental. Apesar de existirem muitos métodos de teste disponíveis para avaliar e medir as propriedades do material, a seleção adequada de métodos de ensaio nem sempre é fácil. Um fator importante para os ensaios de ESC é decidir qual a tensão apropriada para exercer sobre a amostra, porque uma tensão elevada resultaria em uma ruptura rápida demais para ser observada, e uma tensão muito baixa causaria tempos de experimento longos desnecessariamente. A norma ISO 4600 se refere a um dos métodos convenientes e praticáveis para medir a capacidade do plástico para resistir a ESC. No entanto, a diferença entre o diâmetro da esfera de aço, ou pino, e o diâmetro do furo perfurado na amostra de teste pode ser uma grande fonte de erro nas medidas. Os valores para essa diferença são propostos para vários materiais poliméricos, incluindo plásticos quebradiços e temperados. Para o policarbonato, o qual pode sofrer fratura em um meio químico, uma tensão abaixo do limite de elasticidade para o teste é adequada (WANG *et al.*, 2003; BORISOVA, 2004).

Em uma avaliação de ESC, pode-se fazer a determinação do percentual de absorção (sorção) de equilíbrio de líquido pelo polímero, para avaliação de parâmetros de difusão (RAMANI *et al.*, 2003) como dado complementar. Nielsen & Hansen (2005) relataram que o comportamento do líquido na superfície do polímero pode dar informações sobre o potencial de ESC. Se uma gota do líquido se espalha, ou um filme do líquido retrai, são indicações de afinidade. Ainda segundo Nielsen & Hansen (2005), tal análise deve ser criteriosa, pois contaminações na superfície do polímero podem conduzir a resultados divergentes dos obtidos por outras técnicas. Arnold (1995) estudou a influência da pré-imersão do polímero no líquido de teste antes do ensaio de ESC (SOUSA, 2008).

Os métodos são geralmente selecionados com base nos seguintes critérios: o objetivo do ensaio, as características da aplicação em serviço, as consequências de falha e os custos dos testes. (BROWN, 1999; MARK *et al.*, 1989; MAXWELL & TURNBULL, 2000). O principal objetivo do ensaio é a obtenção de informações sobre as limitações dos materiais, enquanto que o segundo objetivo é avaliar materiais que

falharam em uso e usar a informação para efetuar correções no material para cumprir os requisitos originais. (WYPYCH, 2003; SOLVAY, 2001). O teste escolhido deve ser realizado para confirmar ou excluir a hipótese do modo de falha, bem como obter um entendimento do que pode ser alterado e melhorado para evitar falhas no futuro. Esse é o objetivo final de análise de falhas (SHEBANI, 2006).

ESC pode ser acelerada por fatores tais como a temperatura, umidade, nível de tensão, a concentração do líquido tensoativo, ou mesmo fazendo entalhes na amostra que está sendo testada. Por exemplo, temperaturas mais altas irão resultar em um tempo mais curto para a ocorrência da fratura de uma amostra se todas as outras condições permanecerem as mesmas. Os resultados dos testes acelerados só podem ser válidos se a falha for similar à falha que ocorre no ambiente em serviço normal. Moskala & Jones (1998) listaram os testes mais comuns para avaliar a ESCR de plásticos, são eles: ASTM D 1693 (ESC de plásticos de etileno), ISO 4600 (resistência a ESC, método de impressão Ball / Pin), ISO 6252 (resistência a ESC método sob estresse constante de tração), ISO 4599 (resistência a CES método Bent-Strip), tensão Crítica e Mecânica da Fratura (SHEBANI, 2006).

Os ensaios mecânicos de ESC podem ser divididos em dois grupos: testes sob deformação constante e testes sob carga constante. Deve ser lembrado que qualquer teste que envolve a aplicação de uma deformação constante é menos grave do que o teste, aparentemente equivalente, que envolva a aplicação de uma carga constante, porque no primeiro a tensão não é mantida constante durante o teste de deformação (WRIGHT, 1996). A tensão na amostra induzida por deformação constante irá decair com o tempo devido ao afrouxamento (relaxação) da tensão, o que torna as condições que geram ESC menos agressivas (BORISOVA, 2004).

2.1.4.1 Testes sob deformação constante

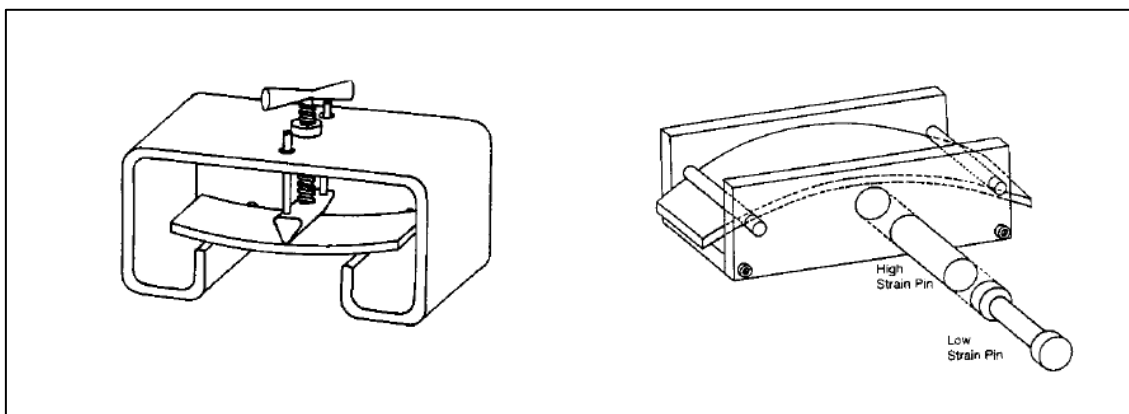
Métodos que utilizam deformação constante são mais comumente usados porque são baratos de se executar e o investimento em equipamentos é pequeno. A principal limitação do uso de testes sob deformação constante com plásticos é que a tensão irá decair com o tempo devido ao efeito de relaxação da tensão. É importante para a exatidão dos ensaios ESC selecionar a deformação mais adequada aplicada sobre a amostra, porque deformações elevadas resultarão na quebra demasiadamente rápida para poder ser observada adequadamente, enquanto deformações muito pequenas

causarão experimentos com tempo muito longo de execução. Wang *et al.* (2003) realizaram investigações para determinar os valores adequados de deformação escolhidas no ensaio de ESC com diferentes tipos de plásticos. Eles descobriram que para os materiais plásticos quebradiços a deformação deve ser selecionada na região elástica da curva de tensão-deformação, enquanto que para os plásticos semicristalinos a região plástica é a melhor escolha (BORISOVA, 2004).

2.1.4.1.1 Teste de Flexão de três Pontos

O Teste de Flexão de três Pontos normalmente envolve a aplicação de uma tensão de deflexão no ponto médio, que gera uma deformação superficial máxima. Existem duas variantes principais do teste, que são mostradas na Figura 4 (WRIGHT, 1996; ARNOLD, 1995). A primeira permite a regulação da deflexão. As amostras são colocadas no dispositivo de ensaio e a deformação desejada é alcançada através do ajuste do parafuso; a segunda é realizada com deflexão constante. No primeiro teste, a superfície convexa da amostra se encontra em contato com o fluido de ESC, enquanto que no segundo teste as amostras são deformadas e depois imersas em fluido causador de ESC. Após um período de teste pré-determinado, as amostras são removidas, enxaguadas com água destilada e deixadas secando à temperatura ambiente durante 24 horas. Após isso, as amostras são inspecionadas para ver se contêm fissuras, então suas propriedades mecânicas (de tração) são investigadas (BORISOVA, 2004; SCHEIRS, 2000; MOSKALA & JONES, 1998; WRIGHT, 1996).

Figura 4. Teste de Flexão de três pontos para teste de ESCR sob deformação constante.

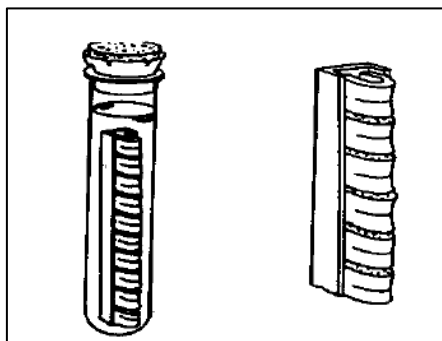


Fonte: Wright (1996).

2.1.4.1.2 Teste Bell *Telephone* (BTT) ou Teste de Tira Dobrada (ASTM D 1693)

O teste de tira dobrada foi desenvolvido nos EUA pela Bell Laboratories no final de 1940 para testar o desempenho do isolamento de polietileno em cabos elétricos em relação à resistência a ESC (SCHEIRS, 2000; WRIGHT, 1996; SHEBANI, 2006; BORISOVA, 2004). As amostras de ensaio (38 x 13 x 3 mm) são entalhadas e dobradas (a cerca de 180° C) com o entalhe virado para cima num suporte de amostra de metal em forma de U (Figura 5). O suporte com as amostras é colocado em tubos de ensaio contendo agentes de ESC. Esse teste deve ser realizado a uma temperatura de 50° C constante, colocando os tubos de ensaio num banho. O número de amostras que apresentam fissuras é registada em função do tempo. A falha é determinada como o aparecimento de qualquer fissura visível a olho nu. A duração do ensaio deve ser de pelo menos 48h. Todas as amostras têm de passar no teste, e serão consideradas como tendo uma boa resistência a ESC se todas não falharem. O tempo para que 50% das amostras falhem é muitas vezes utilizado como referência.

Figura 5. Teste de tira dobrada (Bell *Telephone*).

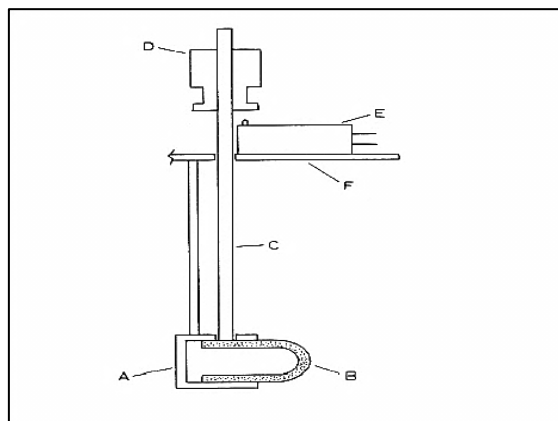


Fonte: Borisova (2004).

Esse método tem sido amplamente adotado como método padrão. No entanto, o mesmo não pode ser facilmente automatizado. Ademais, a ocorrência de fissuras ou fraturas nas peças de teste é detectada apenas por avaliações visuais conduzidas em intervalos fixos. Assim, o método tem grandes fontes de erro.

Saeda & Suzaka (1995) propuseram um método para medir a ESC à deformação constante que é quase totalmente livre da influência de erro humano. Ele é designado como método de ORL, porque foi desenvolvido no Oita Research Laboratory, Showa Denko, Japão. A vista em corte longitudinal do dispositivo é mostrada na Figura 6.

Figura 6. Dispositivo para teste ORL. A – Suporte de Amostra; B – Tiras da amostra; C – Eixo; D – Carga; E – Interruptor Elétrico; F – Placa de suporte.



Fonte: Saeda & Suzaka (1995).

O suporte de amostras é feito do mesmo tamanho que o suporte de amostras de ASTM-D1693 (*Bell Telephone*), que pode conter 10 tiras dobradas em posição para o teste. Enquanto o teste Bell mede o tempo em que uma pequena fenda aparece na amostra por meios visuais, o método de ORL pode detectar o tempo para falha corretamente, por meios automatizados (usando um dispositivo elétrico) livres de erro humano (BORISOVA, 2004).

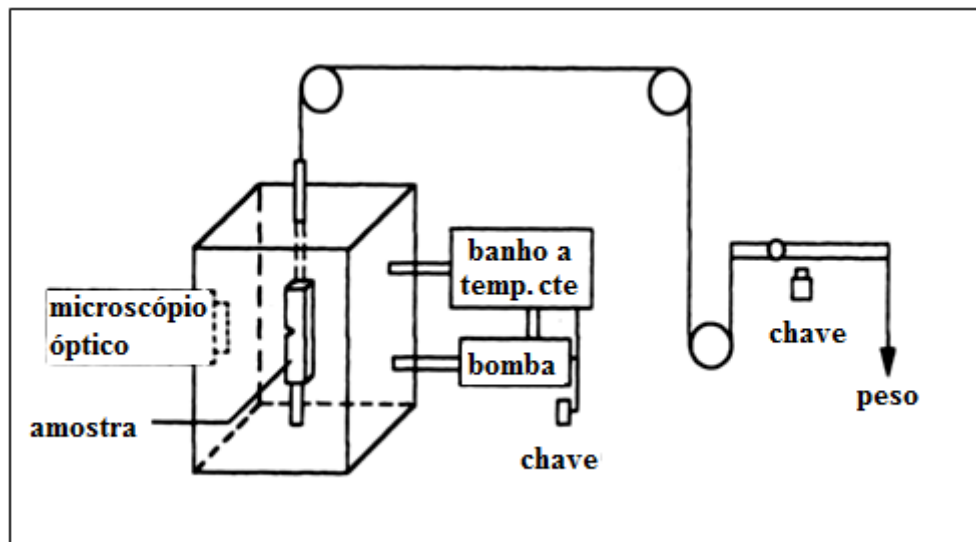
2.1.4.2 Testes sob carga constante

2.1.4.2.1 Teste de carga constante de tração (ASTM F 1473)

O teste foi desenvolvido por Lu & Brown (1992) para medir o comportamento de crescimento lento de fissuras em polietilenos. O método envolve um teste de carga constante sobre uma amostra sob condições de tensão constante em ar ou agentes de ESC a várias temperaturas. A Figura 7 mostra um esquema do dispositivo utilizado para o teste com carga constante. Um simples temporizador é usado para registrar o tempo de falha, e desliga quando a amostra apresenta rachaduras. A taxa de crescimento lento da fissura pode ser monitorada com um microscópio através da medição do deslocamento de abertura da fenda em relação ao tempo. O valor da tensão aplicada depende da temperatura de ensaio; o valor recomendado é o que produz falha frágil tão rapidamente quanto possível. Com base em investigações extensivas em muitos polietilenos diferentes, o ensaio de carga constante é normalmente realizado em 10 vol.-% solução

Igepal (Igepal CO-630) à carga de 4,2 MPa, e temperatura de 50 °C (LU & BROWN, 1990; WARD *et al.*, 1990; LU *et al.*, 1997; BORISOVA, 2004; SHEBANI, 2006).

Figura 7. Aparelho para o ensaio de carga constante.



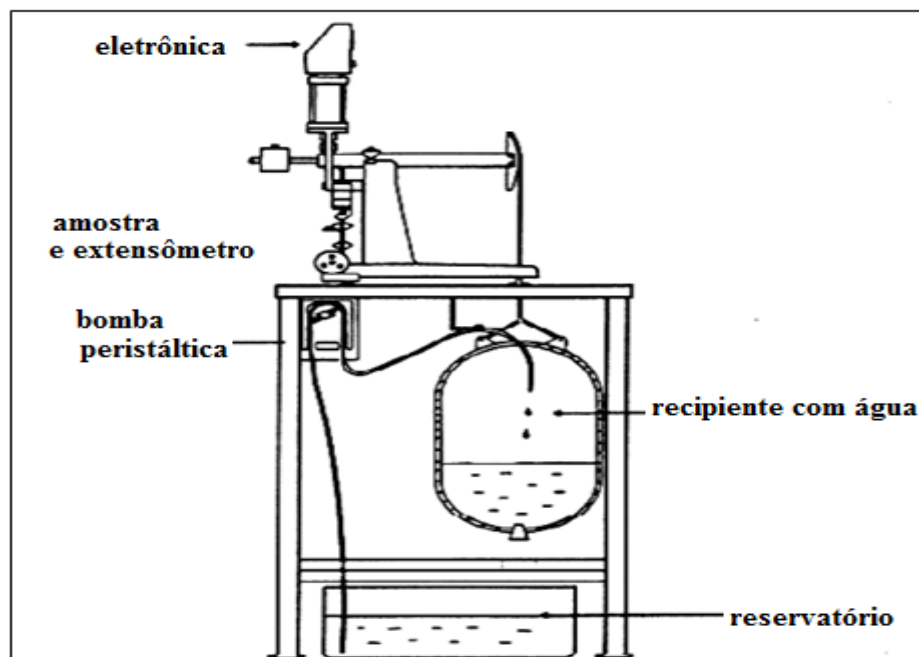
Fonte: Yeh *et al.* (1994).

2.1.4.2.2 Ensaio de Fluência Monotônica

Hough & Wright (1996) desenvolveram um aparato de teste de fluência monotônica para avaliar a ESC em termoplásticos amorfos. Tal técnica é semelhante ao teste de taxa de deformação lenta utilizada durante muitos anos na indústria de metal para avaliar a corrosão sob tensão ambiental e a fragilização por hidrogênio (HAY & KEMMISH, 1988). No entanto, no método de fluência monotônica a resposta da deformação a uma taxa constante de tração é monitorada. O método, como mostrado na Figura 8, utiliza uma máquina de fluência de tração com o peso substituído por um recipiente moldado por sopro. Esse método pode gerar uma curva de tensão-deformação (deformação pelo extensômetro e tensão a partir do recipiente de água) para a amostra. Além disso, a tensão crítica, tempo e deformação podem ser obtidos a partir desse teste. Essas variáveis físicas demonstram que convém utilizar tal método para investigar critérios viscoelásticos para a iniciação de ESC. A água é fornecida através de uma bomba peristáltica para um recipiente (70 litros), que, em seguida, exerce uma carga sobre o espécime testado. A velocidade de rotação da bomba é continuamente variável e isso proporciona um meio de aplicar uma taxa conhecida de tração sobre a amostra testada. A faixa eficaz de taxa de tensão foi determinada entre 0,1-10 MPa/hora. A

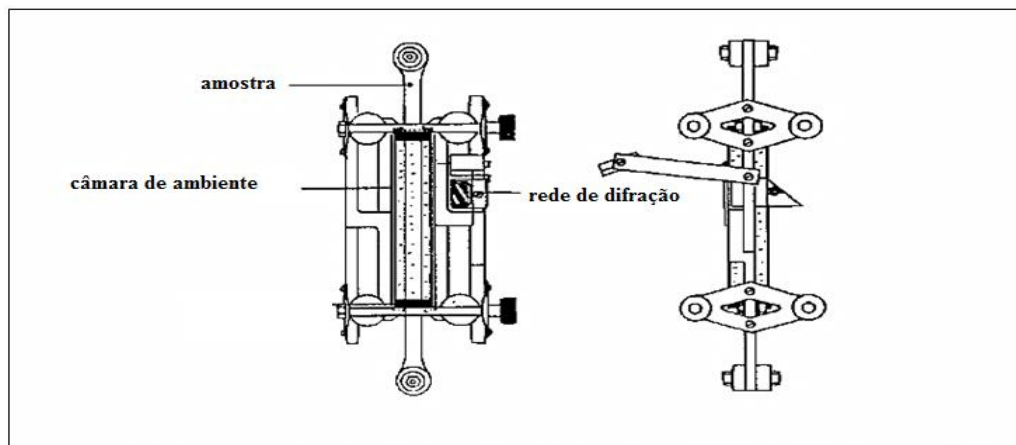
resposta à deformação a uma taxa de tensão constante é monitorada por meio de um extensômetro de franja de Moiré que é mostrada na Figura 9. Tal extensômetro emprega redes de difração de 250 linhas/mm com quatro fotodiodos que fornecem um pulso eletrônico digital para cada micrômetro de deslocamento do extensômetro. Com um comprimento da bitola de 66 milímetros, isso se traduz em um incremento registrado da tensão de deformação de $1,5 \times 10^{-6}$ Pa. Essa sensibilidade pode ser considerada uma das principais vantagens desse método (BORISOVA, 2004; SHEBANI, 2006; WRIGHT, 1996; HOUGH & WRIGHT, 1996).

Figura 8. Aparato para Ensaio de Fluência Monotônica.



Fonte: Borisova (2004); Hough & Wright (1996).

Figura 9. Extensômetro de franja de Moiré com câmara ambiental ligado à amostra.



Fonte: Borisova (2004); Hough & Wright (1996).

2.1.4.3 Outros métodos

Existem outros métodos de avaliação de ESCR, como método de ensaio para determinar ESCR de plásticos baseados em etileno (ASTM D1693 e D2552) desenvolvido por Crissman (1983). Outros são bastante utilizados na indústria para prever o tempo de vida de alguns produtos, tais como garrafas, tubos e geomembranas. Por exemplo, há uma variedade de testes para avaliar a ESCR em garrafas de plástico, como: ASTM D2561, teste de carga máxima de tração (TLESCR) e teste de pressão (IP) (SHEBANI, 2006; STREBEL, 1995).

Pode-se concluir que os métodos sob deformação constante são amplamente utilizados para a análise da ESCR de plásticos, devido à sua simplicidade e material barato necessário para os testes. Mas a reprodutibilidade dos resultados não é tão boa devido a erro humano (falha é detectada visualmente). A curvatura da amostra de teste depende da dureza do material polimérico e a deformação não é mantida constante durante o teste. A tensão irá decair com o tempo devido ao relaxamento da tensão. Testes de carga constante são mais precisos porque um microscópio óptico é normalmente usado para detectar a abertura de entalhe e deslocamento do início da fissura. O tempo até a falha é diretamente proporcional ao tempo de início da fissura (PLUMMER *et al.*, 2001; LU *et al.*, 1997), o que faz com que seja possível prever o tempo de falha na etapa inicial do processo de crescimento lento das fissuras. Portanto, o procedimento de ensaio é mais curto do que o que usa deformação constante (BORISOVA, 2004).

2.2 Radiólise em Polímeros

Quando a radiação incidente na matéria é capaz de produzir íons ela é chamada de radiação ionizante. Podem-se citar como exemplo os raios-x, raios gama, elétrons, nêutrons, etc. Seu efeito ao incidir na matéria abrange uma grande área de estudos e, particularmente em polímeros, tem crescido seu interesse pelo fato de os mesmos serem utilizados em determinadas áreas nas quais serão submetidos a esse tipo de radiação, como em plantas de usinas nucleares, artefatos médicos, modificação da estrutura molecular induzida por radiação, etc.

O uso de radiações ionizantes com interesse particular na indústria abrange principalmente a radioesterilização de artefatos médicos e a reticulação induzida de fios e cabos. Quando se trata da radioesterilização de artefatos médicos, uma importante área de aplicação comercial, seu uso aplica-se em esterilização de componentes cirúrgicos, tais como seringas hipodérmicas, pulmão artificial, sistema de diálise, etc, que são materiais poliméricos (ARAÚJO, 1993). Apesar de se utilizar o óxido de etileno para esterilização desses materiais, cada vez mais o uso de radiação gama em substituição de tal método tem sido relatado (DE MELO *et al.*, 2007; BAILEY & HAAG, 1983; NACE & BINDER, 1986). Uma das grandes vantagens é o fato da radiação não deixar resíduos tóxicos no material (CLOUGH, 2001). Os países desenvolvidos como Estados Unidos, Alemanha, França, Japão, adotam a radioesterilização como método padrão desde a década de 60.

No início de 1950, foi mostrado um interesse considerável no potencial de utilização de uma radiação de alta energia para iniciar a polimerização ou para modificar polímeros por processos tais como degradação (cisão) e reticulação (BOVEY, 1958; CHAPIRO, 1962; CHARLESBY, 1960). Gueven (2004) e Clough (2001) mostraram extensivamente em seus trabalhos as várias aplicações atuais na indústria irradiando-se polímeros. Segundo Charlesby (1967), investigar os polímeros irradiados sob várias condições fornece informações sobre muitos dos processos que ocorrem entre a absorção de energia inicial e as alterações físicas e químicas finais. Entre os fatores que podem modificar estas reações estão: o tipo de radiação, presença de oxigênio e de aditivos, grau de cristalinidade e presença de solvente.

Polímeros irradiados podem sofrer, dentre outros efeitos, principalmente cisão da cadeia principal ou reticulação e, geralmente, sofrem concomitantemente os dois efeitos. Dependendo do tipo de polímero ou valor da dose um efeito pode ser preponderante sobre o outro (ARAÚJO *et al.*, 1998).

A irradiação de polímeros com radiação de alta energia leva à formação de produtos intermediários muito reativos na forma de estados excitados, íons e radicais livres. Esses estados intermediários são quase instantaneamente utilizados em vários caminhos de reação, que resultam no arranjo ou na formação de novas estruturas de ligações. Os efeitos finais dessas reações são a formação de produtos de oxidação, enxertos (*grafts*), reticulação e cisões das cadeias principais ou laterais, também chamado de degradação. O grau ou a preponderância destas transformações dependerá da natureza do polímero e das condições de tratamento antes, durante e após a

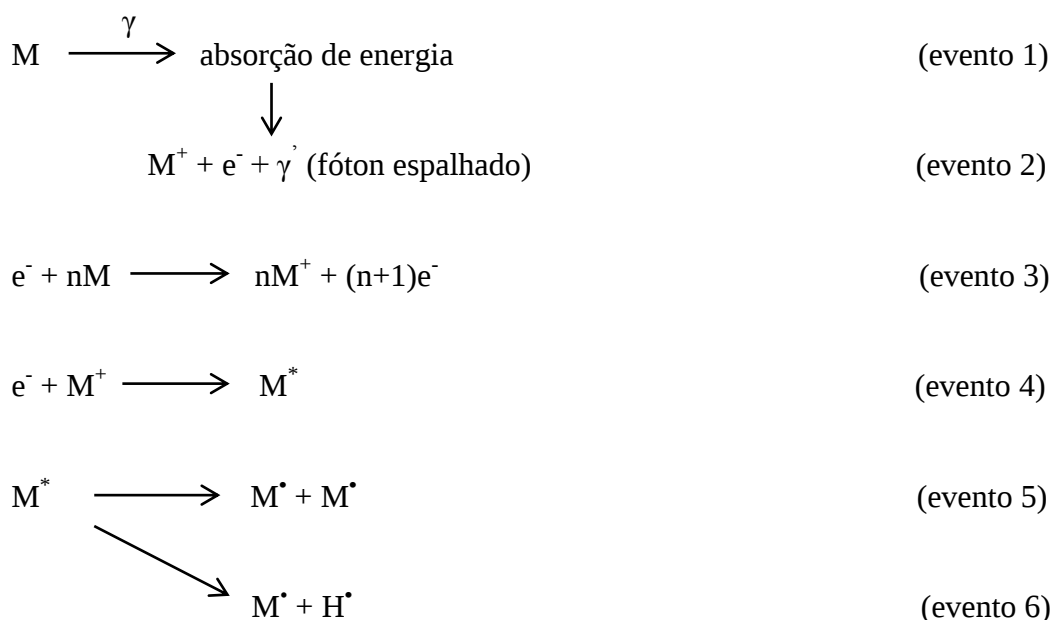
irradiação, e um controle preciso desses fatores torna possível a modificação de polímeros através de processamento por radiação (ARAÚJO, 1993; GUEVEN, 2004). Essas alterações sofridas pelo polímero que ocorrem durante a irradiação, reticulação e cisão da cadeia principal podem conduzir a mudanças bruscas nas propriedades físicas do mesmo (ARAÚJO *et al.*, 1998).

A reticulação de cadeias poliméricas ocorre quando ligações entre as cadeias são formadas, criando uma estrutura tridimensional que resulta em um aumento da massa molar do polímero (STEVENS, 1999). Segundo Clough (2001), a reticulação das cadeias de polímero é a base das maiores aplicações comerciais que envolvem o uso da radiação em polímeros. Essa tecnologia surgiu a partir de observações iniciais realizadas por Charlesby (1960) de que o polietileno, quando exposto à radiação que emanava de um reator, formou um gel insolúvel. Até essa altura, pensava-se que a reticulação era possível apenas por meio da adição de agentes químicos com grupos funcionais adequados. A vulcanização de enxofre de borracha foi um exemplo primário. A descoberta de que a radiação ionizante pode agir sobre o interior de polímeros para efetuar a formação de ligações covalentes entre as cadeias na ausência de um aditivo químico e que isto pode ocorrer mesmo com polímeros ausentes de grupos funcionais reativos era um conceito surpreendente na época e serviu para lançar o campo da química das radiações em polímeros (CLOUGH, 2001; CHARLESBY, 1960).

Os polímeros que são reticulados podem manter a sua forma e propriedades úteis a uma temperatura superior a que apresentavam antes da reticulação. Geralmente, os materiais reticulados têm uma melhor resistência mecânica ao surgimento de trincas e ao impacto. Eles têm apresentado melhor resistência à fluência e em muitos casos melhor resistência química. Algumas das vantagens da radiação para reticulação em relação à reticulação convencional com aditivos químicos são o custo, a velocidade, a capacidade de formar reticulação em peças pré-formadas a temperatura ambiente, a redução dos ingredientes químicos e resíduos químicos por razões ambientais ou toxicológicas e, em muitos casos, as propriedades superiores do material no produto final (Clough, 2001).

Em contrapartida, o fenômeno de cisão ou degradação que pode ocorrer no polímero quando irradiado resulta na quebra de ligações dentro das cadeias poliméricas, acarretando uma diminuição de massa molar do polímero (STEVENS, 1999). A cisão da cadeia principal destrói o material macromolecular, reduzindo a resistência mecânica (CHAPIRO, 1995).

Segundo Chapiro (2004), o principal mecanismo de interação entre a radiação gama produzida por uma fonte de cobalto-60 e um polímero é o espalhamento Compton, favorecido não apenas pela energia da radiação, mas também pelo baixo número atômico dos elementos químicos que predominantemente compõem esse material (CEMBER, 1987; SOUSA, 2008). Carlsson & Chmela (1990) resumiram em reações (esquema abaixo) os eventos iniciais resultantes da interação de um fóton de radiação gama com uma macromolécula polimérica.



Os eventos 1 a 6 podem ser descritos da seguinte forma: um elétron é removido de uma macromolécula M (evento 2) após ser energizado pela interação com um fóton de radiação- γ (evento 1). O elétron, devido à alta energia cinética inicial, provoca várias outras ionizações (evento 3), até recombinar com outra macromolécula ionizada (evento 4), formando um estado excitado, o qual será desfeito com a formação de radicais (eventos 5 e 6). Chapiro (1962) descreve outra possibilidade de interação de uma macromolécula M com um elétron secundário, resultando em um radical macromolecular e outra parte como um íon, de acordo com a reação:



O rendimento final dos produtos da radiólise em um dado meio depende de uma mistura complexa de reações iônicas, estados excitados e radicais (LA VERNE *et al.*, 2001). Em polímeros irradiados, cujo efeito predominante é a cisão na cadeia principal, o número de cisões aleatórias na cadeia principal é proporcional à dose de radiação absorvida (ARAÚJO, 1993). Uma das maneiras de se avaliar o resultado da ação da radiação em polímeros é através de G. O valor G é definido como o número de eventos ocorridos na cadeia principal, que podem ser cisões, reticulações, moléculas de um dado gás formadas para cada 100 eV de energia depositada na substância (ARAÚJO, 1993; SOUSA, 2008).

Para sistemas poliméricos em que ocorre a cisão, o valor G pode ser obtido pela seguinte equação (ARAÚJO, 1993):

$$G = \frac{100 \cdot N_A \cdot y}{R} \quad (1)$$

Em que N_A é o número de Avogadro, R é a energia em elétron-volt (eV) absorvida em um mol de meros, e y é a densidade de cisões na cadeia principal (DOLE, 1972).

Charlesby (1967) desenvolveu, a partir da equação (1), a seguinte relação:

$$\frac{10^6}{M_n(y)} = \frac{10^6}{M_n(0)} + (0,104 \cdot G \cdot D) \quad (2)$$

Em que: $M_n(0)$ e $M_n(y)$ são as massas molares numéricas médias do polímero antes e após a irradiação, G é o rendimento de cisão e D é a dose absorvida em kGy.

Uma modificação pode ser feita em determinadas circunstâncias, como mostrado por Araújo (1993), que modificou a equação (2) e utilizou dados de massa molar viscosimétrica média (M_v), obtidos mediante ensaios de viscosimetria capilar, para determinação do valor de G do policarbonato submetido à radiação gama. Nesse caso, para o PC cuja massa viscosimétrica média foi obtida em determinadas condições (cloro de metileno como solvente a 20° C), a equação se torna:

$$\frac{10^6}{\overline{M}_v} = \frac{10^6}{\overline{M}_{v0}} + (0,054 \cdot G \cdot D) \quad (3)$$

Onde M_v e M_{v0} são as massas viscosimétricas médias depois e antes da irradiação, respectivamente. Essa relação é linear, portanto a declividade da reta no gráfico de $\frac{10^6}{M_v}$ vs D fornece facilmente o valor de G.

A equação (2) pode ser modificada para se determinar o valor G de reticulação, quando o polímero sofre apenas esse tipo de reação. Nesse caso, em vez de somar primeiro e segundo membros do lado direito da equação (2), faz-se a subtração, e o valor G da equação corresponde ao rendimento de reticulação (SOUSA, 2008).

Uma outra maneira eficiente de se medir o efeito da radiação em cada dose específica é usando como parâmetro o número de cisões na cadeia principal por molécula inicial (GUILLET, 1987; ARAÚJO, 1998), dado pela equação 4:

$$\alpha = \frac{M_{v(0)}}{M_{v(R)}} - 1 \quad (4)$$

Onde ' $M_{v(0)}$ ' é a massa viscosimétrica do polímero não irradiado e ' $M_{v(R)}$ ' é a massa viscosimétrica do polímero irradiado com a dose ' R '.

Esse parâmetro, diferentemente de G, que é utilizado em uma faixa de dose, pode ser utilizado para cada dose específica no polímero.

2.2.1 Radiólise no Policarbonato (PC)

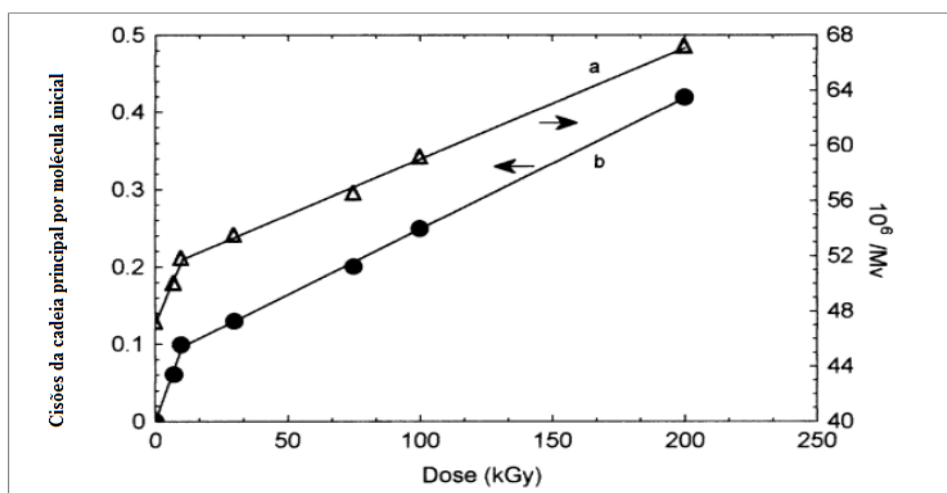
Especificamente no PC, um dos efeitos primários visíveis quando o mesmo é submetido à irradiação gama é a mudança de sua coloração. A radiação ionizante causa diminuição da massa molecular no caso de cisão da cadeia principal e aumento da massa molecular quando há reticulação nos polímeros (CHARLESBY, 1960; SHAMSHAD *et al.*, 1997). Apesar disso, graças a sua estrutura predominantemente aromática, o bisfenol-A PC é um dos polímeros comerciais mais resistentes à radiação ionizante (FACTOR *et al.*, 1994). Os efeitos da radiação gama no PC têm sido investigados por vários Autores (BARKER & MOULTON, 1960; GOLDEN *et al.*, 1964; HAMA & SHINOHARA, 1970; WEYERS *et al.*, 1978; ACIERNO *et al.*, 1980 e 1981; RIVATON *et al.*, 1983, KALKAR *et al.*, 1992; TORIKAI *et al.*, 1984).

Segundo Hama & Shinohara (1970) e Kalkar *et al.* (1992) as cisões radioinduzidas de cadeias principais no PC ocorrem nos grupos carbonato, causando a

evolução do monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. Segundo Araújo (1993) a radiólise de PC produz radicais poliméricos fenoxi e fenil que causam amarelamento do polímero. No entanto, tem sido relatado na literatura que a reticulação predomina em doses pequenas, enquanto que com doses mais elevadas a cisão da cadeia principal é mais pronunciada (ACIERNO *et al.*, 1980, 1981).

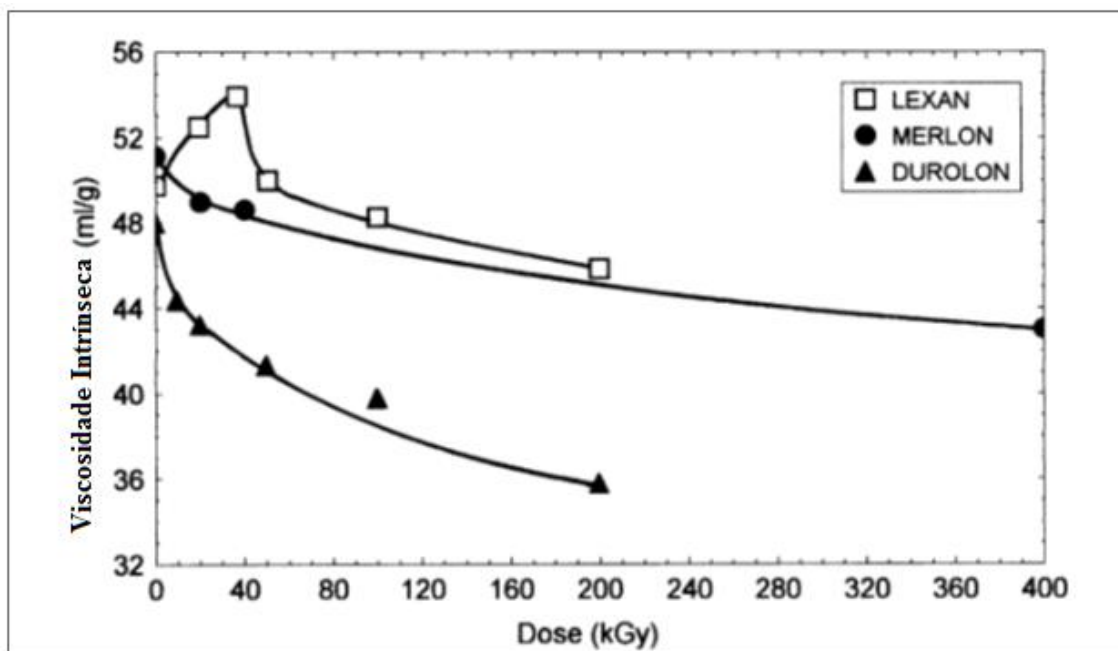
Araújo *et al.* (1998) relataram que o PC nacional Durolon® irradiado tende a sofrer cisão da cadeia principal, que pode ser detectada como uma diminuição do peso molecular mensurável por ensaio de viscosidade, assim como que o número de cisões aumenta com a dose absorvida (Figura 10). Porém, confrontando com o trabalho de Acierno e colaboradores (1980), assim como o de Bailey & Haag (1983), observou-se que para o primeiro, que trabalhou com o PC Lexan®, ocorre um aumento da massa viscosimétrica em doses pequenas (indício de reticulação) e depois uma diminuição dessa massa para doses maiores (indício de cisão); enquanto que para o segundo grupo, que trabalhou com PC Merlon®, o efeito sempre é a diminuição da massa viscosimétrica (Figura 11). Portanto, polímeros com mesma formulação padrão, porém fabricados por indústrias diferentes, ou seja, com aditivos de processamento próprios ou parâmetros de injeção/extrusão individuais, podem possuir propriedades totalmente diferentes quando submetidos à irradiação gama. Isso mostra o quão complexa é a área de estudo de polímeros.

