

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS  
ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**ESTUDO DO EFEITO COMBINADO DA  
DEGRADAÇÃO POR RADIAÇÃO GAMA E  
FRATURA SOB TENSÃO AMBIENTAL (ESC)  
NAS PROPRIEDADES DE POLÍMEROS  
VÍTREOS**

**ALEXANDRE RANGEL DE SOUSA**

**RECIFE-PERNAMBUCO-BRASIL**

**SETEMBRO - 2008**

**ALEXANDRE RANGEL DE SOUSA**

**ESTUDO DO EFEITO COMBINADO DA DEGRADAÇÃO  
POR RADIAÇÃO GAMA E FRATURA SOB TENSÃO  
AMBIENTAL (ESC) NAS PROPRIEDADES DE POLÍMEROS  
VÍTREOS**

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:** Elmo Silvano de Araújo

**Co-Orientador:** Marcelo Silveira Rabello

**RECIFE-PERNAMBUCO-BRASIL**

**SETEMBRO - 2008**

**S729e**

**Sousa, Alexandre Rangel de.**

Estudo do efeito combinado da degradação por radiação gama e fratura sob tensão ambiental (ESC) nas propriedades de polímeros vítreos / Alexandre Rangel de Sousa. - Recife: O Autor, 2008.

210 folhas, il : figs., tabs.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, 2008.

Inclui Bibliografia e Apêndice.

1. Energia Nuclear. 2. Radiação Gama. 3. Degradação. 4. Tensão Ambiental. I. Título.

**UFPE**

**621.4837**

**CDD (22. ed.)**

**BCTG/2008-184**

**ESTUDO DO EFEITO COMBINADO DA DEGRADAÇÃO POR  
RADIAÇÃO GAMA E FRATURA SOB TENSÃO AMBIENTAL  
(ESC) NAS PROPRIEDADES DE POLÍMEROS VITREOS**

**Alexandre Rangel de Sousa**

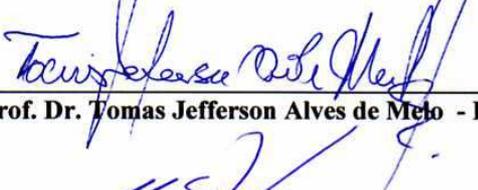
**APROVADO EM: 04.09.2008**

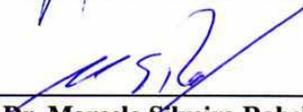
**ORIENTADOR: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo**

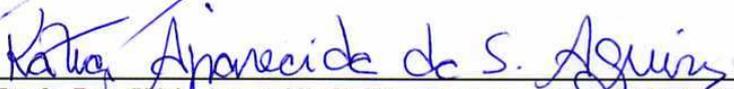
**CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello**

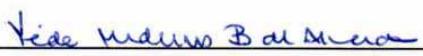
**COMISSÃO EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva – IPEN/CNEN-SP**

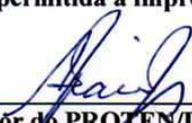
  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Tomas Jefferson Alves de Melo - DEMA/UFCG**

  
\_\_\_\_\_  
**Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello – DEMA/UFCG**

  
\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Kátia Aparecida da Silva Aquino – CA e DEN/UFPE**

  
\_\_\_\_\_  
**Profa. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida – DEQ/UFPE**

**Visto e permitida a impressão**

  
\_\_\_\_\_  
**Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao programa de pós-graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares (PROTEN), coordenação, professores, funcionários e colegas.

Ao professor Elmo Silvano de Araújo pela orientação e apoio.

Ao comitê de acompanhamento, professores Armando Shinohara, Yêda Almeida e Kátia Aquino pelas sugestões ao longo do trabalho.

Ao professor Marcelo Silveira Rabello pela orientação e incentivo.

Aos departamentos de Engenharia Química e Engenharia Mecânica da UFPE, professores Yêda, Glória e Armando, pelo auxílio nos ensaios mecânicos.

Ao departamento de Engenharia de Materiais da UFCG, pela permissão de uso dos laboratórios para realização de ensaios.

Ao Itep, Central Analítica e IPEN/SP pelo auxílio nos ensaios.

As empresas Resarbrás e Dow Chemical pelo fornecimento das amostras de polímero.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela concessão da bolsa.

A minha família pelo incentivo.

A todos que estiveram comigo ao longo deste período de realização da pesquisa.

# **ESTUDO DO EFEITO COMBINADO DA DEGRADAÇÃO POR RADIAÇÃO GAMA E FRATURA SOB TENSÃO AMBIENTAL (ESC) NAS PROPRIEDADES DE POLÍMEROS VÍTREOS**

**Autor:** Alexandre Rangel de Sousa

**Orientador:** Elmo Silvano de Araújo

**Co-orientador:** Marcelo Silveira Rabello

## **RESUMO**

O objetivo deste estudo foi avaliar a degradação por fratura sob tensão ambiental (*environmental stress cracking* ou ESC) de alguns polímeros vítreos, o poli(metacrilato de metila), o poliestireno e o poli (metacrilato de metila) tenacificado (PMMA-t), após esses polímeros terem sido submetidos a diferentes doses de radiação gama. A exposição à radiação gama foi realizada com doses de até 200kGy utilizando uma fonte de cobalto-60. Foram feitas avaliações prévias sobre o efeito da radiação gama na estrutura do polímero por meio de ensaios de massa molar, espectroscopia no infravermelho e visível, e ensaios de absorção de líquido, em que foram comparados os resultados obtidos para os polímeros irradiados nas diferentes doses com os do não-irradiado. Os estudos de ESC consistiram em submeter os polímeros a ensaios de tração em diferentes taxas de deformação e relaxação de tensão sob líquido e sem líquido. Análises de microscopia ótica e eletrônica de varredura foram feitas na superfície de fratura após ensaios de ESC. A radiação gama promoveu intensas mudanças na massa molar do PMMA e PMMA-t e ocasionou apenas modificações moderadas no PS. As velocidades de absorção de etanol pelo PMMA e PMMA-t aumentaram com o aumento da dose. Para o PS a velocidade de absorção de querosene reduziu nas duas doses maiores (100 e 200kGy). O PMMA e o PMMA-t mostraram nítida dependência do efeito de ESC com a dose de radiação gama e com as condições de ensaio, evidenciada pela maior redução percentual da tensão de ruptura e deformação na ruptura verificada em ensaios realizados com líquidos em comparação aos sem líquido. O poliestireno mostrou a menor dependência do efeito de ESC com a dose de radiação gama.

**Palavras-chave:** PMMA; PMMA-tenacificado (PMMA-t); PS; degradação; radiação gama; ESC.

# **THE STUDY OF COMBINED EFFECT OF GAMMA RADIATION AND ENVIRONMENTAL STRESS CRACKING (ESC) DEGRADATION ON THE PROPERTIES OF GLASSY POLYMERS**

**Author:** Alexandre Rangel de Sousa

**Supervisor:** Elmo Silvano de Araújo

**Co-supervisor:** Marcelo Silveira Rabello

## **SUMMARY**

The aim of this study was evaluate the environmental stress cracking (ESC) degradation of PMMA, t-PMMA and PS after them being submitted up to 200kGy of gamma radiation doses using  $^{60}\text{Co}$  source. The effect of gamma radiation was measured by molar mass, UV-visible and FTIR spectroscopy and liquid absorption tests. The ESC behavior was studied by submit the polymer to tensile and relaxation tests under liquid to simulate the ESC action and compare with results obtained without liquid. Scanning and optic microscopy were done with the fracture surfaces of the samples after the tensile tests. The gamma radiation caused intense changes on PMMA and t-PMMA molar mass but not so much on PS. There was rising on ethanol kinetic absorption with rising doses on PMMA and t-PMMA and reduction of kerosene absorption on PS on higher doses (100 and 200kGy). PMMA and t-PMMA showed a clear dependence of the ESC effect with the gamma radiation dose and tests conditions as the higher percent reduction on stress and strain on the rupture when tests were done under liquid in comparison to test without liquid. The PS showed the lowest dependence of ESC effect with the gamma radiation dose.

**Keys words:** PMMA; toughened-PMMA (t-PMMA); PS; degradation; gamma radiation; ESC.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
<b>Figura 1</b>	Comportamento geral do volume x temperatura de polímeros semi-cristalinos e amorfos.....	28
<b>Figura 2</b>	Curvas tensão-deformação do PC, PS e PMMA, sob tração.....	30
<b>Figura 3</b>	Comportamento intrínseco do PS, PC e PMMA, avaliados mediante ensaio de compressão uniaxial.....	33
<b>Figura 4</b>	Seção transversal de um corpo-de-prova de poliestireno após um ensaio de tração. As <i>crazes</i> se formaram horizontalmente.....	36
<b>Figura 5</b>	Etapas de iniciação de <i>crazes</i> .....	38
<b>Figura 6</b>	Incorporação de material polimérico nas fibrilas através da zona ativa, a partir do volume.....	40
<b>Figura 7</b>	Elementos necessários para ocorrência de ESC: polímero, sob um esforço mecânico, na presença de um líquido.....	49
<b>Figura 8</b>	Massa molar viscosimétrica média do PMMA em função da dose de radiação gama..	73
<b>Figura 9</b>	Absorção de etanol do PMMA não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy.....	74
<b>Figura 10</b>	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 etanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.....	76
<b>Figura 11</b>	Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) 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 etanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.....	78
<b>Figura 12</b>	Dados de tração do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 2 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.....	79

<b>Figura 13</b>	Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 2 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.....	79
<b>Figura 14</b>	Dados de tração do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.....	80
<b>Figura 15</b>	Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.....	82
<b>Figura 16</b>	Dados de tração do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.....	83
<b>Figura 17</b>	Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.....	83
<b>Figura 18</b>	Dados de tração do PMMA não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, em função da velocidade de alongamento, sem líquido. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.....	84
<b>Figura 19</b>	Dados de tração do PMMA não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, em função da velocidade de alongamento, sob etanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.....	85
<b>Figura 20</b>	Corpos-de-prova de PMMA após ensaio de tração sob etanol, na velocidade de alongamento de 5 mm/min. (a-) - não-irradiado; (b-) - 25kGy.....	86
<b>Figura 21</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sem líquido. (a-) - não-irradiado; (b-) - irradiado na dose de 100kGy.....	87

<b>Figura 22</b>	Micrografia da superfície de fratura do PMMA não-irradiado, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sem líquido, destacando o provável local de início de fratura.....	87
<b>Figura 23</b>	Micrografia da superfície de fratura do PMMA irradiado com a dose de 100kGy, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sem líquido.....	88
<b>Figura 24</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA não-irradiado, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob etanol. (a-) - extremidade a partir da qual a fratura propagou; (b-) - outra extremidade do mesmo corpo-de-prova.....	89
<b>Figura 25</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA não-irradiado, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob etanol. (a-) - fim da zona lisa e início da transição para a zona de propagação rápida; (b-) - região de transição.....	90
<b>Figura 26</b>	Micrografia da superfície de fratura do PMMA irradiado com a dose de 100kGy, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob etanol.....	91
<b>Figura 27</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA irradiado com a dose de 100kGy, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob etanol. (a-) - marcas paralelas entre as ramificações; (b-) - mudanças de nível entre as ramificações.....	92
<b>Figura 28</b>	Micrografia da superfície de fratura do PMMA irradiado com 100kGy, ensaiado por tração, sob etanol, na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min.....	93
<b>Figura 29</b>	Imagem obtida por microscopia ótica do PMMA irradiado com 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob etanol.....	93
<b>Figura 30</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA irradiado com a dose de 25kGy, ensaiado por tração, sob etanol, nas seguintes velocidades de alongamento. (a-) - 0,2 mm/min; (b-) - 5 mm/min.....	94
<b>Figura 31</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA irradiado com a dose de 50kGy, ensaiado por tração, sob etanol, na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min. (a-) - visão geral; (b-) - detalhes das dendritas.....	95

<b>Figura 32</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA irradiado com a dose de 50kGy, ensaiado por tração, sob etanol, na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min. (a-) - duas regiões distintas: uma em que o etanol atua é caracterizada pelas dendritas e a outra com aspecto ondulado, típico de fratura de polímeros vítreos; (b-) - detalhes da região clara, de aspecto poroso, em torno das dendritas.....	96
<b>Figura 33</b>	Micrografia da superfície de fratura de outro corpo-de-prova de PMMA não-irradiado, ensaiado por tração, sob etanol, na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min.....	97
<b>Figura 34</b>	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 etileno glicol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.....	98
<b>Figura 35</b>	Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) 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 etileno glicol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.....	98
<b>Figura 36</b>	Dados de tração do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etileno glicol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.....	99
<b>Figura 37</b>	Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etileno glicol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.....	100
<b>Figura 38</b>	Dados de tensão de ruptura do PMMA não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, em função da velocidade de alongamento (a-) - sem líquido; (b-) - sob etileno glicol.....	101
<b>Figura 39</b>	Curvas médias de relaxação de tensão do PMMA, ensaiado sob etanol, a partir de uma força inicial de 200N.....	104
<b>Figura 40</b>	Curvas médias de relaxação de tensão do PMMA, ensaiado sob etanol, a partir de uma força inicial de 500N.....	104
<b>Figura 41</b>	Curvas de ensaios de tração do PMMA-t e PMMA.....	106
<b>Figura 42</b>	Espectros de transmissão na região do infravermelho (FTIR) do PMMA-t e PMMA.	107