Figura 10. (a) Recíproca de massa molar viscosimétrica versus dose absorvida para Durolon®; (b) cisões da cadeia de polímero por molécula inicial versus dose absorvida.



Fonte: Araújo *et al.* (1998).

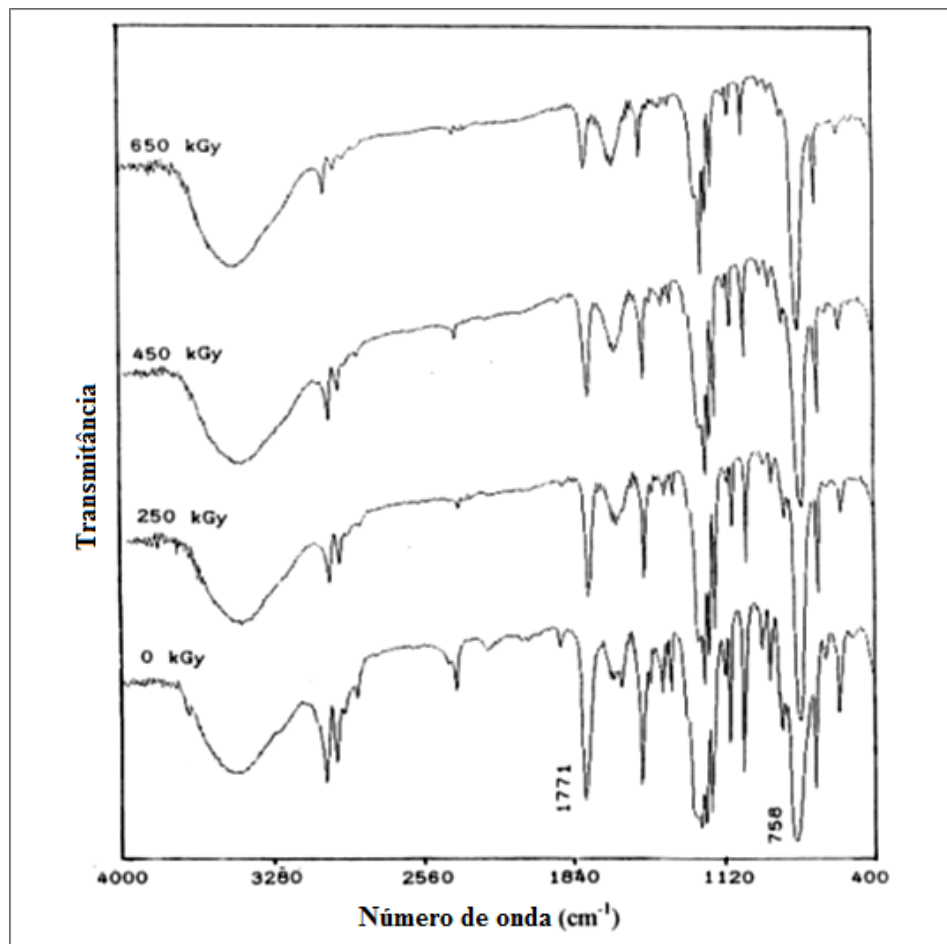
Figura 11. Viscosidade intrínseca vs dose absorvida para Durolon® (ARAÚJO *et al.* 1998), Lexan® (ACIERNO *et al.*, 1980) e Merlon® (BAILEY & HAAG, 1983).



Fonte: Araújo *et al.* (1998).

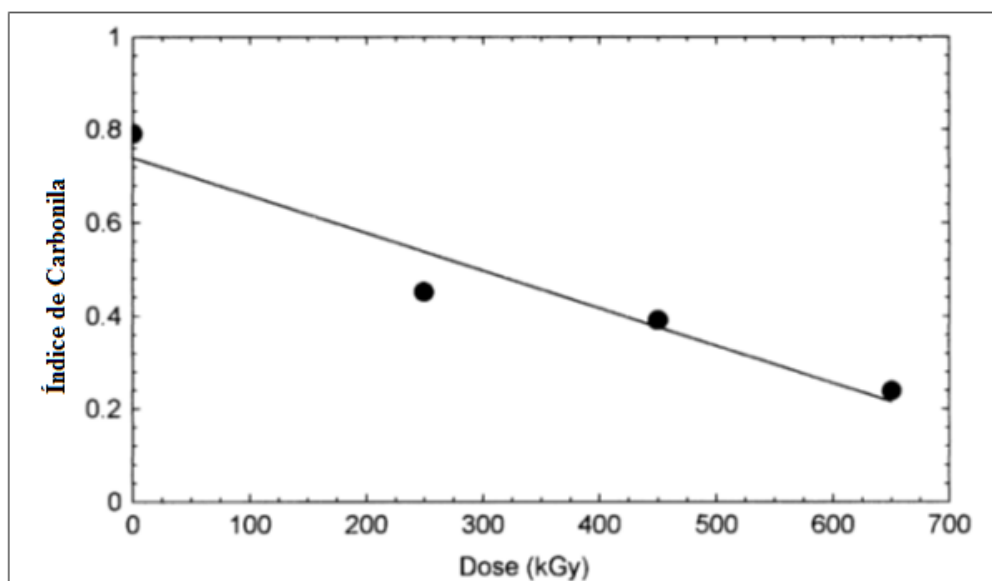
Vários outros trabalhos (BAILEY & HAAG, 1983; HAMA & SHINOHARA, 1970; KALKAR *et al.*, 1992, ARAÚJO *et al.*, 1998) sugerem que as cisões ocorrem principalmente nos grupos carbonila, o que pode ser constatado na análise do espectro FTIR (espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier) do PC com diferentes doses (Fig. 12). A diminuição do grupo carbonila com o aumento da dose de radiação confirma tal fato. A Figura 13 mostra a variação do índice carbonila como uma função da dose de radiação gama. O índice carbonila é determinado pela razão A_{1771}/A_{758} , onde A_{1771} é a intensidade da banda de estiramento C=O e A_{758} é a intensidade de absorção de dobra da ligação fora-de-plano C-H dos anéis, considerada proporcional à quantidade de amostra de polímero que não é alterada por irradiação (ARAÚJO *et al.*, 1998).

Figura 12. Espectro FTIR do PC Durolon[®] irradiado com diferentes doses.



Fonte: Araújo *et al.* (1998).

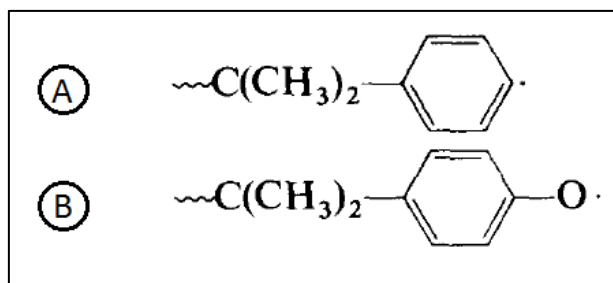
Figura 13. Índice de carbonilas vs dose absorvida pelo PC Durolon[®].



Fonte: Araújo *et al.* (1998).

Segundo Torikai e colaboradores (1984), o aparecimento de radicais fenil e fenoxi (Fig. 14) confirmado por técnica de ESR (ressonância paramagnética eletrônica) é um indício de que cisões ocorrem no PC quando irradiado com radiação gama.

Figura 14. Radicais formados no PC após exposição à radiação gama. (a) fenil e (b) fenoxi.

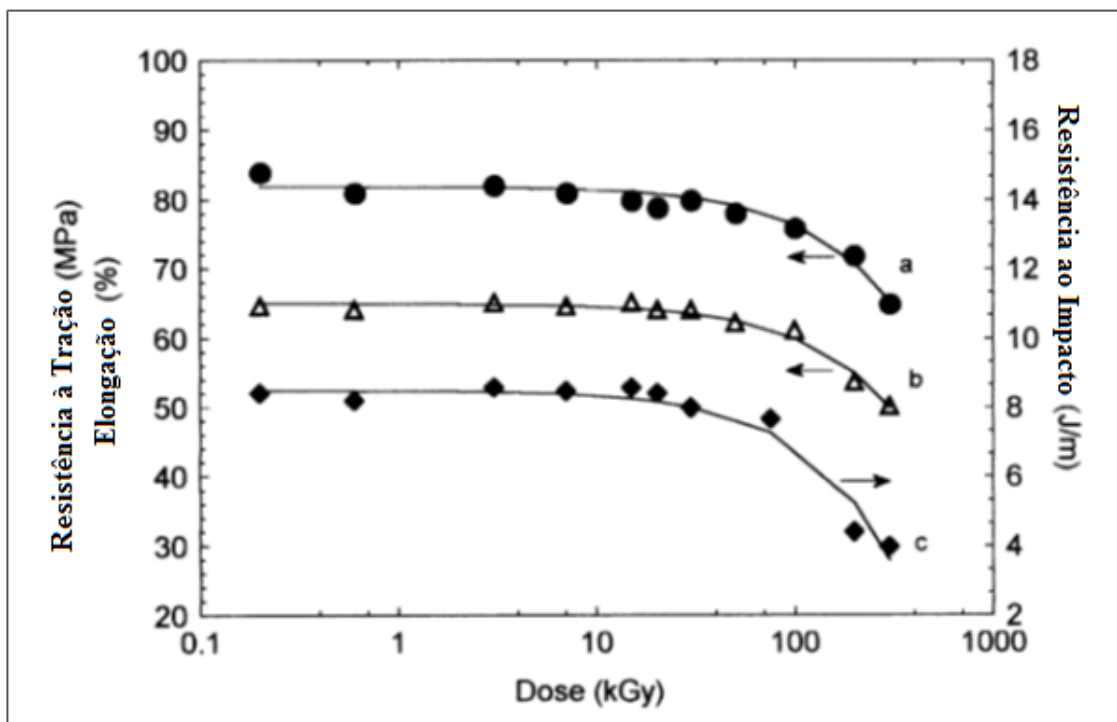


Fonte: Torikai *et al.* (1984).

De acordo com Araújo e colaboradores (1998) os radicais fenil decaem rapidamente por reação com estabilizadores presentes no sistema polimérico, enquanto que os radicais fenoxi decaem mais lentamente e ficam presos na matriz do polímero. Os radicais presos fenoxi têm longa vida e absorvem a luz na região do visível, fazendo com que o polímero tenha aparência amarelada.

As propriedades mecânicas dos polímeros também podem ser alteradas quando os mesmos são submetidos à radiação ionizante. Para o PC, vários pesquisadores estudaram estas alterações em relação à dose absorvida (ARAÚJO *et al.*, 1998; ACIERNO *et al.*, 1980, 1981; RAMANI *et al.*, 2003; ARAÚJO, 1993). Na Figura 15 são mostrados os efeitos da irradiação gama sobre as propriedades mecânicas de alongação e resistência à tração na ruptura, para o Durolon[®]. Observou-se que abaixo de 100 kGy, a radiação não induziu mudanças significativas em qualquer propriedade. No entanto, acima de 100 kGy mudanças significativas ocorreram nessas propriedades, devido à forte predominância de cisões da cadeia principal do Durolon[®]. Além disso, o trabalho mostrou que uma dose de radiação de 300 kGy reduziu o valor das propriedades em cerca de 20% em relação ao material não irradiado. No mesmo trabalho, Araújo *et al.* (1998) mostrou que o efeito da radiação gama sobre a resistência ao impacto Izod foi importante apenas acima de 75 kGy. A redução observada é atribuída às cisões da cadeia principal do polímero induzidas por radiação, que reduzem o seu peso molecular. Esta propriedade representa a tenacidade do material. Portanto, a elevadas doses, o Durolon[®] pode se tornar quebradiço.

Figura 15. (a) Elongação na ruptura vs dose absorvida, (b) Resistência à tração na ruptura vs dose absorvida, (c) Resistência ao impacto Izod vs dose absorvida.



Fonte: Araújo *et al.* (1998).

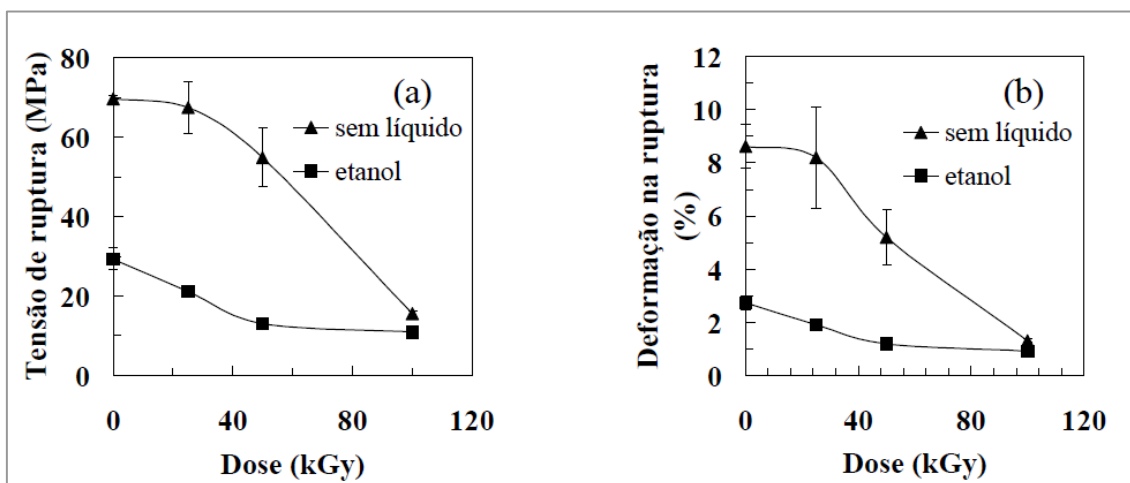
2.3 Efeito combinado de Radiólise e ESC

Ramani *et al.* (2003) realizou trabalho onde relaciona a influência da irradiação do PC em relação à difusão do metanol no mesmo, sendo este considerado um líquido bastante agressivo. A difusão parece ser um processo importante na formação de *crazes*/trincas nos polímeros (CHOU & LEE, 2000), o que se espera que também altere suas propriedades mecânicas, assim como o efeito da radiólise pode provocar (ARAÚJO *et al.*, 1998; SOUSA, 2008; DE MELO *et al.*, 2007). Por outro lado, Sousa (2008) realizou estudos de tal efeito combinado no PMMA e no PS e concluiu que quando um líquido tensoativo atua no polímero irradiado, o efeito nas propriedades mecânicas é relevante em determinadas faixas de doses. Se a radiólise causa principalmente degradação (cisão) ou reticulação das cadeias poliméricas, espera-se que isso possa influenciar a maneira como os agentes tensoativos de ESC atuam nos polímeros.

Segundo Sousa (2008), o efeito da cisão na cadeia principal do PMMA foi confirmado pelo fato de a tensão de ruptura diminuir com a dose de radiação gama e,

quando há ainda a ação de um líquido tensoativo, no caso etanol, esses valores ficam ainda menores, o que era esperado pela ação de ESC do líquido sobre o polímero. Os resultados se mostraram semelhantes quando se tratou de avaliar a deformação na ruptura (Figura 16).

Figura 16. Dados de tração do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e com etanol. (a) Tensão de ruptura; (b) Deformação na ruptura.



Fonte: Sousa (2008).

Ainda segundo o trabalho realizado por Sousa (2008), o efeito de ESC em doses a partir de 100 kGy é menos intenso do que para doses menores, sugerindo que o efeito da radiação em doses maiores é predominante com relação ao efeito de ESC. A presença de um ambiente agressivo, portanto, tende a promover a mudança ou intensificação do mecanismo de deformação, tendendo a ocasionar localização da deformação, como por exemplo, induzir a formação de *crazes*. A estabilidade das *crazes* formadas depende em grande medida de uma combinação de esforço aplicado, afinidade líquido/polímero e massa molar do polímero.

O fato de não ter sido encontrado na literatura, até o presente momento, nas fontes pesquisadas, trabalhos a respeito da ação combinada de ESC e radiólise por radiação gama no PC, em duas formulações, padrão e com aditivo radioestabilizante, torna-se estímulo principal para o desenvolvimento do presente trabalho, inclusive com grande interesse futuro da indústria.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Material

O plástico utilizado na pesquisa foi o PC Durolon[®] (IR 2200), utilizado na forma de corpo de prova Izod (3 mm x 13 mm x 62 mm) sem entalhe e tipo gravata (ASTM D638 – 10), fornecidos pela Unigel Plástico S.A. em duas formulações: PC-STD (formulação padrão com aditivos de processamento), e PC-ADT (formulação padrão + 0,8% de aditivo radioestabilizante, apenas izod). Esta última foi desenvolvida pelo Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas - LPN-UFPE no final do ano de 2011. O master desta formulação, na verdade, foi preparado pela empresa HighPlastic Ltda. Os líquidos tensoativos utilizados foram o metanol (DINAMICA[®]), o etanol e o isopropanol (VETEC[®]). Para os ensaios viscosimétricos foi utilizado o solvente clorofórmio da VETEC[®]. Mesmo tendo sido adquiridos em formulação para análise (P.A.) todos os líquidos foram secos com sulfato de sódio e destilados antes do uso.

3.2 Métodos

3.2.1 Irradiação do PC

As amostras de PC foram irradiadas com raios gama nas doses de 25, 50, 75, 100 e 200 kGy provenientes de uma fonte de ⁶⁰Co (taxa de dose ~ 4,3 kGy/h, em setembro de 2013), Gammacell localizada no GAMALAB-DEN-UFPE. As irradiações das amostras foram realizadas no ar e em temperatura ambiente (28° C).

3.2.2 Análises viscosimétricas

O objetivo desta etapa é avaliar o grau de degradação radiolítica induzida pela radiação gama nas amostras PC-STD e PC-ADT não irradiadas e irradiadas nas doses de 25, 50, 75, 100 e 200 kGy. Para a determinação da massa molecular viscosimétrica média (Mv) das amostras de PC foi utilizada a técnica de viscosimetria capilar. Nesta técnica é possível determinar a massa molar viscosimétrica média, Mv, do polímero matriz por meio da determinação da viscosidade intrínseca, $[\eta]$, de uma solução do material de interesse. Foram preparadas soluções de concentração de 0,6g/dL a partir

dos corpos de prova utilizando o clorofórmio como solvente, em triplicata. As soluções ficaram em agitação magnética por aproximadamente 24 horas. Foi utilizado um viscosímetro tipo Ostwald (n° 50), para medir os valores dos tempos de efluxo das soluções e do solvente. Foram realizadas no mínimo dez medidas para cada solução, no viscosímetro em banho termostático na temperatura de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (ensaios realizados no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas – LPN/DEN/UFPE). Com os tempos de efluxo médio das amostras de PC irradiadas e não irradiadas foram determinadas as viscosidades relativa (η_{rel}), específica (η_{esp}), reduzida (η_{red}) e intrínseca ($[\eta]$), utilizando as Equações 5, 6, 7 e 9, respectivamente (GUILLET, 1987).

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (5)$$

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (6)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad (7)$$

Para baixas concentrações

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (8)$$

onde C é a concentração da solução (em clorofórmio a 0,6g/dL) e, para moderadas concentrações, foi utilizada a equação de Solomon-Ciuta (PAMIES *et al.*, 2008):

$$[\eta] = \frac{[2(\eta_{esp} - \ln \eta_{rel})]^{1/2}}{C} \quad (9)$$

A massa molar para cada condição de irradiação (Mv) foi determinada a partir dos valores de viscosidade intrínseca por meio da equação de Mark-Houwink-Sakurada (STEVENS, 1999; PAMIES *et al.*, 2008):

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad (10)$$

onde as constantes K e a dependem do sistema polímero-solvente e da temperatura. Para o policarbonato dissolvido no clorofórmio a 25°C , K e a são $30,1 \times 10^{-5} \text{ dL/g}$ e 0,74, respectivamente (BRANDRUP *et al.*, 2005).

Os valores de G e α foram obtidos com o uso das Equações 3 e 4 (páginas 37 e 38), respectivamente.

3.2.3 Avaliação da difusão dos agentes ESC no PC não irradiado e irradiado.

O objetivo deste ensaio foi determinar os parâmetros de difusão dos líquidos tensoativos no PC sob imersão durante vários períodos de tempo. Os corpos de prova tipo izod foram cortados em três pedaços aproximadamente uniformes (3 mm x 13 mm x 20 mm) tanto para o PC-STD quanto para o PC-ADT. Foram utilizadas amostras não irradiadas e irradiadas a 100 kGy. Os líquidos tensoativos utilizados para o experimento foram metanol, etanol e isopropanol. O tempo de imersão variou em cada caso de combinação polímero-solvente até que se atingisse o patamar na curva de sorção. Em média, tais experimentos duraram 13 meses. Para a medida da massa das amostras em imersão, as mesmas foram tiradas da imersão, secas com papel toalha e em seguida foram medidas suas massas em uma balança analítica. Todos os ensaios para esses parâmetros foram realizados no Laboratório de Polímeros e Nanoestruturas – LPN no Departamento de Energia Nuclear – DEN/UFPE.

Para determinação do parâmetro de difusão do solvente-polímero, foram utilizados gráficos de ganho de massa relativa das amostras em função da raiz quadrada do tempo de imersão do PC, utilizando equações conhecidas, como a 2ª lei de Fick (Equação 11) da difusão (RAMANI *et al.*, 2003):

$$\delta C_d / \delta t = D(\delta^2 C_d / \delta x^2) \quad (11)$$

onde D é o parâmetro de difusão e C_d é a concentração da substância de difusão no tempo t .

Segundo Crank (1975), uma das soluções possíveis da lei de Fick é dada por:

$$M_t / M_\infty = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} 8/\pi^2 (2n+1)^2 \times \exp(-D(2n+1)^2 \pi^2 t / L^2) \quad (12)$$

onde L é a espessura da amostra, M_t e M_∞ são as massas do líquido que foram absorvidos pela amostra no instante t e no tempo infinito (tempo tomado no estágio final de equilíbrio de sorção). A relação entre as massas acima pode ser obtida pela equação:

$$M_t/M_\infty = (W_s - W_d)/(W_\infty - W_d) \quad (13)$$

Onde W_s é a massa da amostra encharcada em um tempo t , W_d é a massa da amostra seca e W_∞ é a massa da amostra no estágio final da sorção. Assumindo que D é constante, pode-se usar a aproximação de que a razão das massas é proporcional à raiz quadrada do tempo utilizando a aproximação de Stefan (CRANK, 1975):

$$M_t/M_\infty = 4[Dt/\pi L^2]^{1/2} \quad (14)$$

Portanto, plotando-se a curva de M_t/M_∞ versus a raiz quadrada do tempo ($t^{1/2}$), foi obtido o valor de D a partir do coeficiente angular (derivada) da curva na parte linear.

3.2.4 Ensaios de Tração

Nesta etapa, foram avaliadas as propriedades mecânicas do PC-STD. As amostras PC-ADT não foram ensaiadas por escassez de corpos de prova tipo gravata. Foram realizados ensaios de tração nas amostras não irradiadas, assim como nas amostras irradiadas a 100 e 200 kGy, já que, segundo Araújo (1993), em doses abaixo de 100 kGy o PC Durolon[®] não sofre alterações significativas nas propriedades mecânicas. Foi utilizada uma máquina de tração universal EMIC DL2000 localizada no Laboratório de Tecnologia em Materiais – LABTEC – SENAI, Santo Amaro, Recife.

Para medir o efeito da sensibilidade nos resultados experimentais, os ensaios mecânicos de tração foram realizados em duas velocidades de garra¹, a 2 mm/min e a 20 mm/min. Por limitações do número de corpos de prova para ensaios mecânicos, para o estudo do efeito combinado de radiação gama e agente ESC, foram utilizados como líquidos o metanol e o isopropanol. Para esses ensaios, os “pescoços” (área útil) dos corpos de prova tipo gravata eram constantemente molhados, desde o início do teste, pelos líquidos em cada caso utilizando-se um chumaço de algodão frequentemente

¹ Estas velocidades foram escolhidas baseando-se em resultados obtidos por trabalhos anteriores realizados pelo do grupo de pesquisa no qual se insere esse estudo, como por Araújo, 1993; Araújo e colaboradores, 1998; e Sousa, 2008.

embebido de solvente. Foram obtidas medidas da resistência à tração, tensão de ruptura e deformação na ruptura das amostras.

3.2.5 Ensaios de Relaxação da Tensão

No mesmo equipamento onde foram feitas as análises dos dados de ensaios de tração foram realizados ensaios de relaxação da tensão com o objetivo de avaliar o efeito combinado da radiólise e agente ESC. A máquina tracionou os corpos de prova até 1500 N a 5 mm/min e em seguida avaliou-se a diminuição da força de tração ao longo do tempo sob deformação constante. Três ambientes foram utilizados: ar, metanol e isopropanol, com os corpos de prova não irradiados (0 kGy) e irradiados nas doses de 50, 100 e 200 kGy. Inicialmente foi utilizada a força máxima de 1000 N, equivalente à metade da força máxima (no ponto de escoamento) obtida nos ensaios de tração, porém o decaimento da força foi muito lento. Em seguida o valor da força máxima foi ajustado para 1500 N, o que resultou em uma sensibilidade melhor no tempo de cerca de 25 min total para o ensaio. Apesar de ter sido modificada a força (pré-carga), já foi mostrado por Sousa e colaboradores (2007), utilizando o PMMA em seu trabalho, que mesmo os valores absolutos das taxas de relaxação mudando com a variação da força, a tendência de aumento ou diminuição desse valor de relaxação com a dose não se modifica. Logo, essa modificação da força aplicada possivelmente não alteraria possíveis efeitos da radiação nessa propriedade mecânica. A aplicação do líquido era feita a partir do ponto onde a máquina atingia a força de 1500 N com o uso de um lenço de papel constantemente umedecido no fluido e a taxa de relaxação foi obtida como a razão entre o decaimento da força a partir de 1500 N e o tempo de decaimento.

3.2.6 Análise Térmica

Em todos os ensaios de análise térmica foram utilizadas as duas formulações de PC (STD e ADT) com aproximadamente 10 mg (raspas), com as mesmas não irradiadas e irradiadas a 25, 50, 75, 100 e 200 kGy.

3.2.6.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram obtidas no equipamento NETZSCH STA 449 F3, localizado no CETENE-PE, sob atmosfera inerte de nitrogênio

com fluxo de 50mL/min e com taxa de aquecimento de 20°C/min, na faixa de temperatura de 40 a 800°C.

3.2.6.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram obtidas no equipamento NETZSCH STA 449 F3, localizado no CETENE-PE, sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min e com taxa de aquecimento de 10°C/min, na faixa de temperatura de 40 a 300°C.

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises em MEV foram realizadas em um equipamento Quanta, modelo 200 FEG, localizado no CETENE-PE. As metalizações (*sputtering*) das amostras foram realizadas sob vácuo; as amostras foram dispostas em suportes de alumínio sob fita de carbono e recobertas com uma fina camada de ouro.

3.2.8 Microscopia Óptica

O microscópio utilizado para os ensaios de microscopia óptica foi o modelo B500 - *metallurgical microscope* - da Bioptika, localizado no LPN/DEN/UFPE.

3.2.9 Espectroscopia Ultravioleta-Visível (UV-VIS)

Utilizando as mesmas etapas dos experimentos de sorção, foram realizadas medidas do espectro UV-VIS de absorbância e transmitância a 420 nm dos corpos de prova (ARAÚJO, 1993). A diferença entre os valores de absorbância entre as amostras PC-STD irradiadas a 100 kGy e a 0 kGy (amostra de referência, não irradiada) foi calculada. O equipamento utilizado foi da JENWAY, modelo 6400 Spectrophotometer, pertencente ao laboratório de Polímeros e Nanoestruturas – LPN – no Departamento de Energia Nuclear da UFPE.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Estudo da degradação radiolítica do PC submetido a diferentes doses de radiação gama.

4.1.1 Efeito na massa molar

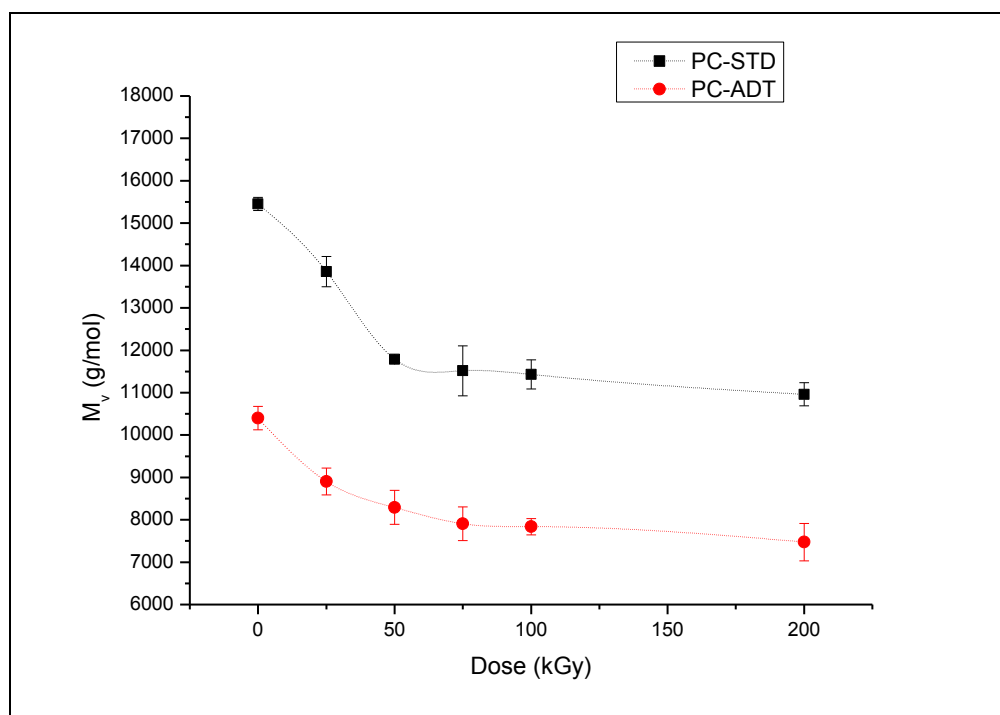
Como foi observado por Araújo (1993), o PC Durolon[®] tende a sofrer como efeito principal a cisão da cadeia principal, resultando em uma diminuição de sua viscosidade intrínseca com o aumento da dose, consequentemente diminuição de sua massa viscosimétrica média também. Vários Autores indicam que a quebra da cadeia no PC ocorre no grupo carbonila (HAMA & SHINOHARA, 1970; BAILEY & HAAG, 1983; KALKAR *et al.*, 1992; ARAÚJO *et al.*, 1998), porém, Araújo e colaboradores (1998) indicaram que tais modificações são detectáveis em análise do espectro FTIR apenas em doses a partir de 250 kGy. A Figura 17 mostra a tendência de diminuição da massa viscosimétrica média em função da dose sofrida pelo PC-STD e para o PC-ADT. O fato de a amostra ADT ter em sua formulação um aditivo extra fez com que sua massa viscosimétrica média (M_v) ficasse abaixo do valor encontrado para a amostra STD, o que foi observado também por Araújo (1993) quando testou o PC com diferentes porcentagens de certos aditivos em sua formulação. Esse fato é indício de que o aditivo quando acrescentado na formulação do PC interage a nível molecular, causando um efeito de alteração de massa molar viscosimétrica média (MARK & GAYLORD, 1992). Entretanto, essa diminuição da massa viscosimétrica média em relação à amostra sem o aditivo não significa que a massa molecular numérica média também é menor, já que a porcentagem de aditivo é muito baixa para alterar de forma significativa a massa molecular numérica média. Mais provavelmente, de alguma forma o aditivo pode ter interagido alterando a geometria espacial da molécula do PC quando em solução, alterando o tamanho do *coil* (novelo) formado na solução, alterando seu volume hidrodinâmico e, portanto, sua viscosidade intrínseca, consequentemente sua M_v (LESNÉ *et al.*, 2001; AQUINO *et al.*, 2011). Segundo Pingping e colaboradores (1999), que estudaram a viscosidade de blendas incompatíveis de PVC/PS em solução, uma não compatibilidade entre os polímeros em solução causa uma repulsão entre suas moléculas, de forma que o *coil* sofre uma contração, diminuindo a viscosidade da

solução. Efeito similar pode estar ocorrendo entre as moléculas do polímero e do aditivo, ou seja, uma repulsão entre as mesmas pode estar causando essa diminuição da viscosidade da solução de PC-ADT e clorofórmio e consequentemente uma diminuição da M_v .

Pode-se observar a partir da análise das curvas massa *versus* dose para o PC-STD e PC-ADT (Figura 17) uma saturação na intensidade da diminuição da massa viscosimétrica média com o aumento da dose, indício de que a correspondência entre o aumento das cisões com o aumento da dose ocorre em maior intensidade em doses menores e de que esse efeito tende a ir se atenuando com o aumento da dose. Ou seja, em doses a partir de 75 kGy o aumento da dose não provoca diminuições significativas na massa viscosimétrica média para ambas as formulações do PC. Esse efeito também foi observado por Araújo *et al.* (1998) com três diferentes tipos de polycarbonato, incluindo o Durolon[®] nacional. Sousa (2008) também observou o mesmo efeito de saturação do número de cisões com o aumento da dose para o PMMA. Até o presente momento, não foram encontradas nas fontes pesquisadas nenhuma explicação para esse efeito.

Outro fato importante de se destacar é em relação à semelhança entre o comportamento na curva massa viscosimétrica média *versus* dose para ambos os tipos de polycarbonato. Indicativo de que a função principal do protetor radiolítico, a de diminuir o grau de amarelamento do PC, não altera seu comportamento global em relação à resposta à dose de radiação gama.

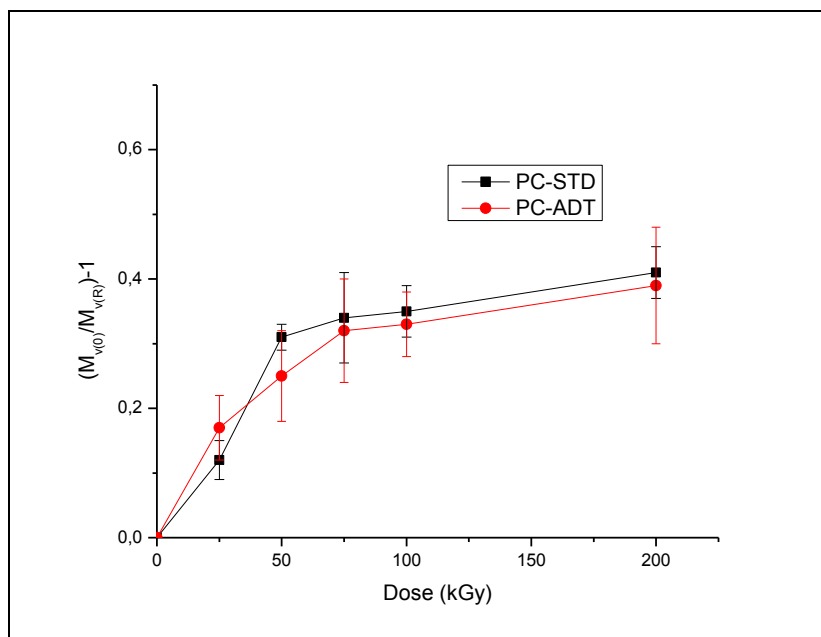
Figura 17. Massa viscosimétrica média x dose para PC-STD e PC-ADT.



Fonte: O Autor (2015).

O parâmetro alfa (α), que mede o número de cisões da cadeia principal por molécula inicial, foi calculado para cada dose nos dois tipos de PC, e a curva que mostra tal parâmetro em função da dose é mostrada na Figura 18. Nenhuma diferença significativa foi observada entre os valores de tal parâmetro para o PC-STD e PC-ADT, devido aos desvios padrão se sobreporem. Esse fato confirma a não diferença entre os comportamentos globais observados nas curvas de massa viscosimétrica média em função da dose para as duas amostras de PC (Figura 17).

Figura 18. Número de cisões da cadeia principal do PC por molécula inicial.



Fonte: O Autor (2015).

O fator G não é mostrado, pois para a amostra PC-ADT não houve linearidade em nenhuma faixa de dose correspondente ao do PC-STD, na curva do inverso da massa viscosimétrica média *versus* dose, não tendo sentido, portanto, a comparação entre tais parâmetros nas duas formulações de PC.

4.1.2 Análise Térmica

Com o propósito de observar as possíveis mudanças nas propriedades térmicas dos dois tipos de amostras de PC quando submetidas à irradiação gama, a análise dos dados de TGA e DSC foi realizada. A Tabela 2 mostra os dados da temperatura de taxa máxima decomposição térmica ($T_{máx}$), obtida a partir da derivada das curvas termogravimétricas (DTGA) em função da dose para o PC-STD. É possível observar que não houve mudanças significativas (abaixo de 6,5%) com o aumento da dose de radiação. Esse resultado também foi observado por Shamshad e colaboradores (1997) e por De Melo (2004). Em relação à amostra de PC-ADT (Tabela 3), os resultados obtidos foram semelhantes, com pequenas variações nos valores das $T_{máx}$'s. Entretanto, possivelmente devido à interação do aditivo na matriz do polímero, outro pico de decomposição foi observado, indicando o aparecimento de uma nova etapa de

decomposição térmica. Ademais, essa nova etapa de decomposição não sofreu variações em função da dose, indicando que apesar de o acréscimo do aditivo ter modificado o caminho de reações de decomposição do PC, esta modificação não é alterada com a irradiação. Na Figura 19 é mostrado o termograma das amostras de PC STD e ADT não irradiadas para efeito de observação e comparação, indicando a nova etapa de decomposição na amostra com aditivo e os picos das derivadas (da curva da amostra PC-ADT), apontando onde se podem tomar os valores das temperaturas de degradação do polímero. Adicionalmente, os valores absolutos de decomposição térmica para a amostra sem aditivo e com aditivo ficaram muito próximos e, apesar de uma nova etapa de decomposição térmica ter ocorrido na mostra aditivada, ela só corresponde a aproximadamente 5% de perda de massa inicial. Portanto, a mistura do aditivo na composição do PC não afetou de forma significativa sua estabilidade térmica. Os resultados em TGA das duas amostras indica que o PC pode ser considerado um polímero termicamente estável, mesmo quando submetido à irradiação gama.

Tabela 2. Temperaturas de taxa máxima decomposição térmica para o PC-STD em função da dose de radiação.

Dose (kGy)	T _{máx} (°C)
0	524,6
25	501,7
50	495,5
75	531,7
100	497,2
200	495,8

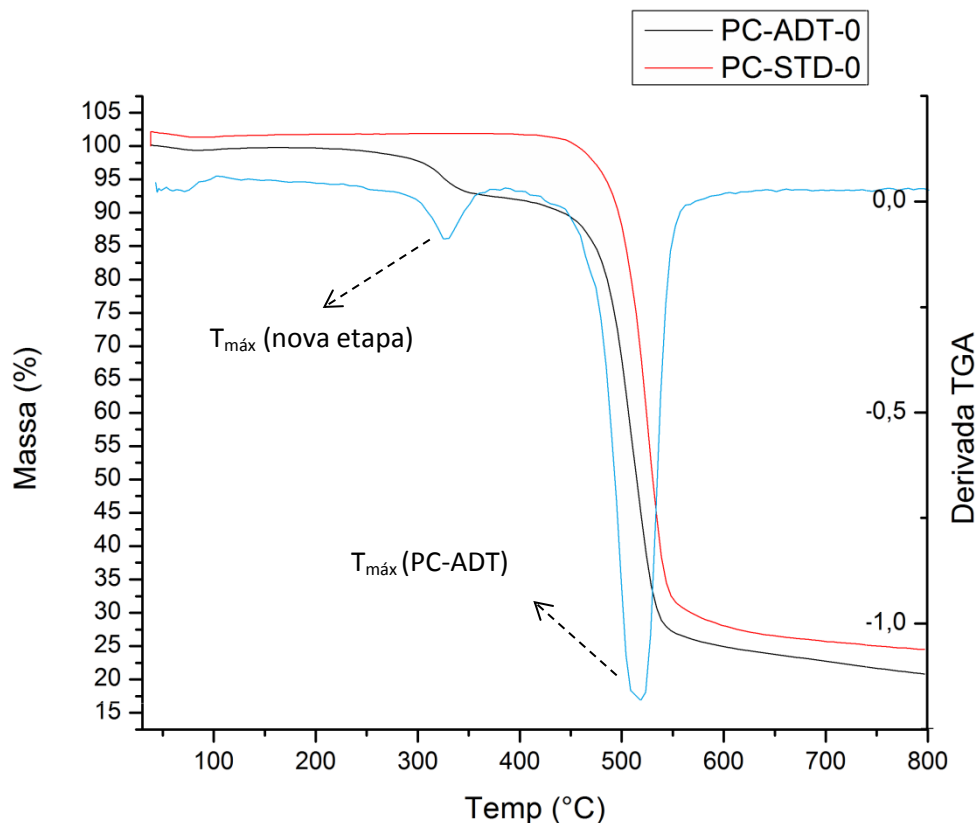
Fonte: O Autor (2015).

Tabela 3. Temperaturas de taxa máxima decomposição térmica para o PC-ADT em função da dose de radiação.

Dose (kGy)	T _{máx} – 1º evento (°C)	T _{máx} – evento principal (°C)
0	321,1	514,4
25	326,0	506,4
50	326,0	507,9
75	321,2	516,6
100	326,2	522,9
200	326,2	527,3

Fonte: O Autor (2015).

Figura 19. Termograma PC-STD e PC-ADT a 0 kGy.



Fonte: O Autor (2015).

Em relação à análise DSC, os valores das T_g 's em função da dose para as duas amostras de PC são indicados na Tabela 4. Observa-se que para cada uma das amostras de policarbonato as temperaturas de transição vítrea não sofreram alterações significativas em função da dose de radiação gama. Entretanto, ao se comparar tais temperaturas em relação à composição STD e ADT, verifica-se que nas amostras que possuem aditivo as T_g 's tiveram o valor absoluto reduzido. Isso é indício de que o aditivo, por ser um modificador de impacto, atua como plastificante para deixar o PC mais tenaz e mais dúctil, diminuindo, portanto, a T_g do polímero (BERNIER & KAMBOUR, 1964). Esses resultados são indício de que termicamente, a irradiação gama não afeta significativamente as temperaturas de transição vítrea das duas amostras de policarbonato. Os resultados indicam também que o aditivo atua diminuindo a temperatura absoluta de transição vítrea, ou seja, atuando como plastificante, fazendo com que a mobilidade das cadeias típica em temperaturas acima da T_g ocorra em menores temperaturas do que sem o aditivo.

Tabela 4. Temperaturas de transição vítrea para as duas amostras de PC.

Dose (kGy)	T _g (PC-STD)	T _g (PC-ADT)
0	149,9 °C	113,3 °C
25	149,4 °C	110,6 °C
50	147,1 °C	112,8 °C
75	148,9 °C	111,9 °C
100	148,8 °C	113,8 °C
200	146,7 °C	111,8 °C

Fonte: O Autor (2015).

4.2 Estudo da difusão dos agentes ESC no polycarbonato – efeito combinado com irradiação gama

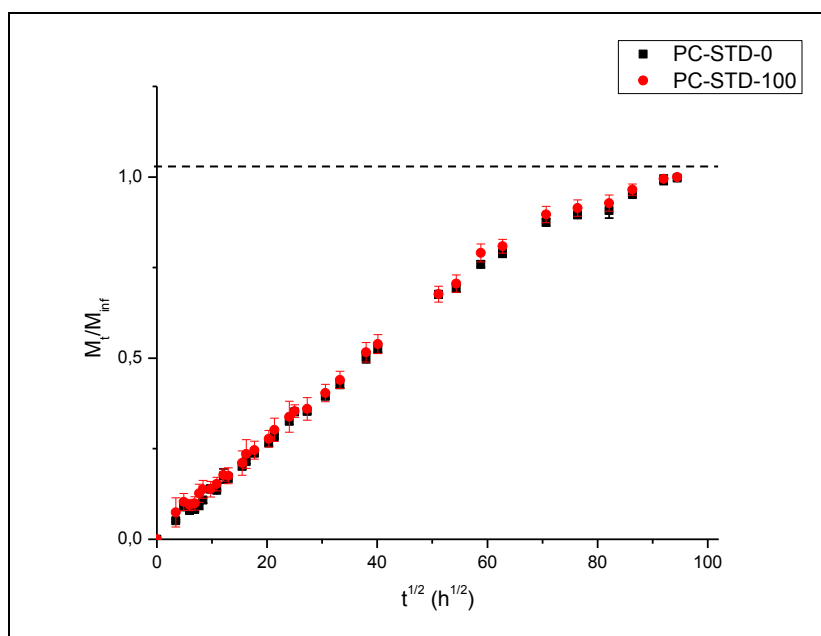
A difusão de agentes ESC em polímeros tem sido relatada como importante fator para definir quão agressivo um solvente é ou não para produzir fratura sob tensão ambiental nos mesmos (HANSEN, 2000; AL-SAIDI *et al.*, 2003; WYZGOSKI, 1982; MAI, 1986). Com o objetivo de medir os parâmetros de difusão de três álcoois no PC (metanol, etanol e isopropanol), foram avaliadas as taxas de inchamento (*swelling*) dos solventes nas amostras de PC com e sem dose de radiação gama.

4.2.1 Ação combinada do metanol e irradiação gama

A Figura 20 mostra a curva de sorção para o PC-STD que ficou mergulhado em metanol. Esse comportamento pode ser considerado obedecendo a Lei de Fick (RAMANI *et al.*, 2003) e pode ser chamado de comportamento “Fickiano”. A partir de aproximadamente 9000 horas (375 dias), o ganho de massa relativo passa a ocorrer de maneira insignificante, ou seja, a curva adquire uma região de saturação. Importante notar que não existiram diferenças significativas entre a sorção da amostra não irradiada e irradiada a 100 kGy, indicando que o PC Durolon[®] não fica mais susceptível à difusão do metanol com uma dose relativamente alta de radiação gama. Os valores calculados para os parâmetros de difusão da amostra PC-STD-0 e PC-STD-100 foram $7,5 \times 10^{-14} \pm 0,1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ e $7,8 \times 10^{-14} \pm 0,2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, ou seja, sem diferenças significativas, confirmando a tendência indicada pela curva apresentada na Figura 20, apesar de o PC

Durolon[®] ter apresentado diminuição na massa viscosimétrica média comparando-se o não irradiado com o irradiado a 100 kGy (Figura 17). Esse resultado difere do encontrado por Ramani e colaboradores (2003), quando foram calculados os parâmetros de difusão do metanol para filmes de PC Lexan[®] e os mesmos diferiram em relação ao irradiado e ao não irradiado. Estes resultados mostram que polímeros com a mesma estrutura química e irradiados sob condições similares podem apresentar efeitos diferentes quando irradiados. Isso sugere que outras características, como cristalinidade, aditivos, tratamento, etc., podem influenciar os efeitos induzidos pela radiação (ARAÚJO *et al.*, 1998). Portanto, o comportamento da difusão do metanol no PC-STD é Fickiano e a dose de 100 kGy não altera esse comportamento de forma significativa.

Figura 20. Curva de sorção para o PC-STD-0 e PC-STD-100 em metanol.



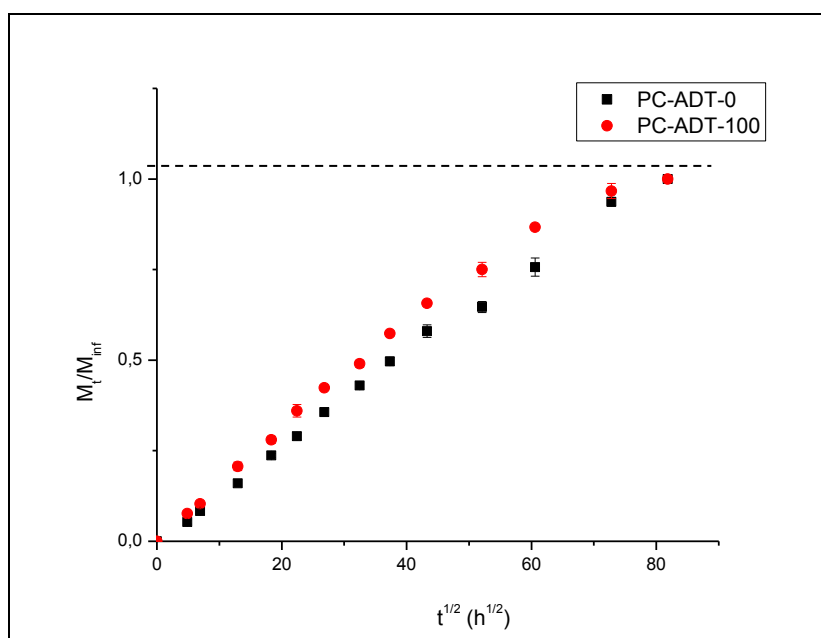
Fonte: O Autor (2015).

Na análise da Figura 21, que mostra a curva de sorção para a amostra aditivada, observa-se que, diferentemente da amostra sem aditivo, existem diferenças significativas entre as inclinações das curvas para a amostra não irradiada em comparação com a amostra irradiada a 100 kGy. Indício de que a interação com o aditivo na matriz do polímero juntamente com a irradiação gama a 100 kGy deixa o mesmo mais susceptível à sorção do líquido tensoativo. O valor calculado para o parâmetro de difusão na amostra não irradiada (PC-ADT-0) foi de $8,3 \times 10^{-14} \pm 0,5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ e para a amostra irradiada (PC-ADT-100) foi de $10,3 \times 10^{-14} \pm 0,2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, o

que confirma a diferença nos parâmetros de difusão previamente observada pela análise pura das curvas de difusão. Al-Saidi e colaboradores (2003) também encontraram comportamento Fickiano do metanol em amostras de PC Lexan[®].

Comparando-se os valores dos parâmetros de difusão entre as amostras sem aditivo (STD) e com aditivo (ADT) observa-se uma diferença nos valores absolutos tanto nas amostras PC-STD sem irradiação tanto como com irradiação (Tabela 5). Essa diferença pode ser explicada tendo em vista que o aditivo extra na amostra PC-ADT atua como plastificante, diminuindo a T_g , como foi discutido anteriormente no capítulo de análise de massa viscosimétrica média *versus* dose, e no capítulo de análise térmica, deixando o polímero mais susceptível à ação de difusão do líquido tensoativo, que também atua como plastificante (como todo agente de ESC), resultando, portanto, em um efeito amplificado da ação ESC, em comparação à amostra PC-STD. O aumento da mobilidade das cadeias na amostra aditivada, confirmada pela diminuição da T_g , resultando, portanto, na diminuição das interações secundárias entre as cadeias do polímero, provavelmente contribui para maior mobilidade das moléculas do metanol nos interstícios das moléculas do polímero (HANSEN, 2000).

Figura 21. Curva de sorção para o PC-ADT-0 e PC-ADT-100 em metanol.



Fonte: O Autor (2015).

Tabela 5. Parâmetros de difusão do metanol nas amostras de PC irradiadas e não-irradiadas.

Amostra	Parâmetro de Difusão ($\times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$)
PC-STD-0	$7,5 \pm 0,1$
PC-STD-100	$7,8 \pm 0,2$
PC-ADT-0	$8,3 \pm 0,5$
PC-ADT-100	$10,3 \pm 0,2$

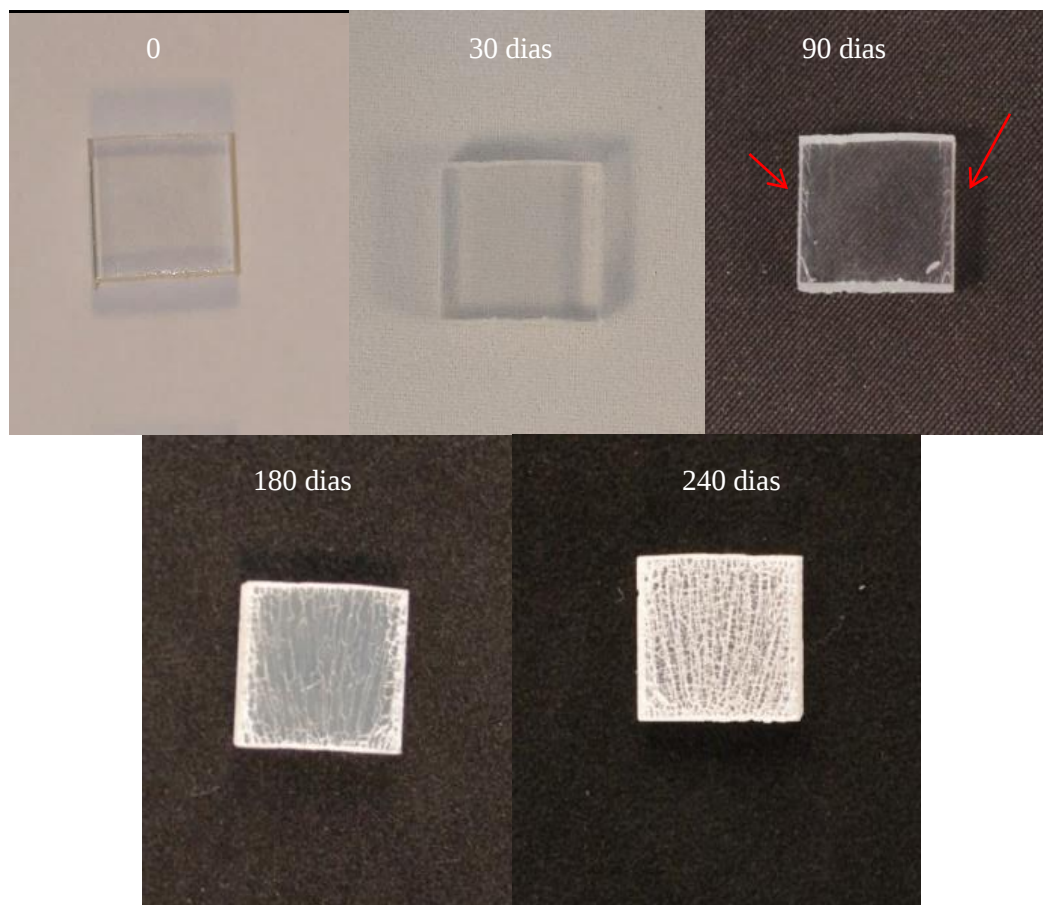
Fonte: O Autor (2015).

É importante destacar que a técnica de obtenção dos parâmetros de difusão de um líquido em um polímero, apesar de ser relativamente simples de ser realizada experimentalmente, permite, através de equações conhecidas, a obtenção de um parâmetro físico real e importante na predição do nível de agressividade do então líquido para com o polímero na promoção ou tendência de promoção de ESC. Isso será ainda mais confirmado nos resultados que serão discutidos a respeito da ação do isopropanol e etanol no PC.

4.2.1.1 Ensaios visuais e de microscopia óptica do grau de trincamento

Com o objetivo de avaliar qualitativamente a ação do metanol como formador de *crazes*/trincas no PC, já que essa ocorrência é típica da ação ESC, a análise visual e de microscopia óptica dos corpos de prova foi realizada ao longo do tempo de imersão e os resultados são apresentados nas Figuras 22 a 29.

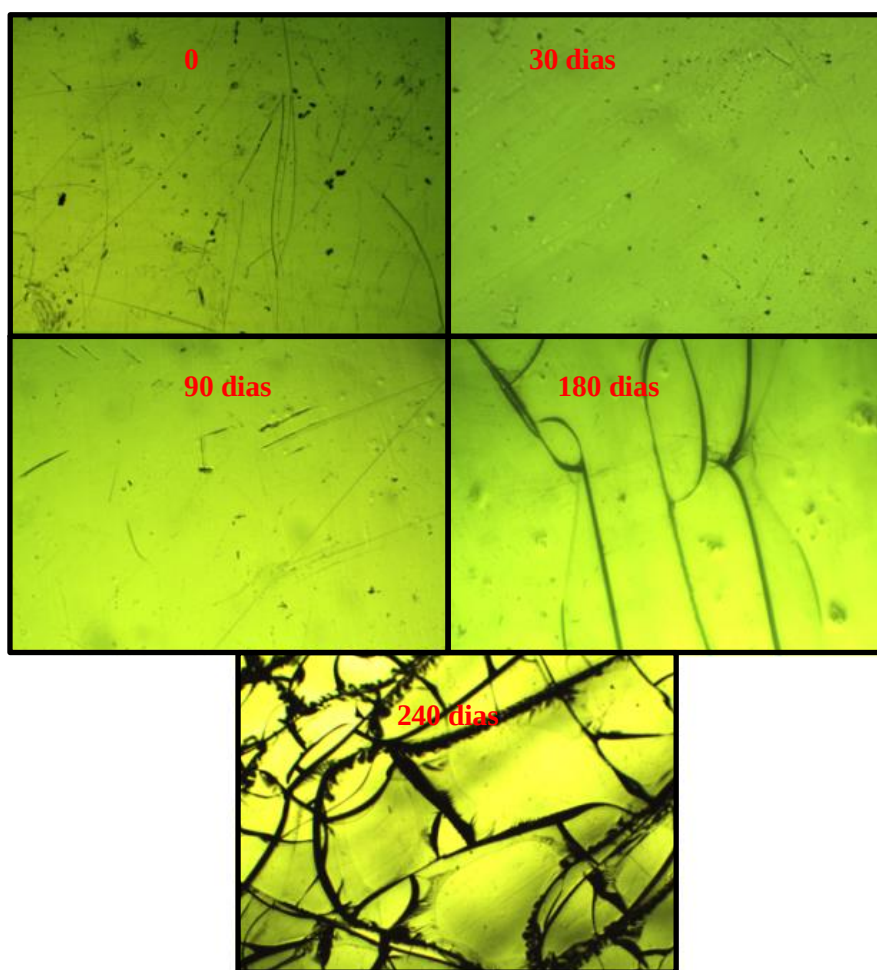
Figura 22. Fotos do corpo de prova PC-STD-0 imerso em metanol ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2015).

Observa-se na análise das Figuras 22 e 23 que na amostra PC-STD-0, em 90 dias de imersão, já ocorreram trincas nas bordas do corpo de prova, isso pode ser explicado pelo fato de que estas foram as regiões onde a amostra foi usinada, tornando a superfície mais susceptível em relação ao ataque do líquido, já que no processo são formadas naturalmente microtrincas. Em 180 dias de imersão a ocorrência de trincas já acontece em toda extensão da amostra, e em 240 dias a severidade, intensidade e dispersão das trincas já foram bastante aumentadas em relação à imersão em 180 dias.

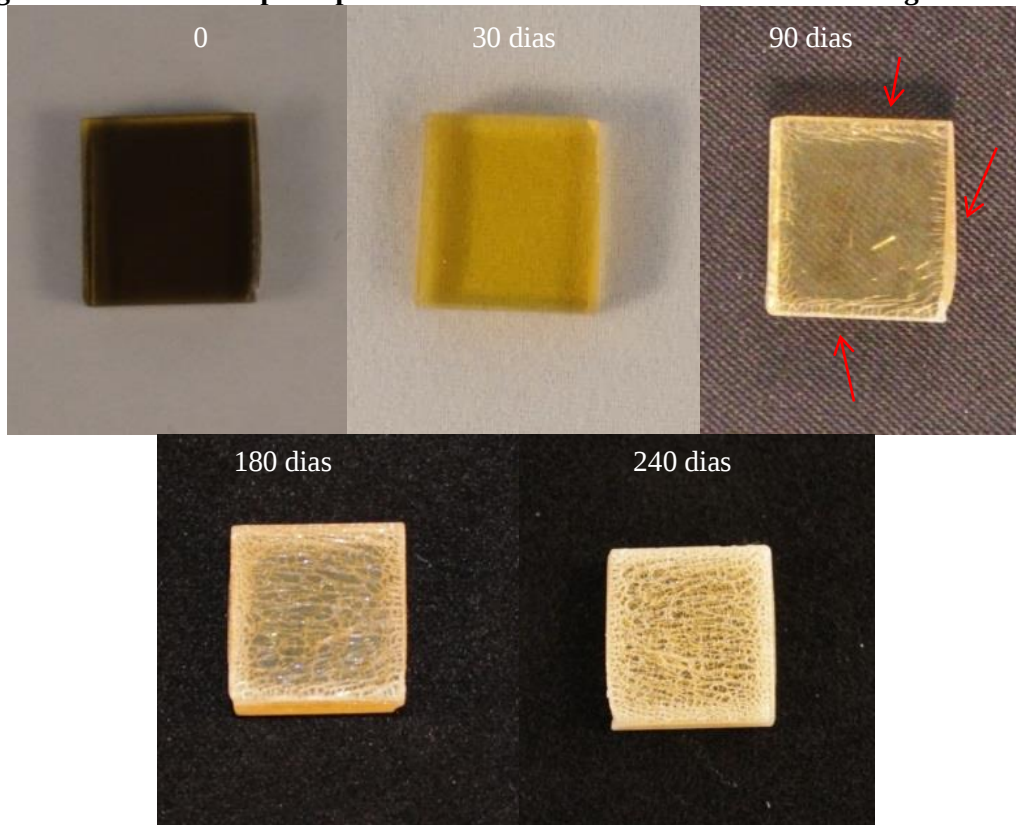
Figura 23. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-STD-0 imerso em metanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.



Fonte: O Autor (2015).

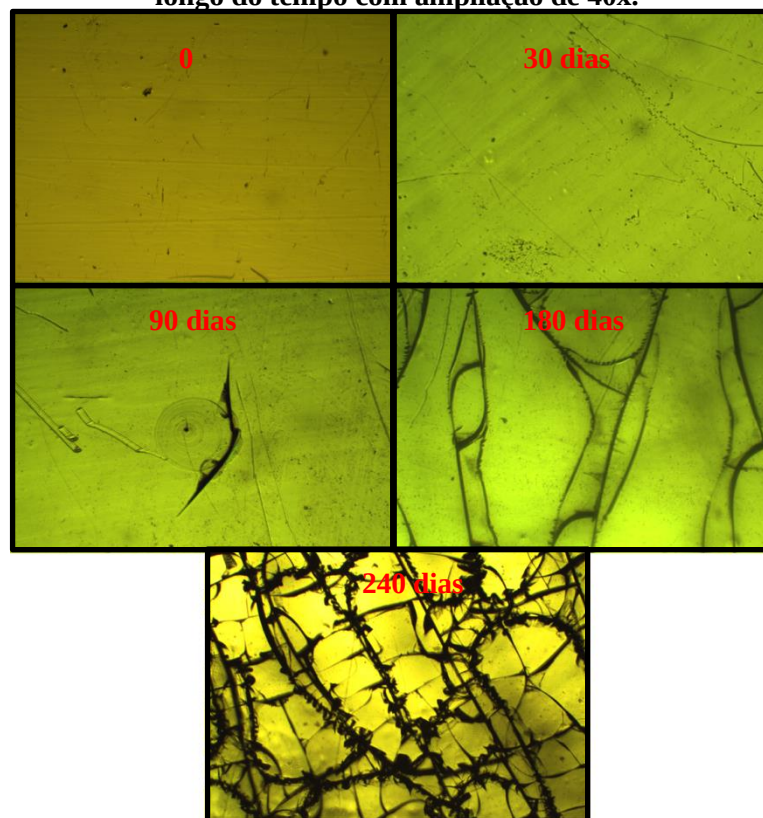
Em relação à amostra irradiada a 100 kGy (Figuras 24 e 25), a severidade e a taxa de ocorrência das trincas não aumentaram em relação à amostra não irradiada. Isso pode ser explicado pelo fato de que não houve diferença significativa entre os parâmetros de difusão das amostras PC-STD-0 e PC-STD-100. Pode-se concluir que o efeito sinérgico de irradiação gama com exposição ao líquido tensoativo não modificou o comportamento em relação ao efeito ESC nas amostras.

Figura 24. Fotos do corpo de prova PC-STD-100 imerso em metanol ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2015).

Figura 25. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-STD-100 imerso em metanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.

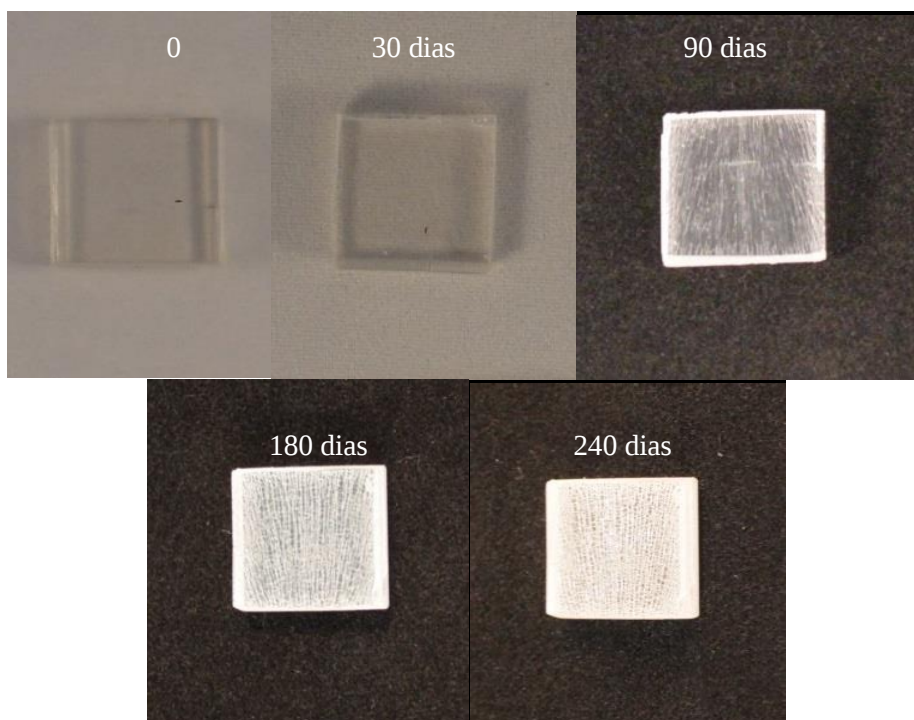


Fonte: O Autor (2015).

Na análise visual das amostras com aditivo (Figuras 26 a 29) observa-se que a ocorrência de trincas a partir de 90 dias de imersão foi mais intensa do que nas amostras sem aditivo. Ademais, essa intensidade foi ainda maior na amostra que foi irradiada a 100 kGy em relação à não irradiada.

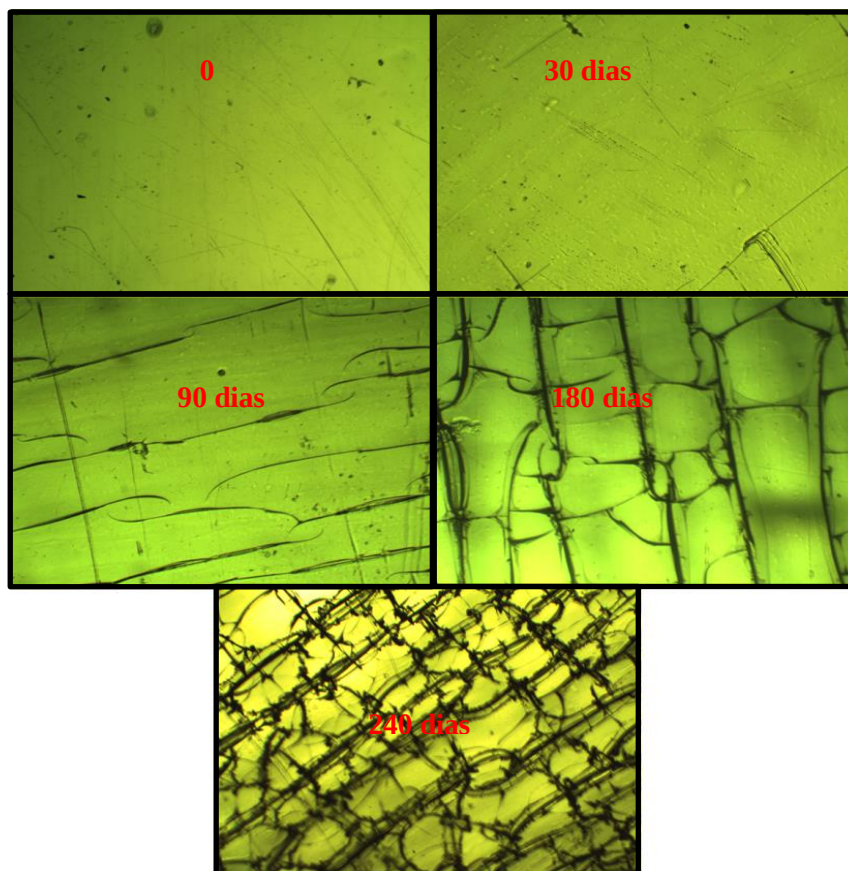
Esses resultados só confirmam o que foi encontrado para os parâmetros de difusão da amostra com aditivo. Em primeiro lugar, os parâmetros de difusão foram maiores em valores absolutos do que para as amostras sem aditivo. Isso explica a quantidade de trincas maior nas duas amostras PC-ADT-0 e PC-ADT-100 em 90 dias de imersão. Já que o líquido tem uma maior difusão nas mesmas, isso contribui para o efeito de plastificação e fragilização, típico da ação ESC. Por outro lado, comparando-se as duas amostras com aditivo, observa-se que a severidade e a dispersão das trincas na amostra que foi irradiada foram maiores do que na amostra não-irradiada, o que confirma a diferença nos dois parâmetros de difusão encontrada e discutida no capítulo anterior. Pode-se concluir que as amostras aditivadas são mais susceptíveis a ESC e quando se considera o efeito sinérgico de irradiação gama mais solvente o efeito ESC é potencializado na amostra aditivada. Portanto, maior cuidado em relação à exposição ao metanol deve ser tomado ao tratar-se do PC com aditivo radioestabilizante.

Figura 26. Fotos do corpo de prova PC-ADT-0 imerso em metanol ao longo do tempo.



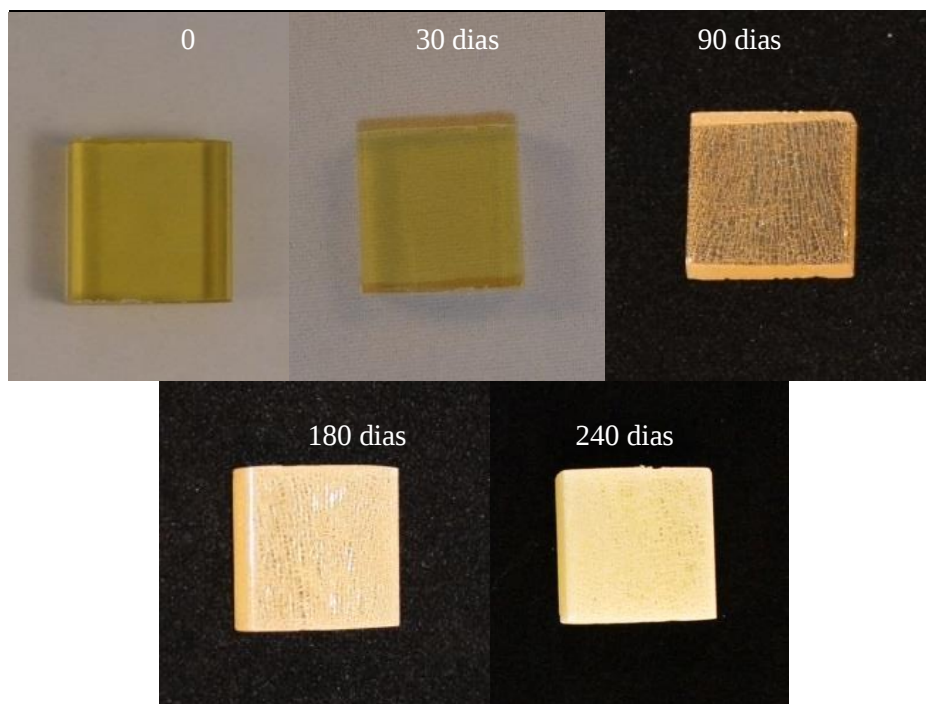
Fonte: O Autor (2015).

Figura 27. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-ADT-0 imerso em metanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.



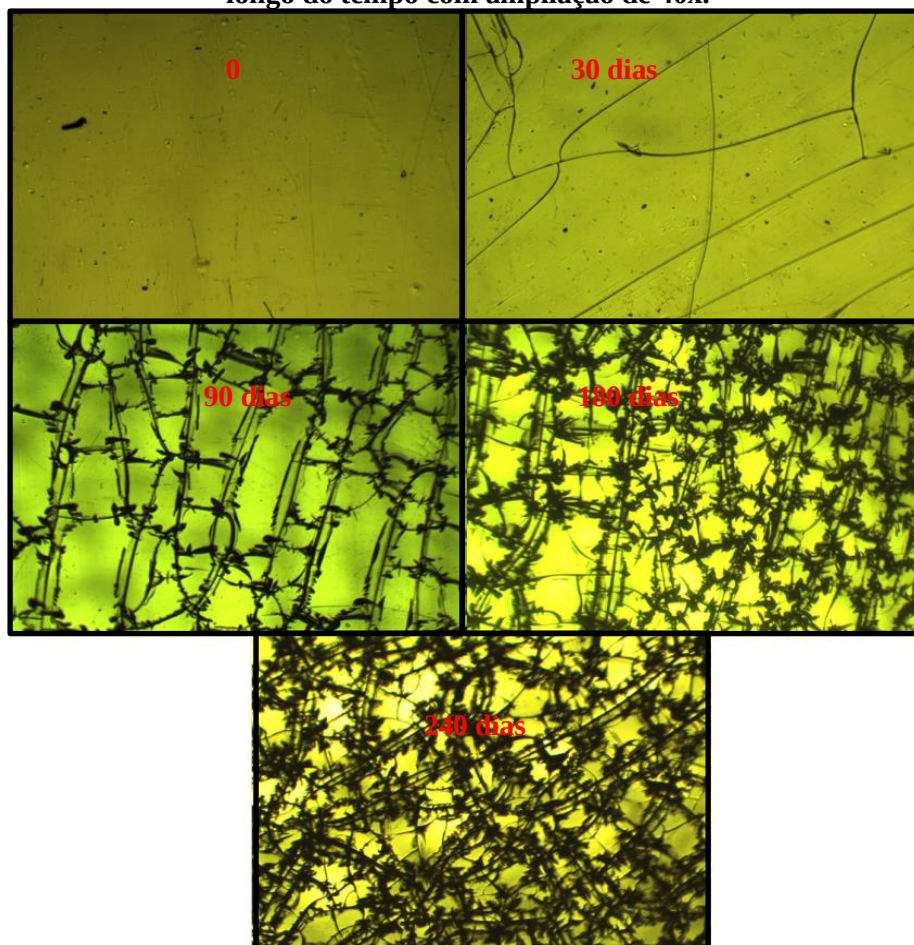
Fonte: O Autor (2015).

Figura 28. Fotos do corpo de prova PC-ADT-100 imerso em metanol ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2015).

Figura 29. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-ADT-100 imerso em metanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.

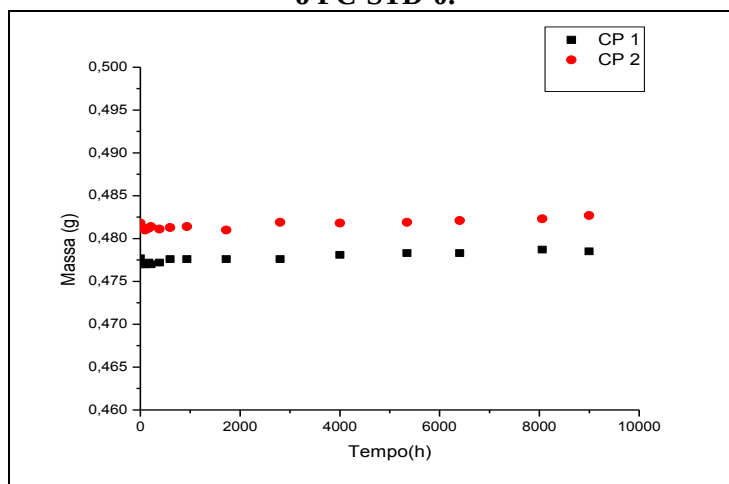


Fonte: O Autor (2015).