<b>Figura 43</b>	Espectros de absorção do PMMA-t e PMMA na região do UV-visível.....	108
<b>Figura 44</b>	(a-) - Viscosidade intrínseca do PMMA-t em função da dose de radiação gama. (b-) - Comparação da variação percentual da viscosidade intrínseca do PMMA e PMMA-t com o aumento da dose de radiação- $\gamma$ .....	109
<b>Figura 45</b>	Espectro UV-visível do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 50 e 100kGy.....	110
<b>Figura 46</b>	Absorção de etanol do PMMA-t submetido a diferentes doses de radiação gama.....	110
<b>Figura 47</b>	Absorção de etileno glicol do PMMA-t submetido a diferentes doses de radiação gama.....	111
<b>Figura 48</b>	Ângulo de contato dinâmico do etileno glicol na superfície do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy.....	112
<b>Figura 49</b>	Espectros de transmissão na região do infravermelho (FTIR) do PMMA-t não-irradiado e irradiado com a dose de 100kGy.....	113
<b>Figura 50</b>	Curvas tensão-deformação do PMMA-t não-irradiado e irradiado com a dose de 100kGy. Ensaio realizado sob etileno glicol, na velocidade de alongamento de 100 mm/min.....	115
<b>Figura 51</b>	Dados de deformação na ruptura do PMMA-t em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol.....	116
<b>Figura 52</b>	Dados de deformação na ruptura (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA-t em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol.....	116
<b>Figura 53</b>	Corpos-de-prova de PMMA-t após ensaio de tração, na velocidade de alongamento de 100 mm/min. (a-) - não-irradiado, sem líquido; (b-) - não-irradiado, sob etanol; (c-) - 50kGy, sob etanol; (d-) - 100kGy, sob etanol; (e-) - não-irradiado, sob etileno glicol; (f-) - 25kGy, sob etileno glicol; (g-) - 50kGy, sob etileno glicol.....	118
<b>Figura 54</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com a dose de 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sem líquido.....	119

<b>Figura 55</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob etileno glicol.....	120
<b>Figura 56</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob etanol.....	120
<b>Figura 57</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol.....	121
<b>Figura 58</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t irradiado com a dose de 25kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol.....	122
<b>Figura 59</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol. (a-) - PMMA-t irradiado com a dose de 50kGy; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 100kGy.....	122
<b>Figura 60</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol. (a-) - PMMA-t irradiado com a dose de 50kGy; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 100kGy.....	124
<b>Figura 61</b>	Dados de deformação na ruptura (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA-t em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 10 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol.....	124
<b>Figura 62</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com a dose de 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 10 mm/min, sem líquido.....	125
<b>Figura 63</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 10 mm/min, sob etanol.....	126

<b>Figura 64</b>	Corpos-de-prova de PMMA-t após ensaio de tração sob etanol, na velocidade de alongamento de 10 mm/min. (a-) - não-irradiado; (b-) - 25kGy; (c-) - 50kGy; (d-) - 100kGy.....	126
<b>Figura 65</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado, ensaiado na velocidade de alongamento de 10 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol.....	128
<b>Figura 66</b>	Dados de deformação na ruptura do PMMA-t em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol.....	128
<b>Figura 67</b>	Dados de deformação na ruptura (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA-t em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol.....	129
<b>Figura 68</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com a dose de 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido.....	130
<b>Figura 69</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etileno glicol.....	130
<b>Figura 70</b>	Corpos-de-prova de PMMA-t após ensaio de tração sob etileno glicol, na velocidade de alongamento de 1 mm/min. (a-) - não-irradiado; (b-) - 25kGy; (c-) - 100kGy.....	131
<b>Figura 71</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etanol.....	132
<b>Figura 72</b>	Corpos-de-prova de PMMA-t após ensaio de tração sob etanol, na velocidade de alongamento de 1 mm/min. (a-) - não-irradiado; (b-) - 25kGy; (c-) - 50kGy; (d-) - 100kGy.....	133
<b>Figura 73</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol. (a-) - PMMA-t não-irradiado; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 100kGy.....	134

<b>Figura 74</b>	Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado, ensaiado sem líquido, em duas diferentes velocidades de alongamento: 1 mm/min e 100 mm/min.....	136
<b>Figura 75</b>	Dados de deformação na ruptura do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, em função da velocidade de alongamento, ensaiado sem líquido.....	136
<b>Figura 76</b>	Dados de deformação na ruptura do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, em função da velocidade de alongamento, ensaiado sob etanol.....	137
<b>Figura 77</b>	Dados de deformação na ruptura do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, em função da velocidade de alongamento, ensaiado sob etileno glicol.....	138
<b>Figura 78</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t ensaiado por tração, na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido, aresta de início de fratura. (a-) - PMMA-t não-irradiado; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 100kGy.....	139
<b>Figura 79</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t ensaiado por tração, na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido, região central. (a-) - PMMA-t não-irradiado; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 100kGy.....	139
<b>Figura 80</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t ensaiado por tração, na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido, região de início de fratura. (a-) - PMMA-t irradiado com a dose de 25kGy; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 50kGy.....	140
<b>Figura 81</b>	Micrografia da superfície de fratura do PMMA-t irradiado com a dose de 50kGy ensaiado por tração, na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido, região de encontro entre duas zonas de propagação de fratura.....	141
<b>Figura 82</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t ensaiado por tração, na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido, região central de propagação rápida de fratura. (a-) - PMMA-t irradiado com a dose de 25kGy; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 50kGy.....	141
<b>Figura 83</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t não-irradiado, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etanol. (a-) - 10kV; (b-) - 5kV.....	143

<b>Figura 84</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t não-irradiado, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etanol. (a-) - detalhe do ponto de início de fratura; (b-) - região longe do início de fratura.....	143
<b>Figura 85</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etanol. (a-) - 25kGy; (b-) - 50kGy.....	144
<b>Figura 86</b>	Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etileno glicol. (a-) - 0kGy; (b-) - 50kGy.....	145
<b>Figura 87</b>	Dados de tempo de ruptura em função da dose de radiação gama do PMMA-t, ensaiado sob etanol.....	147
<b>Figura 88</b>	Curvas de relaxação de tensão médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses 25, 50 e 100kGy, ensaiados sob etanol, a partir de uma força inicial de 400N...	148
<b>Figura 89</b>	Curvas de relaxação de tensão médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses 25, 50 e 100kGy, ensaiados sob etanol, a partir de uma força inicial de 800N...	149
<b>Figura 90</b>	Curvas de relaxação de tensão médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses 25, 50 e 100kGy, ensaiados sob etileno glicol, a partir de uma força inicial de 800N.....	149
<b>Figura 91</b>	Curvas de relaxação de tensão médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses 25 e 100kGy, ensaiados sob etileno glicol, a partir de uma força inicial de 400N.....	150
<b>Figura 92</b>	Curvas de relaxação de tensão médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com a dose 100kGy, ensaiados sem líquido. (a-) - 400N; (b-) - 800N.....	151
<b>Figura 93</b>	Absorção de querosene do PS não-irradiado e irradiado com as doses de 50, 100 e 200kGy.....	153
<b>Figura 94</b>	Espectro UV-visível do PS não-irradiado e irradiado com as doses de 100 e 200kGy.	154
<b>Figura 95</b>	Dados de tração do PS em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob os ambientes: sem líquido, querosene e butanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.....	155

<b>Figura 96</b>	Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PS em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob os diferentes ambientes: sem líquido, querosene e butanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.....	156
<b>Figura 97</b>	Dados de tração do PS em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob os ambientes: sem líquido e butanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.....	157
<b>Figura 98</b>	Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PS em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob os diferentes ambientes: sem líquido e butanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.....	157
<b>Figura 99</b>	Dados de tração do PS em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob os ambientes: sem líquido, querosene e butanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.....	158
<b>Figura 100</b>	Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PS em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob os diferentes ambientes: sem líquido, querosene e butanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.....	159
<b>Figura 101</b>	Micrografia da superfície de fratura do PS irradiado com a dose de 100kGy e ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob butanol.....	160
<b>Figura 102</b>	Micrografias da superfície de fratura do PS irradiado com a dose de 100kGy e ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob butanol. (a-) - região de início de fratura; (b-) - detalhe do padrão ondulado que circunda a região circular de início de fratura.....	161
<b>Figura 103</b>	Micrografia da superfície de fratura do PS irradiado com a dose de 100kGy e ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob querosene....	161
<b>Figura 104</b>	Micrografias da superfície de fratura do PS irradiado com a dose de 100kGy e ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob querosene. (a-) - região de início de fratura; (b-) - detalhe da região de propagação rápida de fratura, com aspecto ondulado.....	162

<b>Figura 105</b>	Micrografia da superfície de fratura do PS não-irradiado e ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob querosene.....	163
<b>Figura 106</b>	Tempos médios de ruptura do PS por relaxação de tensão, sob querosene, a partir das forças iniciais. (a-) - 500N e (b-) - 1200N. (a-) - 500N; (b-) - 1200N.....	164
<b>Figura 107</b>	Curvas de relaxação de tensão médias do PS, ensaiado sob querosene, a partir das forças iniciais. (a-) - 500N; (b-) - 1200N.....	164
<b>Figura 108</b>	Tempo médio de ruptura do PS por relaxação de tensão, sob butanol, a partir da força inicial de 1200N.....	165
<b>Figura 109</b>	Curvas de relaxação de tensão médias do PS, ensaiado sob butanol, a partir da força inicial de 1200N.....	166
<b>Figura 110</b>	Curvas de relaxação de tensão médias do PS, ensaiado sob butanol, a partir da força inicial de 500N.....	166
<b>Figura 111</b>	Gráficos de viscosidade reduzida em função da concentração, para determinação da viscosidade intrínseca do PMMA: (a-) - não-irradiado; (b-) - 25kGy; (c-) - 50kGy; (d-) - 100kGy.....	182
<b>Figura 112</b>	Dados de viscosidade reduzida em função da concentração, para determinação da viscosidade intrínseca do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25kGy, 50kGy e 100kGy.....	182

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela</b>		<b>Página</b>
<b>Tabela 1</b>	Comparação entre $T_g$ , unidade estrutural e natureza cristalina de alguns polímeros....	29
<b>Tabela 2</b>	Comparação entre propriedades mecânicas e $T_g$ dos polímeros vítreos PS, PC e PMMA.....	31
<b>Tabela 3</b>	Dados fornecidos pela Resarbrás sobre o PMMA-t e seus constituintes.....	65
<b>Tabela 4</b>	Dados de parâmetro de solubilidade.....	65
<b>Tabela 5</b>	Tempo de falha do PMMA a partir de ensaios de relaxação.....	102
<b>Tabela 6</b>	Índice de carbonila para o PMMA-t não-irradiado e irradiado com 100kGy.....	114
<b>Tabela 7</b>	Resultados de massa molar e polidispersidade do PS em função da dose de radiação gama.....	152
<b>Tabela 8</b>	Dados de tração do PMMA, ensaiado sem líquido, na velocidade de alongamento. (a-) - 0,2 mm/min; (b-) - 0,5 mm/min; (c-) - 2 mm/min; (d-) - 5 mm/min.....	183
<b>Tabela 9</b>	Dados de tração do PMMA, ensaiado sob etanol, na velocidade de alongamento. (a-) - 0,2 mm/min; (b-) - 0,5 mm/min; (c-) - 2 mm/min; (d-) - 5 mm/min.....	185
<b>Tabela 10</b>	Dados de tração do PMMA, ensaiado sem líquido e sob etileno glicol. (a-) - 0,5 mm/min, sem líquido; (b-) - 5 mm/min, sem líquido; (c-) - 0,5 mm/min, etileno glicol; (d-) - 5 mm/min, etileno glicol.....	188
<b>Tabela 11</b>	Dados de tração do PMMA-t, ensaiado sem líquido, na velocidade de alongamento. (a-) - 1 mm/min; (b-) - 10 mm/min; (c-) - 100 mm/min.....	191
<b>Tabela 12</b>	Dados de tração do PMMA-t, ensaiado sob etanol, na velocidade de alongamento. (a-) - 1 mm/min; (b-) - 10 mm/min; (c-) - 100 mm/min.....	194