4.2.2 Ação combinada do isopropanol e irradiação gama

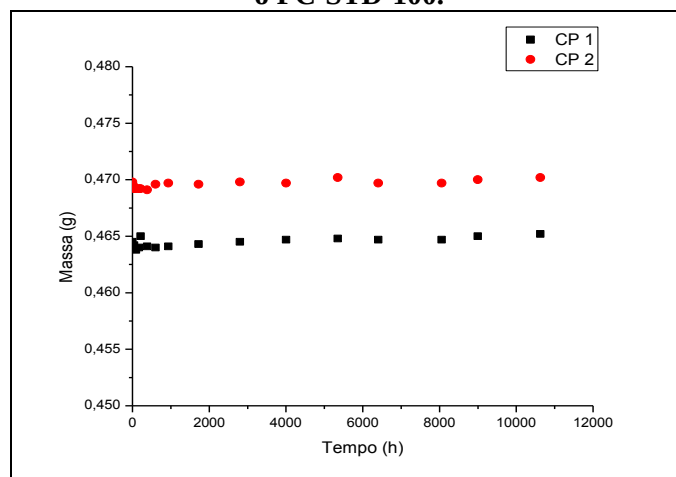
As Figuras 30 e 31 mostram as curvas de ganho de massa em função do tempo de imersão para o polycarbonato Durolon[®] sem aditivo, irradiado e não irradiado, respectivamente. Como observado também por Al-Saidi e colaboradores (2003) para o PC Lexan[®], a sorção do isopropanol no PC Durolon[®] é desprezível e pode-se dizer que o mesmo, sem cargas de tração, não sofre efeito agressivo do isopropanol como agente causador de ESC. Ademais, pode-se concluir que tal comportamento não é alterado com o efeito da irradiação gama. Portanto, a sorção do isopropanol nas amostras de PC-STD sem cargas de tração é desprezível e o comportamento é não Fickiano. A discussão da atuação do isopropanol com ação de cargas de tração será feita no capítulo de propriedades mecânicas.

Figura 30. Curva de ganho de massa em função de tempo de imersão no isopropanol para o PC-STD-0.



Fonte: O Autor (2015).

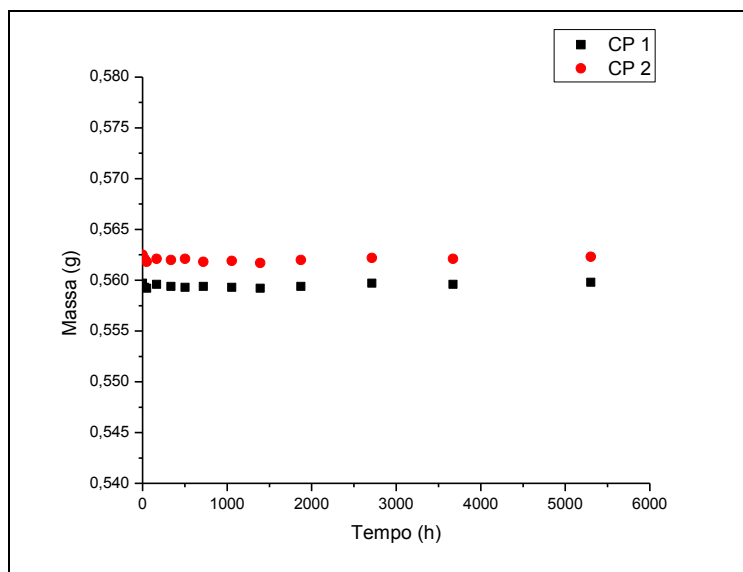
Figura 31. Curva de ganho de massa em função de tempo de imersão no isopropanol para o PC-STD-100.



Fonte: O Autor (2015).

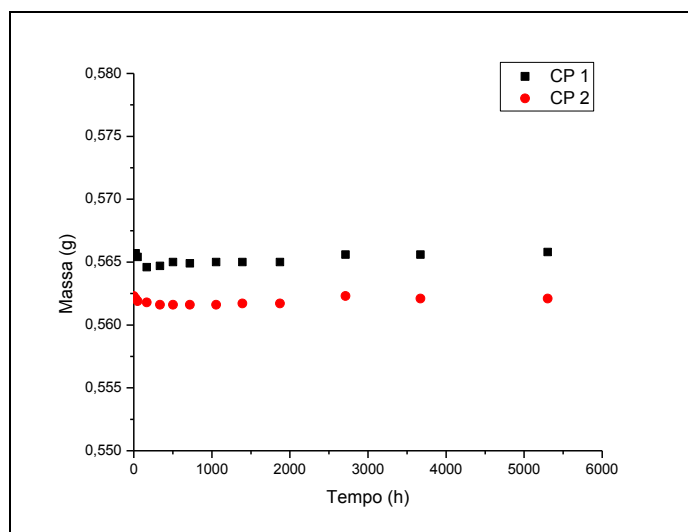
Os mesmos resultados em relação à amostra sem aditivo foram encontrados para as amostras aditivadas, sem e com irradiação gama, como indicado nas Figuras 32 e 33. Ou seja, pode-se concluir que nas amostras PC-ADT 0 e 100 kGy o isopropanol não atuou como líquido tensoativo a ponto de promover inchamento da amostra (*swelling*). Um ponto importante que vem sendo discutido por alguns grupos de pesquisa (KAMBOUR & YEE, 1981; ARNOLD, 1995 e 1998; BISHOP *et al.*, 2000) é de que os parâmetros de difusão podem definir o quão agressivo um líquido pode ser para causar ESC em um polímero. A discussão desse tema será feita posteriormente no capítulo de propriedades mecânicas.

Figura 32. Curva de ganho de massa em função de tempo de imersão no isopropanol para o PC-ADT-0.



Fonte: O Autor (2015).

Figura 33. Curva de ganho de massa em função de tempo de imersão no isopropanol para o PC-ADT-100.



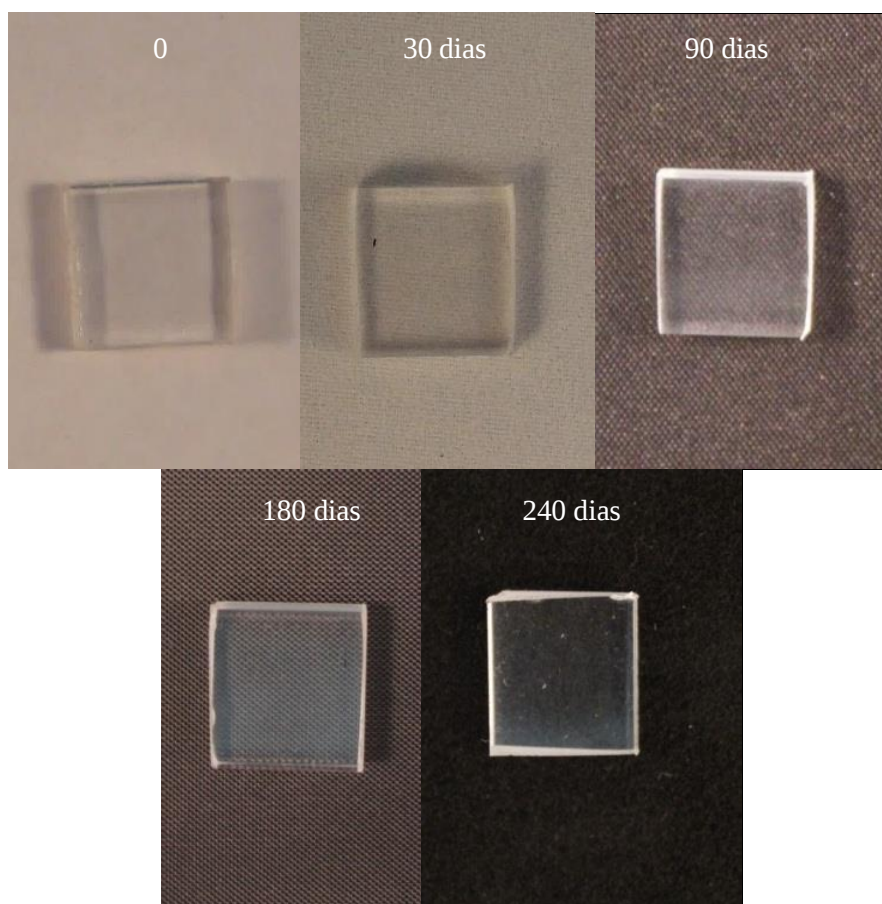
Fonte: O Autor (2015).

4.2.2.1 Ensaios visuais e de microscopia óptica do grau de trincamento

Observa-se pela análise das Figuras 34 a 37 que o isopropanol não causou aparecimento de trincas nos corpos de prova, independentemente de ter recebido dose de radiação ionizante. Esses resultados estão de acordo com o fato de a sorção do isopropanol ter sido praticamente nula nas amostras de PC, como foi discutido no item anterior. Portanto, visualmente e nos ensaios de microscopia óptica, pode-se concluir que o isopropanol, na ausência de tração, não afeta ou não é agressivo em relação ao

comportamento de ESC no polycarbonato Durolon[®]. Pode-se também concluir que o efeito combinado da ação do isopropanol com irradiação gama não afeta tal comportamento.

Figura 34. Fotos do corpo de prova PC-STD-0 imerso em isopropanol ao longo do tempo.

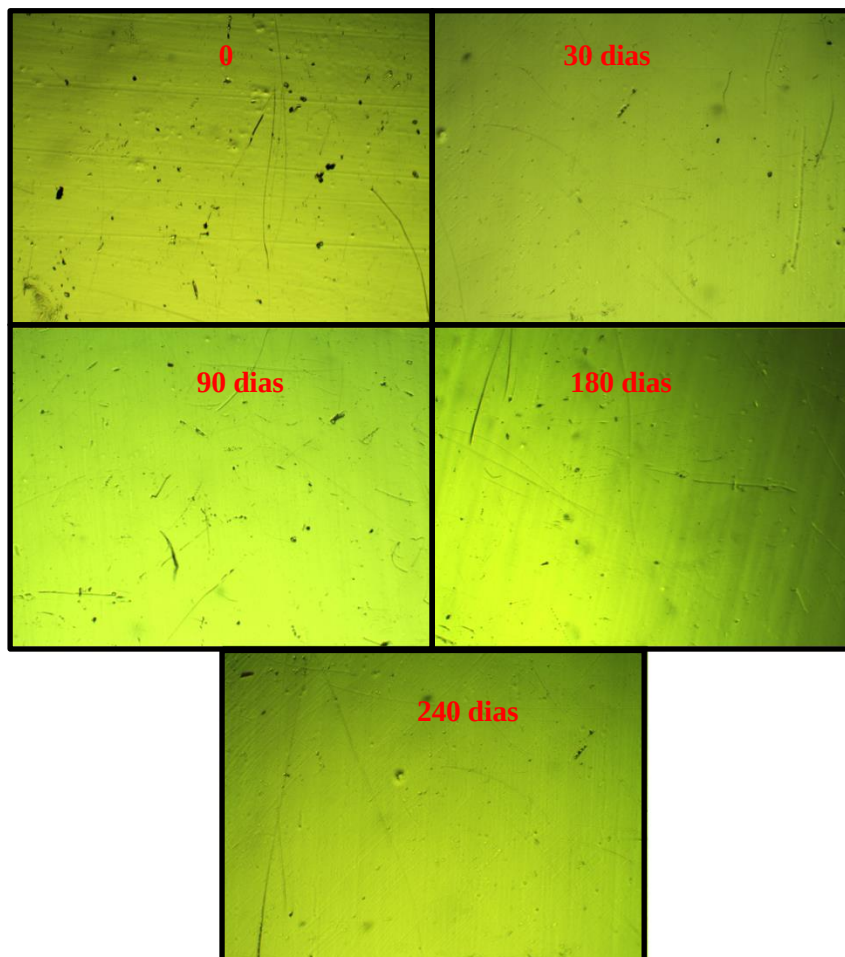


Fonte: O Autor (2015).

Em relação às amostras com aditivo (PC-ADT), sem e com irradiação gama (Figuras 38 a 41), os mesmos resultados para os ensaios visuais e de microscopia óptica foram encontrados. Ou seja, nenhuma formação de trincas foi observada, resultado diferente do encontrado em relação ao metanol, onde o comportamento do PC sem aditivo foi desigual ao com aditivo, e este último também desigual em comparação ao irradiado e ao não irradiado. Esses resultados também estão de acordo com os encontrados para a sorção do isopropanol nas amostras com aditivo. Portanto, pode-se dizer que o isopropanol, na ausência de tração, não causa nenhum efeito ESC no

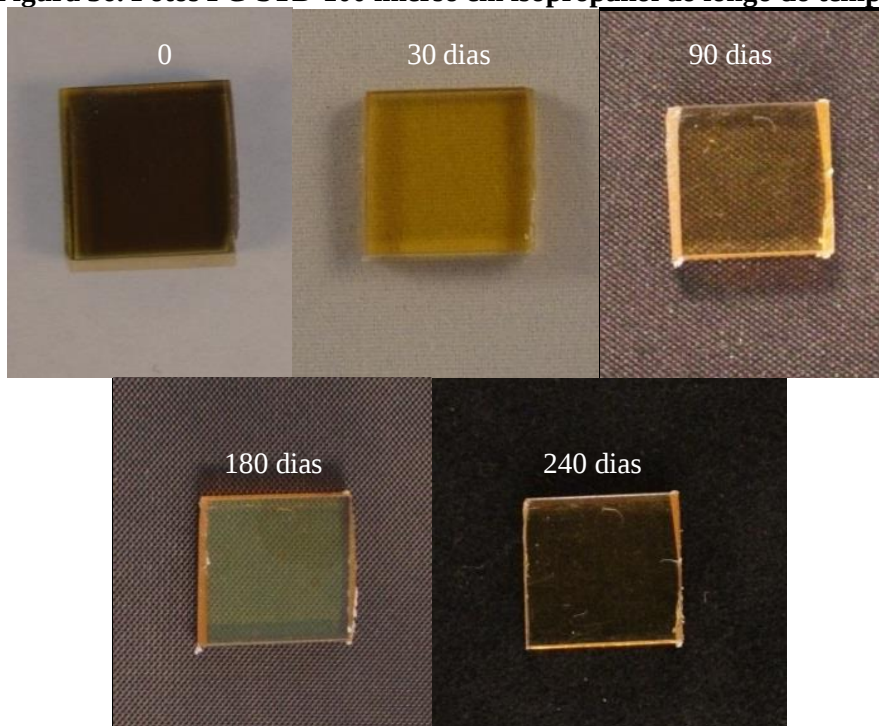
polycarbonato. O mesmo resultado ocorre quando as amostras são irradiadas a 100 kGy, considerada uma dose alta em relação à que é utilizada para esterilização de artefatos médicos.

Figura 35. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-STD-0 imerso em isopropanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.



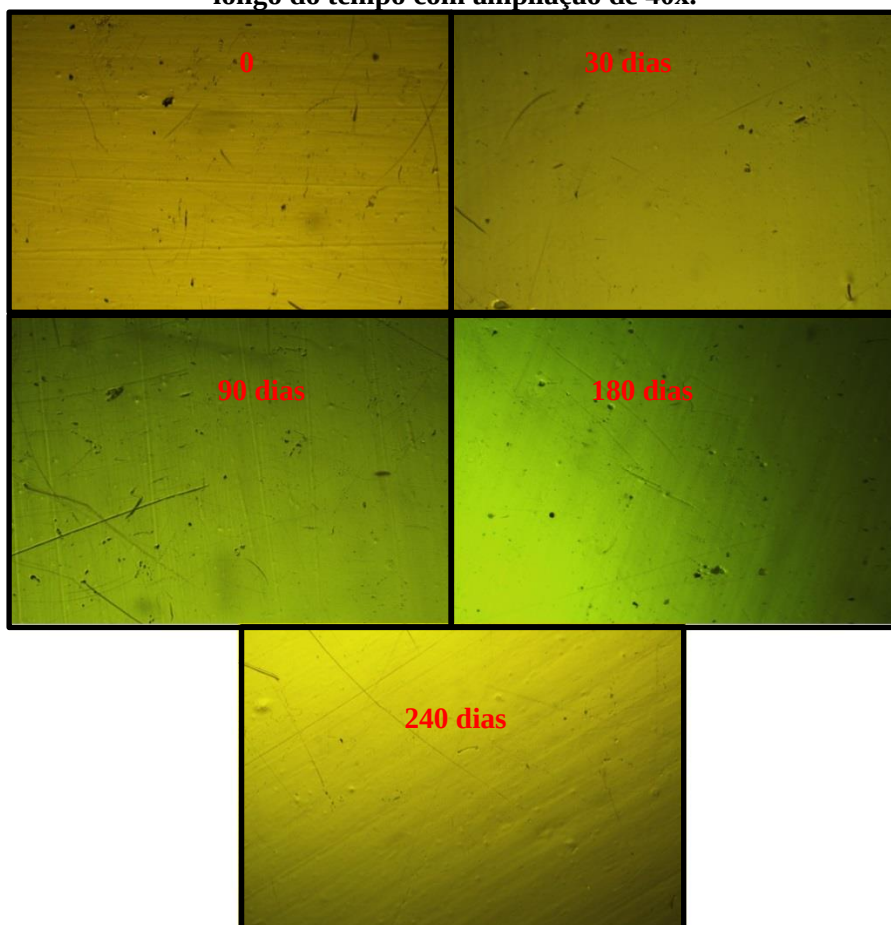
Fonte: O AUTOR (2015).

Figura 36. Fotos PC-STD-100 imerso em isopropanol ao longo do tempo.



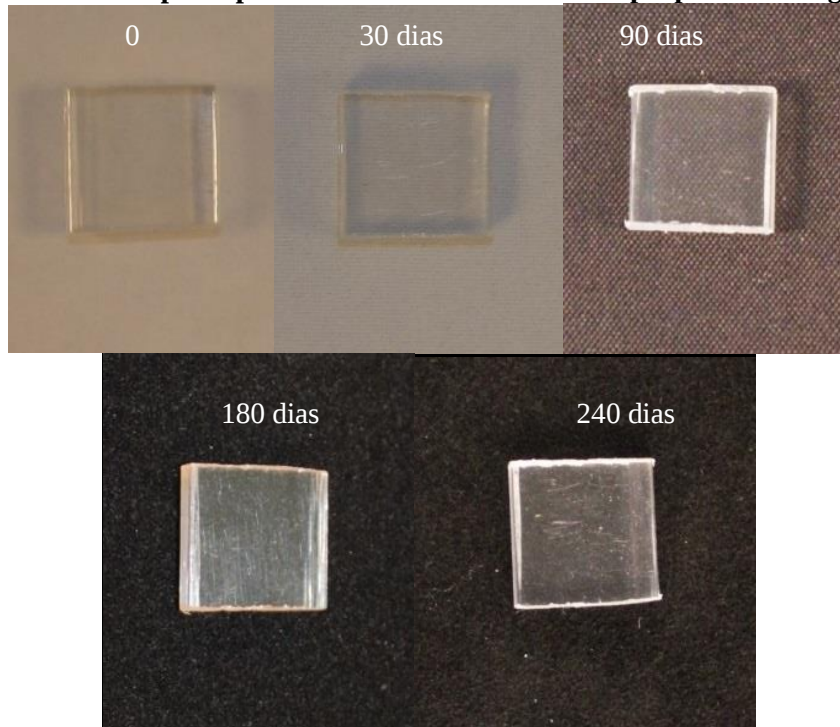
Fonte: O Autor (2015).

Figura 37. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-STD-100 imerso em isopropanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.



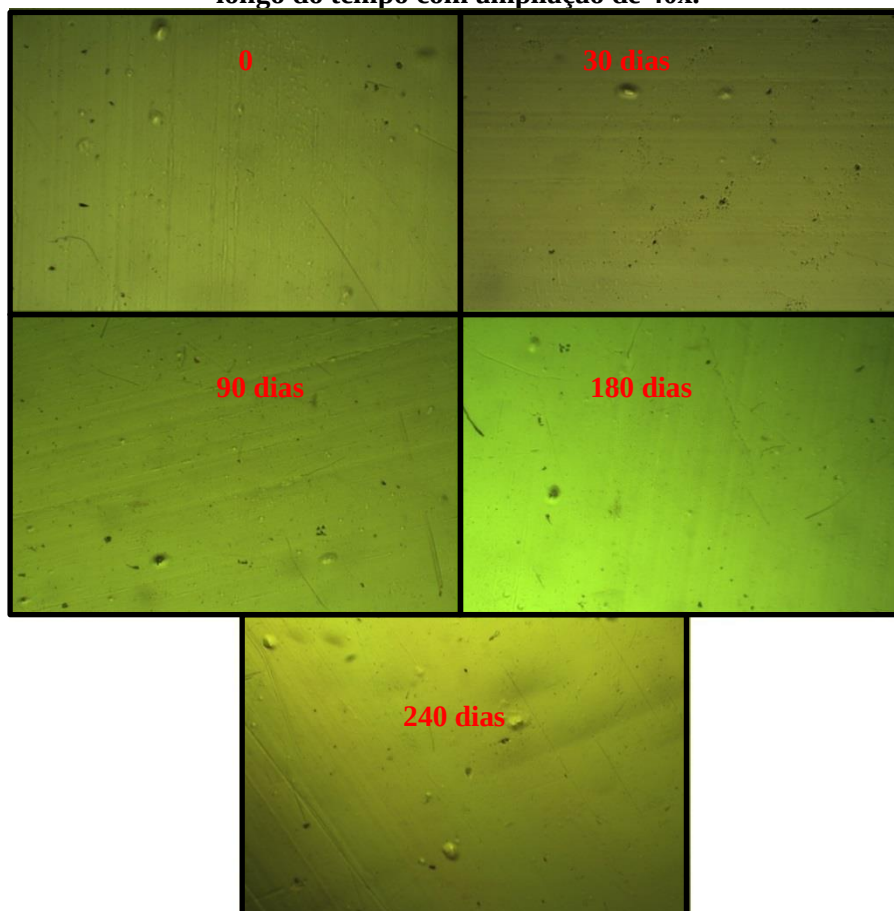
Fonte: O Autor (2015).

Figura 38. Fotos do corpo de prova PC-ADT-0 imerso em isopropanol ao longo do tempo.



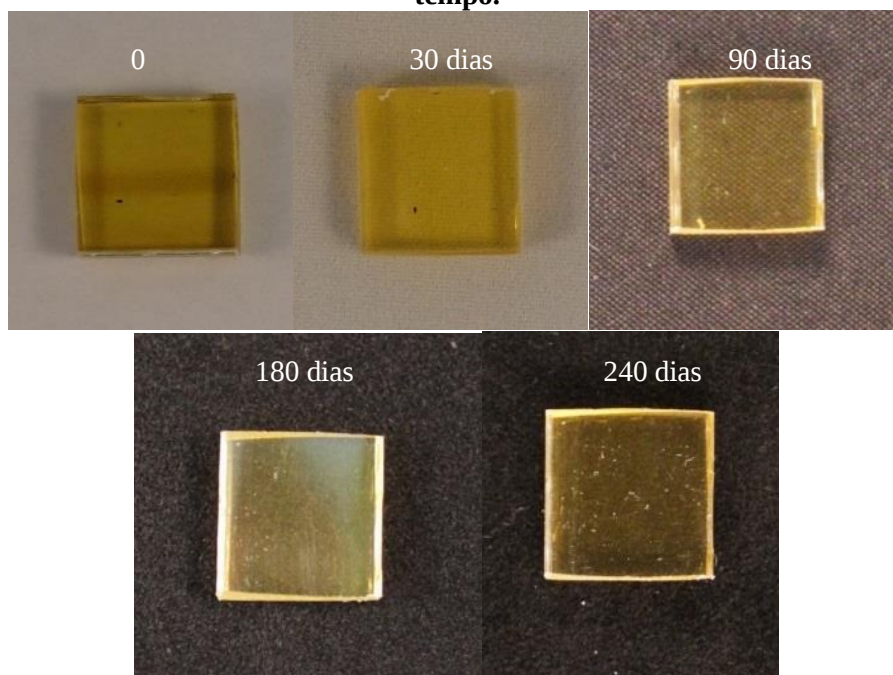
Fonte: O Autor (2015).

Figura 39. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-ADT-0 imerso em isopropanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.



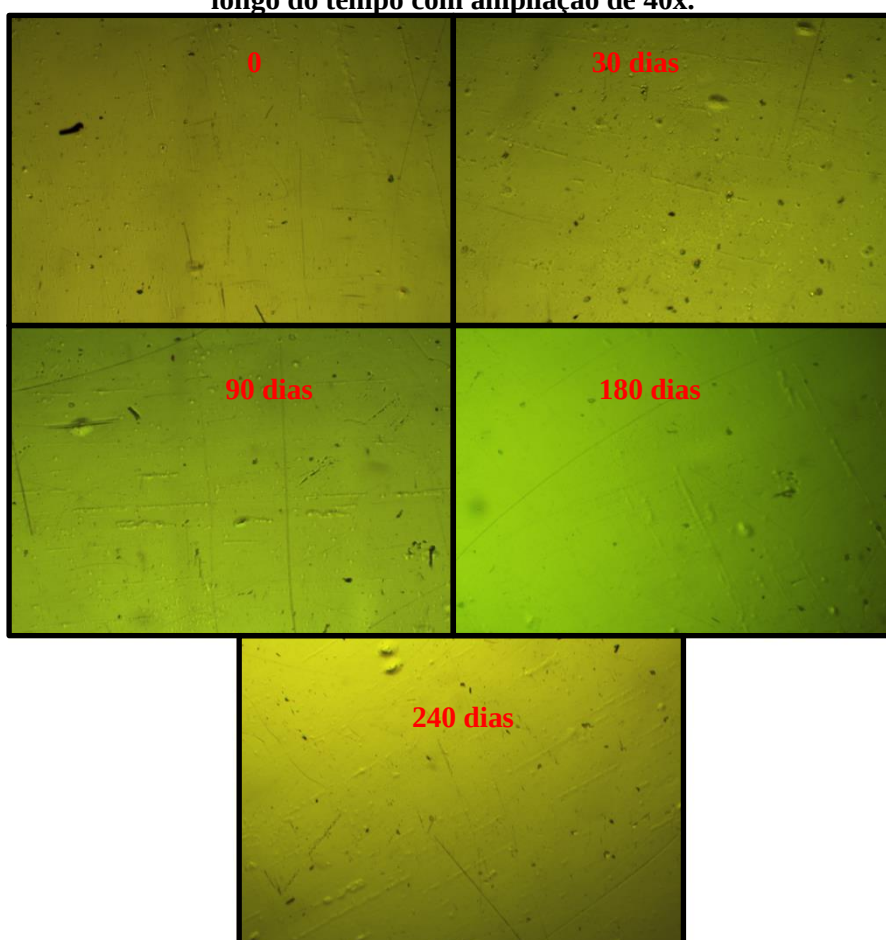
Fonte: O Autor (2015).

Figura 40. Fotos do corpo de prova PC-ADT-100 imerso em isopropanol ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2015).

Figura 41. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-ADT-100 imerso em isopropanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.

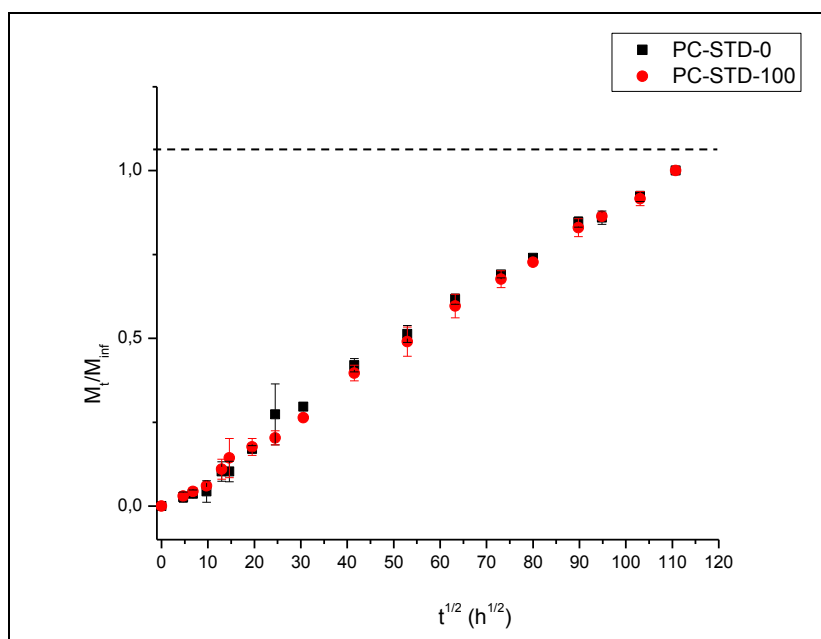


Fonte: O Autor (2015).

4.2.3 Ação combinada do etanol e irradiação gama

A Figura 42 mostra a curva de sorção para o PC-STD que ficou mergulhado em etanol. Apesar de no tempo do experimento o ganho de massa relativo ainda não ter se estabilizado, pode-se estimar seu comportamento como Fickiano e se estimar também os valores dos parâmetros de difusão. Observa-se no gráfico da Figura 42 que não existiram diferenças significativas entre a sorção da amostra não irradiada e irradiada a 100 kGy, indicando que o PC Durolon[®] (formulação padrão) não fica mais susceptível à difusão do etanol com uma dose relativamente alta de radiação gama, assim como foi observado para o metanol. Os valores calculados para os parâmetros de difusão da amostra PC-STD-0 e PC-STD-100 foram $4,4 \times 10^{-14} \pm 0,2 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ e $4,1 \times 10^{-14} \pm 0,1 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$, ou seja, sem diferenças significativas, confirmando a tendência indicada pela curva apresentada na Figura 42, apesar de o PC Durolon[®] ter apresentado diminuição na massa viscosimétrica média comparando-se o não irradiado com o irradiado a 100 kGy (Figura 17). Apesar de não ter havido diferenças significativas entre os parâmetros de difusão das amostras, pode-se observar, comparando-se os valores encontrados para o metanol, que em valores absolutos, os parâmetros de difusão das amostras em formulação padrão foram menores para o etanol. Apesar de não haver, até o presente momento, sido encontrado algum trabalho que suscite uma hipótese para essa diferença, pode-se inferir *a priori*, que o tamanho da molécula do líquido é o fator mais importante quando se trata da difusão do agente no polímero (HANSEN, 2000). O dado que corrobora essa hipótese é de que dentre os três álcoois utilizados nos experimentos de sorção, o mais agressivo foi o de menor molécula (metanol), seguido do etanol, que possui uma molécula relativamente maior e por último o isopropanol, que não atuou como agente ESC na ausência de tração e é o álcool de maior molécula dentre os três utilizados. Outra contribuição importante pode ser em relação à polaridade da molécula. Dentre os três álcoois utilizados, o metanol é o mais polar, seguido do etanol e por último o isopropanol. Isso tem sentido quando se analisa apenas a ação do solvente sem atuação de uma força de tração (o detalhamento dessa discussão será feito no capítulo de propriedades mecânicas).

Figura 42. Curva de sorção para o PC-STD imerso em etanol.

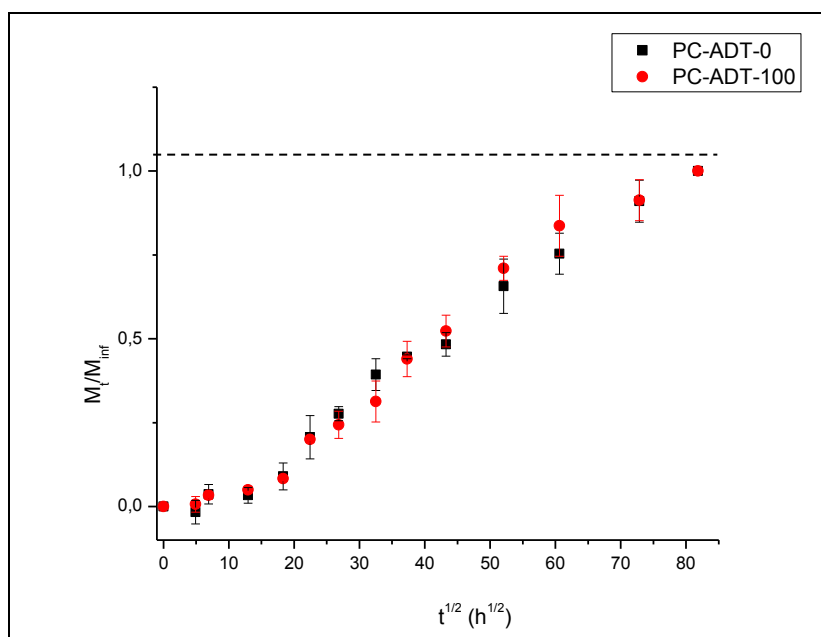


Fonte: O Autor (2015).

Na análise da Figura 43, que mostra a curva de sorção para a amostra aditivada, observa-se que, diferentemente da amostra sem aditivo, a curva já se definiu como comportamento Fickiano – fato esse que corrobora a hipótese de que a amostra sem aditivo também atingirá um patamar de estabilização. No entanto, diferentemente das amostras aditivadas imersas em metanol, não se observou diferenças significativas entre a amostra não irradiada e irradiada a 100 kGy. Esse fato pode ser confirmado analisando-se o valor calculado para o parâmetro de difusão na amostra não irradiada (PC-ADT-0), que foi de $8,3 \times 10^{-14} \pm 1,5 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ e para a amostra irradiada (PC-ADT-100), que foi de $10,3 \times 10^{-14} \pm 0,8 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$.

Comparando-se os valores dos parâmetros de difusão para o etanol, entre as amostras sem aditivo (STD) e com aditivo (ADT) observa-se uma diferença nos valores absolutos (Tabela 6). Essa diferença pode ser explicada usando-se a mesma justificativa dada na sorção do metanol, ou seja, o efeito plastificante do aditivo contribui para tornar o polímero mais susceptível à difusão do líquido tensoativo para seu interior.

Figura 43. Curva de sorção para o PC-ADT imerso em etanol.



Fonte: O Autor (2015).

Tabela 6. Parâmetros de difusão do etanol nas amostras de PC Durolon®.

Amostra	Parâmetro de Difusão ($\times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$)
PC-STD-0	$4,4 \pm 0,2$
PC-STD-100	$4,1 \pm 0,1$
PC-ADT-0	$8,3 \pm 1,5$
PC-ADT-100	$10,3 \pm 0,8$

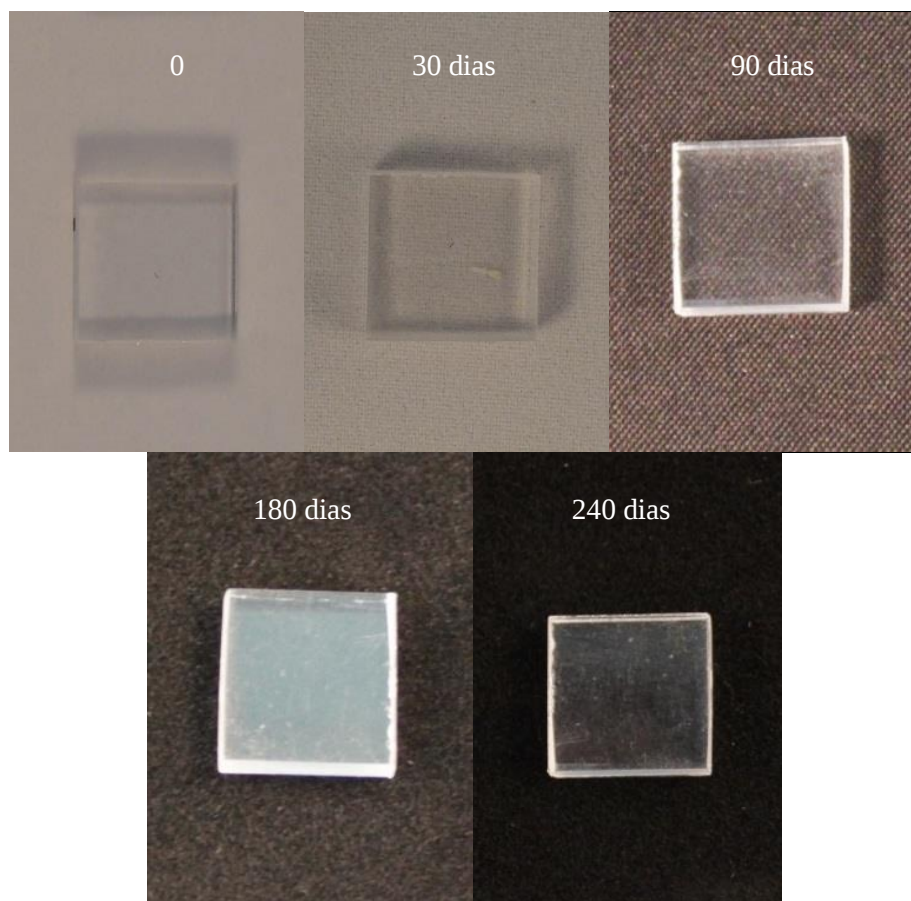
Fonte: O Autor (2015).

4.2.3.1 Ensaios visuais e de microscopia óptica do grau de trincamento

As Figuras 44 a 47 revelam que a ação do etanol no tempo do experimento não foi suficiente para promover a ocorrência de trincas nos corpos de prova. Esse resultado diferiu do observado para a ação do metanol (que promoveu trincas) e foi semelhante ao do encontrado para o isopropanol. Como os parâmetros de difusão calculados para o etanol nas amostras PC-STD (formulação padrão) foram inferiores ao do metanol, no tempo do experimento (até 240 dias), pode-se dizer que o etanol não agiu como líquido

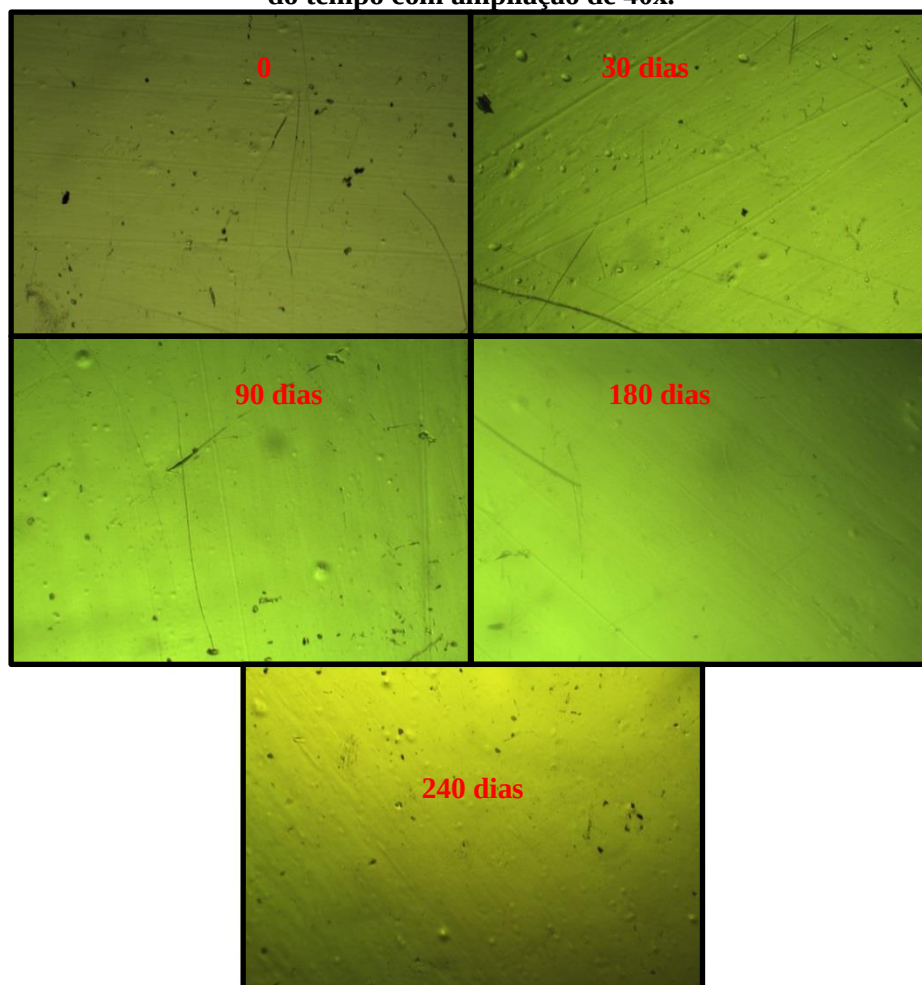
promotor de ESC, já que nenhuma trinca foi observada. Ademais, o fato de o PC STD ter recebido uma dose de 100 kGy não alterou seu comportamento em relação à ação do etanol, fato que corresponde aos resultados encontrados para o parâmetro de difusão do líquido no PC-STD-100 – que foi o mesmo para o PC-STD-0.