<b>Tabela 13</b>	Dados de tração do PMMA-t, ensaiado sob etileno glicol, na velocidade de alongamento. (a-) - 1 mm/min; (b-) - 100 mm/min.....	197
<b>Tabela 14</b>	Dados de tração do PS, ensaiado sem líquido, na velocidade de alongamento. (a-) - 0,2 mm/min; (b-) - 1 mm/min; (c-) - 5 mm/min.....	199
<b>Tabela 15</b>	Dados de tração do PS, ensaiado sob butanol, na velocidade de alongamento. (a-) - 0,2 mm/min; (b-) - 1 mm/min; (c-) - 5 mm/min.....	202
<b>Tabela 16</b>	Dados de tração do PS, ensaiado sob querosene, na velocidade de alongamento. (a-) - 0,2 mm/min; (b-) - 5 mm/min.....	205

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

**ASTM** - American Society for Testing and Materials;

$\sigma_b$  - diferença de tensão (critério de iniciação de Sternstein e Ongchin);

$\sigma_d$  - tensão de estiramento na interface microfibrilação/volume polimérico;

$\sigma_y$  - é a tensão de escoamento tênsil (critério de iniciação de Kambour);

$\beta$  - porosidade (critério de iniciação de Argon);

$\beta_i$  - porosidade inicial (critério de iniciação de Argon);

$E_v$  - energia de vaporização;

$\Delta H_v$  - calor latente de vaporização;

$\Delta T$  - é a diferença entre a  $T_g$  e a temperatura de teste (critério de iniciação de Kambour);

$\epsilon_c$  - deformação crítica para início de *crazes*;

$\mu$  - módulo de cisalhamento (critério de iniciação de Argon);

$\tau$  - tensão de escoamento por cisalhamento (critério de iniciação de Argon);

$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$  - tensões principais;

$\lambda$  - razão de alongamento das fibrilas;

$\lambda_{DZ}$  - razão de estiramento natural;

$\delta_t$  - parâmetro de solubilidade de Hildebrand;

$\delta_D$  - termo do parâmetro de solubilidade referente às interações interatômicas apolares;

$\delta_H$  - termo do parâmetro de solubilidade referente às interações moleculares devido a ligações de hidrogênio;

$\delta_P$  - termo do parâmetro de solubilidade referente às interações moleculares dipolares;

$\alpha$  - partícula emitida pelo núcleo, constituída de dois prótons e dois nêutrons;

$\beta$  - partícula emitida pelo núcleo, constituída de um elétron;

$\gamma$  - radiação eletromagnética emitida por um elemento radioativo devido à excitação do núcleo;

**C** - concentração da substância difusente;

**CED** - densidade de energia coesiva;

**COC** - copolímero de ciclo-olefina;

**DIN** - Deutsches Institut für Normung;

**e** - elétron;

**eV** - elétron-volt. Medida de energia. Corresponde a  $1,6 \times 10^{-19} \text{J}$ .

**E** - módulo de Young;

$E_D$  - termo da energia de vaporização referente às interações interatômicas apolares;

$E_H$  - termo da energia de vaporização referente às interações moleculares devido a ligações de hidrogênio;

$E_P$  - termo da energia de vaporização referente às interações moleculares dipolares;

**ESC** - (sigla referente ao termo: *environmental stress cracking*). Tradução: fratura sob tensão ambiental.

**F** - taxa de transferência pela área de seção transversal unitária;

**G** - número de eventos por 100eV de energia depositada;

**HDT** - (sigla referente ao termo: heat deflection temperature). Tradução: temperatura de distorção térmica;

**HIPS** - poliestireno de alto impacto (PSAI);

**HSP** - parâmetro de solubilidade de Hansen;

**I<sub>1</sub>** - primeiro invariante de tensão (critério de iniciação de Sternstein e Ongchin);

**ID** - grau de polidispersidade;

**ISO** - International Standards Organization;

**LET** - (sigla referente ao termo: linear energy transfer). Tradução: transferência linear de energia;

**Me** - massa molar entre dois pontos de contato;

**M<sub>v</sub>** - massa molar viscosimétrica média;

**M<sub>n</sub>** - massa molar numérica média;

**M<sub>w</sub>** - massa molar ponderal média;

**MFI** - índice de fluidez;

**PALS** - (sigla referente ao termo: positron annihilation lifetime spectroscopy). Tradução: espectroscopia de aniquilação de pósitrons;

**PMMA** - poli(acrilato de butila);

**PC** - policarbonato;

**PE** - polietileno;

**PBA** - poli(acrilato de butila);

**PMMA-t** - poli(metacrilato de metila) tenacificado;

**PP** - polipropileno;

**PS** - poliestireno;

**PTFE** - politetrafluoretileno;

**R** - constante universal dos gases;

**R<sub>a</sub>** - diferença modificada entre o HSP para um solvente e outro material;

**RED** - diferença relativa de energia;

**R<sub>o</sub>** - o maior valor possível de R<sub>a</sub>, para que um líquido exerça uma boa interação com um polímero;

**SEC** - (sigla referente ao termo: size exclusion chromatography). Tradução: cromatografia por exclusão de tamanho;

**T** - temperatura;

**T<sub>g</sub>** - temperatura de transição vítrea;

**T<sub>m</sub>** - temperatura de fusão cristalina;

**V** - volume molar;

**x** - coordenada espacial medida normal à seção transversal;

# SUMÁRIO

	<b>Página</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>24</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>27</b>
<b>2.1 Polímeros vítreos.....</b>	<b>27</b>
2.1.1 Comportamento mecânico de polímeros vítreos .....	30
<b>2.2 Microfibrilamento (<i>crazing</i>).....</b>	<b>34</b>
<b>2.3 Fratura sob tensão ambiental (<i>environmental stress cracking</i> ou ESC).....</b>	<b>42</b>
2.3.1 Parâmetro de solubilidade.....	44
2.3.2 Investigação de ESC.....	48
<b>2.4 Interação da radiação gama com a matéria.....</b>	<b>52</b>
2.4.1 Radiação gama e os polímeros.....	55
2.4.2 Degradação radiolítica de polímeros.....	59
2.4.2.1 Poliestireno.....	61
2.4.2.2 Poli (metacrilato de metila).....	62
<b>3 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>64</b>
<b>3.1 Material.....</b>	<b>64</b>
<b>3.2 Irradiação das amostras.....</b>	<b>66</b>
<b>3.3 Efeito da radiação-<math>\gamma</math>.....</b>	<b>66</b>
3.3.1 Viscosimetria Capilar.....	66
3.3.2 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC).....	68
3.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	68
3.3.4 Espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-visível).....	68

<b>3.4</b>	<b>Ensaio de tração em diferentes taxas de deformação.....</b>	<b>69</b>
<b>3.5</b>	<b>Ensaio de relaxação.....</b>	<b>70</b>
<b>3.6</b>	<b>Microscopia eletrônica de varredura.....</b>	<b>70</b>
<b>3.7</b>	<b>Absorção de líquido.....</b>	<b>71</b>
<b>3.8</b>	<b>Medidas de ângulo de contato.....</b>	<b>71</b>
<b>3.9</b>	<b>Microscopia ótica.....</b>	<b>71</b>
	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>72</b>
<b>4.1</b>	<b>PMMA.....</b>	<b>72</b>
4.1.1	Efeitos da radiação gama no PMMA.....	72
4.1.1.1	Massa molar.....	72
4.1.1.2	Absorção de etanol.....	73
4.1.2	ESC do PMMA avaliado por tensão-deformação sob etanol.....	75
4.1.3	Superfícies de fratura das amostras de PMMA ensaiadas por tração, sem líquido e sob etanol.....	86
4.1.4	ESC do PMMA avaliado por tensão-deformação sob etileno glicol.....	97
4.1.5	ESC do PMMA avaliado por relaxação de tensão.....	101
<b>4.2</b>	<b>PMMA-tenacificado (PMMA-t).....</b>	<b>105</b>
4.2.1	Comparações entre o PMMA-t e o PMMA.....	105
4.2.2	Efeitos da radiação no PMMA-t.....	108
4.2.3	ESC do PMMA-t avaliado por tensão-deformação.....	114
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura após ensaios de tração.....	138

4.2.4.1	Velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido.....	138
4.2.4.2	Velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etanol.....	142
4.2.4.3	Velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etileno glicol.....	144
4.2.5	ESC do PMMA-t avaliado por relaxação.....	145
<b>4.3</b>	<b>PS.....</b>	<b>152</b>
4.3.1	Efeito da radiação gama no PS.....	152
4.3.1.1	Massa molar.....	152
4.3.1.2	Absorção de líquido.....	152
4.3.1.3	UV-visível.....	153
4.3.2	ESC do PS avaliado por tensão-deformação.....	154
4.3.3	Superfícies de fratura das amostras de PS ensaiadas por tração, sob butanol e querosene.....	160
4.3.4	ESC do PS avaliado por relaxação de tensão.....	163
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>167</b>
<b>6</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>169</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>170</b>
	<b>APÊNDICES.....</b>	<b>180</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>207</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A diversificação bem como o aumento global no emprego de materiais poliméricos em numerosas aplicações tecnológicas exige como contrapartida um profundo entendimento da resposta das macromoléculas desses materiais ao serem submetidas a ambientes danosos com possibilidade de degradação (SMITH et al., 2001). Os polímeros são sensíveis a vários tipos de agentes ambientais e podem sofrer degradação quando expostos, por exemplo, a luz solar, chuva, radiação, entre outros. Estudos mostraram que tais fatores externos podem modificar muitas propriedades físicas e químicas dos polímeros (SOUSA, 2006; SOUSA, 2004; RABELLO; WHITE, 1997; RABEK, 1995; CHARLESBY, 1967; KAMBOUR, 1964; BOVEY, 1958).

A interação entre o polímero e o meio de disposição final é responsável por grande maioria das causas de falha prematura, já que não é possível evitar todas as possibilidades de contatos danosos aos polímeros devido a determinados agentes ambientais, o que pode ser, por exemplo, um simples eventual contato com um agente de limpeza. Daí a importância de estudos realizados com materiais poliméricos quanto a sua resposta a certos meios de exposição. Neste trabalho duas condições principais de exposição foram avaliadas: a radiação gama e a ação de fluidos em polímeros submetidos a condições de tensionamento.

Quando um polímero é submetido a esforços mecânicos abaixo do ponto de escoamento, sob ar, a falha do produto pode ocorrer após um determinado período de tempo, que pode ser muito longo. A exposição do polímero simultaneamente à tensão, ou deformação, e a um meio químico pode resultar em uma drástica redução do tempo de falha. Tal fenômeno é denominado fratura sob tensão ambiental (*environmental stress cracking* ou ESC) (WANG et al., 2003).

Segundo Maxwell e Turnbull (2000), a degradação por ESC é responsável por cerca de 30% das falhas prematuras de plásticos de engenharia em serviço. Sua gravidade é principalmente atribuída à multiplicidade de condições possíveis de contato entre polímero e líquido, desde situações de projeto como líquidos de embalagem plástica, até um contato eventual. O líquido atua localmente plastificando a região de contato, reduzindo a tensão de fratura local, ocasionando falha frágil do produto.

A radiação gama é aplicada em polímeros para diferentes objetivos, entre os quais, esterilização de artefatos a serem empregados em situações de rigor de asseio como os da área médica. Ela elimina qualquer forma de vida, como bactérias e vírus; em litografia, especialmente em polímeros que são modificados estruturalmente por esse tipo de radiação, com redução ou aumento na massa molar, o que vai favorecer a remoção de camadas durante a operação (CLOUGH, 2001). Sendo assim, a irradiação de polímeros pode provocar mudanças estruturais significativas que, dependendo das aplicações podem ser benéficas ou negativas. No caso da proposta de uso em esterilização, em muitas ocasiões há uma deterioração das propriedades do polímero. Diversos estudos relatam a sensibilidade de polímeros à radiação gama, o que leva a um controle da dose sobre o material (CHARLESBY, 1967; BOVEY, 1958). Polímeros sob irradiação gama sofrem mudança na massa molar devido à cisão e/ou reticulação de cadeias. Alguns polímeros, como o poli(metacrilato de metila) (PMMA), sofrem predominantemente cisão de cadeia quando exposto à radiação gama, enquanto que outros, como o polietileno (PE), sofrem reticulação (CHAPIRO, 1995). Em certos casos podem ocorrer os dois fenômenos, cisão e reticulação, simultaneamente, por exemplo, com o polipropileno (PP) (CLOUGH, 2001).

Durante o uso pode acontecer de um polímero ter sido submetido à radiação gama e posteriormente ser submetido a condições em que possa ocorrer degradação por ESC. Importante saber se há interação entre tais agentes causadores de degradação. Foram encontrados poucos trabalhos na literatura (RAMANI et al. 2003; LIN; LEE, 1992) abordando esses dois tipos de degradação atuando em conjunto sobre os polímeros, os quais não apresentam uma investigação detalhada sobre o tema. Daí a justificativa do atual trabalho: investigar a influência da irradiação gama no comportamento de ESC de alguns polímeros vítreos.

A metodologia do atual estudo é similar à utilizada em um trabalho anterior em que foi analisada a influência do nível de fotodegradação no comportamento de ESC do poliestireno (SOUSA, 2004).