Figura 44. Fotos do corpo de prova PC-STD-0 imerso em etanol ao longo do tempo.



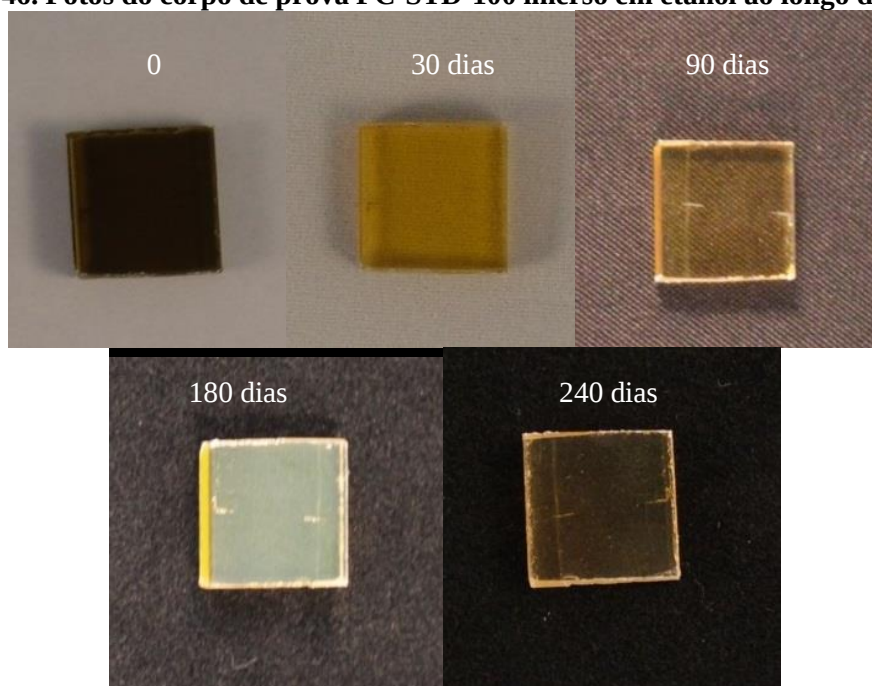
Fonte: O Autor (2015).

Figura 45. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-STD-0 imerso em etanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.



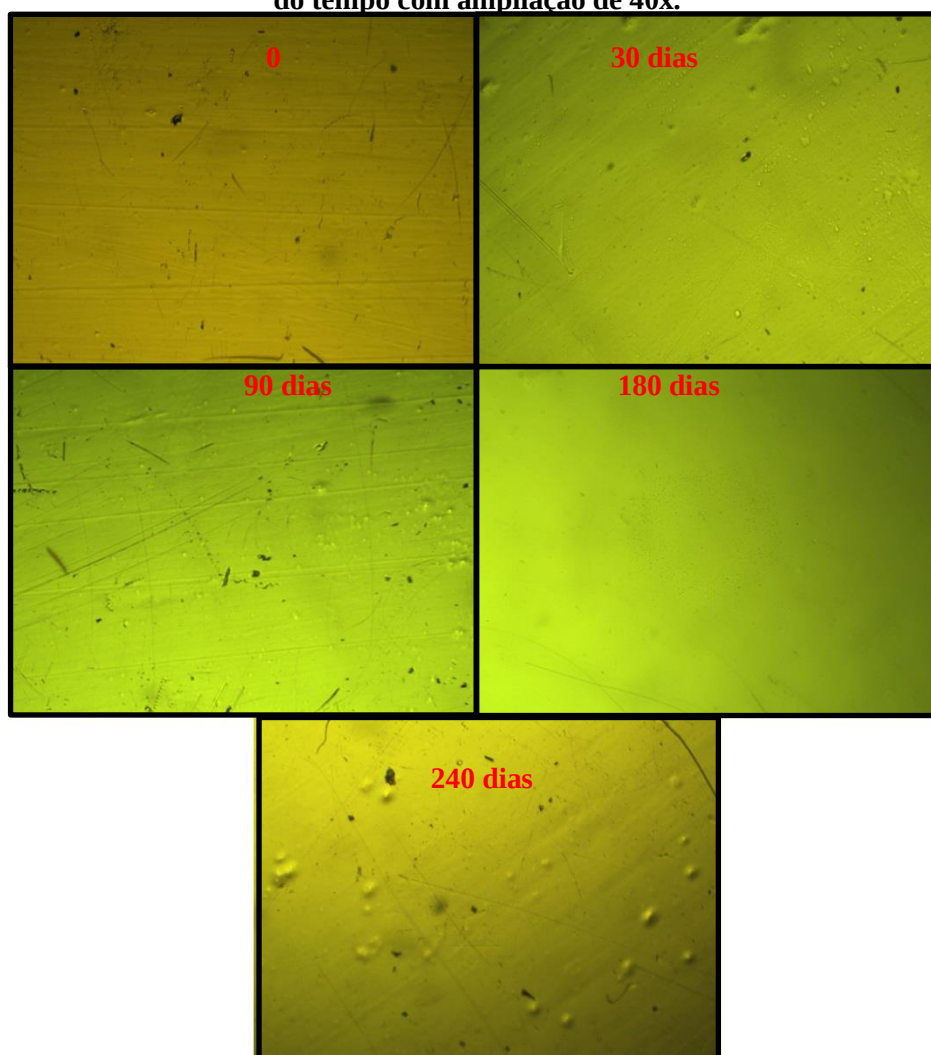
Fonte: O Autor (2015).

Figura 46. Fotos do corpo de prova PC-STD-100 imerso em etanol ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2015).

Figura 47. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-STD-100 imerso em etanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.

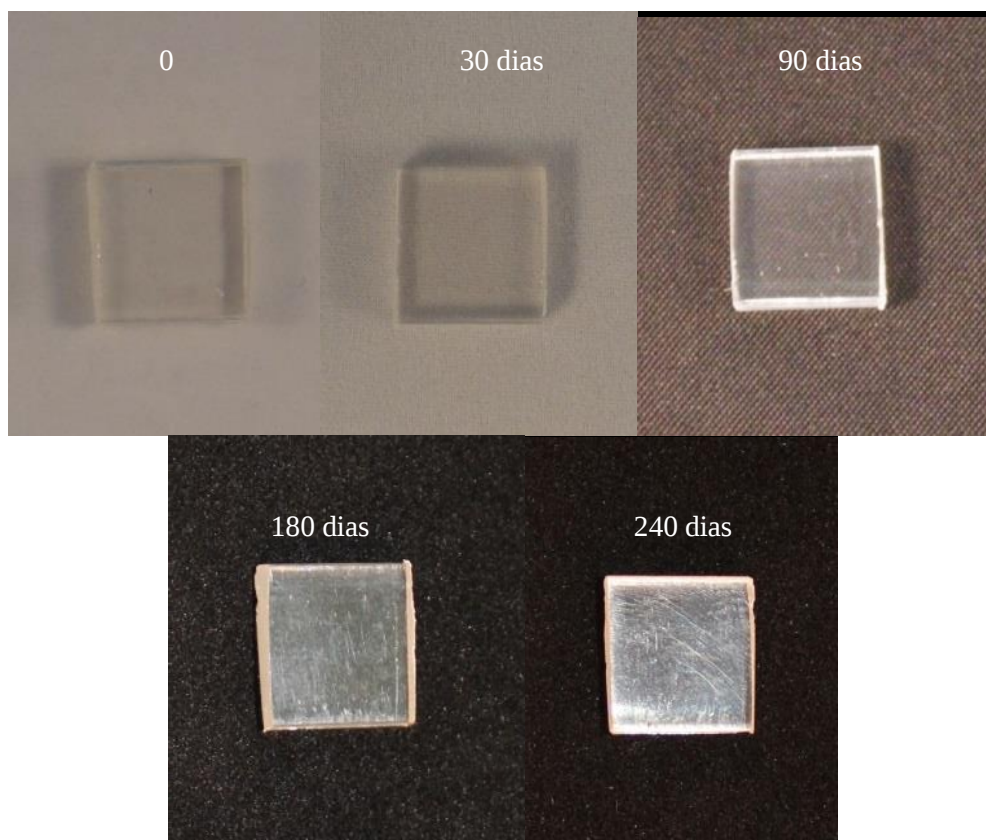


Fonte: O Autor (2015).

Em relação à amostra com aditivo, observa-se que no tempo de 180 dias de imersão em etanol, porém sem dose de radiação, já começaram a aparecer trincas em sua extensão (Figura 48). Esse indício é confirmado pela análise da Figura 49, que mostra as microscopias ópticas ao longo do tempo, e onde já aparecem trincas em 180 dias de imersão como é claramente observável na figura referida. Isso mostra o quão confiante e simples é a avaliação qualitativa visual das amostras para predizer a agressividade do solvente em relação à promoção de ESC no polímero. Outrossim, a imagem em microscopia óptica referente ao tempo de 180 dias de imersão flagra a iniciação das trincas na superfície do corpo de prova e revela que quando existem falhas naturais na amostra (simuladas em entalhes em experimentos tradicionais de ESC), essas falhas são regiões iniciadoras de propagação de trincas por ação de líquido, como revela o detalhe destacado na Figura 49. Esse resultado possui sentido à medida que

essas falhas normalmente são regiões que concentram maiores tensões residuais (YANG *et al.*, 1995). Em relação à amostra aditivada irradiada a 100 kGy (Figuras 50 e 51), a partir de 90 dias já foram observadas trincas na extensão do corpo de prova, apesar de a diferença entre os parâmetros de difusão das amostra PC-ADT 0 e 100 kGy ter sido insignificante. Portanto, o efeito sinérgico da radiação gama mais a ação do solvente potencializa a ação ESC do álcool etílico no PC com aditivo protetor radiolítico.

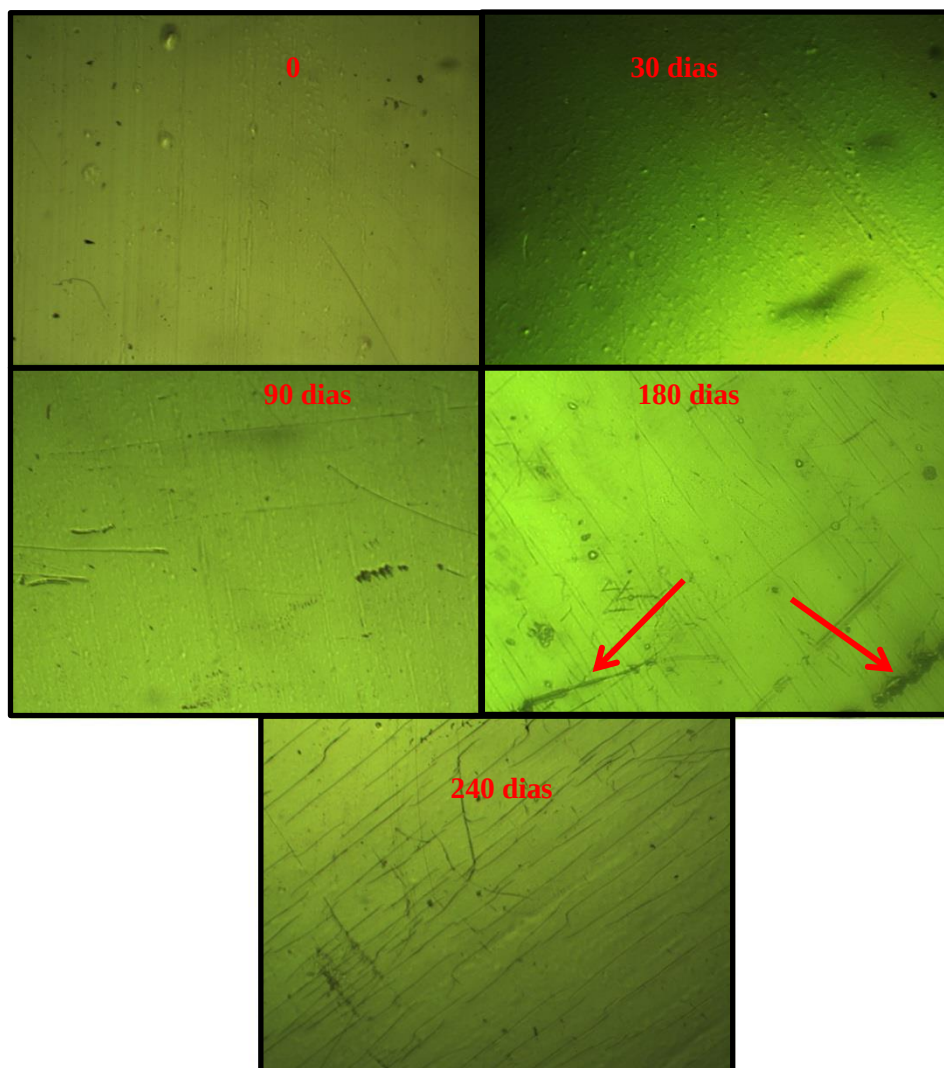
Figura 48. Fotos do corpo de prova PC-ADT-0 imerso em etanol ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2015).

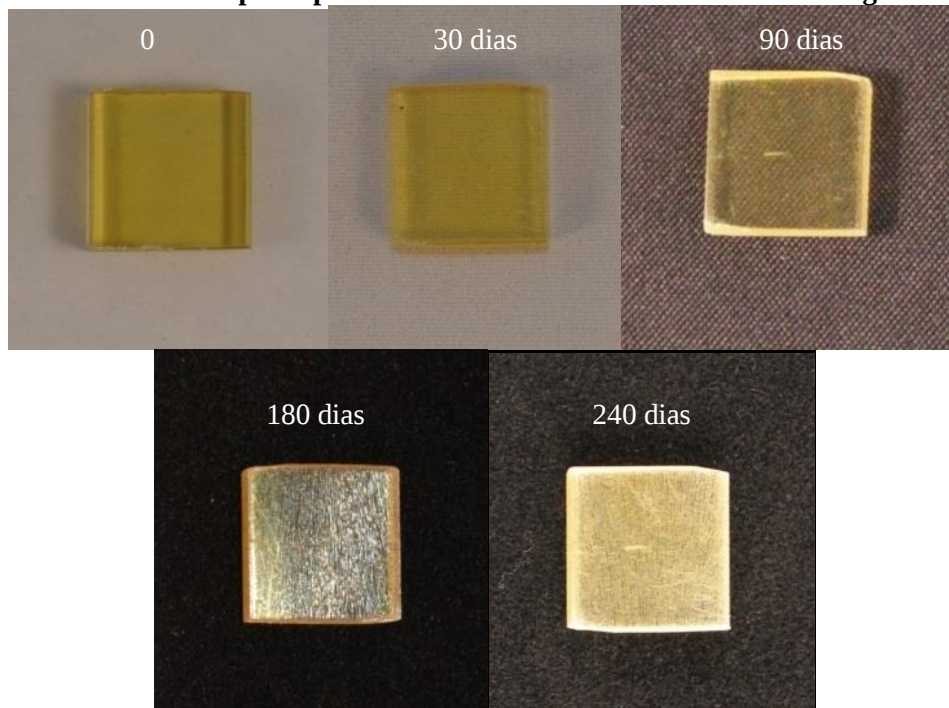
Outra percepção é em relação à severidade e à quantidade de trincas, menores em ambos os casos, em comparação ao obtido para o metanol nas amostras aditivadas. Confirmando que o etanol, apesar de atuar como agente de ESC na amostra com aditivo, atuou com menos agressividade do que o metanol, fato esse que corrobora a ideia discutida anteriormente em relação ao tamanho da molécula ser um fator importante para estimar agressividade de solventes de mesma natureza (álcoois, nesse caso).

Figura 49. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-ADT-0 imerso em etanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.



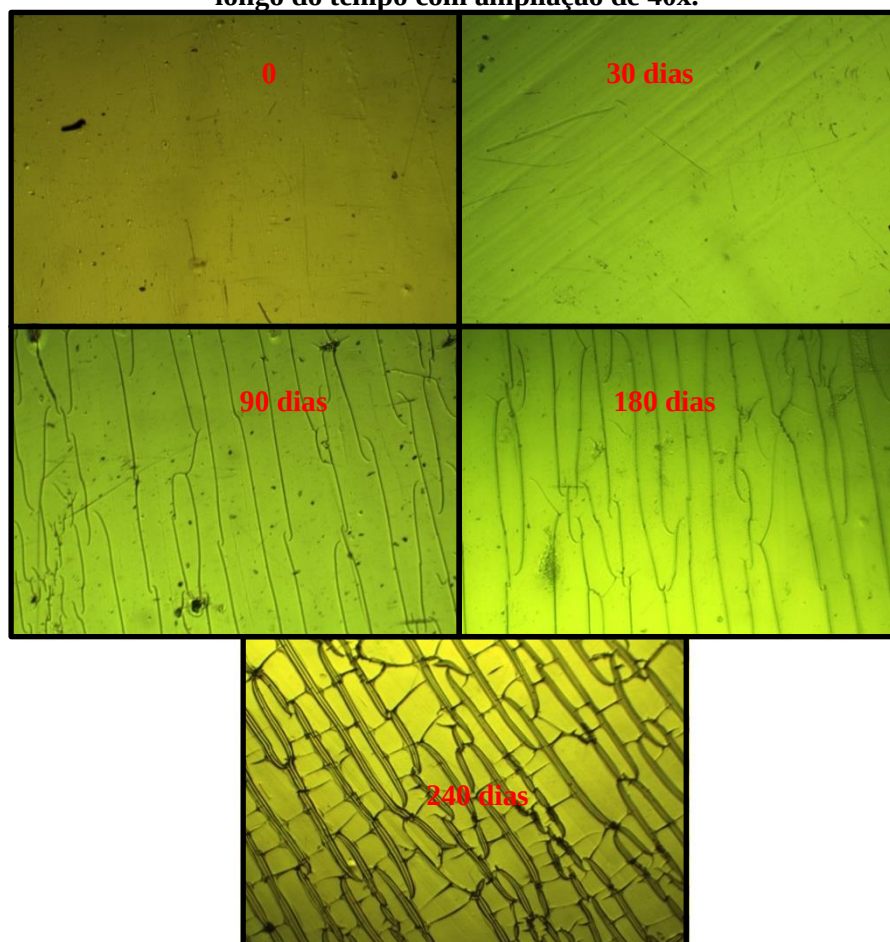
Fonte: O Autor (2015).

Figura 50. Fotos do corpo de prova PC-ADT-100 imerso em etanol ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2015).

Figura 51. Microscopias ópticas do corpo de prova PC-ADT-100 imerso em etanol ao longo do tempo com ampliação de 40x.



Fonte: O Autor (2015).

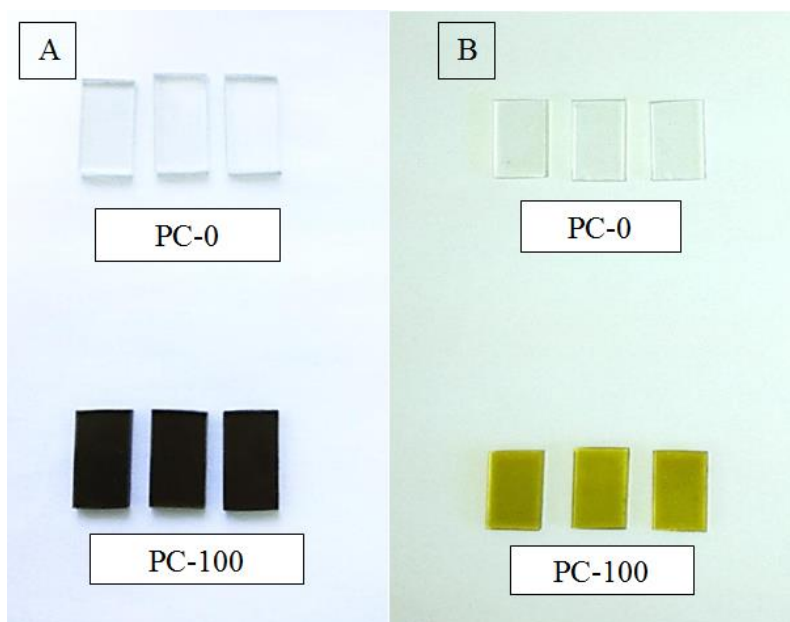
Levando em conta os resultados obtidos para medição do nível de sorção dos três líquidos no PC Durolon[®] em comparação aos resultados obtidos nos ensaios visuais e de microscopia óptica, esses últimos corroboram com o fato de que a técnica que leva ao cálculo dos parâmetros de difusão de um líquido em um polímero (sorção) é consideravelmente eficaz para prever o nível de agressividade em relação à ação ESC no mesmo.

4.2.4 Análise em espectroscopia UV-VIS

Com o objetivo de avaliar possíveis aparecimentos ou desaparecimentos de grupos cromóforos no polycarbonato devido à ação combinada de radiação gama e líquido tensoativo, foram realizadas medidas de espectro de absorbância UV-VIS e, após a análise dos espectros, foram medidas as transmitâncias no comprimento de onda de 420 nm.

A função primordial do aditivo utilizado nos ensaios do presente trabalho é a de diminuir o grau de escurecimento do polycarbonato quando exposto à radiação devido à formação de grupos cromóforos como fenil e fenoxi – de acordo com Torikai e colaboradores (1984) e Araújo e colaboradores (1998), como foi discutido no capítulo de revisão bibliográfica. Essa função pode ser confirmada apenas pela análise visual dos corpos de prova quando submetidos à irradiação gama, comparando-se as amostras sem aditivo (Figura 52-a) e com aditivo (Figura 52-b). Pode-se observar que os corpos de prova com a formulação padrão sofreram um escurecimento mais intenso quando submetidos a 100 kGy do que os corpos de prova com aditivo em sua formulação. Isso é importante, pois uma das características mais desejadas dos polímeros amorfos como o polycarbonato é sua excelente transparência e isso pode ser afetado se o material for exposto à radiação gama, por exemplo. Entretanto, como foi observado pela análise das imagens obtidas nos ensaios visuais de sorção, após um período de aproximadamente uma semana, as amostras de polycarbonato diminuem a intensidade do grau de escurecimento naturalmente, devido à recombinação dos radicais fenil dentro da matriz do polímero (ARAÚJO *et al.*, 1998). Por outro lado, Ramani e colaboradores (2003) consideraram que o amarelamento do PC Lexan[®] exposto à radiação gama é devido à formação de ligações duplas conjugadas.

Figura 52. Comparação dos corpos de prova não irradiados e imediatamente irradiados a 100 kGy (a) formulação padrão e (b) formulação com aditivo radioestabilizante.



Fonte: O Autor (2015).

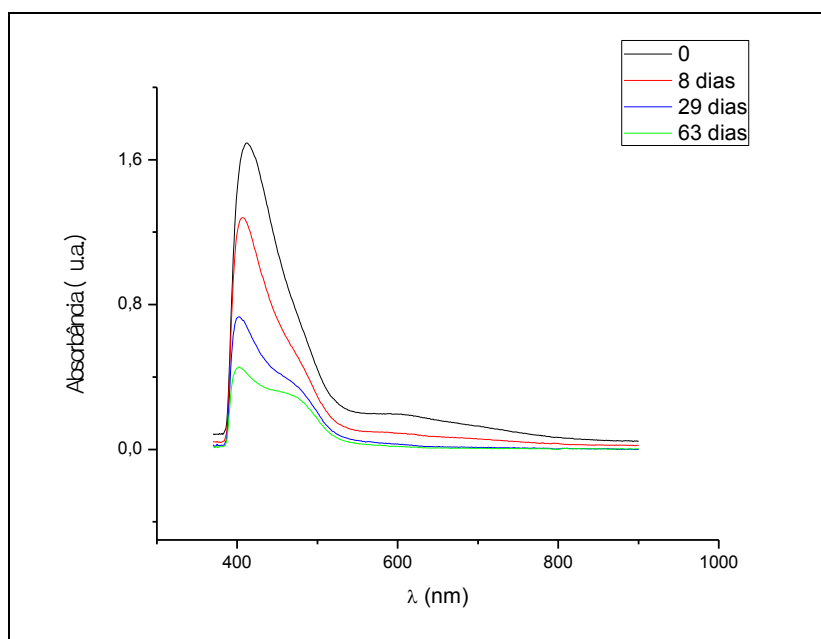
4.2.4.1 Ação combinada do metanol e radiação gama

A Figura 53 mostra a diferença entre os espectros do PC-STD-100 e do PC-STD-0 (amostra de referência) imerso em metanol ao longo do tempo. Pode-se observar que a diferença é mais acentuada logo que a amostra é irradiada ao longo de todo o espectro UV-VIS, indicando que a amostra irradiada tornou-se mais opaca em relação à não irradiada. Ademais, a diferença acentuada no espectro de absorbância em torno de 420 nm, típica da ação radiolítica no PC – resultado este também observado por Ferreira (2010) – vai diminuindo ao longo do tempo, mesmo após uma semana, que é o tempo médio de recombinação dos radicais fenil, indicando que a quantidade de grupos cromóforos diminuiu ao longo do tempo de imersão. Isso é um indício de que o metanol, atuando como líquido tensoativo, causa plastificação na estrutura polimérica do PC, ação típica de líquido causador de ESC, aumentando a mobilidade das cadeias no interior do mesmo, e facilita a recombinação dos radicais tanto fenil como fenoxi dentro da matriz polimérica, diminuindo a concentração destes radicais dentro do polímero.

Em relação à amostra aditivada imersa em metanol, observa-se na análise da Figura 54 que, de um modo geral, todo o espectro de absorbância sofre um aumento ao

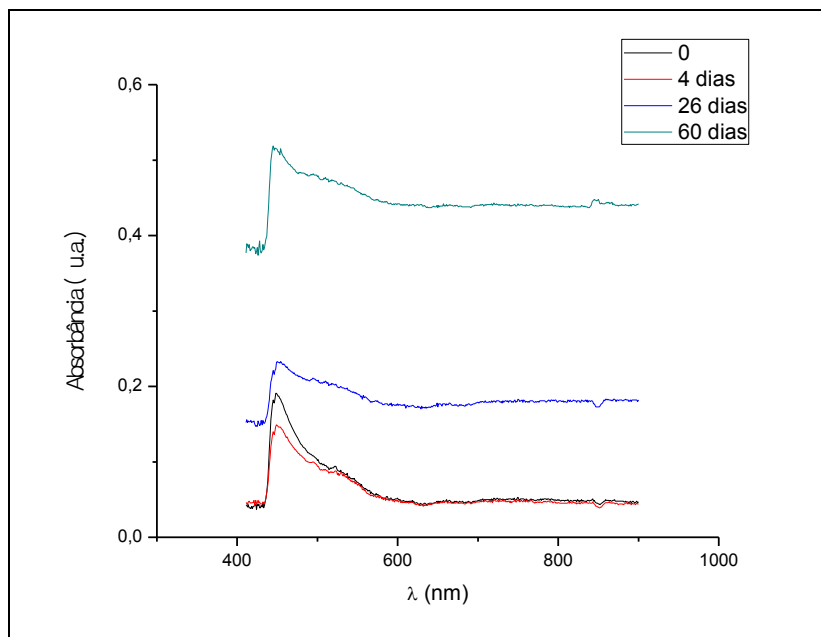
longo do tempo, sem modificação de intensidade relativa de pico em regiões específicas. Isso provavelmente acontece porque as amostras aditivadas sofreram mais intensamente com o aparecimento de trincas do que as sem aditivo, como foi comprovado nos ensaios visuais de sorção; isso diminui a transparência global da amostra em relação ao espectro que incide nos corpos de prova. Adicionalmente, é possível observar que a altura relativa do pico de absorbância na região em torno de 420 nm é menor, indicando justamente o efeito do aditivo protetor radiolítico de diminuir o grau de amarelamento do PC, e essa altura relativa do pico também diminui claramente ao longo do tempo de imersão, indício de ação plastificante de ESC do metanol no PC-ADT. Até o presente momento, não foi encontrada nenhuma referência que tenha realizado o mesmo tipo de experimento para confrontar/ratificar os resultados acima obtidos.

Figura 53. Diferença entre os espectros das amostras PC-STD-100 e PC-STD-0 imersas em metanol ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2015).

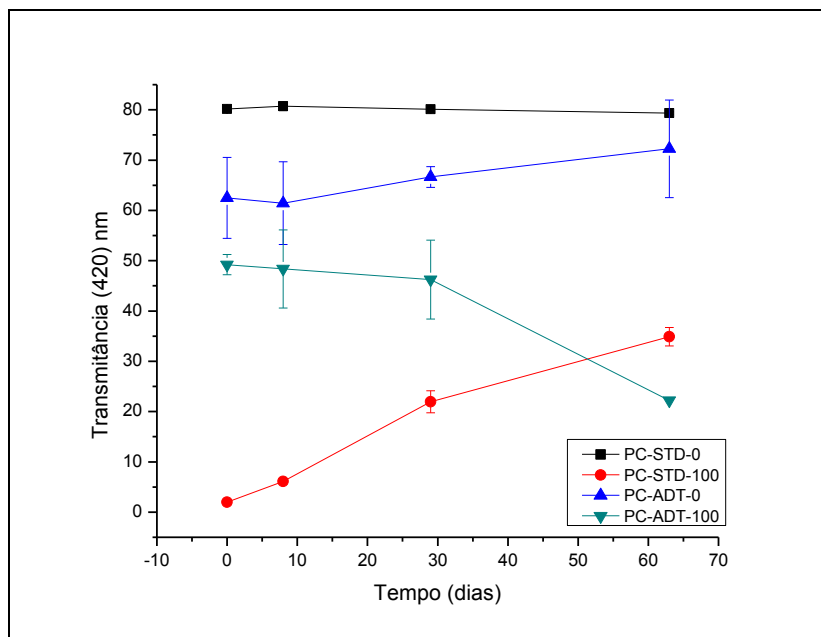
Figura 54. Diferença entre os espectros das amostras PC-ADT-100 e PC-ADT-0 imersas em metanol ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2015).

A Figura 55 mostra os valores de transmitância a 420 nm das amostras de PC ao longo do tempo de imersão em metanol. É possível observar na análise da figura que os valores de transmitância das amostras não irradiadas permanecem constantes ao longo do tempo de imersão, isso porque nenhuma modificação é causada, já que as mesmas não foram expostas à radiação. Apesar de os valores absolutos de transmitância a 420 nm serem menores para as amostras aditivadas – indicando uma leve modificação na transparência do PC nesse comprimento de onda, quando o aditivo é acrescentado em sua formulação – na análise dos valores dessa transmitância nas amostras irradiadas a 100 kGy é possível observar que a transmitância da amostra aditivada é consideravelmente superior do que da amostra não aditivada, comprovando o efeito desejado do protetor radiolítico utilizado nos experimentos. Ademais, o fato de a transmitância da amostra aditivada e irradiada ter diminuído ao longo do tempo é explicada porque a amostra se mostrou mais susceptível ao aparecimento de trincas na ação do metanol do que a amostra sem aditivo – como comprovado nos experimentos de sorção – e isso causa uma diminuição geral nos valores de transmitância como já foi discutido na análise da Figura 54. O fato de trincas terem aparecido em todas as amostras depois de um tempo acima de 60 dias causou uma diminuição em todos os valores de transmitância em todas as amostras e por isso não foram colocados os dados acima de 63 dias.

Figura 55. Transmitância a 420 nm para as amostras imersas em metanol.

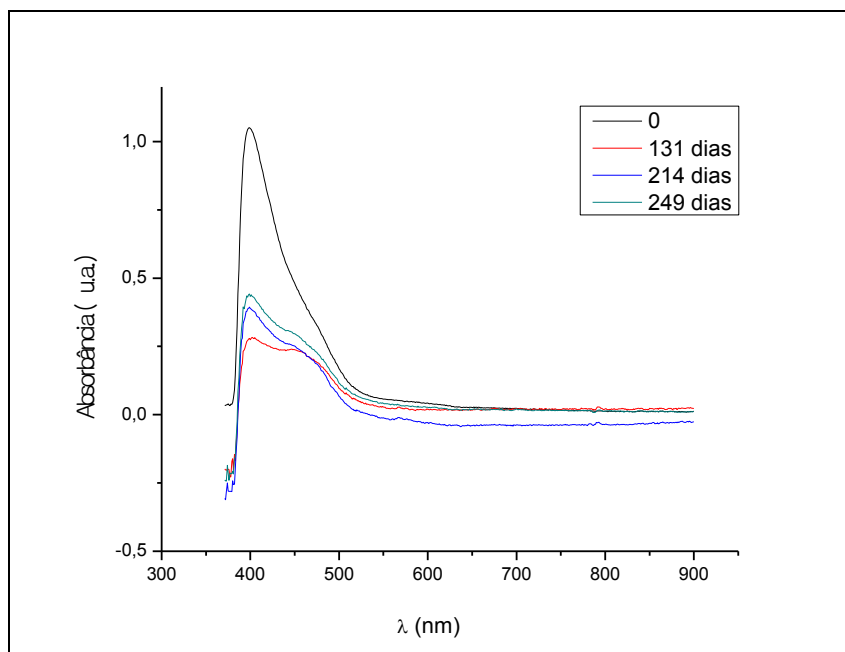


Fonte: O Autor (2015).

4.2.4.2 Ação combinada do isopropanol e radiação gama

Na análise da Figura 56, que mostra a diferença entre os espectros de absorbância entre as amostras PC-STD-100 e PC-STD-0 ao longo do tempo de imersão em isopropanol, observa-se que existe uma diferença acentuada entre os resultados obtidos para o tempo 0 e demais tempos na faixa próxima a 420 nm. Isso pode ser explicado a partir do argumento utilizado no tópico anterior para o metanol, tendo relação com a recombinação dos radicais fenil dentro da matriz polimérica. Em contrapartida, após essa recombinação (que ocorre naturalmente sem a ação do líquido e que foi discutida no capítulo de Radiólise no policarbonato, na Revisão bibliográfica), não foram observadas diferenças significativas entre os demais espectros em função do tempo. Isso porque a diferença entre o espectro da amostra irradiada e da amostra não irradiada (padrão) permaneceu praticamente estável, provavelmente pelo fato de que como o isopropanol, na ausência de tração, não atua como agente ESC, o efeito plastificante que favorece a mobilidade interna dos radicais cromóforos (fenóxi, por exemplo) não ocorreu.

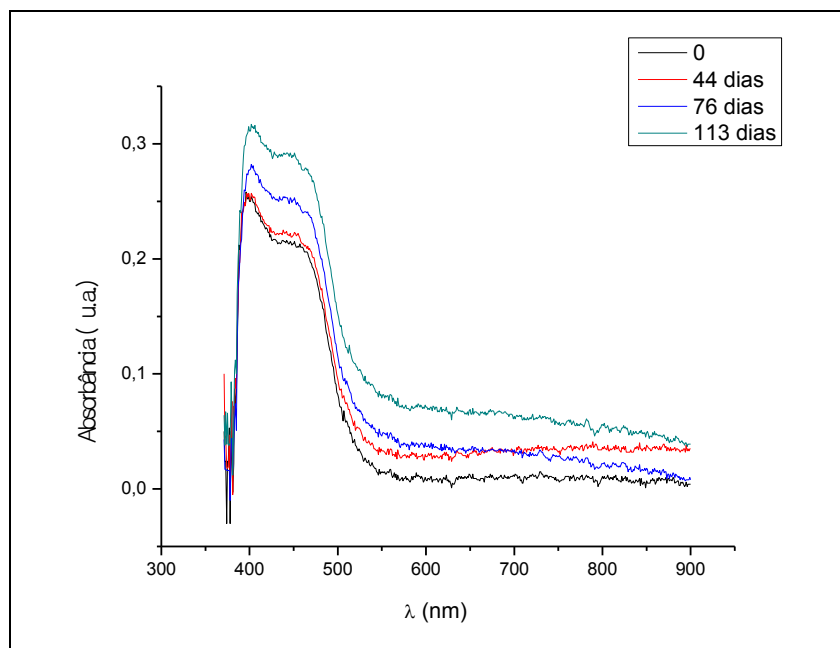
Figura 56. Diferença entre os espectros das amostras PC-STD-100 e PC-STD-0 imersas em isopropanol ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2015).

Para a amostra com aditivo imersa em isopropanol (Figura 57), observa-se que a intensidade da diferença dos espectros entre a amostra irradiada e não irradiada próximo a 420 nm não aumentou significativamente ao longo do tempo, indicando que a absorbância das amostras mesmo imersas em isopropanol e tendo recebido uma dose de 100 kGy não foi alterada significativamente. Esse argumento encontra respaldo no fato de que nenhuma trinca foi observada para as amostras imersas em isopropanol, não tendo, portanto, empecilho para a transmissão da radiação UV-VIS através dos corpos de prova.