Os polímeros utilizados no atual estudo, poli(metacrilato de metila), poli(metacrilato de metila) tenacificado e poliestireno, foram expostos a diferentes doses de radiação gama e as mudanças estruturais avaliadas por meio de ensaios de massa molar e espectroscopia no infravermelho, ultravioleta e visível. A influência da radiação gama na

susceptibilidade a ESC foi investigada mediante ensaios de tração e relaxação de tensão, utilizando diferentes líquidos durante a aplicação do esforço. Os resultados foram comparados com os obtidos sem o uso de líquido. Ensaio complementares de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e afinidade líquido/polímero foram realizados com o objetivo de se obter informações sobre os mecanismos de deformação dos polímeros durante a ação de ESC, a forma de atuação do líquido durante a degradação por ESC e a interação entre a degradação por radiação gama e degradação por ESC.

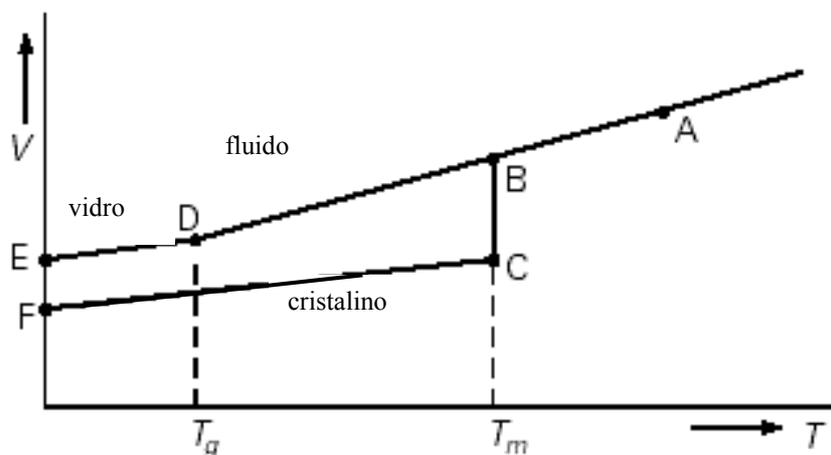
## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Polímeros vítreos

Em geral, em uma transição sólido-líquido, o sólido é cristalino e se transforma em líquido no ponto de fusão,  $T_m$  (temperatura de fusão cristalina). Essa transição é, em quase todos os casos, acompanhada por um aumento de volume e na quantidade de calor, o calor de fusão. Alguns sólidos, entretanto, não são aptos a cristalizar, como resultado de uma estrutura molecular muito irregular, ou resfriamento brusco. Como resultado, a estrutura molecular final do sólido é desordenada, amorfa, denominada de estado vítreo (VAN DER VEGT, 2006). Quando ocorre um empacotamento das macromoléculas resultando em um arranjo ordenado, tem-se uma estrutura cristalina (CALLISTER, 1994). Segundo Alves et al. (2001), em termos estruturais, os vidros são caracterizados pela ausência de ordem a longas distâncias. A maior diferença entre os estados amorfos, sólido (vítreo) e líquido, é que no primeiro, a mobilidade molecular é restrita a vibrações e rotações de curta-distância, enquanto o estado líquido caracteriza-se por uma considerável mobilidade segmental ou conformacional devido à rotação em torno das ligações químicas (STEVENS, 1999).

A temperatura em que ocorre a vitrificação, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), depende da velocidade de resfriamento; quanto mais rápido for, maiores serão as tensões internas no material. Além disso, seu valor aumenta com a velocidade de resfriamento, indicando que o fenômeno não é de natureza termodinâmica, mas sim de natureza cinética (MARINHO, 2005). Por isso, um polímero vítreo é metaestável, embora sua relaxação seja tão lenta (mais do que algumas dezenas de anos) a ponto de não ter relevância prática (COSTA, 2000). A Figura 1 ilustra a mudança de volume quando ocorre a solidificação por meio da cristalização e no caso em que o sólido permanece amorfo. A região BC, referente à cristalização, mostra um “salto” no volume, característico de uma transição de primeira ordem em que há uma grande mudança estrutural. O segmento ABDE, referente à formação do material no estado vítreo indica um volume final maior da fase vítrea, em comparação ao material que cristalizou. A diferença observada é devido à estrutura final desordenada do estado vítreo (ponto E). A diferença de volume entre a fase vítrea e a fase cristalina, dada pela distância entre as linhas ED e FC, é denominada de volume livre. O

ponto D, em que há uma mudança de inclinação da curva, ou seja, do coeficiente de expansão, é a temperatura de transição vítrea (VAN DER VEGT, 2006). Como não ocorrem mudanças no grau de ordenação da estrutura molecular e a transformação se dá de um estado de equilíbrio (líquido) para um de não equilíbrio (vítreo), a  $T_g$  é considerada uma transição de segunda ordem (MARINHO, 2005).



**Figura 1 - Comportamento geral do volume x temperatura de polímeros semicristalinos e amorfos (VAN DER VEGT, 2006).**

A magnitude da  $T_g$  de um polímero é resultante da competição entre movimentos térmicos e forças de atração entre as cadeias. O movimento térmico depende da liberdade que a cadeia tem para mudar a conformação. Quando a liberdade de uma cadeia é maior, ela é submetida a um movimento térmico mais forte do que uma cadeia que, por exemplo, como resultado do impedimento de rotação, é mais rígida. Os movimentos térmicos serão dificultados se a cadeia principal é rígida, se possui grupos laterais volumosos, ou tem reticulações. A polaridade dos grupos presentes afeta as forças de atração intermoleculares. Uma maior força de atração implica em menor mobilidade, e conseqüentemente, maior valor de  $T_g$ . A Tabela 1 apresenta tais influências. O polietileno (PE) possui alta flexibilidade da cadeia principal, não tem grupos volumosos, nem polares, e por isso uma baixa  $T_g$ . O poliestireno (PS) e o poli(metacrilato de metila) (PMMA) possuem grupos laterais volumosos, com o PMMA tendo um grupo lateral a mais e a influência da polaridade pelo oxigênio. O policarbonato (PC) tem a cadeia principal rígida, com anéis aromáticos, grupos laterais volumosos e grupos polares (VAN DER VEGT, 2006).

Tabela 1 - Comparação entre a  $T_g$ , unidade estrutural e natureza cristalina de alguns polímeros (VAN DER VEGT, 2006).

Polímero	Unidade Monomérica	$T_g$ (°C)	Natureza
Poliétileno (PE)	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \right]_n$	-120	cristalino
Poliestireno (PS)	$\left[ \text{CH}_2 - \text{CH} \left( \text{C}_6\text{H}_5 \right) \right]_n$	95	vítreo
Poli (metacrilato de metila) (PMMA)	$\left[ \text{CH}_2 - \text{C} \left( \begin{array}{c} \text{O}-\text{CH}_3 \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) \right]_n$	110	vítreo
Policarbonato (PC)	$\left[ \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C} \left( \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array} \right) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) \right]_n$	150	vítreo

O volume livre no estado vítreo permite alguns movimentos curtos para pequenas partes da cadeia ou grupos laterais. Estes movimentos são possíveis a partir de determinados valores de temperatura e proporcionam pequena queda na rigidez. Devido essas modificações serem pequenas, relativamente às ocorridas na temperatura de transição vítrea, tais temperaturas são conhecidas como temperaturas de transição vítrea secundárias. Uma transição vítrea secundária é, em geral, importante para a resistência ao impacto de um polímero. Ela cria a possibilidade de dissipação de energia em situações de carga de choque, tornando o polímero menos frágil (VAN DER VEGT, 2006).

Quanto aos materiais poliméricos, segundo Rabello (2000), existem dois requisitos básicos para a cristalização: regularidade da estrutura molecular e polaridade dos substituintes laterais. Polímeros possuindo tais requisitos são denominados de cristalizáveis. Ele ainda destaca que para haver cristalização a partir do estado fundido (*melt*) deve-se ter um resfriamento lento ou por tempo prolongado em determinadas temperaturas. Grupos laterais volumosos, estruturas atáticas, entre outros, favorecem a obtenção de um polímero vítreo.

### 2.1.1 Comportamento mecânico de polímeros vítreos

A partir de um teste de tração convencional como método experimental, conclui-se geralmente que o PC é um material dúctil, apresentando deformação macroscópica na ruptura de 80 a 100%, enquanto o PS é frágil, em regra não se deformando mais que 5%. A explicação para o comportamento oposto desses polímeros vítreos aparentemente semelhantes é normalmente obtida nas observações experimentais, ao se constatar que o PC se deforma por cisalhamento, que é um mecanismo de deformação associado aos polímeros mais tenazes, e o PS por microfibrilamento (*crazing*), um mecanismo de deformação comum aos polímeros que se comportam de maneira frágil (SMIT et al., 2000). As curvas tensão-deformação dos polímeros, PS, PMMA e PC mostradas na Figura 2 evidenciam o comportamento frágil dos dois primeiros, enquanto o PC sofre grande alongamento antes da ruptura (VAN MELICK, 2002). Os polímeros vítreos são quase sempre considerados frágeis, a não ser que a temperatura de uso esteja acima de uma transição vítrea secundária significativa, o que implicará no aumento da resistência ao impacto, como acontece com o policarbonato na temperatura ambiente (VAN DER VEGT, 2006).

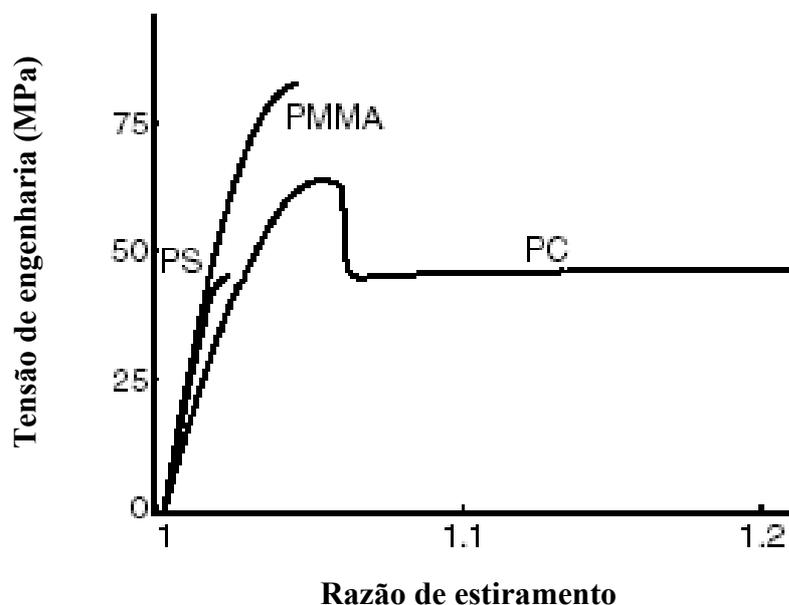


Figura 2 - Curvas tensão-deformação do PC, PS e PMMA, sob tração (VAN MELICK, 2002).

A Tabela 2 apresenta valores de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e resistência ao impacto de três polímeros vítreos, o PS, o PMMA e o PC. Ao se comparar os dados de resistência ao impacto, conclui-se que o PC é tenaz, apesar do maior valor de  $T_g$  (VAN DER VEGT, 2006).

**Tabela 2 - Comparação entre propriedades mecânicas e  $T_g$  dos polímeros vítreos PS, PC e PMMA (VAN DER VEGT, 2006).**

<b>Polímero</b>	<b><math>T_g</math> (°C)</b>	<b>Deformação na ruptura (%)</b>	<b>Resistência ao impacto com entalhe (kJ/m<sup>2</sup>)</b>
PS	95	3-4	2
PMMA	110	3-7	2-3
PC	150	80-150	20-35

O comportamento macroscópico exibido contrasta com medidas de deformação realizadas microscopicamente. Foi observado que as fibrilas que unem as superfícies de *crazes* (microfibrilações) no PS sofrem deformação de até 300%, ou seja, há um comportamento intrínseco dúctil, enquanto a deformação microscópica máxima nas bandas de cisalhamento locais do PC é relativamente mais limitada, em torno de 100%. Foi também demonstrado que essa deformação local máxima pode ser predita, e então esperada, a partir de dados sobre a estrutura da rede molecular. Com base nesses argumentos pode-se afirmar que o PS é um polímero potencialmente tenaz enquanto o PC é apenas moderadamente tenaz (SMIT et al., 2000). Para avaliação do comportamento de deformação intrínseco de um polímero são necessários testes em que estão ausentes fenômenos de localização como empescoamento e microfibrilamento (*crazing*) (VAN MELICK, 2002).