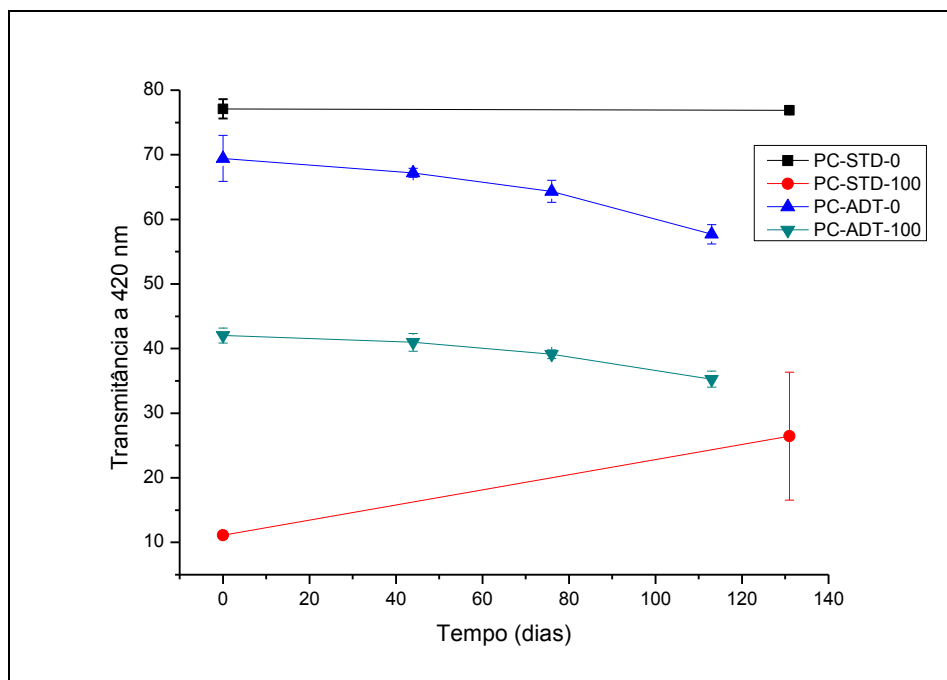
Figura 57. Diferença entre os espectros das amostras PC-ADT-100 e PC-ADT-0 imersas em isopropanol ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2015).

Em relação à Figura 58, observa-se que para as amostras PC-STD-0 e PC-STD-100, imersas em isopropanol, não houve alteração significativa dos valores de transmitância a 420 nm, enquanto em relação às amostras com aditivo protetor radiolítico houve leve diminuição nesses valores ao longo do tempo. Em relação às amostras com formulação padrão, os resultados confirmam o fato de que o isopropanol não atuou como agente ESC. Entretanto, para as amostras com aditivo, a leve diminuição na transmitância ao longo do tempo pode ser atribuída ao fato de apesar de o isopropanol não ter tido ação ESC detectável nos experimentos de sorção ou ensaios visuais e de microscopia óptica, ele pode estar atuando levemente como plastificante a ponto de facilitar levemente a mobilidade e recombinação dos radicais cromóforos formados pela exposição à radiação gama. Porém, esse efeito é tão sutil que não promove a formação de *crazes* ou trincas nas amostras embebidas em isopropanol, tanto que a leve diminuição da transmitância ocorreu em um período de tempo mais longo do que o observado para o metanol.

Figura 58. Transmitância a 420 nm para as amostras imersas em isopropanol.

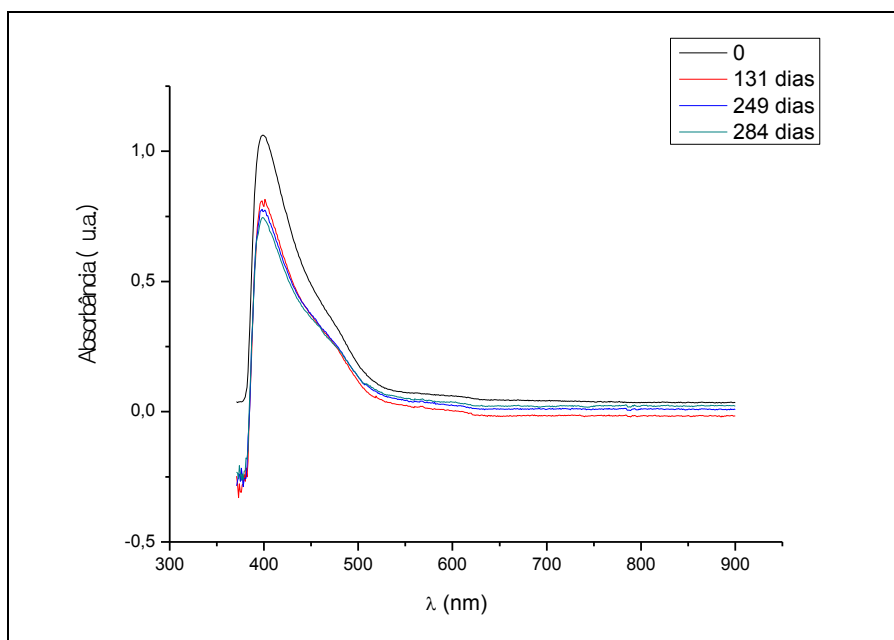


Fonte: O Autor (2015).

4.2.4.3 Ação combinada do etanol e radiação gama

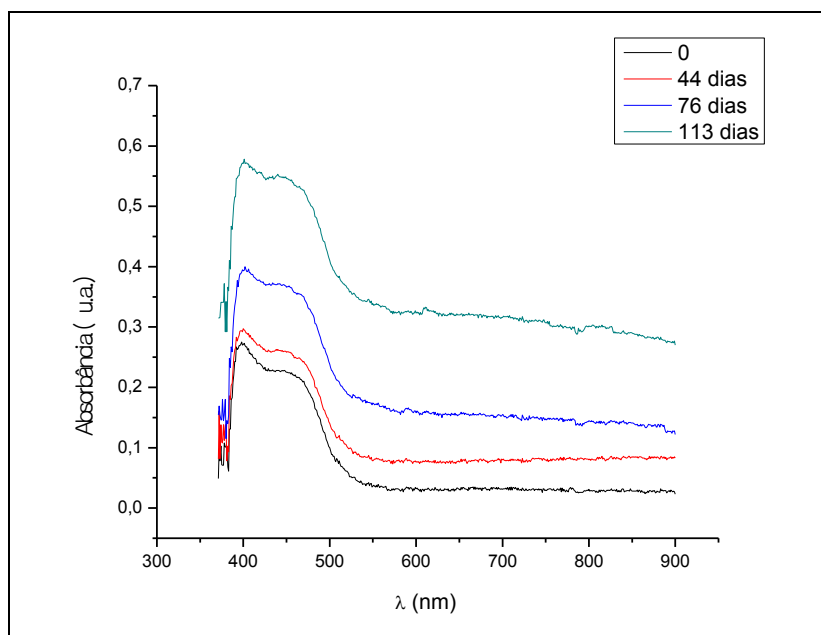
Observa-se na análise da Figura 59, que mostra a diferença entre os espectros de absorvância entre a amostra PC-STD-100 e PC-STD-0 ao longo do tempo de imersão em etanol, uma diminuição intensa na região próxima a 420 nm a partir do tempo 0, que pode ser explicada pelo mesmo motivo discutido nos tópicos anteriores, uma recombinação interna dos radicais fenil diminuindo o grau de escurecimento (amarelamento) do policarbonato. Em tempos posteriores, observa-se uma leve diminuição nesses espectros, que pode ser explicada pelo fato de que o efeito ESC observado para o etanol foi menos intenso do que para o metanol nas amostras com formulação padrão, mesmo com o efeito combinado de radiação e agente tensoativo. Entretanto, como esse efeito foi potencializado nas amostras com aditivo, observa-se um aumento gradativo na absorvância das amostras (Figura 60), sem modificação de intensidade de picos em regiões específicas, que pode ser atribuído à formação de trincas nos corpos de prova, como foi observado nos ensaios visuais e de microscopia óptica.

Figura 59. Diferença entre os espectros das amostras PC-STD-100 e PC-STD-0 imersas em etanol ao longo do tempo.



Fonte: O Autor (2015).

Figura 60. Diferença entre os espectros das amostras PC-ADT-100 e PC-ADT-0 imersas em etanol ao longo do tempo.



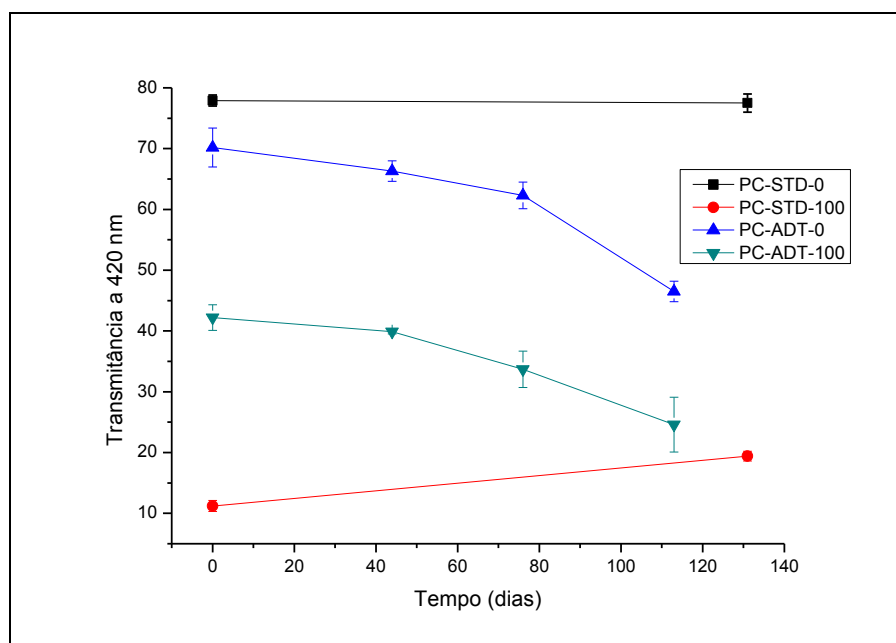
Fonte: O Autor (2015).

Em relação à transmitância a 420 nm, observa-se pela análise da Figura 61 que os efeitos foram similares aos encontrados para o metanol, porém com menor

intensidade, haja vista que o tempo de experimento foi maior. Esses resultados indicam que o potencial ESC do etanol juntamente com a ação radiolítica é menos intenso do que do metanol, porém mais intenso do que do isopropanol.

A análise dos espectros de UV-VIS indica que o aditivo funciona claramente como inibidor do efeito de amarelamento do polycarbonato Durolon® e que também fragiliza em relação a líquidos tensoativos agressivos tal polímero para ação ESC, tornando-o mais susceptível ao efeito.

Figura 61. Transmitância a 420 nm para as amostras imersas em etanol.



Fonte: O Autor (2015).

4.3 Efeitos da radiólise nas propriedades mecânicas do polycarbonato

4.3.1 Propriedades mecânicas em função da dose de radiação gama

Com o objetivo de investigar as mudanças em algumas propriedades mecânicas do polycarbonato Durolon® sob a ação da radiação gama, ensaios de tração foram realizados e os dados apresentados nas Tabelas 7 e 8, e Figuras 62 e 63, que mostram a variação de algumas propriedades mecânicas em função da dose para ensaios a velocidade de garra de 2 mm/min e 20 mm/min. Como já foi observado por Araújo (1998), o PC não sofre mudanças significativas em suas propriedades mecânicas em doses inferiores a 100 kGy.

Em comparação com a velocidade de deformação a 2 mm/min, a resistência à tração no ponto de escoamento e tensão na ruptura para a velocidade de 20 mm/min tiveram seus valores absolutos aumentados, o que era de se esperar como um comportamento típico de materiais poliméricos em ensaios mecânicos quando se varia a velocidade de garra (INBERG *et al.*, 2002). Embora esses valores absolutos tenham sido aumentados, pode-se observar analisando-se os dados das Tabelas 7 e 8 e das Figuras 62 e 63 mostram que a resistência à tração do PC-STD sofreu pequenas diminuições nas doses de 100 kGy e 200 kGy em comparação ao PC não irradiado. Os valores decresceram de forma pouco acentuada na análise dos gráficos em função da dose. Esse comportamento já foi apresentado por De Melo *et al.* (2007) para o PC Lexan[®] e por Araújo (1993) e Terence (1996) para o PC Durolon[®]. O mesmo comportamento ocorreu nos valores de tensão de ruptura, os quais também não sofreram mudanças significativas em função das doses de 100 e 200 kGy. Esses resultados indicam que o polycarbonato Durolon[®] conserva suas excelentes propriedades mecânicas mesmo quando irradiado com doses consideradas elevadas comparando-se com a dose de 25 kGy, que é utilizada na indústria para esterilização de artefatos médicos.

Em relação à deformação máxima, apesar de as curvas indicarem uma tendência de modificação da capacidade de deformação das amostras em função da dose, essa tendência não pode ser interpretada de forma absoluta, já que os desvios das medidas são altos o suficiente para que os valores se sobreponham uns aos outros. Isso leva à observação de que nada de conclusivo se pode afirmar em relação à mudança da deformação máxima em função da dose tanto à velocidade de 2 mm/min quanto à 20 mm/min.

Tabela 7. Propr. mecânicas do PC–STD em função da dose de radiação gama a 2 mm/min.

Dose (kGy)	Resistência à Tração (escoamento) (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
0	29,62 ± 0,13	27,25 ± 2,50	78,12±10,70
100	28,84 ± 0,06	25,33 ± 2,08	59,13±8,25
200	27,97 ± 0,14	25,67± 0,58	60,19±2,96

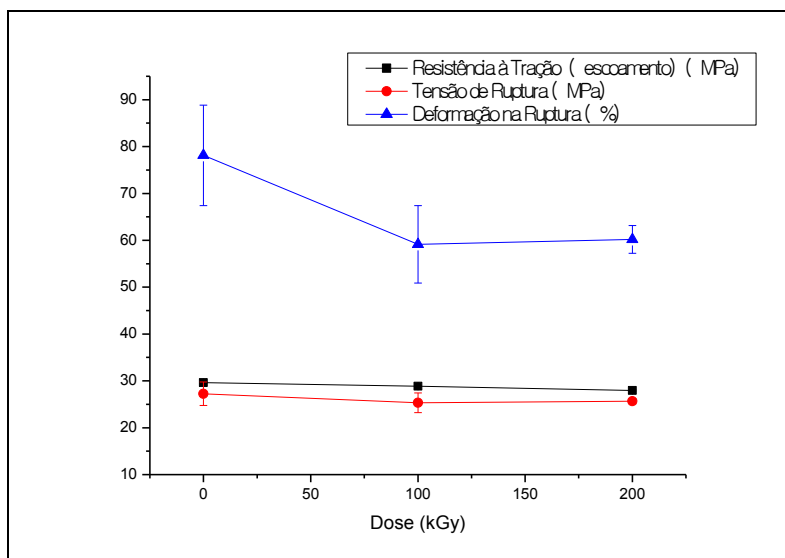
Fonte: O Autor (2015).

Tabela 8. Propriedades mecânicas do PC–STD em função da dose de radiação gama a 20 mm/min.

Dose (kGy)	Resistência à Tração (escoamento) (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
0	31,58 ± 1,27	28,25 ± 4,11	66,30±15,05
100	30,44 ± 0,06	29,00 ± 2,00	82,35±14,73
200	29,21 ± 0,54	27,00± 2,94	67,00±20,77

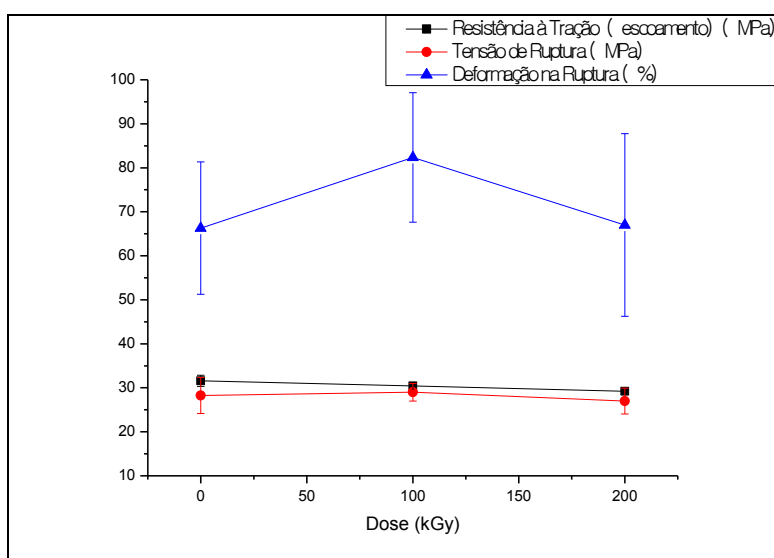
Fonte: O Autor (2015).

Figura 62. Propriedades mecânicas do PC-STD em função da dose de radiação gama a 2 mm/min.



Fonte: O Autor (2015).

Figura 63. Propriedades mecânicas do PC-STD em função da dose de radiação gama a 20 mm/min.



Fonte: O Autor (2015).

4.3.2 Efeito combinado de agentes ESC e irradiação gama nas propriedades mecânicas do Durolon[®]

Com o objetivo de mensurar a ação dos agentes metanol e isopropanol, causadores de ESC, em combinação com a ação da irradiação gama nas amostras de

PC-STD, foram realizados ensaios de tração das amostras sob o efeito desses agentes, e os resultados colocados nas Tabelas 9 a 12, e Figuras 64 a 67.

4.3.2.1 Ação do metanol e radiação gama

Nas Tabelas 9 e 10 são apresentados os dados de resistência à tração no ponto de escoamento, tensão de ruptura e deformação na ruptura das amostras de policarbonato submetidas à ação do metanol e da radiação gama. Pode-se observar que a diferença entre os dados das Tabelas 9 e 10 reside nos valores absolutos dessas propriedades mecânicas. Resultado este que já era esperado, pelo fato de que as duas tabelas referem-se a condições idênticas de ensaio, a não ser velocidades de garra diferentes (INBERG *et al.*, 2002). Essas mudanças também foram observadas nas amostras não irradiadas, cuja discussão foi feita no capítulo anterior.

Analizando apenas o efeito da ação do metanol nas propriedades mecânicas do PC (i.e., com dose 0), observa-se que as amostras tiveram modificações significativas essencialmente nos valores de deformação na ruptura, tendo esses valores reduzidos dramaticamente em comparação com os dados das Tabelas 7 e 8, indício de que o metanol, atuando como líquido tensoativo, sendo iniciador de *crazes*, causa uma transição de comportamento dúctil para frágil no PC (YANG *et al.*, 1995; WRIGHT, 1996). Apesar de as *crazes* suportarem cargas de tração (CALLISTER, 2007; KAMBOUR, 1964), elas também atuam como iniciadoras de trincas (SOCRATE *et al.*, 2001), portanto, a ação da tração provavelmente faz com que essas *crazes* evoluam para trincas, levando o PC a romper-se prematuramente em relação ao seu comportamento normal. Por isso as amostras tiveram a capacidade de deformação drasticamente reduzida.

Em relação ao efeito combinado, analisando-se os dados apresentados nas Figuras 64 e 65, observa-se que a propriedade mecânica que mais sofreu alterações significativas foi a deformação na ruptura. Isso pode ser confirmado na análise das Figuras 66 e 67, que mostram os valores de resistência à tração comparando-se os ambientes ar e metanol, assim como na análise das Figuras 68 e 69, que mostram os valores de tensão na ruptura para os dois ambientes. Isso é indício de que mesmo sob a ação do metanol, o PC continua a apresentar excelentes propriedades de resistência à tração no ponto de escoamento e tensão na ruptura. De Melo *et al.* (2007) encontrou

resultados semelhantes em relação ao comportamento do PC Lexan[®] em relação à dose de radiação.

Em contrapartida, diferentemente dos resultados encontrados para a deformação na ruptura para o PC sem a ação do metanol (tópico anterior do presente trabalho), que foram inconclusivos, observa-se que a elongação máxima das amostras com a ação sinérgica do metanol e da radiação gama, além de terem seus valores absolutos reduzidos severamente, também diminuíram (menos significativamente) com o aumento da dose. Essa diminuição drástica na ductibilidade do PC pode ser interpretada como uma transição dúctil para frágil no seu comportamento (INBERG *et al.*, 2002; DE MELO *et al.*, 2007). Tais resultados indicam que a ação do metanol é principalmente na capacidade dos corpos de prova de se deformarem com a ação da tração. Foi observada a ação do efeito combinado de forma pouco acentuada na propriedade mecânica de deformação na ruptura (Figuras 70 e 71).

Tabela 9. Propriedades mecânicas do PC–STD com a ação do metanol e dose de radiação gama a 2 mm/min.

Dose (kGy)	Resistência à Tração (escoamento) (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
0	30,40±0,07	25,75±2,22	20,08±3,43
100	30,78±0,45	24,33±0,58	16,37±4,93
200	30,25±0,32	28,00±1,73	8,67±0,57

Fonte: O Autor (2015).

Tabela 10. Propriedades mecânicas do PC–STD com a ação do metanol e dose de radiação gama a 20 mm/min.

Dose (kGy)	Resistência à Tração (escoamento) (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
0	31,65±0,80	25,5±0,58	19,1±3,74
100	31,17±0,42	24,67±1,15	13,76±2,39
200	31,03±0,49	25,50±0,71	11,77±2,39

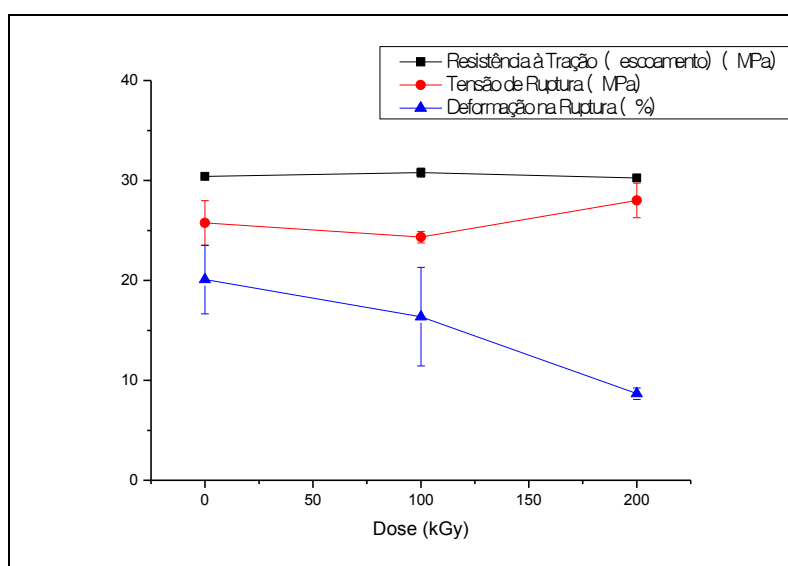
Fonte: O Autor (2015).

O fato de algumas propriedades mecânicas como resistência à tração no ponto de escoamento e tensão de ruptura não se alterarem significativamente no PC mesmo sob a ação do metanol pode ser explicado, pois essas propriedades estão associadas à capacidade do material de suportar carga (i.e., sua rigidez) e, mesmo o agente de ESC promovendo a formação de *crazes*, sabe-se pela literatura (KAMBOUR, 1964; CALLISTER, 2007) que estas são capazes de suportar cargas de tração. Em contrapartida, a diminuição drástica na capacidade do PC em se deformar sob a ação do

metanol é indício típico da ação de um agente tensoativo, causador de ESC no comportamento do material, pois as *crazes*, apesar de conseguirem suportar cargas de tração, são iniciadoras de trincas (SOCRATE *et al.*, 2001; KAMBOUR, 1964) e, quando o material está sendo tracionado/deformado, essas trincas, que não suportam cargas de tração, evoluem para levar o material a romper-se. Importante salientar que alguns fabricantes recomendam o uso de metanol para limpeza de artefatos de policarbonato (MAKROLON, 2004). Jansen (2008) já destaca que a ação da tensão mais ação de solvente acelera o processo de ruptura (fratura) do material polimérico.

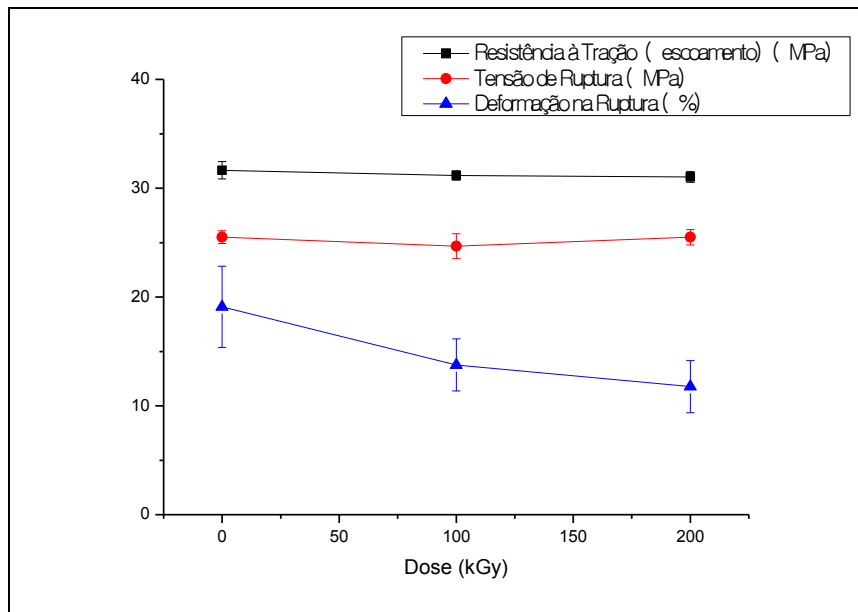
Quando analisada a ação sinérgica da radiação e metanol, o fato de a irradiação promover cisões nas moléculas do PC, que é considerado um efeito de degradação, diminuindo sua massa molecular, faz com que a estrutura se torne ainda mais susceptível à ação do metanol, criando mais “caminhos” possíveis de entrada do agente nos interstícios das moléculas do PC e assim amplificando (nesse caso de forma pouco acentuada) o efeito de fragilização do material. Esse resultado da ação combinada de tensão e fluido intensificando o efeito da fragilização do material também foi encontrado por Sousa e colaboradores para o PS (2006) e para o PMMA (2007). Como o efeito sinérgico da radiação e agente ESC foi mais evidente na deformação na ruptura, as Figuras 70 e 71 sintetizam os resultados obtidos para essa propriedade no ar e em metanol, com e sem dose de radiação, evidenciando o efeito combinado pouco acentuado da radiação e agente ESC para potencializar a fragilização do material.

Figura 64. Propriedades mecânicas do PC-STD com a ação do metanol e dose de radiação gama a 2 mm/min.



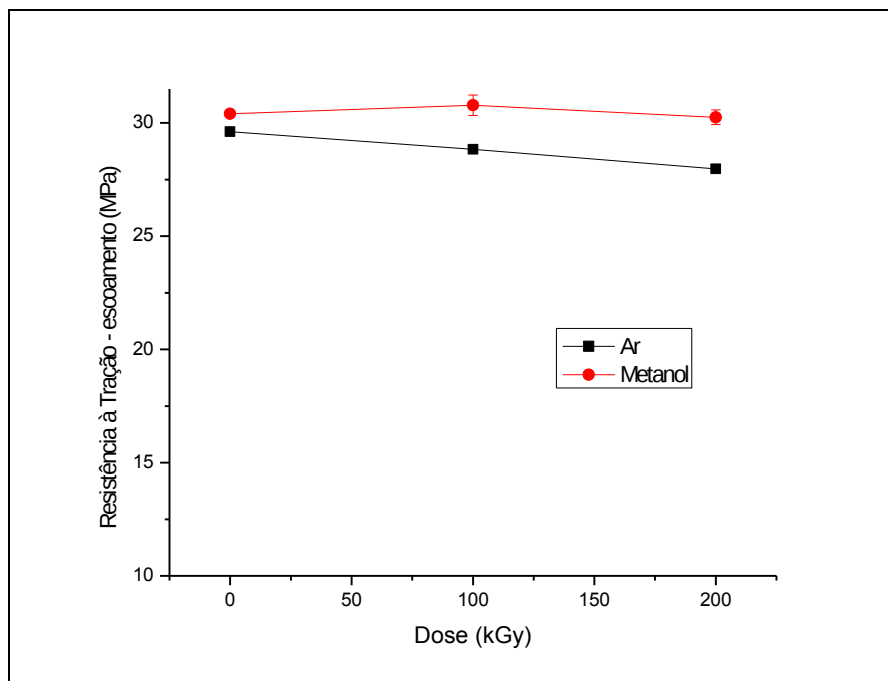
Fonte: O Autor (2015).

Figura 65. Propriedades mecânicas do PC-STD com a ação do metanol e dose de radiação gama a 20 mm/min.



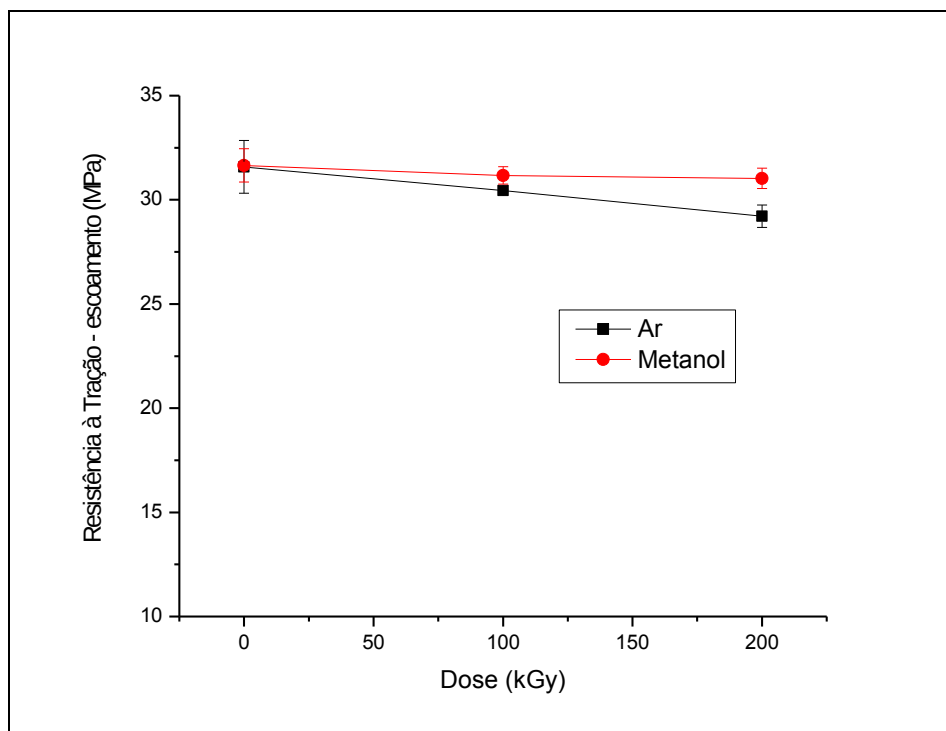
Fonte: O Autor (2015).

Figura 66. Resistência à tração do PC-STD em ar e metanol a 2 mm/min.



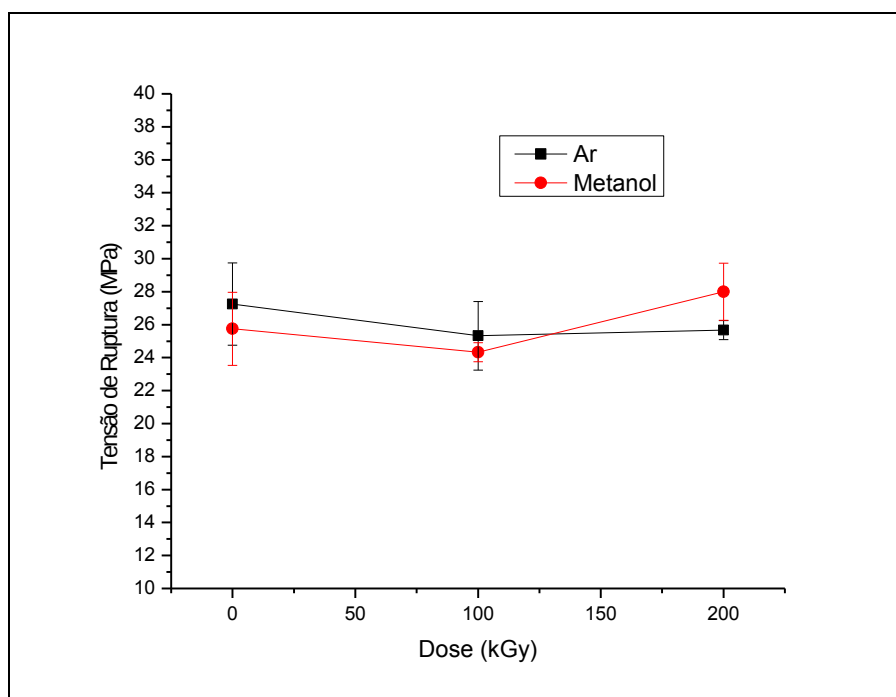
Fonte: O Autor (2015).

Figura 67. Resistência à tração do PC-STD em ar e metanol a 20 mm/min.



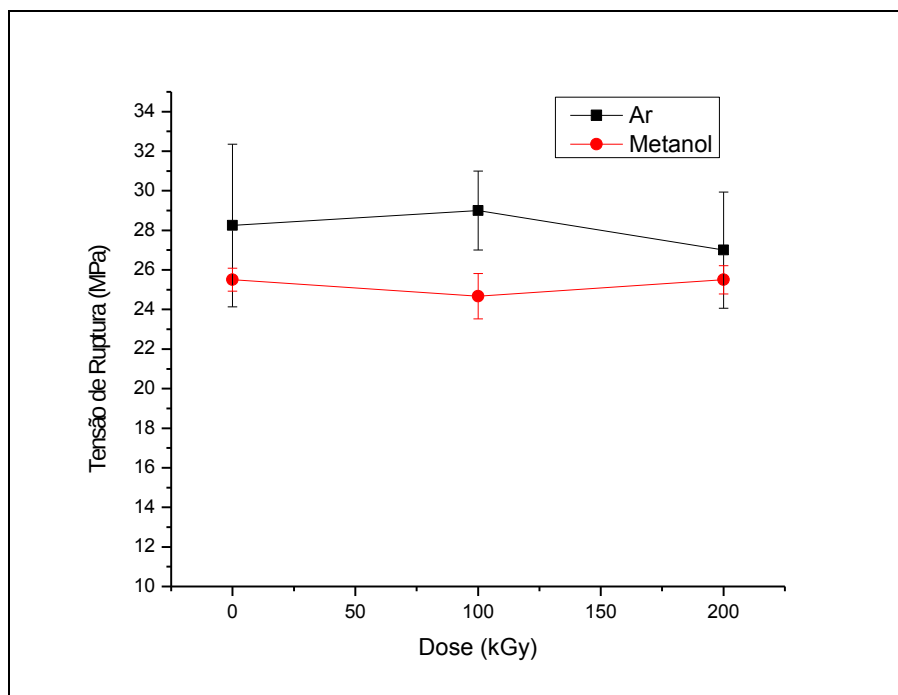
Fonte: O Autor (2015).

Figura 68. Tensão de ruptura do PC-STD em ar e metanol a 2 mm/min.



Fonte: O Autor (2015).

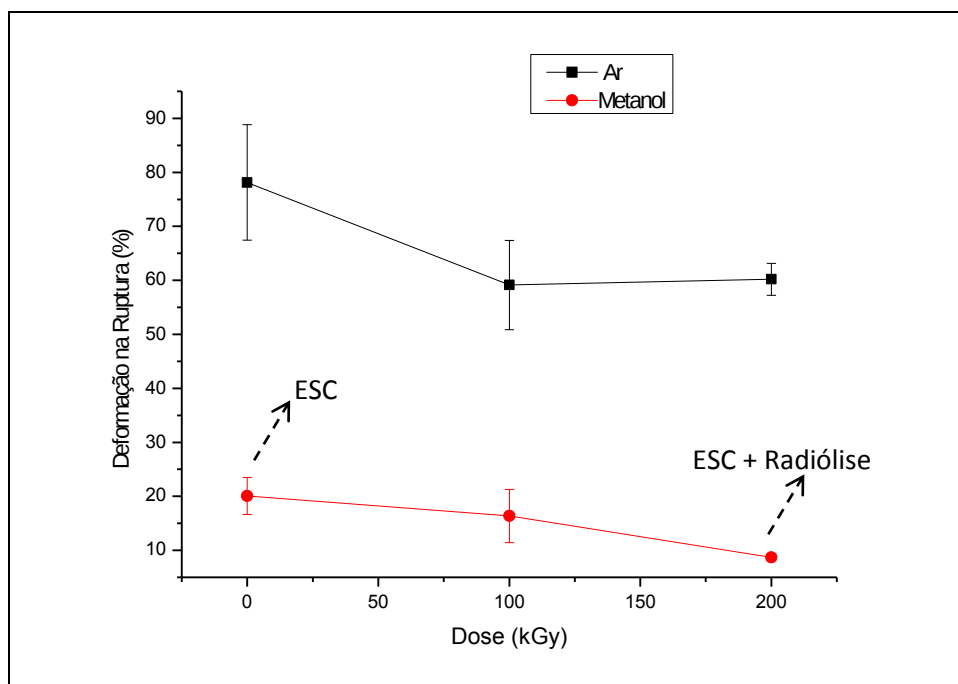
Figura 69. Tensão de ruptura do PC-STD em ar e metanol a 20 mm/min.



Fonte: O Autor (2015).

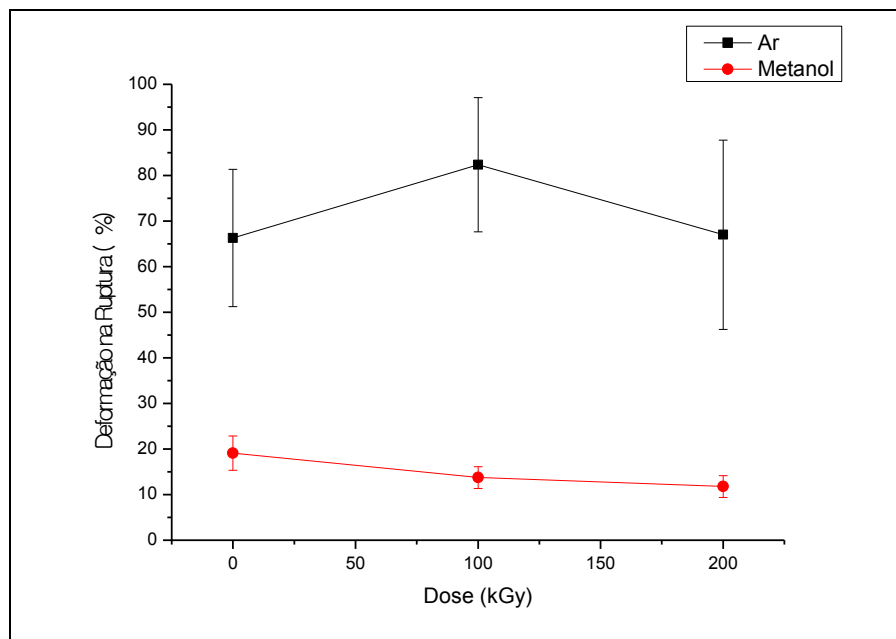
Na análise de microscopia eletrônica de varredura das amostras ensaiadas sob a ação do metanol não foram observados indícios da formação de *crazes* na superfície dos corpos de prova, como pode ser observado nas Figuras 72 (a) e (b).

Figura 70. Deformação na ruptura para o PC-STD em função da dose em ar e metanol (2mm/min).