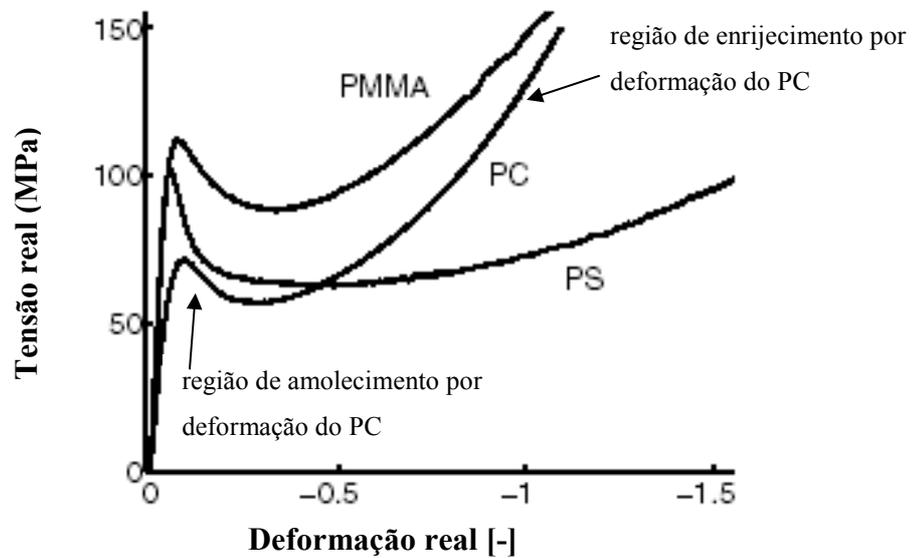
Os aspectos principais da resposta mecânica intrínseca a grandes deformações de um polímero vítreo podem ser medidos por experimentos de compressão uniaxial (SMIT et al., 2000). O comportamento pós-escoamento obtido mediante ensaio de compressão uniaxial tem um papel fundamental na previsão de desempenho macroscópico do polímero

submetido a tensões de tração e pode ser usado para definir se um material é dúctil ou frágil (VAN MELICK, 2002). Nos polímeros vítreos, o comportamento pós-escoamento é composto pelo “amolecimento por deformação intrínseco” seguido pelo “enrijecimento por deformação” (GOVAERT et al., 2001).

O “amolecimento intrínseco” é o fator dominante no fenômeno de localização plástica, como empescoamento, formação de bandas de cisalhamento e microfibrilamento (GOVAERT et al., 2001). Consiste na queda da tensão logo após o escoamento (VAN MELICK, 2002). Com o aumento da deformação, o efeito do “amolecimento intrínseco” é saturado e a tensão volta a crescer. Esse aumento da tensão consiste no “enrijecimento por deformação” (Figura 3) (MEIJER; GOVAERT, 2005).

O “amolecimento por deformação” é resultante das forças secundárias entre as cadeias poliméricas e está, então, estritamente relacionado ao escoamento e à resposta viscoelástica pré-escoamento. O “enrijecimento por deformação”, ao contrário, origina da resposta elasto-borrachosa da rede de emaranhados e não é, por isso, relacionado ao comportamento de escoamento e “amolecimento por deformação” (SMIT et al., 2000). O “enrijecimento por deformação” é diretamente relacionado à densidade de pontos de contato (*entanglements*). A densidade de pontos de contato é proporcional ao inverso da massa molar entre os pontos de contato ( $M_e$ ). Para o PS, a massa molar entre pontos de contato ( $M_e$ ) é aproximadamente 20.000, enquanto que, para o PC é aproximadamente 2.000 (MEIJER; GOVAERT, 2005).

A localização da deformação é induzida pelo “amolecimento por deformação intrínseco” e a evolução desta zona plástica localizada depende do efeito estabilizador do “enrijecimento por deformação”. O “amolecimento por deformação” é bem mais pronunciado no PS do que no PC, enquanto o “enrijecimento por deformação” é menor, conseqüentemente não estabilizando a localização acentuada de deformação (MEIJER; GOVAERT, 2005). O PC, por outro lado, apresenta um “amolecimento intrínseco” limitado, conseqüentemente, a localização da deformação é apenas moderada e pode facilmente ser estabilizada pelo “enrijecimento por deformação” mais pronunciado. O PMMA apresenta comportamento intermediário aos outros dois polímeros (Figura 3) (VAN MELICK, 2002).



**Figura 3 - Comportamento intrínseco do PS, PC e PMMA, avaliados mediante ensaio de compressão uniaxial (VAN MELICK, 2002).**

Para melhorar a ductilidade de um polímero deve-se evitar a localização severa da deformação mediante a eliminação do “amolecimento por deformação intrínseco” e aumento da contribuição da rede polimérica por “enrijecimento por deformação”. Ao modificar o comportamento de escoamento, por exemplo, mediante um pré-tratamento térmico ou mecânico (rejuvenescimento), aumento de temperatura, adição de plastificantes, a tensão sobre o polímero é reduzida e não se alcançam níveis críticos para o início da localização da deformação (VAN MELICK et al., 2003).

Van Melick (2002) submeteu o PS a um pré-tratamento mecânico, mediante ensaio de compressão em que a espessura da amostra foi reduzida em 30%. Tal procedimento eliminou o “amolecimento intrínseco”, a tensão de escoamento foi reduzida e o polímero apresentou comportamento posterior dúctil, sob tração. Ele observou que tal comportamento era transitório. Algumas horas após o esforço de compressão, o polímero tornou-se novamente frágil sob tração (envelhecimento). Foi também observado que o pré-tratamento mecânico provocou o aumento da densidade do polímero. Segundo Meijer e Govaert (2005), pela teoria clássica do volume livre, o aumento da densidade sempre implica em aumento da tensão de escoamento. Comportamento contrário ocorreu com o

polímero submetido a um pré-tratamento mecânico. Cangialosi et al. (2005), trataram o pré-tratamento mecânico como uma transição amorfa-amorfa, a partir de dados de volume livre, obtidos por espectroscopia de aniquilação de pósitrons (PALS). Eles verificaram que a compressão sobre o polímero causa o aumento do tamanho dos poros microscópicos e reduz a concentração deles. Com o envelhecimento das amostras, o tamanho dos poros voltou a reduzir, tendendo ao valor inicial, mas a concentração permaneceu constante. Para Meijer e Govaert (2005), o pré-tratamento mecânico consiste no enfraquecimento local das ligações secundárias por meio de tensão. Isso faz com que as moléculas poliméricas fluam sob tensão constante até a região de “enrijecimento por deformação”.

Outra forma de aumentar a tenacidade de polímeros vítreos e frágeis é pelo ajuste microestrutural, com a introdução de uma segunda fase dispersa (JANSEN et al., 2001). Van Melick et al. (2003) associaram a transição frágil-dúctil a uma escala de comprimento absoluta. Os dados foram obtidos por simulação e comparados com resultados experimentais. Eles concluíram que a introdução de uma segunda fase dispersa, constituída de partículas de dimensões nanométricas, na matriz vítrea frágil induz ao aumento da área superficial da fase vítrea e que a  $T_g$  na superfície livre do polímero é inferior a  $T_g$  volumétrica, a qual só apresenta o valor esperado a partir de uma profundidade de 100nm. A menor  $T_g$  aumenta a mobilidade das cadeias e a localização da deformação é evitada.

## 2.2 Microfibrilamento (*crazing*)

Os polímeros vítreos exibem tipicamente dois tipos de comportamento antes da falha, em resposta aos esforços aplicados: escoamento por cisalhamento e microfibrilamento (TIJSSENS et al., 2000).

O escoamento por cisalhamento em polímeros vítreos ocorre quando a tensão principal máxima é compressiva e implica na formação de um grande número de bandas de cisalhamento microscópicas. O polímero mostra uma substancial ductilidade e uma eventual fratura ocorre após grandes deformações, por um mecanismo de cisão de cadeia (GEARING; ANAND, 2004).

Microfibrilamento é um modo de deformação plástica localizada que ocorre particularmente em polímeros vítreos submetidos a tensões tênses. Em contraste ao

escoamento por cisalhamento, que resulta em uma dissipação de energia relativamente alta, o microfibrilamento é freqüentemente um precursor de fratura frágil, pois, embora haja considerável deformação plástica e absorção de energia na iniciação, crescimento e fratura de *crazes*, que são as estruturas formadas nesse mecanismo de deformação, o processo se dá de forma altamente localizada e confinado a um volume muito pequeno do material (XIAO et al., 1995). *Crazes* são precursores de trincas (SOCRATE et al., 2001). Rabello (2000) denominou as *crazes* de microfibrilações.

As microfibrilações se diferenciam de micro-trincas ou micro-fissuras reais por possuírem fibrilas, ou seja, material polimérico altamente orientado, interligando as superfícies das micro-fissuras e micro-trincas formadas. Conseqüentemente, as microfibrilações têm a capacidade de suportar esforços. Elas são formadas em regiões altamente tensionadas, como riscos superficiais, defeitos, heterogeneidades moleculares; e se propagam perpendicularmente à direção de aplicação da tensão (CALLISTER, 1994). 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 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). A Figura 4 mostra a superfície de uma amostra de poliestireno, após um ensaio de tração. A aplicação de tensão no sentido vertical provocou a formação de *crazes* horizontalmente, com perda parcial da transparência.



Figura 4 - Seção transversal de um corpo-de-prova de PS após um ensaio de tração (SOUSA, 2004).

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 (SOCRATE et al., 2001).

O processo de microfibrilamento é geralmente dividido em três etapas: a) iniciação, b) crescimento ou propagação e c) fratura (TIJSENS et al., 2000). Os resultados sobre essas etapas não são apenas de estudos experimentais, mas também de simulações numéricas a partir de modelos em várias escalas de comprimento.

#### a) Iniciação:

Gusler e Mckenna (1997) destacaram como os três principais critérios para início de *crazes*:

1- o critério de Sternstein e Ongchin - estabelece que *crazing* deve ocorrer quando a diferença (*bias*) de tensão  $\sigma_b$ , alcança um valor crítico, igual à diferença entre a primeira e a segunda tensão principal  $|\sigma_1 - \sigma_2|$ :

$$|\sigma_1 - \sigma_2| = A(T) + \frac{B(T)}{I_1} \quad (1)$$

Em que  $I_1 = (\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3)$  é o primeiro invariante de tensão, e  $A(T)$  e  $B(T)$  são parâmetros do material que dependem da temperatura.

De acordo com esse modelo, *crazing* ocorre como resultado de uma diferença (*bias*) de tensão superposto à mobilidade induzida por dilatação, causada pela componente hidrostática da tensão ( $I_1/3$ ).

2- O critério de Argon - estabelece que *crazing* ocorre a partir do alcance de uma porosidade crítica,  $\beta$ , e um estado de tensão local particular. Os poros ou micro-trincas são inicialmente formados por um processo ativado termicamente.

$$\sigma = 2 \frac{\sqrt{3}\tau}{3} \ln\left(\frac{1}{\beta}\right) \quad \text{e} \quad \beta_i < \frac{1}{1 + \frac{2\mu}{\sqrt{3}\tau}} \quad (2)$$

Em que  $\sigma$  é a tensão crítica para início de *craze*,  $\beta$  é a porosidade,  $\beta_i$  é a porosidade inicial,  $\mu$  é o módulo de cisalhamento e  $\tau$  é a tensão de escoamento por cisalhamento.

3- O critério de Kambour - considerado uma aproximação semi-empírica, correlaciona a deformação crítica para início de *crazes* com as propriedades do material:

$$\varepsilon_c \propto \frac{CED \times \Delta T}{\sigma_y} \quad \text{e} \quad \varepsilon_c \propto \frac{CED \times \Delta T}{E} \quad (3)$$

Em que  $\varepsilon_c$  é a deformação crítica, CED é a densidade de energia coesiva,  $\Delta T$  é a diferença entre a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e a de teste, E é o módulo de Young e  $\sigma_y$  é a tensão de escoamento tênsil.

Van Melick (2002) fez a seguinte descrição sobre a iniciação de *crazing*: Inicialmente, a deformação plástica começa em um local de concentração de tensão. A natureza não-linear do processo de escoamento e a magnitude do “amolecimento por deformação” dos polímeros vítreos resultam na localização da deformação com o aumento da deformação plástica. Uma vez que o material a alguma distância da zona de deformação local está relativamente não-deformado, as diferenças na deformação volumétrica induzem ao surgimento de tensões triaxiais. Nesse estágio, existem duas possibilidades: desenvolvimento de bandas de micro-cisalhamento ou *crazing*.

Tipicamente, para o PC não-entalhado, a resposta do “enrijecimento por deformação” do material pode estabilizar o processo de deformação localizada, e bandas de micro-cisalhamento são formadas. A tensão hidrostática requerida para expandir plasticamente uma região micro-porosa é bastante reduzida se o material estiver no estado

de fluxo. A iniciação do processo de dilatação é aumentada por localização mais severa, como no caso do PS e também do PC com entalhe, já que as tensões que causam dilatação tornam-se tão grandes que ocorre a nucleação de vazios e, finalmente, o desenvolvimento de *crazes* na zona de deformação.

A resistência à nucleação de vazios é dependente da densidade de pontos de contato do polímero. O PS, por exemplo, devido à alta rigidez da cadeia, forma uma rede com poucos emaranhados e, por isso, é sensível à formação de *crazes*. A Figura 5 mostra um resumo das etapas de iniciação de *crazes*: surgimento de tensões triaxiais (a), nucleação de vazios (b) e a coalescência de vazios (*crazing*) (c).