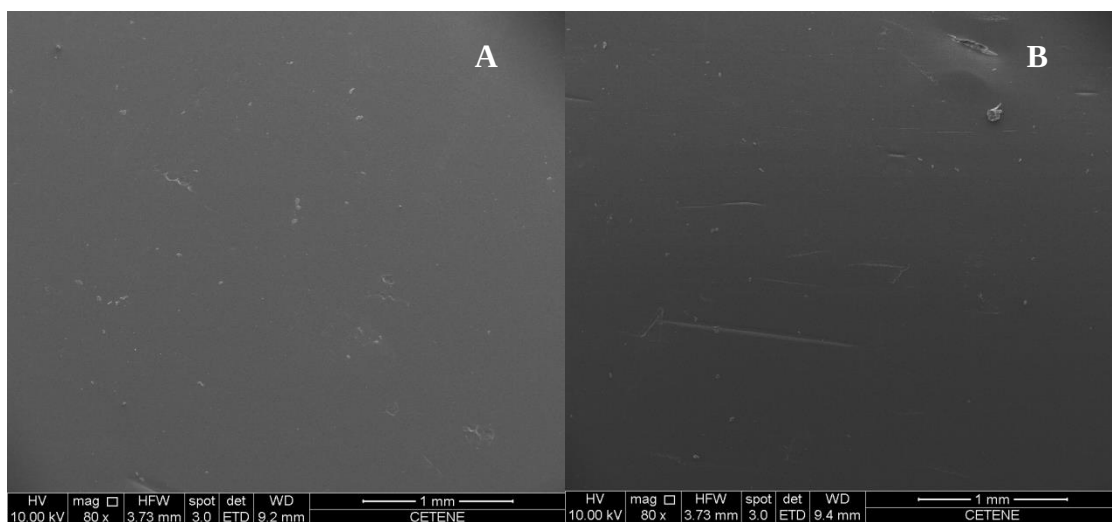
Fonte: O Autor (2015).

Figura 71. Deformação na ruptura para o PC-STD em função da dose em ar e metanol (20mm/min).



Fonte: O Autor (2015).

Figura 72. MEV da amostra (a) PC-STD-100 e (b) PC-STD-200 ensaiadas a 2mm/min em metanol, indicando a ausência de indícios de *crazes* na superfície dos corpos de prova.



Fonte: O Autor (2015).

4.3.2.2 Ação do isopropanol e radiação gama

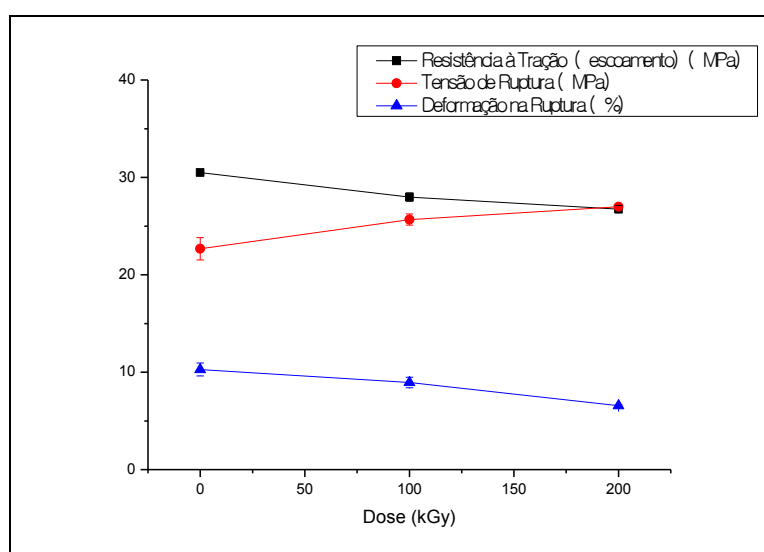
Nas tabelas 11 e 12 são apresentados os dados de resistência à tração no ponto de escoamento, tensão de ruptura e deformação na ruptura das amostras de policarbonato submetidas à ação do isopropanol e da radiação gama (Figuras 73 e 74). Pode-se observar que a diferença entre os dados das tabelas residem nos valores absolutos dessas propriedades mecânicas. Resultado similar ao encontrado para o metanol (este que já era esperado, pelo fato de que as duas tabelas referem-se a condições idênticas de ensaio a não ser velocidades de garra diferentes) (INBERG *et al.*, 2002). Essas mudanças também foram observadas nas amostras não irradiadas, cuja discussão foi feita no capítulo anterior.

Tabela 11. Propriedades mecânicas do PC-STD com a ação do isopropanol e dose de radiação gama a 2 mm/min.

Dose (kGy)	Resistência à Tração (escoamento) (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
0	30,50±0,11	22,67±1,15	10,28±0,66
100	27,97±0,43	25,67±0,58	8,95±0,54
200	26,74±0,39	27,00±0,00	6,57±0,10

Fonte: O Autor (2015).

Figura 73. Propriedades mecânicas do PC-STD com a ação do isopropanol e dose de radiação gama a 2 mm/min.



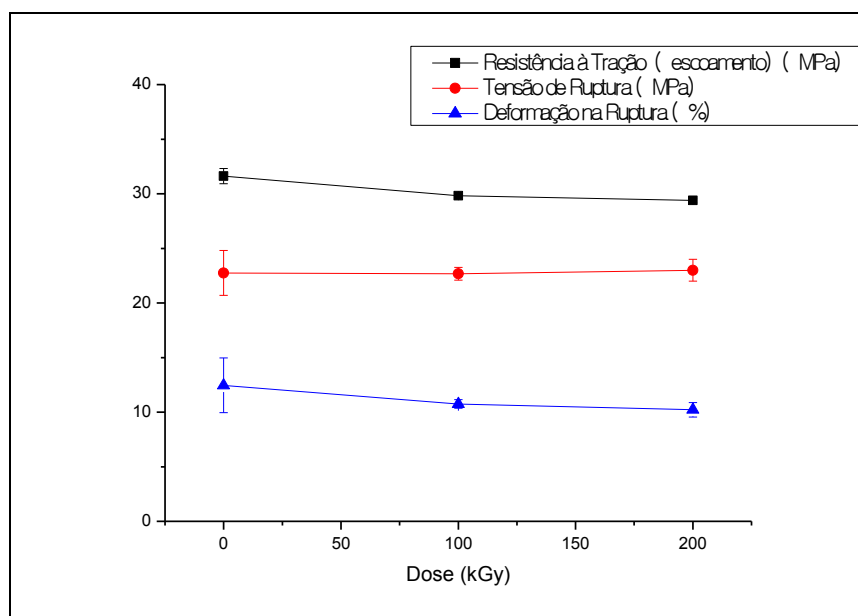
Fonte: O Autor (2015).

Tabela 12. Propriedades mecânicas do PC–STD com a ação do isopropanol e dose de radiação gama a 20 mm/min.

Dose (kGy)	Resistência à Tração (escoamento) (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
0	31,62±0,69	22,75±2,06	12,46±2,51
100	29,82±0,08	22,67±0,58	10,75±0,40
200	29,39±0,21	23,00±1,00	10,22±0,66

Fonte: O Autor (2015).

Figura 74. Propriedades mecânicas do PC–STD com a ação do isopropanol e dose de radiação gama a 20 mm/min.



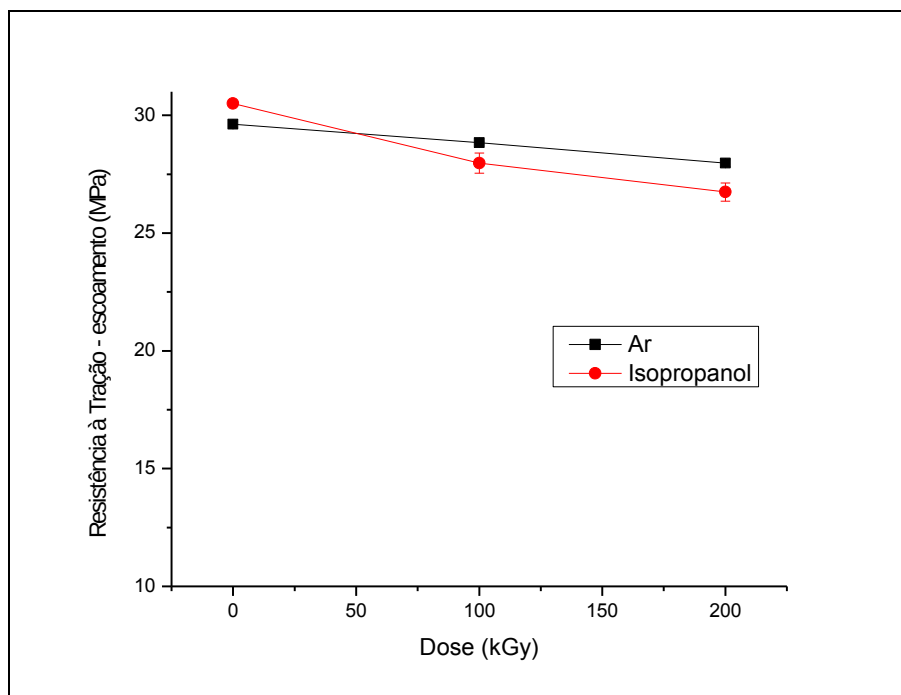
Fonte: O Autor (2015).

Observa-se que a diferença entre os dados das propriedades mecânicas nas duas velocidades de garra utilizadas foram modificados principalmente no que se refere à tensão de ruptura e à deformação na ruptura. Isso pode ser explicado pelo fato de que, em uma velocidade de garra menor, o fluido tensoativo passa mais tempo atuando/interagindo com o polímero, e, como foi observado também com o metanol (tópico anterior), a ação do líquido tensoativo intensifica a ação de ESC no polímero.

Comparando-se os valores de resistência à tração no ponto de escoamento com o PC ensaiado sem a ação de fluido (Tabelas 7 e 8) observa-se que esse valores praticamente não variaram, mesmo no caso da ação do metanol (Tabelas 9 e 10). Isso pode ser atribuído ao fato de que a resistência à tração (escoamento) ocorre no ponto de escoamento, com deformações ainda não suficientes para permitir a ruptura do material e alterar significativamente a resistência do polímero. Isso também é um indicativo de como o PC é um polímero mecanicamente resistente à ação da radiação e, referente à

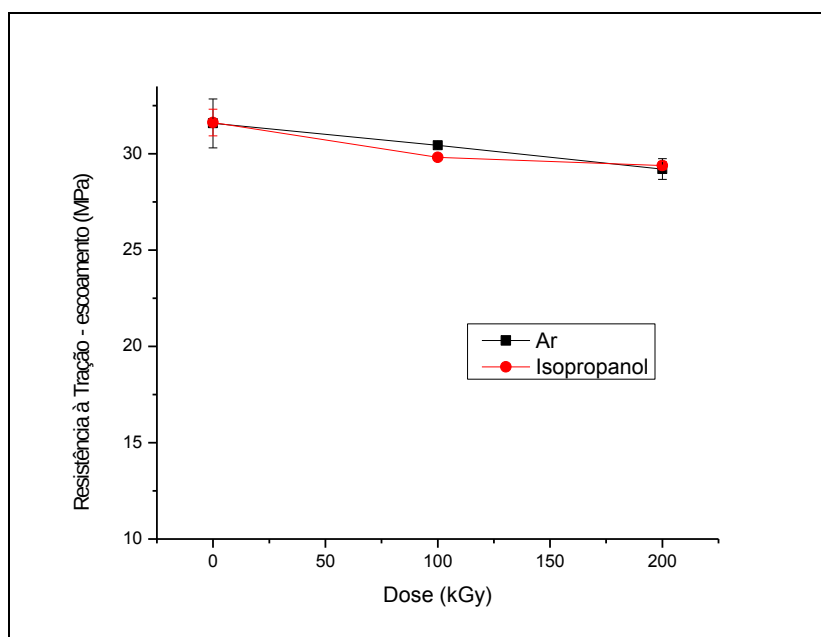
ação combinada de radiação a agente ESC, também resistente em relação a seus valores de resistência à tração no ponto de escoamento. Esses resultados são sintetizados nas Figuras 75 e 76.

Figura 75. Resistência à tração do PC-STD em ar e isopropanol a 2 mm/min.



Fonte: O Autor (2015).

Figura 76. Resistência à tração do PC-STD em ar e isopropanol a 20 mm/min.

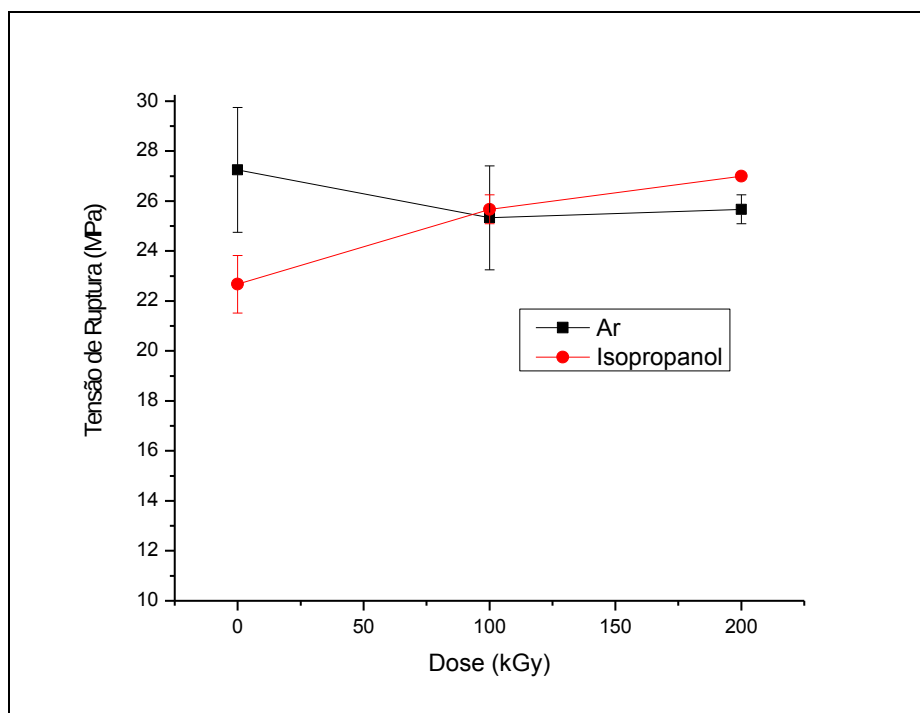


Fonte: O Autor (2015).

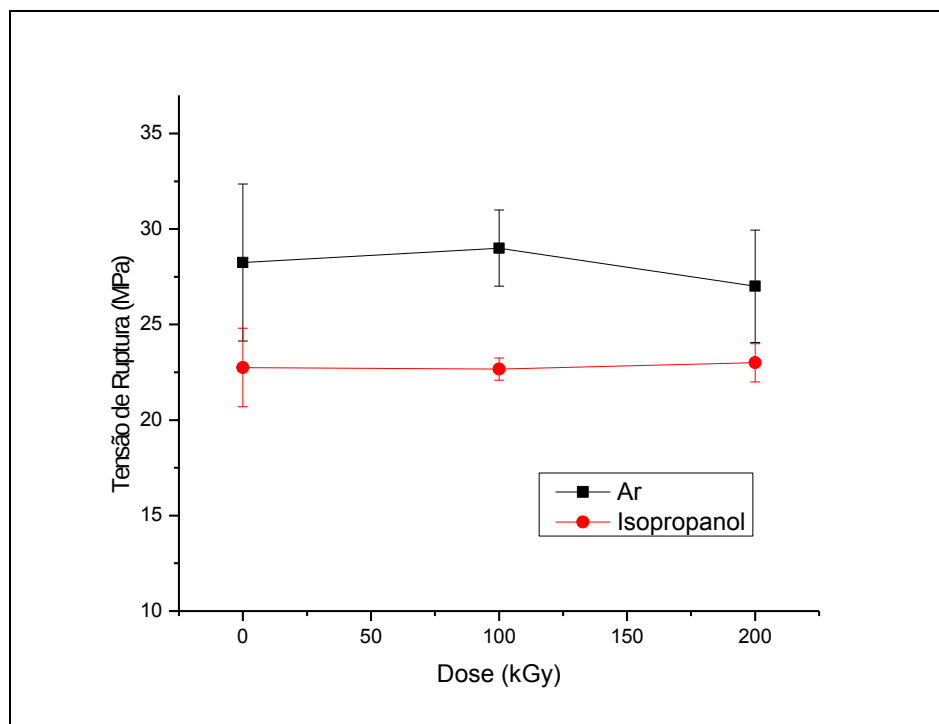
Em relação à tensão de ruptura (Figuras 77 e 78), o mesmo pode ser concluído, ou seja, não houve alterações significativas em relação ao agente ESC assim como ao efeito combinado de agente ESC e radiólise.

Contrariamente, em relação à deformação máxima (Figuras 79 e 80), houve alterações significativas entre o polímero somente irradiado e sem a ação de solventes quando comparado ao ensaiado com a ação do agente ESC somado à radiação. Esse indício demonstra que o PC, quando está sob a ação dos dois solventes, tanto metanol como isopropanol, sofre uma transição de comportamento mecânico dúctil-frágil, perdendo assim sua excelente capacidade de se deformar, ou seja, sua ductibilidade, tornando-se um polímero frágil (JANSEN, 2008). Porém, esse efeito também ocorreu em doses zero de radiação, e somente aumentou com o aumento da dose. A alteração drástica em relação aos corpos de prova ensaiados sem agentes ESC e os ensaiados com agentes ESC foi significativa. Indício de que o agente ESC tem papel mais significativo na fragilização do PC em comparação com a ação da radiação (Tabela 13).

Figura 77. Tensão de ruptura do PC-STD em ar e isopropanol a 2 mm/min.



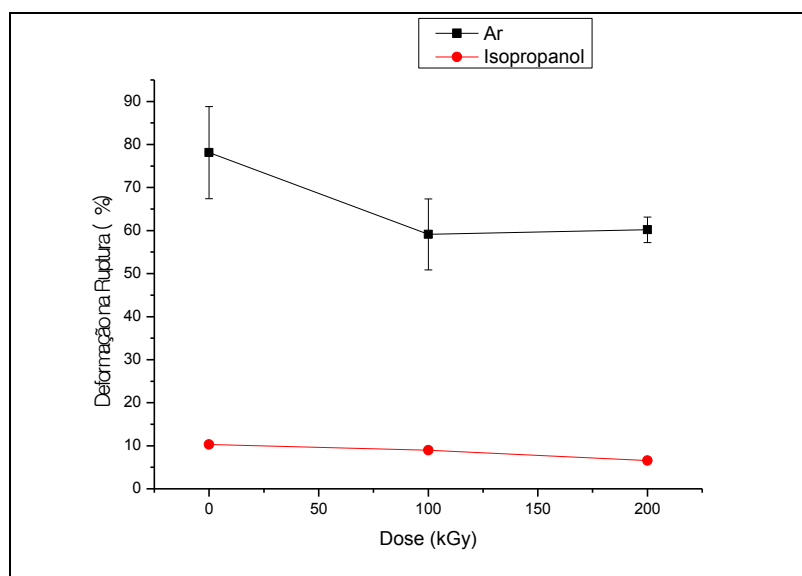
Fonte: O Autor (2015).

Figura 78. Tensão de ruptura do PC-STD em ar e isopropanol a 20 mm/min.

Fonte: O Autor (2015).

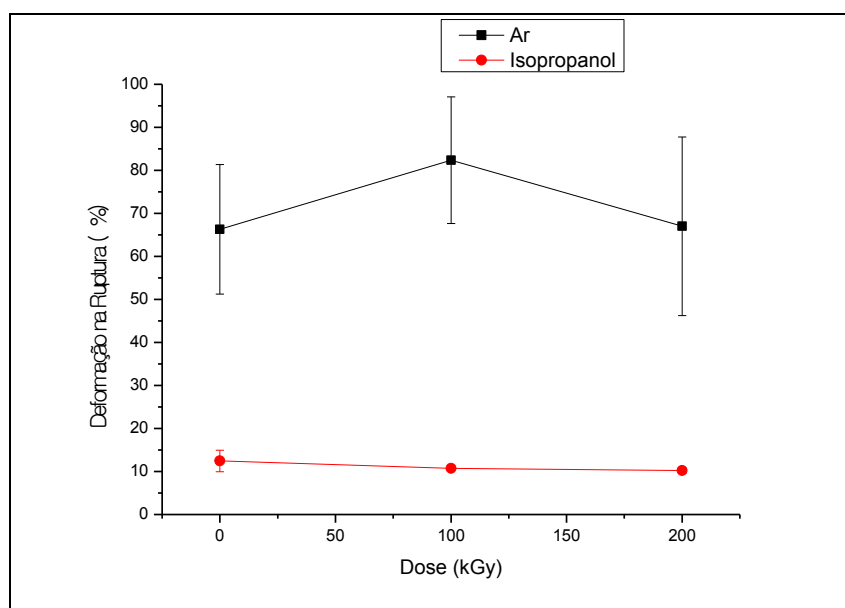
Fica claro na análise da Tabela 13 (Figuras 79 e 80) que a ação dos líquidos foi crucial para contribuir para a fragilização do material. Isso fica evidente na análise da tensão de ruptura e deformação na ruptura, já que ambas as propriedades estão relacionadas no caso da curva tensão-deformação para o PC. Se o material rompe-se prematuramente, não existe tempo suficiente para a tensão de ruptura crescer a valores próximos da resistência à tração no ponto de escoamento (ASTM D638 – 10), como ocorre no PC não irradiado no ambiente ar (Figura 81).

Figura 79. Deformação na ruptura para o PC-STD em função da dose em ar e isopropanol (2mm/min).



Fonte: O Autor (2015).

Figura 80. Deformação na ruptura para o PC-STD em função da dose em ar e isopropanol (20mm/min).



Fonte: O Autor (2015).

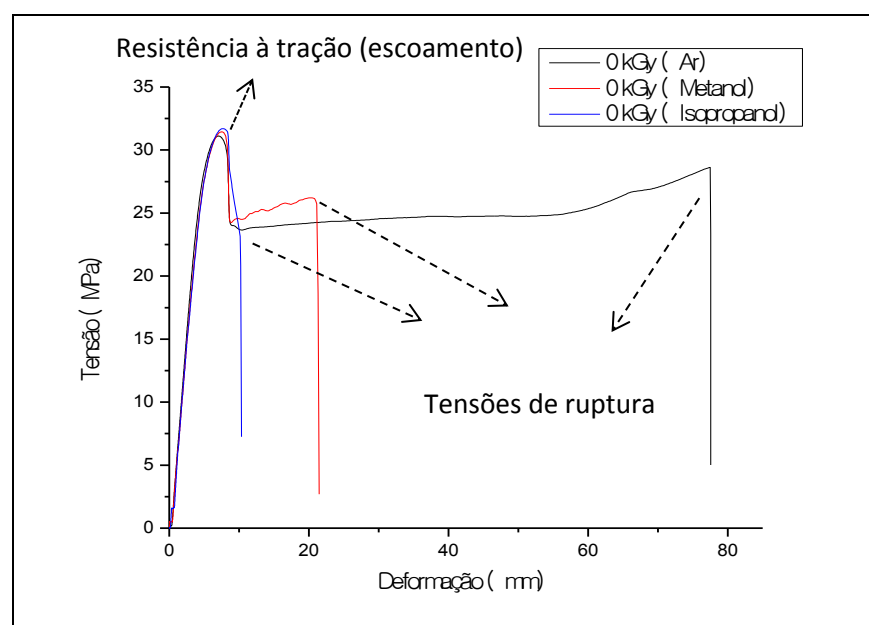
Tabela 13. Propriedades mecânicas do PC-STD sem ação da radiação em função do ambiente a 2 mm/min.

Ambiente	Resistência à Tração (escoamento) (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
Ar	29,62 ± 0,13	27,25 ± 2,50	78,12±10,70
Metanol	30,40±0,07	25,75±2,22	20,08±3,43
Isopropanol	30,50±0,11	22,67±1,15	10,28±0,66

Fonte: O Autor (2015).

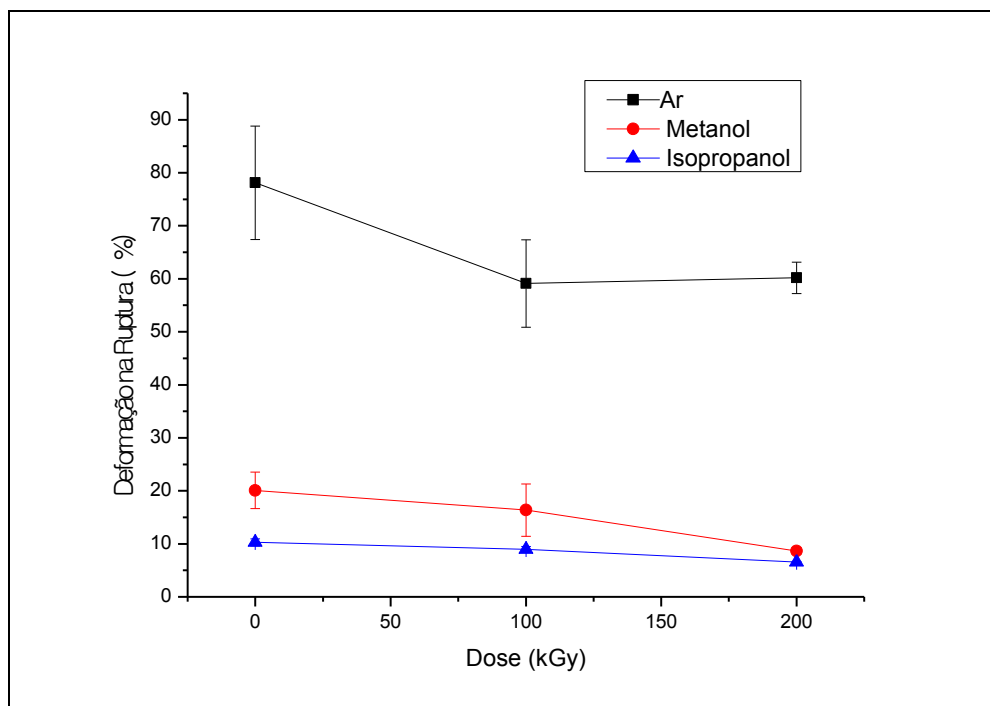
Em relação à comparação da ação dos dois líquidos tensoativos, metanol e isopropanol, os resultados mostram que, apesar de o metanol atuar de forma mais intensa na difusão dentro do PC e o isopropanol ter uma ação muito lenta na sorção, praticamente nula, a combinação de tensão mecânica mais a ação dos líquidos tensoativos indica que o isopropanol se torna mais agressivo do que o metanol em relação à fragilização do PC (Figuras 82 e 83). Isso pode ser verificado comparando-se os dados das Tabelas 9 a 12. Alguns fabricantes já alertam para a situação de que o isopropanol atuando no PC juntamente com ação da tensão pode ser causador de ESC (MAKROLON, 2003). Em contrapartida, outros indicam que o isopropanol, assim como o metanol, pode ser usado na limpeza de artefatos de policarbonato, sem alertar que isso deve ser feito em peças isentas de tensões mecânicas (MAKROLON, 2004; CHEMICAL, 2014).

Figura 81. Curvas de tensão versus deformação para o PC em 3 diferentes ambientes a 2mm/min.



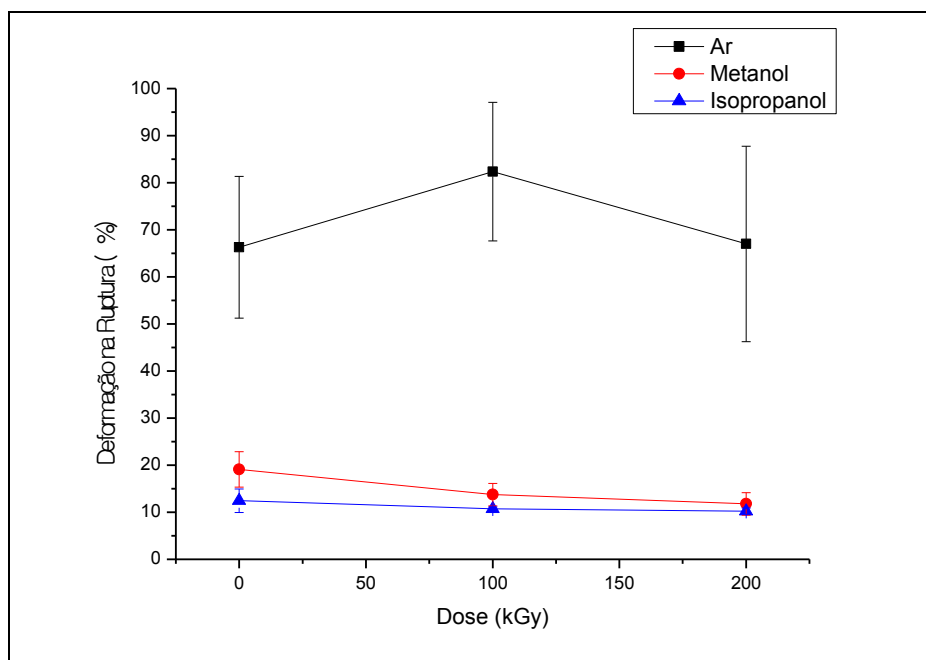
Fonte: O Autor (2015).

Figura 82. Deformação na ruptura para o PC-STD em função da dose em ar, metanol e isopropanol (2mm/min).



Fonte: O Autor (2015).

Figura 83. Deformação na ruptura para o PC-STD em função da dose em ar, metanol e isopropanol (20mm/min).



Fonte: O Autor (2015).

Com o intuito de tentar explicar a causa de o isopropanol atuar, sob tensão, mais agressivamente do que o metanol, foram analisados os parâmetros de solubilidade do PC juntamente com os três solventes utilizados e os dados apresentados na Tabela 14.

Arnold (1995 e 1998) cita que os parâmetros de solubilidade são um bom indicativo de quão agressivo pode ser um líquido em relação à ESC em um polímero. Os parâmetros de solubilidade de Hansen são divididos em três tipos de contribuições: polar (δ_p), pontes de hidrogênio (δ_h) e dispersão (δ_d) e com todos os valores em Hildebrandts (cal/cm^3)^{1/2}. R_0 é o raio da esfera de solubilidade do polímero, chamado de raio de interação, com a origem posicionada nas coordenadas formadas pelos parâmetros δ_{p2} , δ_{h2} e δ_{d2} , que são os parâmetros de solubilidade do polímero. O valor de R_0 normalmente é obtido em *handbooks*. Uma das maneiras de avaliar se um líquido é um bom solvente para um polímero é analisando a dimensão tridimensional de uma esfera de raio R_a , dado pela expressão:

$$R_a = \left[(\delta_{p1} - \delta_{p2})^2 + (\delta_{h1} - \delta_{h2})^2 + 4(\delta_{d1} - \delta_{d2})^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

onde δ_{p1} , δ_{h1} e δ_{d1} são os parâmetros de solubilidade do solvente. Se $R_0 > R_a$, ou seja, se o raio da esfera R_a for menor do que o raio R_0 de interação do polímero, significa que o líquido é um bom solvente para o polímero (HANSEN, 2000).

Tabela 14. Parâmetros de Solubilidade e raios das esferas de solubilidade (cal/cm^3)^{1/2}.

Polímero/Sol- vente	Polar (δ_p)	Pontes de Hidrogênio (δ_h)	Dispersão (δ_d)	R_0	R_a
PC	5,9	6,9	18,1	5,5	não se aplica
Isopropanol	6,1	16,4	15,8	não se aplica	10,56
Etanol	8,8	19,4	15,8	não se aplica	13,63
Metanol	12,3	22,3	15,1	não se aplica	17,72

Fonte: Hansen (2000).

Na Tabela 14 é possível verificar que dos três líquidos utilizados nos testes de sorção, nenhum é considerado um bom solvente para o policarbonato. Entretanto, esses não são os únicos fatores que influenciam na capacidade de interação dos solventes para com o polímero. Hansen (2000) cita ainda que a temperatura e o tamanho da molécula do solvente também são fatores importantes em relação ao ataque do líquido ao polímero. Com relação à temperatura, todos os experimentos realizados em todas as

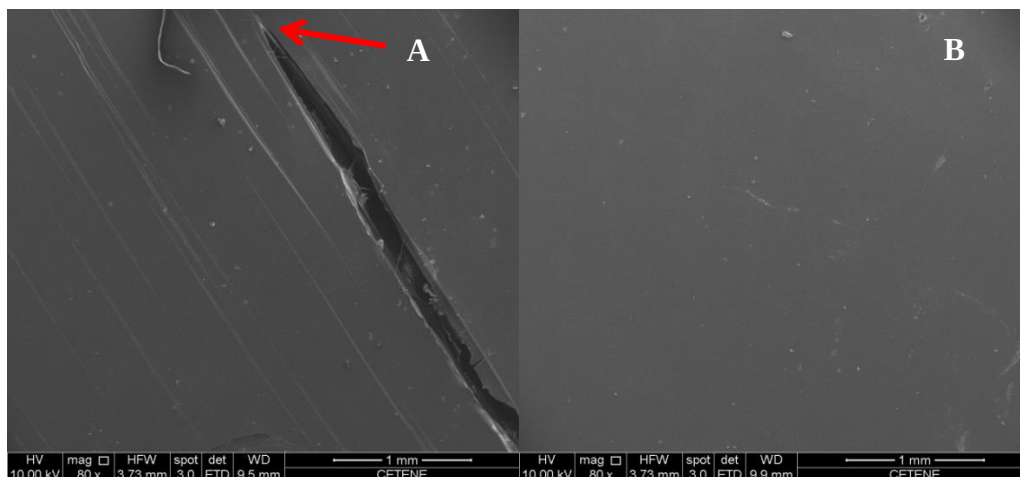
etapas foram feitos com temperatura controlada e praticamente igual para os três líquidos. Portanto, o único fator diferencial fora os parâmetros de solubilidade que diferenciam os líquidos uns dos outros é o tamanho de suas moléculas. Hansen (2000) atribui uma grande importância ao tamanho da molécula do solvente, pois isso interferirá na sua mobilidade e poder de penetração dentro dos interstícios das cadeias poliméricas. Ademais, as moléculas do solvente também penetram através das *crazes* (normalmente nanométricas) e seu tamanho também é fundamental nesse fenômeno (ARNOLD, 1995 e 1998). Isso pode ser a chave para a explicação dos resultados mecânicos com o isopropanol e metanol. Essa hipótese do tamanho da molécula já foi utilizada e discutida nos experimentos para determinação dos parâmetros de difusão. Nos ensaios de sorção, tanto o isopropanol quanto o etanol não se mostraram agressivos como o metanol nas amostras de PC, e o processo de inchamento (*swelling*) foi muito menos severo do que com o último líquido. Analisando os parâmetros de solubilidade, assim como os raios das esferas de solubilidade do metanol em comparação aos do PC, percebe-se que os valores são muito distintos. E esses valores são mais afastados dos valores do PC do que o isopropanol e etanol. Portanto, a única explicação viável é de que o tamanho da molécula interfere nesse processo de sorção de forma decisiva. Ou seja, como o metanol tem a menor molécula dos três álcoois utilizados, ele consegue penetrar nos interstícios/volumes livres do PC com mais facilidade, quando as amostras não estão sob tensão. E a parte polar da molécula de metanol provavelmente atua na parte polar (carbonila) da cadeia do policarbonato, causando o efeito plastificante típico da ação ESC.

O fato de a tensão fazer com que o isopropanol seja mais agressivo na fragilização do policarbonato pode ser explicado pelos mesmos argumentos dados no parágrafo anterior, ou seja, como a molécula de isopropanol é sensivelmente maior do que a de metanol faz com que seja mais difícil para a molécula penetrar na superfície do material. Por outro lado, com a ação da tensão, as cadeias são estiradas e *crazes* são formadas e distendidas pela tensão. Esse efeito cria caminhos onde o líquido poderá penetrar com mais facilidade. E o isopropanol atua nesse caso mais severamente do que o metanol porque, analisando-se os parâmetros de solubilidade do PC e do isopropanol, principalmente a contribuição de forças dipolo-dipolo (δ_p) percebe-se que os valores são mais próximos para o isopropanol e PC do que para o metanol e PC. Provavelmente a parte polar do isopropanol, que tem parâmetro de solubilidade próximo ao do PC, interage com a carbonila (parte polar da cadeia do PC), fragilizando as interações

dipolo-dipolo entre suas cadeias, que influenciam nas características mecânicas do mesmo, como rigidez e tenacidade, diminuindo essa interação e causando o efeito de fragilização. Essa explicação não consta em nenhum dos textos avaliados até o presente momento. Al-Saidi e colaboradores (2003) ainda realizaram ensaios de tração no PC sob 3 diferentes solventes, porém utilizaram somente a explicação do efeito da difusão e lei de Fick para a explicação da diminuição da elongação sofrida pelos corpos de prova. Porém, como observado nos resultados de difusão, essa explicação não é válida para a ação do isopropanol, já que o mesmo não tem efeito significativo de difusão no PC (Figuras 30 a 33), tornando essa explicação baseada nos parâmetros de Hansen mais plausível.

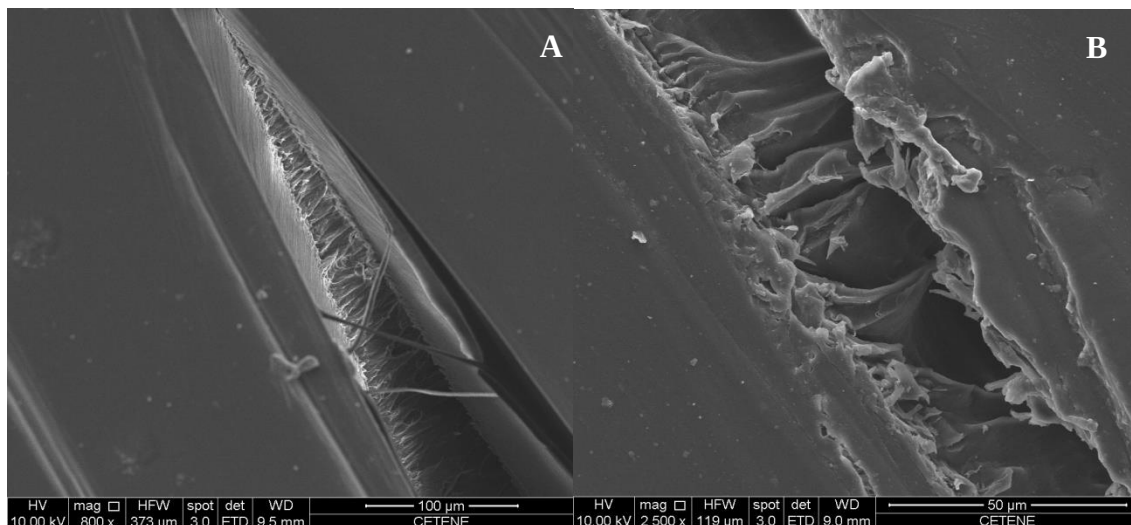
Na análise da Figura 84(a), que mostra uma imagem obtida em MEV da amostra ensaiada em uma região próxima a ruptura do corpo de prova, é possível observar que a ação do isopropanol no PC sob tensão deu início à formação de *crazes*, confirmando a hipótese discutida acima, de que o isopropanol foi agente causador de ESC quando a amostra foi tracionada. Como comprovação, a Figura 84(b) mostra a imagem em MEV da superfície do PC ensaiado nas mesmas condições, porém sem ação do isopropanol, indicando que apenas a ação da dose de radiação mais tração não causa a formação de *crazes* na superfície da amostra, mais uma confirmação da hipótese acima discutida. A Figura 85(a) indica a região destacada na Figura 84(a), mostrando tipicamente a *craze* como precursora de uma trinca, inclusive com a região das microfibrilações, mostrada em maior ampliação na Figura 85(b).