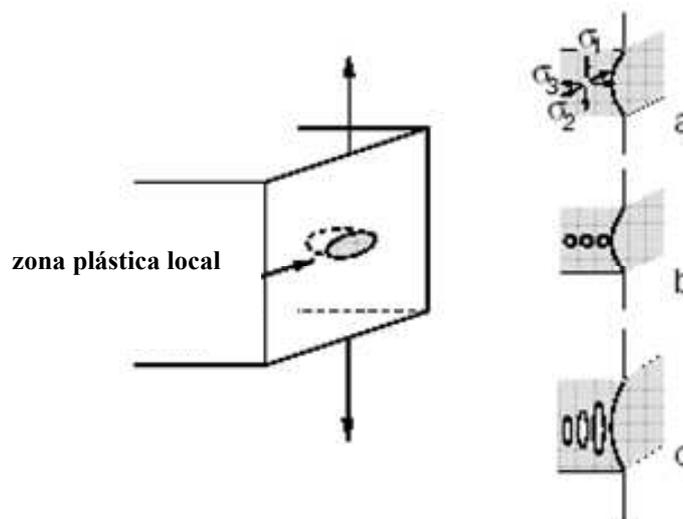


Figura 5 - Etapas de iniciação de *crazes* (VAN MELICK, 2002).

#### **b) Propagação:**

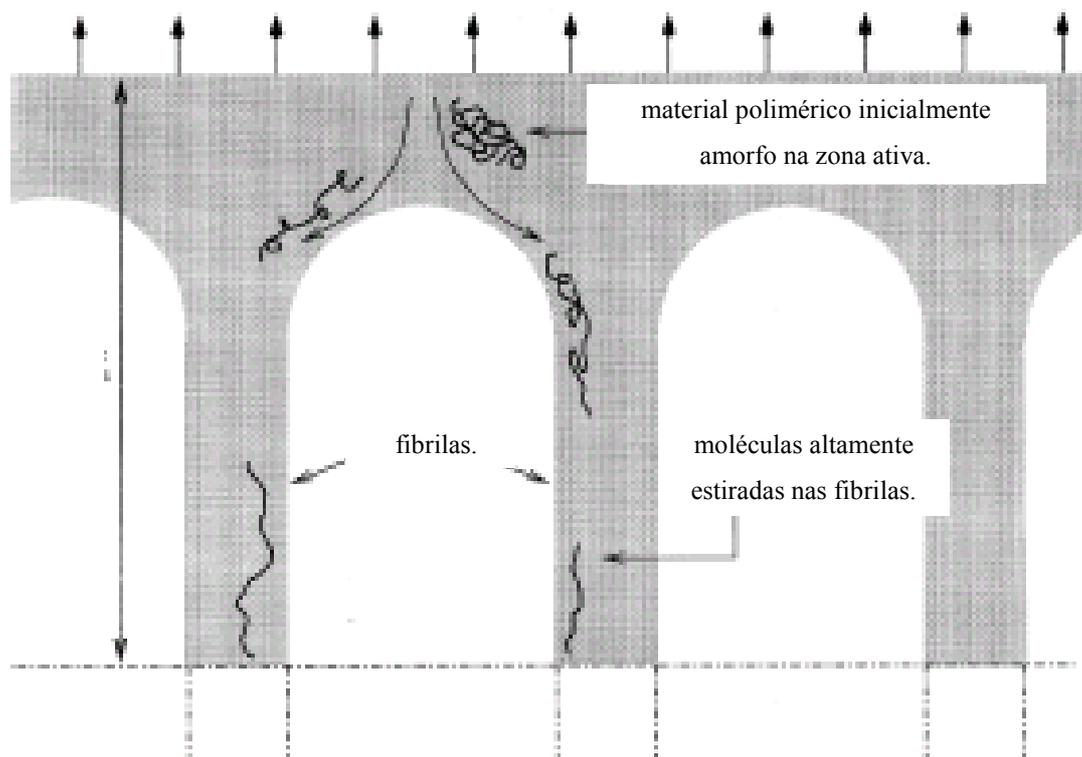
Dois aspectos são considerados na propagação de *crazes*: o avanço da extremidade (da ponta) ao longo do plano de *craze*; e o alargamento que ocorre na direção normal ao plano de *craze*. Esses dois aspectos são inter-relacionados pela zona ativa (SOCRATE et al., 2001).

Os mecanismos que contribuem para o alargamento de *crazes* são a fluência das fibrilas e a incorporação de material polimérico nas fibrilas, a partir do volume, através da zona ativa. Esse último pode também ser denominado de extração contínua da superfície. Os dois mecanismos não são mutuamente exclusivos e coexistem para condições

particulares, como, por exemplo, em *crazing* sob meio plastificante. Mas em processos de *crazing*, na ausência de meio plastificante, o mais importante é o de extração contínua da superfície, e a maioria das descrições sobre *crazes* só citam esse último mecanismo (SOCRATE et al., 2001).

No processo de extração contínua da superfície, a rede de moléculas altamente alongadas que formam as fibrilas, resiste a deformações adicionais, o que implica na adição de mais material polimérico, a partir do volume, para compor as fibrilas (TIJSSENS et al., 2000). A zona ativa tem espessura de aproximadamente 5nm e se assemelha a um fluido e as fibrilas têm diâmetros que variam de 5 a 50nm (BERGER; KRAMER, 1987). Uma zona ativa de *craze* difere de um polímero fundido convencional, pois a mobilidade é causada pelas altas tensões moleculares em vez do movimento browniano devido ao aumento do volume livre acima da  $T_g$ . Então a relaxação de um estado deformado será necessariamente incompleta, pois as cadeias permanecem altamente orientadas nas fibrilas de *craze* do polímero vítreo saindo da zona ativa (HAN et al., 1998).

Para que as fibrilas sejam formadas a partir da deformação plástica de material polimérico proveniente da zona ativa, deve-se também destruir os pontos de contato (*entanglements*) entre as macromoléculas, originados do emaranhado molecular. Estima-se que a densidade de pontos de contato na região das fibrilas é cerca de 25 a 50% inferior a do volume do polímero (BERGER; KRAMER, 1987). A destruição dos pontos de contato pode ser conseguida mediante cisão molecular ou escorregamento (*disentanglement*). A predominância de cada um desses dois mecanismos depende de fatores como a massa molar do polímero, a temperatura, e a taxa de deformação. A taxa de cisão de cadeia dependerá do nível de tensão aplicado, mas será independente do comprimento da cadeia polimérica, ou seja, da sua massa molar. A taxa de escorregamento de cadeia (*disentanglement*) tende a aumentar com a redução da massa molar. O aumento da temperatura (mas ainda bem abaixo da  $T_g$ ) e a redução da taxa de deformação também aumentam o processo de escorregamento de cadeia (BERGER; KRAMER, 1987). A Figura 6 mostra o processo de adição de polímero às fibrilas através da zona ativa.



**Figura 6 - Incorporação de material polimérico nas fibrilas através da zona ativa, a partir do volume (TIJSSENS et al., 2000).**

Quando a microfibrilação se forma, as fibrilas que a compõem, têm uma razão de alongamento,  $\lambda$ , que é aproximadamente uniforme ao longo do comprimento. A tensão na interface microfibrilação/volume polimérico, ou seja, a tensão de estiramento ( $\sigma_d$ ), também é considerada aproximadamente uniforme (BERGER; KRAMER, 1987). A razão de estiramento natural,  $\lambda_{DZ}$ , medida no PS não microfibrilado é cerca de 2,5, valor inferior ao  $\lambda$  obtido nas fibrilas, que é cerca de 4 (indicação de destruição de pontos de contato) para o PS, na temperatura ambiente, e pode chegar a 8 em temperaturas maiores. Os valores de  $\lambda$  de microfibrilações do PS, que se formaram na presença de vapor de diferentes álcoois, aumentaram monotonicamente com a redução da  $T_g$  do PS. O aumento foi atribuído ao escorregamento de pontos de contato moleculares, na zona ativa plastificada durante o alongamento. Um agente plastificante equivale a aumentar a temperatura (BERGER; KRAMER, 1987).

Marissen (2000) realizou estudos sobre o mecanismo de crescimento de *crazes*. Em seu modelo ele as tratou como sendo trinças ponteadas por fibrilas. Devido à função da fibrila que é transmitir tensão e assim resistir a esforços externos que tentam separar as faces da trinça sendo formada, ele as considerou como sendo forças opostas às forças externas, e conseqüentemente aplicou o modelo de mecânica de fratura elástica linear.

Ele identificou 4 regiões distintas e importantes no processo de crescimento de *crazes*:

- 1- a extremidade de *craze*, onde se dá o crescimento longitudinal;
- 2- as fibrilas, que são constituídas de polímero orientado e são submetidas a valores de tensão altos que tendem a promover o aumento do comprimento e/ou fluência;
- 3- a zona de transição (zona ativa) onde se dá a formação de fibrilas a partir do volume do polímero;
- 4- a extremidade da trinça, que para Marissen (2000) corresponde ao tamanho do defeito inicial, pois ele assumiu que não ocorre ruptura de fibrilas durante o processo de crescimento de *crazes*.

### **c) Fratura:**

Brown (1991), Hui et al. (1992) e Sha et al. (1997) na descrição de seus modelos de propagação de fratura frágil, consideraram que uma trinça tem à sua frente, uma *craze* e que o entendimento sobre os mecanismos de ruptura das fibrilas é de importância fundamental na determinação da tenacidade de fratura.

Durante a propagação de uma microfibrilação, as fibrilas podem sofrer ruptura levando a formação de grandes vazios que podem se tornar uma trinça de tamanho crítico. A tensão em que ocorre a incorporação de material polimérico nas fibrilas, ( $\sigma_d$ ), é aproximadamente uniforme ao longo da microfibrilação, exceto em uma pequena região, localizada na interface microfibrilação/volume (BROWN, 1991).

Nos mecanismos iniciais propostos para explicação da ruptura de fibrilas, achava-se que o mecanismo principal de alargamento de *crazes* era o de fluência das fibrilas inicialmente formadas, e que por isso, elas seriam as primeiras a sofrerem ruptura, e o local de ruptura foi denominado de *midrib* (HUI et al., 1992). Posteriormente foi constatado que a maioria do processo de alargamento de *crazes* se devia à extração da superfície e que a

razão de alongamento das fibrilas era aproximadamente constante ao longo da microfibrilação. Além disso, foi constatado que a maior parte da ruptura de fibrilas ocorre na interface *craze*/volume e, portanto, há concentração de tensão nessa região da microfibrilação (BERGER; KRAMER, 1987). Para explicar a concentração de tensão, Brown (1991) atribuiu às fibrilas transversas (*cross-tie*) tal função.

*Crazes* são normalmente consideradas como micro-fissuras interligadas por fibrilas paralelas altamente orientadas que suportam tensões. No entanto, interligando as fibrilas paralelas (primárias), existem fibrilas transversas (secundárias) que também são capazes de suportar e transmitir tensões entre fibrilas primárias íntegras e fibrilas já rompidas (BROWN, 1991). Brown (1991) afirma que esse mecanismo de transferência de carga permite às tensões normais nas fibrilas logo à frente da extremidade da trinca alcançarem o valor para quebra das cadeias. Microestruturas de *crazes* e, portanto, as tensões de *crazes* são controladas pela rede de emaranhados no polímero.

Quando uma fibrila primária próxima à extremidade de uma trinca sofre ruptura em seu centro, ela é prevenida de contração completa pela fibrila transversa que a acopla a uma fibrila primária não fraturada. Esse processo inevitavelmente aumenta a tensão próxima ao centro da fibrila íntegra (BROWN, 1991). As fibrilas transversas dão à *craze* alguma capacidade de suportar carga lateral de forma que elas podem transferir tensão entre as fibrilas principais (HUI et al., 1992).

O modelo proposto por Brown (1991) foi amplamente aceito e os trabalhos de Hui et al. (1992) e Sha et al. (1997) foram baseados no trabalho dele.

A microestrutura interna de *craze* pode ser estudada por métodos de difração de raios-X e de elétrons, ou por microscopia eletrônica de transmissão. Espalhamento de raios-X de pequeno ângulo oferece uma importante vantagem, pois essa técnica dá informação da estrutura de vários *crazes* e, portanto, de uma área relativamente ampla, ao contrário das técnicas de microscopia eletrônica, que analisam áreas bem limitadas.

### **2.3 Fratura sob tensão ambiental (*environmental stress cracking* ou ESC)**

Uma das causas mais comuns de falha frágil repentina de polímeros termoplásticos, especialmente os amorfos, é a fratura sob tensão ambiental (ESC). Consiste

em um fenômeno predominantemente físico em que um fluido ativo, geralmente um líquido orgânico, pode provocar a formação de *crazes* no polímero em níveis de tensionamento bem inferiores aos requeridos na ausência do líquido (ARNOLD, 1998). ESC se caracteriza pela ação conjunta sobre o polímero de um fluido ativo e uma tensão, que pode ser externa ou resultante do processamento. O efeito sinérgico dessas duas variáveis resulta na redução drástica da resistência mecânica do polímero e propagação de falha frágil repentina (JANSEN, 2004). Uma falha catastrófica pode ocorrer dentro de segundos ou levar anos (HANSEN, 2004).

Estimativas indicam que a degradação por ESC é responsável por cerca de 20% de todas as falhas de produtos plásticos em serviço (HOUGH; WRIGHT, 1996).

Duas teorias citadas por Bernier e 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 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 teoria 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. Segundo Kambour et al. (1972) o grau de plastificação depende primariamente do grau de inchamento, e esse por sua vez, depende da semelhança entre os parâmetros de solubilidade do polímero e do fluido. Arnold (1998) afirma que a difusão do fluido ativo para o interior do polímero, causando plastificação, redução localizada da resistência ao escoamento, conseqüentemente facilitando a formação de *crazes*, é o mecanismo mais importante de ESC. Moskala (1998) cita uma outra possibilidade, que é a formação de *crazes* pela reação química entre o líquido e o polímero. Ele constatou tal fenômeno em estudos com o PET, tendo o hidróxido de sódio como o ambiente agressivo. Kuipers et al. (2004) também relataram a ocorrência de degradação por ESC devido a reação química do polímero, um copolímero formado de domínios de poli(butileno tereftalato) e poli(butileno adipato), com soluções de ácido fosfórico. Nos estudos de Moskala (1998) e Kuipers et al. (2004) a degradação

observada é por ESC devido à ação conjunta entre tensão e líquido em causar a falha prematura do polímero, não sendo, portanto, apenas degradação devido à reação química entre o líquido e o polímero. Apenas a forma de atuação do líquido nesses casos foi diferente das que ocorrem comumente, plastificação ou redução da energia superficial.

A maioria das falhas ocasionadas por ESC ocorre em produtos de custo baixo. 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 (TURNBULL et al., 2000).

### 2.3.1 Parâmetro de solubilidade

A degradação por ESC em polímeros ocorre a partir da absorção e concentração de moléculas de líquido em regiões microscópicas susceptíveis. Em seguida há uma plastificação localizada, seguida de *crazing*, trincamento e fratura (TURNBULL et al., 2000). A magnitude da plastificação de um polímero por um líquido depende da afinidade entre ambos. Uma grandeza que é geralmente utilizada para a previsão de tal afinidade é o parâmetro de solubilidade. Em estudos pioneiros sobre ESC realizados por Bernier e Kambour (1968), foram obtidas excelentes correlações entre o parâmetro de solubilidade e a deformação crítica para início de *crazes*, ou seja, quanto menor a diferença entre os valores do parâmetro de solubilidade do polímero e do líquido, menor a deformação crítica.

O parâmetro de solubilidade foi inicialmente introduzido por Hildebrand e Scott em 1950. O parâmetro de solubilidade de Hildebrand,  $\delta_t$ , como é chamado, é definido como a raiz quadrada da densidade de energia coesiva (CED).

$$\delta_t = (\text{CED})^{1/2} = \left(\frac{\Delta E_v}{V}\right)^{1/2} \quad (4)$$

$$\Delta E_v = \Delta H_v - R \times T \quad (5)$$

A densidade de energia coesiva (CED) é dada pela razão entre a energia de vaporização ( $\Delta E_v$ ) e o volume molar (V). A energia latente de vaporização é determinada pela equação (5), em que ( $\Delta H_v$ ) é o calor latente ou entalpia de vaporização, R é a constante universal dos gases, e T é a temperatura absoluta (HANSEN, 2000).

Em meados da década de 1960, Hansen dividiu o parâmetro de solubilidade de Hildebrand em três componentes, a partir da afirmação de que as ligações atômicas apolares (dispersivas), ligações dipolo-dipolo permanente e ligações de hidrogênio são rompidas no processo de evaporação. A energia de vaporização é a soma das contribuições para coesão de cada um dos três tipos (ou mais) de ligações. Então, a energia de vaporização usada no cálculo do parâmetro de solubilidade de Hildebrand foi dividida nas três seguintes componentes:

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (6)$$

Os índices D, P e H se referem às interações interatômicas, apolares (D) e interações moleculares, que são as dipolares (P) e as interações devido às ligações de hidrogênio (H). Dividindo a equação (6) pelo volume molar:

$$\left(\frac{E}{V}\right) = \left(\frac{E_D}{V}\right) + \left(\frac{E_P}{V}\right) + \left(\frac{E_H}{V}\right) \quad (7)$$

A equação (7) representa a densidade de energia coesiva. O parâmetro de solubilidade resultante é:

$$\delta^2_t = \delta^2_D + \delta^2_P + \delta^2_H \quad (8)$$

Essa expressão foi então denominada de parâmetro de solubilidade de Hansen (HSP) (HANSEN, 2000).

A divisão do parâmetro de solubilidade em componentes, feita por Hansen, favoreceu o esclarecimento de algumas situações em que não houve boa concordância na previsão de afinidade entre duas substâncias. Um exemplo citado foi entre o etanol e o nitrometano, que apresentam valores de parâmetros de solubilidade de Hildebrand relativamente próximos ( $26,1 \text{ MPa}^{1/2}$  e  $25,1 \text{ MPa}^{1/2}$ , respectivamente), o que indicaria uma alta afinidade, o que não se verifica na prática. A conclusão obtida foi que a similaridade deve ser não apenas no valor resultante, mas também entre cada uma das componentes (HANSEN, 2000). Ao constatar que alguns álcoois causavam um menor inchamento no policarbonato do que o esperado a partir de dados de parâmetro de solubilidade, Kambour et al. (1974) destacaram a inadequação da teoria de solubilidade de Hildebrand quando uma das substâncias possui fortes interações devido a ligações de hidrogênio ou polares.

Foi desenvolvida uma equação para medir a distância,  $R_a$ , entre os parâmetros de solubilidade de dois materiais a partir das componentes dos respectivos HSP.

$$(R_a)^2 = 4(\delta_{D1} - \delta_{D2})^2 + (\delta_{P1} - \delta_{P2})^2 + (\delta_{H1} - \delta_{H2})^2 \quad (9)$$

Na equação (9),  $R_a$  é a diferença modificada entre o HSP para um solvente (1) e um polímero (2), ou outro material. A constante “4” no primeiro termo da equação (9), de acordo com resultados experimentais, transforma em esferas de raio  $R_a$ , curvas esferoidais de resultados da equação (9). De acordo com a expressão (9), quanto maior a similaridade entre dois materiais, menor o valor de  $R_a$ . O termo  $R_o$  foi definido como o maior valor possível de  $R_a$ , para que um líquido exerça uma boa interação com um polímero. Portanto, se a soma quadrática corrigida das diferenças entre as componentes dos parâmetros de solubilidade for inferior a  $R_o$ , considera-se que há boa interação, caso contrário, não há. A partir de tais resultados foi definida a seguinte expressão:

$$RED = \left( \frac{R_a}{R_o} \right) \quad (10)$$

RED é a diferença relativa de energia. Se RED é menor do que um, o líquido é considerado um bom solvente (HANSEN, 2000).

Em algumas situações o HSP falha na previsão de afinidade entre um líquido e um polímero. Kambour et al. (1974) relataram que o aumento do comprimento e/ou volume da molécula do líquido provocavam a redução do percentual de inchamento do polímero, mesmo que tais modificações tornassem os parâmetros de solubilidade do polímero e do líquido mais semelhantes. Foi testada uma série de hidrocarbonetos alifáticos. Arnold (1998) usou a mesma justificativa para o tri-metil-hexanol causar um menor inchamento no PMMA do que o metanol, mesmo esse último tendo um HSP bem diferente do polímero em relação ao primeiro. Hansen (2004) apresentou um gráfico do número RED versus o volume molar do líquido, em um estudo com um copolímero de ciclo-olefina (COC) e vários líquidos. Ele afirmou que mesmo tendo números RED iguais, diferentes líquidos podem ser desde totalmente inertes até provocar a completa dissolução do polímero, o que dependia do volume molar do líquido. Ainda segundo o autor, o número RED correlaciona bem com o HSP e o volume molar com a difusão.

Hansen (2002) comparou dados de parâmetro de solubilidade, percentual de absorção e tempo de falha por ESC, em ensaios sob carga constante. O polímero em estudo foi o politetrafluoretileno (PTFE). Ele observou que apesar do PTFE não absorver quantidades significativas de querosene, cerca 0,1 mg/g, o líquido exerceu intensa ação na

aceleração da propagação de falha. A julgar pelos dados de absorção do líquido pelo polímero, seria esperada uma relativa inércia quanto ao fenômeno de ESC. No entanto, o pequeno percentual de ganho de massa registrado foi suficiente para acelerar o processo. As moléculas que compõem o querosene, que é uma mistura, são grandes e complexas, conseqüentemente, com baixos coeficientes de difusão, não apenas prevenindo a entrada, mas também retardando movimentos extras no volume do PTFE. A iniciação da falha do PTFE em querosene deve estar relacionada apenas a absorção na superfície da amostra. Ainda segundo Hansen (2002) é possível que a absorção no interior da amostra seja de moléculas com valor de HSP mais distante ao do polímero (menor afinidade), mas que possuem uma estrutura mais linear. Já a atuação na superfície é atribuída às moléculas de maior afinidade com o polímero, HSP semelhante ao do PTFE, mas que devido à complexidade estrutural, compreendendo vários anéis aromáticos, ficaria impossibilitada, ou pelo menos retardada, a difusão para o interior da amostra. Ao se considerar que a falha por ESC é apenas devido às moléculas que difundem para o interior do polímero, então ela é causada unicamente pelas moléculas da mistura de querosene que possuem afinidade intermediária, já que elas possuem estruturas menos complexas.

Bernier e Kambour (1968) afirmaram, a partir de resultados de estudos realizados com o PMMA e misturas de diferentes tipos de álcool com água, que a formação de *crazes* durante o estiramento de polímeros pode ser causada mesmo por líquidos de solubilidade desprezível no polímero, o que sugere a possibilidade de atuação por redução da energia superficial dos vazios nas *crazes*, facilitando a formação e propagação dessas entidades. Eles também comentaram que para o PMMA e as misturas de álcool e água, houve queda na resistência tênsil do polímero com a diminuição da tensão superficial da mistura água/álcool utilizada. Eles fizeram uma ressalva sobre o insucesso dessa correlação para outros sistemas polímero/líquido.

Tabelas e gráficos contendo dados de HSP são utilizados para correlacionar fenômenos tais como a solubilidade de líquidos orgânicos, inorgânicos ou materiais biológicos; inchamento; resistência química; taxa de permeação; ESC, entre outros; de vários polímeros e agentes de molhamento superficial e adsorção, característicos de materiais orgânicos e inorgânicos tais como pigmentos, fibras, cargas, entre outros. Em diversos casos, dois “não-solventes” foram misturados gerando uma mistura “dissolvente”,

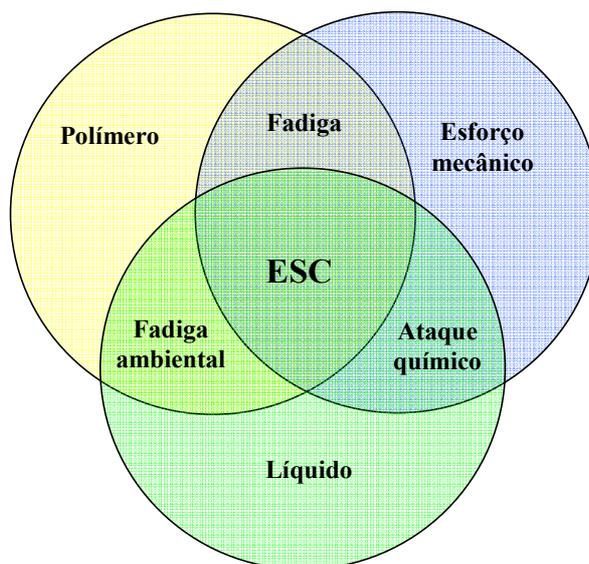
de acordo com cálculos prévios. Dois solventes que não apresentam interação mútua, que podem ter o mesmo parâmetro de solubilidade resultante, precisam apenas que os valores estejam em lados opostos da esfera de Hansen ou diagrama, tal que a mistura esteja dentro da esfera (HANSEN, 2000).

Devido à impossibilidade de se determinar diretamente o parâmetro de solubilidade de um polímero a partir do calor de vaporização, medidas indiretas são usadas tais como inchamento por solvente, medidas viscosimétricas, métodos teóricos como contribuição de grupos, entre outros (HANSEN, 2000).

### **2.3.2 Investigação de ESC**

Existem vários ensaios normatizados para avaliação da resistência de materiais poliméricos à fratura sob tensão ambiental, entre eles o DIN 53 449/ Parte 1-3, ISO 6252, ISO 4599, ISO 4600, ASTM D 1693, ASTM D 2552, ASTM 2561 (VOLLRATH, 1992). Muitos resultados da literatura técnica são obtidos sem seguir tais padrões. O método mais adequado de avaliação da resistência à ESC de um dado produto plástico é o que simula as condições de uso final (MOSKALA; JONES, 1998).