Figura 84. Imagem em MEV da superfície em uma região próxima da ruptura do corpo de prova (a) PC-STD-100 com isopropanol e (b) PC-STD-100 em ar, ambos ensaiados a 2mm/min.



Fonte: O Autor (2015).

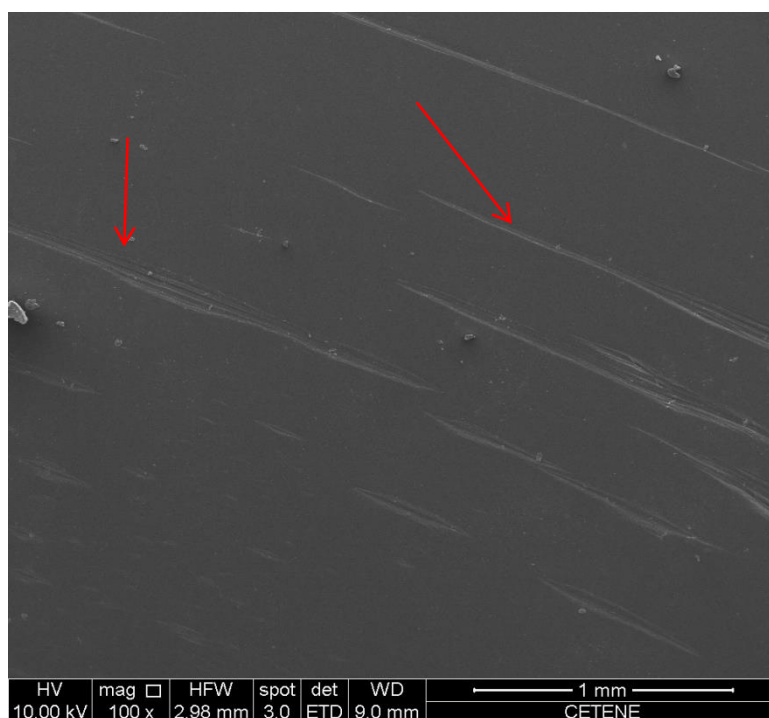
Figura 85. Imagem de MEV mostrando o detalhe de (a) uma *craze* como a ponta precursora de uma trinca e (b) das microfibrilações em maior ampliação.



Fonte: O Autor (2015).

Na amostra que não foi irradiada, porém exposta a isopropanol, também foi observada a formação de *crazes* na superfície do corpo de prova ensaiado (Figura 86), fato que confirma a indicação de que o líquido tensoativo é o fator iniciador de *crazes*, com algumas se transformando em trincas com o aumento da tração, levando à fratura da amostra e uma transição dúctil-frágil do PC.

Figura 86. Imagem de MEV da amostra PC-STD-0 exposta a isopropanol indicando *crazes* em sua superfície.



Fonte: O Autor (2015).

4.4 Ensaios de Relaxação

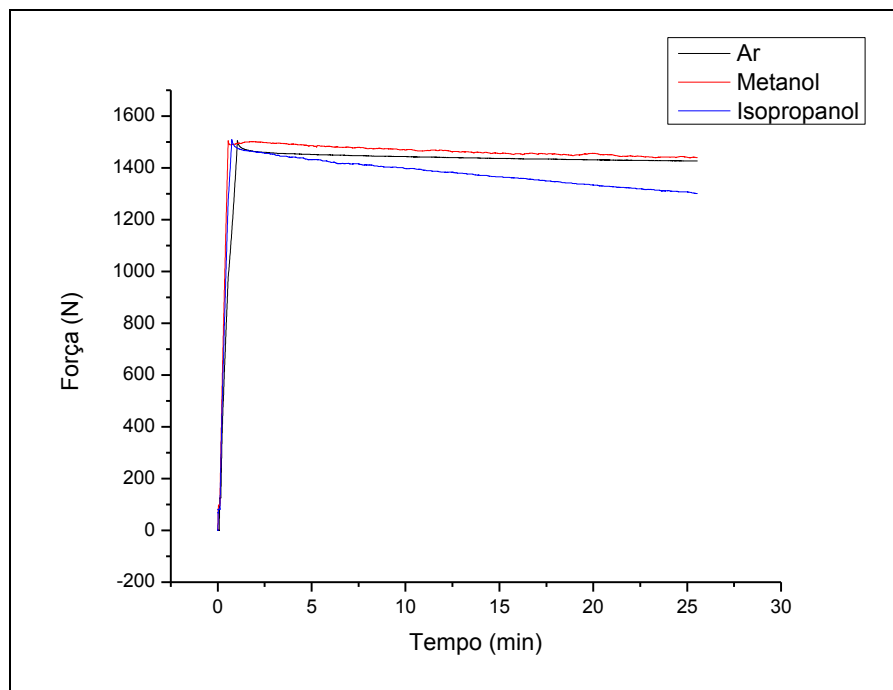
Ensaios de relaxação da tensão foram realizados com o objetivo de avaliar a ação combinada da radiação e agente ESC. O efeito da relaxação da tensão tem sido considerado por muitos autores como sendo um dos testes que melhor mensura a ação combinada de ESC e radiólise (SOUSA *et al.*, 2006, 2007 e 2009; TIMÓTEO *et al.*, 2007). A relaxação da tensão tem relação com o fato de que quando um corpo de prova polimérico é submetido a uma deformação constante, a tensão aplicada tende a decair ao longo do tempo, indicando uma capacidade do material de acomodar a tensão a partir da liberação de energia interna. O fenômeno da relaxação da tensão existe usualmente como uma manifestação da viscoelasticidade do material, porém, se é possível se separar esse efeito usual da relaxação da tensão adicional devido à exposição ao fluido tensoativo, isto seria, portanto, uma medição do efeito ESC. O relaxamento das moléculas de polímero devido ao contato com o agente de *stress cracking* é uma consequência do efeito de plastificação local que aumenta a mobilidade molecular na região de formação da *craze* e permite uma maior difusão do líquido. Assim, quanto maior a interação entre o fluido ativo e o polímero, mais alta é a relaxação de tensão (SOUSA *et al.*, 2007).

Essa ação pode começar a ser avaliada a partir da análise da Figura 87, que apresenta as curvas de relaxação da tensão para três diferentes ambientes, sem dose de radiação gama. O metanol praticamente não modificou o comportamento de relaxação da tensão quando comparado com o comportamento no ar para o PC. Contrariamente, o isopropanol promoveu uma relaxação adicional, o que pode ser comprovado pela diminuição da tensão mais intensa, indicando uma típica ação de liberação de energia devido à formação e propagação de trincas e consequente diminuição da força aplicada sob deformação constante.

Em relação à análise do efeito combinado de radiação e agente ESC, objetivo principal do presente trabalho, a Figura 88 mostra as curvas de relaxação a 200 kGy nos três ambientes. Pode-se observar que, diferentemente do que ocorreu sem dose de radiação (Figura 87), o metanol em conjunto com a radiação gama atuou como agente potencializador do efeito de relaxação de tensão, indicando que houve ação combinada nesse caso. Isso pode ser avaliado a partir do decaimento da força de tração ao longo do tempo ter sido maior do que no ar a 200 kGy. Para o isopropanol, essa ação combinada também ocorreu a 200 kGy e isso fica evidente na análise de sua curva em comparação

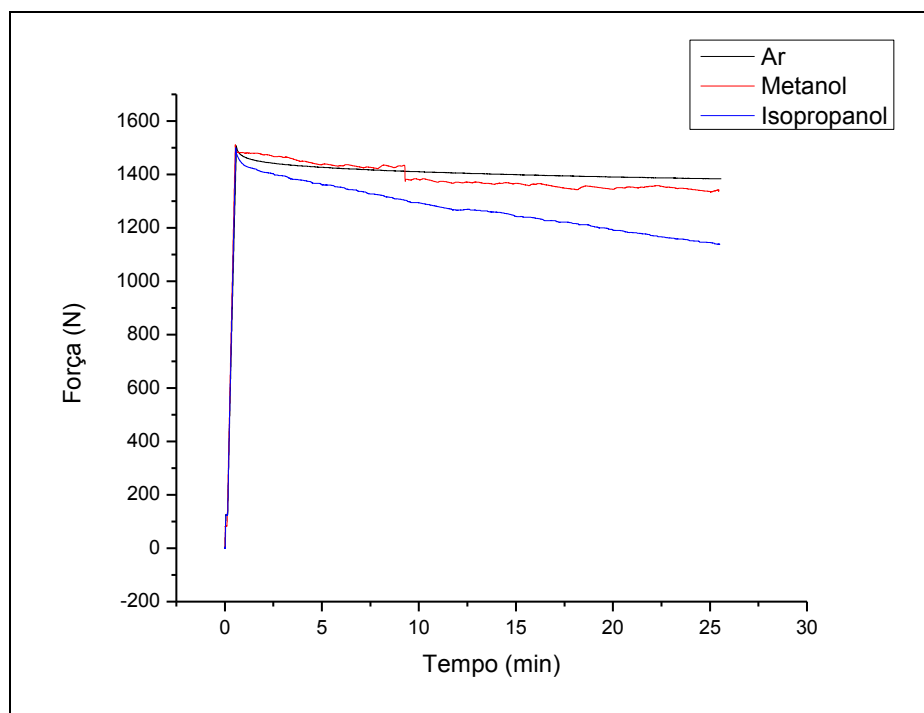
com a curva a 0 kGy (Figura 87). O decaimento da força mais intenso ao longo do tempo (relaxação da tensão) evidencia que o isopropanol atua de forma sinérgica com a radiólise para potencializar o efeito ESC no policarbonato Durolon[®].

Figura 87. Curvas de relaxação da tensão a 0 kGy para o PC-STD.



Fonte: O Autor (2015).

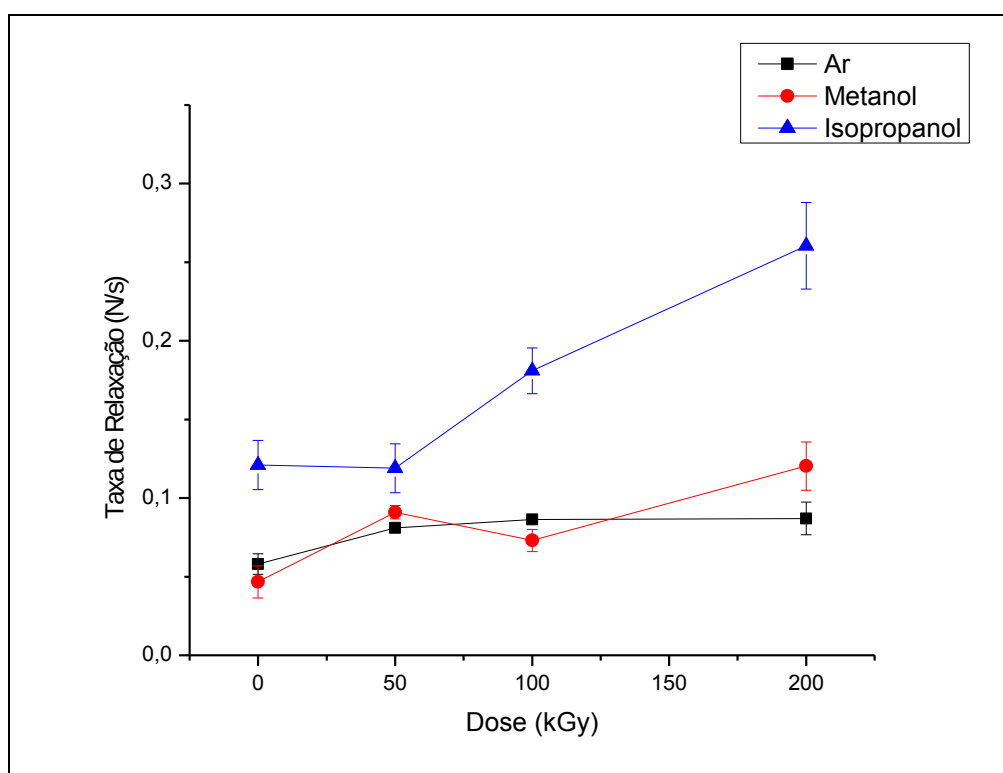
Figura 88. Curvas de relaxação da tensão a 200 kGy para o PC-STD.



Fonte: O Autor (2015).

Esse comportamento de ação sinérgica não ocorreu para todas as doses tanto no metanol como no isopropanol e uma síntese dos resultados pode ser avaliada a partir da análise da Figura 89, que mostra os valores das taxas de relaxação para diferentes doses e três ambientes. Observa-se que a taxa de relaxação não sofreu mudanças significativas com o aumento da dose no PC em ambiente ar. Resultado esse em conformidade com os encontrados nos capítulos anteriores para os ensaios mecânicos de tração, que indicaram excelente resistência mecânica do PC em relação à irradiação gama.

Figura 89. Taxas de relaxação para o PC-STD.



Fonte: O Autor (2015).

Para o metanol, até a dose de 100 kGy não se evidencia a ação sinérgica de radiólise e agente ESC, apenas ocorrendo isso a 200 kGy, como foi discutido anteriormente. Isso pode ser explicado pelo fato de que, apesar de o metanol atuar na fragilização do material como foi observado nos valores de deformação na ruptura dos ensaios mecânicos, a atuação na relaxação não se evidencia em doses abaixo de 200 kGy, pois os ensaios de relaxação mensuram a atuação do agente ESC em uma escala de tempo baixa em comparação ao ensaio de sorção, e nesse caso a tensão tem efeito decisivo na atuação do agente no polímero. Em contrapartida, esse comportamento foi

observado também nos testes de sorção e parâmetros de difusão para o metanol (capítulos anteriores), onde o parâmetros de difusão para o metanol no PC a 100 kGy e a 0 kGy não apresentaram diferenças significativas. Portanto, esse resultado indica que a avaliação da ação combinada de agente ESC e radiólise é bastante complexa, evidenciando o comportamento também complexo dos polímeros, e não pode ser obtida com apenas um teste, mas com um conjunto de ensaios, assim como foi feito no presente trabalho.

Para o isopropanol, apesar de a ação apenas no líquido já ter promovido ação ESC, como fica evidenciado na diminuição da taxa de relaxação a 0 kGy em comparação ao ambiente ar, a 50 kGy essa taxa manteve-se praticamente inalterada, ou seja, não havendo efeito combinado nessa dose de radiação. Já a 100 e 200 kGy a ação combinada fica clara, pois as taxas de relaxação aumentaram em relação a 0 kGy. Isso pode ser explicado pelo fato de que, como foi observado nos ensaios mecânicos de tração, quando existe uma força de tração, o isopropanol atua mais severamente do que o metanol e a radiólise potencializa esse efeito pelo fato de promover degradação no polímero. Resultados similares foram encontrados por Timóteo e colaboradores (2007), que analisaram a taxa de relaxação para o poliestireno usando diferentes álcoois e observaram que o isopropanol atua mais severamente do que o metanol no aumento da taxa de relaxação da tensão. Portanto, resultados dos ensaios de relaxação estão em consonância com os ensaios mecânicos de tração e evidenciam que o isopropanol mais radiólise atuam sinergicamente para potencializar o efeito ESC no policarbonato Durolon[®].

5. CONCLUSÕES

Ensaio viscosimétricos indicaram que o polycarbonato Durolon[®] sofre predominantemente cisão da cadeia principal, tanto na formulação padrão (PC-STD) como na formulação com aditivo protetor radiolítico (PC-ADT) na faixa de dose até 200 kGy. A massa viscosimétrica da amostra com aditivo foi menor do que a formulação padrão. Como essa diminuição foi significativa, pode-se inferir que o aditivo interage de algum modo no *coil* formado na solução, interferindo no volume hidrodinâmico e, portanto, na viscosidade da solução. O aditivo protetor radiolítico não altera de forma significativa os valores do parâmetro alfa, que mede o número de cisões da cadeia principal por molécula inicial. Ademais, o acréscimo do aditivo na formulação do PC não alterou sua estabilidade térmica no que se refere à temperatura de taxa máxima degradação térmica ($T_{m\acute{a}x}$). Entretanto, apesar de as temperaturas de transição vítreas da amostra PC-STD não sofrerem alterações significativas em doses até 200 kGy, assim como para as amostras PC-ADT, os valores absolutos das T_g 's da amostra com aditivo foram menores do que das amostras formulação padrão, levando à conclusão de que o aditivo atuou como plastificante, diminuindo a T_g do polímero. Esse resultado era de se esperar, já que o aditivo é um modificador de impacto e atua aumentando a tenacidade do PC.

Devido ao comportamento na sorção com os três líquidos (metanol, etanol e isopropanol), concluiu-se que, além da afinidade solvente-polímero, o tamanho da molécula é um fator importante quando se analisa ou se deseja prever a capacidade do líquido de penetrar nos interstícios das cadeias poliméricas, quando uma amostra do polímero, sem tensões de tração, fica exposta ao líquido tensoativo. A técnica experimental de difusão do líquido para o cálculo dos parâmetros de difusão mostrou-se simples, porém confiável para a aquisição de um parâmetro físico importante na avaliação do fenômeno ESC, assim como também em sinergia à radiólise por radiação gama. Ademais, a amostra com aditivo radioestabilizante é mais susceptível à trincamento por ação dos líquidos tensoativos do que a amostra sem o aditivo.

Apesar de o PC Durolon[®] ter se mostrado um polímero resistente até a dose de 200 kGy, já que não sofreu alterações significativas em suas propriedades mecânicas até essa dose, em relação à ação dos agentes ESC apenas, ambos metanol e isopropanol indicaram ser bastante agressivos para o PC, diminuindo drasticamente sua deformação na ruptura, ou seja, promovendo uma transição de comportamento dúctil-frágil para o

polímero. Inesperadamente, além de o isopropanol ser agressivo na fragilização do PC, sua ação foi ainda mais severa do que o metanol, diferentemente dos resultados encontrados para os ensaios de sorção. Uma hipótese foi levantada a respeito da relação entre o tamanho da molécula do líquido tensoativo além dos parâmetros de solubilidade de Hansen do sistema polímero-solvente. Conclui-se, portanto, que a análise de tais parâmetros é fundamental para predizer a ação do líquido em combinação com forças de tração, além de que o isopropanol, apesar de ser considerado não agressivo para o PC, torna-se severamente agressivo quando uma força de tensão atua no polímero. Portanto, os fabricantes de PC, quando recomendam a limpeza de seus artefatos com isopropanol, devem ressaltar o fato de que isso deve ser feito em objetos não tensionados.

Quando se avaliou a ação combinada de agente ESC e radiólise, os ensaios de tração indicaram uma ação combinada pouco acentuada em doses de 200 kGy para ambos os líquidos, e os ensaios de relaxação indicaram que para o isopropanol existe ação combinada com radiólise nas doses de 100 e 200 kGy, enquanto que para o metanol essa ação combinada só ocorreu a 200 kGy. Esses resultados indicam que a análise da ação combinada de agente ESC e radiólise nos polímeros é bastante complexa, sendo necessária a avaliação de dados obtidos por diferentes tipos de testes/ensaios que não somente das taxas de relaxação da tensão. Porém, pode-se concluir que a ação do líquido tensoativo/agente ESC é mais importante na fragilização do PC do que a ação radiolítica da radiação gama. Com o intuito de aumentar a vida útil dos artefatos de PC em serviço deve-se, portanto, evitar ao máximo o contato dos mesmos com certos líquidos.

6. TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a ação do álcool etílico nos ensaios de tração no PC Durolon[®] formulação padrão.

Estudo das propriedades mecânicas do PC Durolon[®] com aditivo radioestabilizante sob ação combinada de irradiação gama e agente ESC.

Estudo dos parâmetros de difusão para o PC com outros agentes químicos, como butanol, éter, detergente neutro, álcool 70%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACIERNO, D.; LA MANTIA, F. P.; TITOMANLIO, G. Radiation effects on a polycarbonate. *Radiat. Phys. Chem.* v. 16, 95. 1980.

ACIERNO, D.; LA MANTIA, F. P.; SPADARO, G.; TITOMANLIO, G. Effect of radiation conditions on some properties of a polycarbonate. *Radiat. Phys. Chem.* v.17, 31. 1981.

AL-SAIDI, L. F.; MORTENSEN, K.; ALMDAL, K. Environmental stress cracking resistance. Behavior of polycarbonate in different chemicals by determination of the time-dependence of stress at constant strains. *Polymer Degradation and Stability.* V.82, 451–461. 2003.

ALTSTADT, V. The influence of molecular variables on fatigue resistance in stress cracking environments. Intrinsic Molecular Mobility and Toughness of Polymers II. *Advances in Polymer Science*, v. 188, p. 105-152, 2005.

AMORIM, F. A.; SILVA, L. G. A.; RABELLO, M. S. Efeito combinado da radiação gama e stress cracking no poliestireno. **11º congresso brasileiro de polímeros**. Campos de Jordão, 2011.

AQUINO, K. A. S.; SILVA, F. F.; ARAÚJO, E. S. Investigation of Poly(vinyl chloride)/Polystyrene Mixture Miscibility: Comparison of Viscometry Criteria with Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Refractive Index Measurements. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 119, 2770–2777. 2011.

ARAÚJO E. S. **Degradação e estabilidade radiolítica do policarbonato**. Tese de Doutorado. São Paulo: USP. 1993.

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

ARNOLD, J. C. The influence of liquid uptake on environmental stress cracking of glassy polymers. *Materials Science and Engineering*, A197, 119-124. 1995.

ARNOLD, J. C. The effects of diffusion on environmental stress crack initiation in PMMA. *Journal of Materials Science*, v. 33, 5193-5204. 1998.

BAILEY, J. V. e HAAG, E. Gamma radiation sterilization of polycarbonate, in: **Proceedings of SPE Conference ANTEC 1983**, 13–15. Chicago, 1983.

BARKER, R. E.; MOULTON, W. G. Irradiation effect in Lexan. *J. Polymer Sci.* v. 47, 175. 1960.

BASUA, S.; MAHAJANA, D.; GIESSEN, E. *Polymer*, v. 46, 7504-7518. 2005.

BERNIER, G. A.; KAMBOUR, R. P. The role of organic agents in the stress crazing and cracking of poly(2, 6-dimethyl-1, 4-phenylene oxide). **Macromolecules**, v. 1, no 5, 393- 400. 1968.

BISHOP, S. A.; ISAAC, A. D. H.; HINKSMAN, B. P.; MORRISSEY, P. Environmental stress cracking of poly(vinyl chloride) in alkaline solutions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 70, p. 477-484, 2000.

BORISOVA, B. **Investigations on Environmental Stress Cracking Resistance of LDPE/EVA Blends**, Tese Doutorado, University of Halle Wittenberg, 9-24. Germany, 2004.

BOVEY, F. A. **The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers**. New York, Interscience Publishers. 1958.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A.; ABE, A.; BLOCH, D. R. **Polymer Handbook**, Wiley, New York , 2005.

BROWN, H. R. **Handbook of Polymer Testing**. Physical Methods, Rapra Technology Ltd. UK, 1999.

BUCKNALL, C.B. Role of surface chain mobility in crazing. **Polymer**, v. 53, p. 4778-4786, 2012.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials science and engineering: an introduction**. 7rd ed., New York, John Wiley & Sons, Inc. 2007.

CARLSSON, D. J.; CHMELA, S. Polymer and high energy irradiation: degradation and stabilization. In: SCOTT, G. **Mechanisms of polymer degradation and stabilization**, London and New York, Elsevier Science Publishers. 1990, cap. 4, p. 109-133.

CEMBER, R. **Introduction to Health Physics**, 2nd ed., New York, Pergamon Press. 1987.

CHAPIRO, A. **Radiation Chemistry of Polymeric Systems**, Interscience, New York, 1962.

CHAPIRO, A. General consideration of the radiation chemistry of polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, no 105, 5-7. 1995.

CHAPIRO, A. Radiation effects in polymers. **In: Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. 1-8. 2004.

CHARLESBY, A. **Atomic Radiation and Polymers**. Pergamon Press, London, 1960.

CHARLESBY, A. Radiation mechanics in polymers. In: GOULD, R. F. **Irradiation of Polymers**, USA, American Chemical Society Publications. 1967, cap. 1, p. 1-21.

CHEMICAL Resistance of Lexan 9030 Polycarbonate Sheet and Lexan Exell D Polycarbonate Sheet. 2014. Disponível em <

http://www.theplasticshop.co.uk/plastic_technical_data_sheets/chemical_resistance_guide_polycarbonate_sheet.pdf>. Acesso em 15/10/2014.

CHO, K.; LEE, M.; PARK, C. **Polymer**, v. 36, 1357-1361. 1998

CHOU, K. F.; LEE, S. **Polym. Engg. and Sci.**, v. 40, 1025. 2000.

CLEGG, D. W. e COLLYER, A. A. **Irradiation effects on polymers**, Elsevier, New York, 1991

CLOUGH, R. L. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, no 185, 8-33. 2001.

CRANK, J. S. **The Mathematics of Diffusion**. 2nd ed. Clarendon Press, Oxford, 1975.

CRISMAN, J. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 11, 273-278. 1983.

DE MELO, N. S. **Comportamento mecânico do policarbonato exposto à Radiação gama**. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia. Rio de Janeiro, 2004.

DE MELO, N. S.; WEBER, R. P.; SUAREZ, J. C. M. Toughness behavior of gamma-irradiated polycarbonate. **Polymer Testing**, v. 26, issue 3, 315-322. 2007.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Sao Paulo, Chemkeys. 2008.

DOLE, M. **The Radiation Chemistry of Macromolecules**, vol. 1, New York, Academic Press. 1972.

FACTOR, A.; CARNAHAN, J. C.; DORN, S. B.; VAN DORT, P. C. The chemistry of γ -irradiated bisphenol-A polycarbonate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 45, Issue 1, 127-137. 1994.

FERREIRA, C. R. P. C. **Estudo da ação de aditivos comerciais na estabilização radiolítica do policarbonato Durodon**. Dissertação de mestrado. Programa de Pós Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, PROTEN, DEN, UFPE. 2010.

GOLDEN, J. H.; HAMMANT, B. L.; HAZELL, E. A. Degradation of polycarbonates. IV. Effect of molecular weight on flexural properties. **J. Polymer Sci.** v. 2, 1787. 1964.

GUEVEN, O. **An overview of current developments in applied Radiation chemistry of polymers**. Proceedings of a technical meeting held in Notre Dame, Indiana, USA, IAEA-TECDOC-1420, November 2004.

GUILLET, J. **Polymers photophysics and photo chemistry**. New York: Cambridge University Press, 1987.

HAMA, Y.; SHINOHARA, K. Electron spin resonance studies of polycarbonate irradiated by g-rays and ultraviolet light. **J. Polymer Sci.** v. 8, 631. 1970.

HANSEN, C. M. Aspects of solubility, surfaces and diffusion in polymers. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, 55-66. 2004.

HANSEN, C. M. **Hansen solubility parameters: a user's handbook**. Florida, CRC Press. LLC. 2000.

HAY, J. N.; KEMMISH, D. J. **Polymer**, v. 29, 613. 1988.

HEYMANS, V. Mechanism of craze thickening during craze growth in polycarbonate. **Polymer**, v. 20. 1979.

HINKSMAN, P.; ISAAC, D.; MORRISSEY, P. **Polymer Degradation and Stability**, v. 68, 299-305. 2000.

HOUGH, M. e WRIGHT, D. **Polymer Testing**, v. 15, 407-421. 1996.

HOWARD, J. B. A Review of Stress Cracking in Polyethylene, **SPE Journal**, 15, 397-409. 1959.

INBERG, J. P. F.; TAKENS, A.; GAYMANS, R.J.; Strain Rate Effects in Polycarbonate and Polycarbonate/ABS Blends, **Polymer**, v. 43, 2795-2802, 2002.

JANSEN, A. **Advanced Materials & Processing**, 50-55, June 2004.

JANSEN, A. Understanding the consequence of ductile-to-brittle transitions in a plastic materials failure. Artigo Técnico. ANTEC, 2008.

JANSEN, J. **Advanced Materials and Processing**, v. 59, 56-60. 2001.

KALKAR, A. K.; SHANKAR, K.; SURESH, C.; SUBHAS, C. Effect of gamma-irradiation on structural and electrical properties of poly (bisphenol-A carbonate) films. **Radiat. Phys. Chem.** V. 39, 435. 1992.

KAMBOUR, R. P. Structure and properties of crazes in polycarbonate and other glassy polymers. **Polymer**, v. 5, 143-155. 1964.

KAMBOUR, R. P; GRUNER, C. L.; RAMAGOSA, E. E. **J. Polym. Sci., Polym. Phys.** v. 11, 1879. 1973.

KAMBOUR, R. P.; YEE, A. F. **Polym. Eng. Sci.** v. 21, 218. 1981.

KEFALAS, V. A. Solvent crazing as a stress-induced surface adsorption and bulk plasticization effect. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 58, p. 711-717, 1995.

KOCSIS, J.; **Polypropylene an A-Z Reference, Environmental Stress Cracking of Polypropylene** by R. Chatten and D. Vesely, Kluwer Academic Publishers UK, 207-214. 1999.

KRAMER, E. J. & BUBECK, R. A. Growth kinetics of solvent crazes in glassy polymers. **J Polym Sci Polym Phys**, v. 16, p. 1195-1217, 1978.

LAGARON, J.; PASROR, J.; KI, P. B. **Polymer**, v. 40, 1629-1636. 1999.

LA VERNE, J. A.; CHANG, Z.; ARAOS, M. S. Heavy ion radiolysis of organic materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 60, 253-257. 2001.

LESNÉ, T.; HEROGUEZ, V.; GNANOU, Y.; DUPLESSIX, R.; Viscosimetric study of polystyrene polymacromonomer dilute solutions. **Colloid Polymer Science**, v. 279, 190-195. 2001.

LU, X.; BROWN, N. **Polymer Testing**, v. 11, 309-319. 1992.

LU, X.; BROWN, N. **J. Mater. Sci.**, v. 25, 29-34. 1990.

LU, X.; ZHOU, Z.; BROWN, N. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, 1896-1900. 1997.

MAI, Y.-W. Environmental stress cracking of glassy polymers and solubility parameters, **J. Mater. Sci.**, v. 21, 904-916. 1986.

MAKROLON® Polycarbonate Sheet is Clearly the Right Choice, Sheffield Plastics Inc., Bayer AG, 2003. Disponível em: <<http://www.sdplastics.com/pdf/BRO002.pdf>>. Acesso em 13/10/2014.

MAKROLON® Polycarbonate Sheet is Clearly the Right Choice, Sheffield Plastics Inc., Bayer AG, 2004. Disponível em: <<http://www.curbellplastics.com/technical-resources/pdf/polycarbonate-architect-glazing-makrolon.pdf>>. Acesso em 14/10/2014.

MARISSSEN, R. Craze growth mechanics. **Polymer**, v. 41, 1119-1129. 2000.

MARK, H.; BIKALES N.; OVERBERGER C.; MENGES, G. **Encyclopedia of Polymer Science and Engineering**. Second Edition, Executive Editor: A. Standen, John Wiley & Sons, v. 16, 570-576. USA, 1989.

MARK, H.; GAYLORD, N. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**, Fourth Edition, USA, John Wiley & Sons, USA, v. 6, 299-303. 1992.

MAXWELL, A.; TURNBULL, A. **Practical guide to selection of environment stress cracking test methods for plastics**, NPL Materials Centre National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, 1-20. 2000.

MCCOURT, A. **Measurement of Environmental Stress Cracking of Polymers using DMTA**, Wolfson School of Mechanical & Manufacturing Engineering, Loughborough University, Loughborough. United Kingdom, 2004.

MOSKALA, E.; JONES, M. Evaluating Environmental Stress Cracking of Medical Plastics. **Material Testing, Medical Plastics and Biomaterials Magazine MPB**. 1998.

MUNARO, M. & AKCELRUD, L. Polyethylene blends: A correlation study between morphology and environmental resistance. **Polymer Degradation and Stability**, v. 93, p. 43-49, 2008.

NACE, M.; BINDER, T. Polycarbonate and its applications in the medical market, in: **Proceedings of SPE Conference ANTEC 1986**, 1089–1091. Chicago, 1986.

NIELSEN, T. B.; HANSEN, C. H. Surface wetting and the prediction of environmental stress cracking (ESC) in polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, 513-516. 2005.

PAMIES, R.; CIFRE, J. G. H.; MARTÍNEZ, M. C. L.; TORRE, J. G. Determination of intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single-point and dilution procedures. **Colloid and Polymer Science**, v. 286, n.11, 1223-1231. 2008.

PINGPING, Z.; HAIYANG, Y.; YIMING, Z. Viscosity behavior of incompatible poly(vinyl chloride) (PVC)/polystyrene (PS) blends in various solvents. **European Polymer Journal**, v. 35, 915-921. 1999.

PLUMMER C.; GOLDBERG, A.; GHANEM, A. **Polymer**, v. 42, 9551-9564. 2001.

PORTNOY, R. **Medical plastics: degradation, resistance & failure analysis, understanding environmental stress cracking in polyethylene**, Plastic Design Library, 65-70, USA, 1998.

RABELLO, M. S. **Aditivação de polímeros**. Sao Paulo, Artliber. 2000.

RAMANI, R.; SHARIFF, G.; THIMMEGOWDA, M. C.; SATHYANARAYANA, P. M.; ASHALATHA, M. B.; BALRAJ, A.; RANGANATHAIAH, G. Influence of gamma irradiation on the formation of methanol induced micro-cracks in polycarbonate, **Journal of Materials Science**, v. 38, pp. 1431-1438. 2003.

RIVATON, A.; DANIEL, S.; LEMAIRE, J. The photochemistry of bisphenol-A polycarbonate reconsidered. **Polym. Photochem.** v. 3, 463. 1983.

SAEDA, S. e SUZAKA, Y. **Polym. Adv. Technol.**, v. 6, 593-601. 1995.

SCHEIRS, J. **Compositional and failure analysis of polymer: a practical approach**, John Wiley & Sons, 546-548. UK, 2000.

SHAH, V. **Handbook of Plastics Testing Technology**, Second Edition, John Wiley & Sons, 252-255. USA, 1998.

SHAMSHAD, A.; RASHID, M.; HUSAIN, A. High gamma dose dosimetry by polycarbonates. **Radiat. Phys. Chem.** 50, pp. 307-312, 1997.

SHEBANI, A. N. **The correlation of the molecular structure of polyolefins with environmental stress cracking resistance**. Tese Mestrado, University of Stellenbosch, Dec. 2006.

SOARES, J.; ABBOTT, R.; KIM, J. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, v. 38, p. 1267-1275, 2000.

SOCRATE, S.; BOYCE, M. C.; LAZZERI, A. A micromechanical model for multiple crazing in high impact polystyrene. **Mechanics of Materials**, v. 33, 155-175. 2001.

SOLVAY, B. P. **Polyethylene, environmental stress crack resistance of polyethylene**, Technical publication, v. 9, 1-4. North America, 2001.

SOUSA, A. R. **Estudo do efeito combinado da degradação por radiação gama e fratura sob tensão ambiental (ESC) nas propriedades de polímeros vítreos**. Tese Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares. 2008.

SOUSA, A. R.; AMORIM, K. L. E.; MEDEIROS, E. S.; MÉLO, T. J. A., RABELLO, M. S. The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91. 2006.

SOUSA, A. R.; ARAÚJO, E. S.; CARVALHO, A. L.; RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. The stress cracking behaviour of poly(methyl methacrylate) after exposure to gamma radiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92. 2007.

SOUSA, A. R.; ARAÚJO, E. S.; RABELLO, M. S. The ESC behaviour of a toughened PMMA after exposure to gamma radiation. **J. Mater. Sci.** v. 44, 1035-1044. 2009.

STEVENS, M. P. **Polymer chemistry**, an introduction. 3rd ed., New York, Oxford University Press. 1999.

STREBEL, J. **Polymer Testing**. v. 14, 189-202. 1995.

TERENCE, M. C. **Efeito da radiação gama no policarbonato nacional Durolon® fn2200**. Tese de Doutorado. IPEN. São Paulo, 1996.

TJUSSENS, M. G. A.; VAN DER GIESSEN, E.; SLUYS, L. J. Modeling of crazing using a cohesive surface methodology. **Mechanics of Materials**, v. 32, 19-35. 2000.

TIMÓTEO, G. A. V.; FECHINE, G. J. M.; RABELLO, M. S. Stress cracking and photodegradation: the combination of two major causes of hips failure. **Macromol. Symp.**, v. 258, 162-169, 2007.

TORIKAI, A.; MURATA, T.; FUEKI, K. Radiation-induced degradation of polycarbonate: Electron spin resonance and molecular weight measurements. **Polymer Degradation and Stability**, v. 7, Issue 1, 55-64. 1984.

WANG, H. T.; PAN, B. R.; DU, Q. G.; LI, Y. Q. The strain in the test environmental stress cracking of plastics. **Polymer Testing**, v. 22, 125-128. 2003.

WARD, A. L.; LU, X.; BROWN, N. **Polym. Eng. Sci.**, v. 30, 1175-1179. 1990.

WARD, A. L.; LU, X.; HUANG, Y.; BROWN, N. **Polymer**, v. 32, 2172-2178. 1991.

WARREN, W. E. The stress and displacement fields at the tip of crazes in glassy polymers. **Polymer**, v. 25. 1984.

WEYERS, R. E.; BLANKENHORN, P. R.; STOVER, L. R.; KLINE, D. E. Effect of sterilization procedures on the tensile properties of polycarbonate. **J. Appl. Polym. Sci.** v. 22, 2019. 1978.

WILLIAMS, G. **Fracture mechanics of polymer**, Ellis Horwood. Chichester, 1984.

WRIGHT, D. **Environmental Stress Cracking of Plastics**, Rapra Technology Ltd., v. 3.UK, 1996.

WYPYCH, G. **Handbook of Material Weathering**. Third Edition, ChemTec Publishing, 689. USA, 2003.

WYZGOSKI, M. G. The role of solubility in stress cracking of nylon 6,6, in macromolecular solutions. **Editora Pergamon Press**. 41–60. New York, 1982.

YANG, A. C. M.; JOU, E. C. Y.; CHANG, Y. L.; JOU, J . H. **Materials Chem. and Phys.** 42, v. 220. 1995.

YEH, J. T.; CHEN, J.-H.; HONG, H.-S. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.54, 2171-2186. 1994.