A Figura 7 mostra como ocorre ESC a partir da combinação: polímero, sob a ação de um esforço mecânico, na presença de um líquido.



**Figura 7 - Elementos necessários para ocorrência de ESC: polímero, sob um esforço mecânico, na presença de um líquido.**

Polímeros amorfos são consideravelmente mais susceptíveis à ESC do que os semicristalinos. Isso se deve ao maior volume livre associado aos polímeros amorfos. O aumento da massa molar do polímero implica em maior resistência à ESC devido ao maior percentual de emaranhados moleculares (JANSEN, 2004).

A escolha do fluido depende do objetivo do teste. Pode-se testar vários deles visando a obtenção de uma classificação de agressividade. Em outros casos, o próprio líquido que será armazenado no recipiente plástico pode ser usado. Segundo Maxwell e Turnbull (2000), freqüentemente a falha por ESC ocorre após exposição do polímero a fluidos secundários, como lubrificantes, agentes de limpeza, ou seja, fluidos que não foram destinados a entrar em contato com o polímero. Alguns ensaios normatizados usam líquidos padrões, como por exemplo, a solução de nonilfenóxi-poli(etilenoxi) etanol para o polietileno (ASTM D 1693). Geralmente em uma avaliação de ESC, faz-se a determinação do percentual de absorção de equilíbrio de líquido pelo polímero, como dado complementar.

Nielsen e 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

e 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. Outros detalhes sobre a influência do fluido de teste estão descritos na seção 2.3.1 (Parâmetro de Solubilidade).

A tensão pode ser constante (fluência), como no ensaio ISO 6252, em que se avalia o tempo de falha do polímero em um meio agressivo. Pode-se também aplicar uma deformação constante (relaxação) e avaliar, por inspeção visual periódica, o tempo de falha das amostras poliméricas imersas em um líquido, como no ensaio ASTM 1693, direcionado ao PE. No ensaio ASTM 1693, as amostras são dobradas e contêm um defeito superficial intencionalmente feito para acelerar a falha. O ensaio ISO 4599 também consiste na aplicação de uma deformação constante, por meio da flexão da amostra durante um período de tempo pré-determinado, após o qual são feitas a inspeção visual e medidas mecânicas (MOSKALA; JONES, 1998). Pode-se também, a partir de uma deformação imposta, monitorar a variação da tensão com o tempo. Cho et al. (1998) utilizaram tal procedimento com um equipamento de flexão, enquanto Sousa et al. (2006) fizeram tal avaliação a partir de um ensaio de tração.

Resultados experimentais mostraram que o processo de formação de *crazes* ocorre rapidamente se um patamar crítico característico de deformação ( $\epsilon_c$ ) for superado. Abaixo desse valor não se observa a formação dessas entidades, mesmo em testes de longa duração. O valor de  $\epsilon_c$  pode então ser usado como um parâmetro de medição da agressividade de um dado agente ambiental a um polímero (AL SAIDI et al., 2003).

Bernier e Kambour (1968) utilizaram um aparato de flexão de três pontos para determinação da deformação crítica para início de *crazes*. Eles realizaram ensaios com várias deformações impostas ao polímero, até a determinação de um valor de deformação abaixo do qual não se formavam *crazes*. Posteriormente, Kambour et al. (1972) fizeram tais determinações utilizando um suporte de deformação elíptico Bergen, o qual foi considerado uma melhoria em relação ao equipamento anterior, devido a economia de amostras necessárias. Os estudos foram realizados com a polissulfona, visando à busca de correlações entre a deformação crítica para início de *crazes* com os parâmetros de solubilidade do polímero e dos líquidos usados. Eles fizeram uma diferenciação entre

agente de microfibrilamento e agente de trincamento. Alguns líquidos tinham ação tão drástica sobre o polímero que não permitiam a formação de *crazes* estáveis, ou seja, eram formadas trincas que imediatamente propagavam ocasionando a fratura do polímero. Foi verificado que tais líquidos tinham parâmetros de solubilidade bem próximos ao do polímero, embora isso não tenha se repetido para todos os líquidos testados. Eles atribuíram tal comportamento à redução da  $T_g$  do polímero pelo líquido de teste, para valores inferiores à temperatura ambiente. Apesar disso foi registrado um valor para a deformação crítica maior do que zero nesses casos. A possibilidade de determinação de um valor de deformação crítica foi atribuída a outros fenômenos que atuam em competição, como outros modos de relaxação de tensão, por exemplo, o aumento de volume causado pelo inchamento do polímero. A redução da  $T_g$  do polímero devido ao inchamento traz uma correspondente redução no excesso de energia livre.

Os ensaios de ESC à deformação constante são os mais usados devido ao baixo custo dos equipamentos e de realização (MAXWELL; TURNBULL, 2000). Uma desvantagem é que a escolha da deformação se faz subjetivamente. Além disso, não se tem controle da relaxação sofrida pelo polímero (HOUGH; WRIGHT, 1996).

Os ensaios à tensão constante são semelhantes aos de deformação constante. A desvantagem é o alto custo dos equipamentos e a difícil escolha da tensão a se usar para obtenção de resultados em tempos viáveis (HOUGH; WRIGHT, 1996).

Outros ensaios avaliam a resistência do polímero à ESC sob condições dinâmicas de aplicação de carga, a partir do controle da taxa de deformação ou tensão. Para simular algumas situações reais, alguns ensaios são realizados sob tensões cíclicas (MAXWELL; TURNBULL, 2000). Em algumas ocasiões, a tensão residual pode ser suficiente para provocar a falha por ESC de produtos plásticos em serviço. Uma técnica adequada para determinação da tensão residual é a remoção de camadas, especialmente em placas (TURNBULL et al., 2000).

Nos ensaios sob taxa de deformação constante avalia-se o comportamento do polímero sob tração devido à influência de fluidos ativos. O ponto em que as curvas dos ensaios realizados sob ar e ambiente agressivo se separam é o de início de *crazes*, as quais acomodam a deformação em menor carga (ARNOLD, 1995). Ainda segundo Arnold (1995), como as *crazes* se formam gradualmente a partir da coalescência de um conjunto

de vazios, a idéia de um ponto de iniciação definido deve ser tratada com cuidado. Turnbull et al. (2000) obtiveram a tensão e deformação para início de *crazes* a partir do ponto de separação entre as curvas obtidas sob ar e meio agressivo. A confirmação do ponto de separação como o de início de *crazes* depende da forma de observação, se apenas a olho nu, ou com auxílio de equipamentos de magnificação. A taxa de deformação é geralmente baixa, daí a também denominação de ensaio sob baixas taxas de deformação. Ao se utilizar várias taxas de deformação, como fez Arnold (1998), é possível avaliar os efeitos do tempo de exposição ao líquido.

O ensaio de fluência monotônica se assemelha ao de tração em baixas taxas de deformação, a diferença é que nesse ensaio monitora-se a taxa de tensão aplicada, ou seja, consiste em um ensaio de tração com taxa de tensionamento controlada. Os resultados obtidos são o tempo, deformação e tensão para início de *crazes*. Para polímeros transparentes o ponto de separação entre as curvas coincidiu com o surgimento de *crazes* visíveis (HOUGH; WRIGHT, 1996).

Sousa et al. (2006) utilizaram a microscopia ótica, modo reflexão, e microscopia eletrônica de varredura como ferramentas auxiliares na investigação de ESC do PS submetido a diferentes níveis de fotodegradação. Foram investigadas as superfícies de exposição ao líquido e a de fratura.

Outras variáveis importantes em um ensaio de ESC são: a temperatura e qualidade superficial da amostra. Defeitos concentradores de tensão na superfície diminuem a tensão crítica de início de *crazes*. Em alguns testes, como em garrafas, a temperatura é elevada para acelerar a agressividade do líquido. Mas isso não pode ser generalizado, já que em algumas combinações polímero/líquido, o aumento da temperatura favorece a difusão do líquido para o interior do polímero, resultando em plastificação superficial ou mesmo inchamento, causando efeito contrário (MAXWELL; TURNBULL, 2000).

## **2.4 Interação da radiação gama com a matéria**

Radiação de alta energia ou radiação ionizante é todo tipo de radiação eletromagnética ou particulada com energia quântica ou cinética apreciavelmente maior que a energia de dissociação de ligações químicas. São consideradas como principais tipos

de radiação de alta energia: radiação gama (radiação- $\gamma$ ), raios-X, radiação síncrotron, elétrons rápidos, nêutrons, núcleos leves a pesados (DE PAOLI, 2008). A radiação de alta energia é gerada na natureza por elementos radioativos que emitem partículas  $\alpha$  (núcleos de hélio altamente energéticos) e  $\beta$  (elétrons) e raios- $\gamma$  (radiação eletromagnética). Ela também é gerada artificialmente, por exemplo, raios-X, elétrons acelerados e feixes de partículas pesadas. As mais utilizadas no meio industrial são a radiação- $\gamma$  gerada a partir de uma fonte de cobalto-60 e feixes de elétrons gerados a partir de aceleradores operando em diferentes faixas de energia. O cobalto-60 usado como fonte de radiação- $\gamma$  é obtido artificialmente a partir do bombardeamento do cobalto-59 com nêutrons (CHAPIRO, 2004).

A ausência de massa de repouso e carga dá a radiação- $\gamma$  um potencial de penetração bem superior comparado ao dos elétrons acelerados, cuja penetração depende primariamente da energia cinética ou da diferença de potencial a partir da qual eles foram acelerados (WOO; SANDFORD, 2002). Devido a esta característica, a radiação- $\gamma$  é considerada de baixa transferência linear de energia (LET), ao contrário das radiações constituídas de partículas que são consideradas de LET alta. LET é a energia depositada no material ao longo do percurso da radiação (KUDOH et al., 1997).

A radiação- $\gamma$  é comumente emitida quando um núcleo radioativo decai, com a emissão de uma partícula  $\alpha$  ou  $\beta$ . Após a emissão da partícula, o núcleo fica em um estado excitado. O excesso de energia do núcleo devido à excitação é liberado na forma de raios- $\gamma$ . A radiação- $\gamma$  consiste de fótons, e os elementos radioativos naturais mais comuns emitem fótons com comprimentos de onda entre 0,05 a 0,1Å (BOVEY, 1958). No caso do cobalto-60, ele decai por emissão de partículas  $\beta$ , formando o elemento estável níquel-60. No decaimento de cada núcleo, dois fótons de raios- $\gamma$  são emitidos com energias de 1,17 e 1,33MeV, respectivamente (CEMBER, 1987).

A radiação- $\gamma$  é denominada de indiretamente ionizante porque ela interage com o elétron do átomo, transfere energia, total ou parcial, e o elétron finalmente deixa o átomo devido ao excesso de energia, provocando a ionização.

Quando a radiação- $\gamma$  se move de um ponto a outro em um dado material ela perde parte de sua energia mediante interação com os átomos do meio. Há três mecanismos

principais de interação da radiação- $\gamma$  com a matéria, que são: absorção fotoelétrica, espalhamento Compton e produção de pares. A predominância de cada um desses depende dos átomos do material absorvedor e da energia do fóton (CEMBER, 1987).

O efeito fotoelétrico ocorre quando a radiação- $\gamma$  incide sobre um elétron do meio, transferindo-lhe toda a sua energia. O elétron é ejetado e o rearranjo dos demais elétrons do átomo pode resultar na emissão de outros fótons. A energia do elétron ejetado pode ser suficiente para causar outras ionizações. O efeito fotoelétrico é importante para fótons de energia não superior a 0,1MeV (ANDREUCCI, 2001). A expressão a seguir (equação 11) resume o efeito fotoelétrico.



O espalhamento Compton é uma colisão elástica entre um fóton e um elétron livre, ou seja, um elétron cuja energia de ligação é muito menor do que a energia do fóton (CEMBER, 1987). O espalhamento Compton tende a predominar em radiações de menor comprimento de onda do que as do efeito fotoelétrico, sendo mais importante na faixa de energia de 0,1 a 1MeV (BOVEY, 1958). O fóton perde parte de sua energia ao interagir com o elétron, e a energia restante surge como um outro fóton de maior comprimento de onda do que o do incidente, denominado de radiação espalhada (ANDREUCCI, 2001). O fóton espalhado e o elétron ejetado continuam produzindo outras ionizações no meio (BOVEY, 1958).

Na produção de pares, um fóton cuja energia excede 1,02MeV pode, ao passar próximo a um núcleo atômico, desaparecer espontaneamente e sua energia pode reaparecer como um pósitron e um elétron. Tais partículas interagem com outros elétrons do absorvedor (CEMBER, 1987).

A radiação- $\gamma$  causa, por meio dos mecanismos de interação citados anteriormente, a ionização e excitação dos átomos constituintes do absorvedor, com geração de calor (CEMBER, 1987).

### 2.4.1 Radiação gama e os polímeros

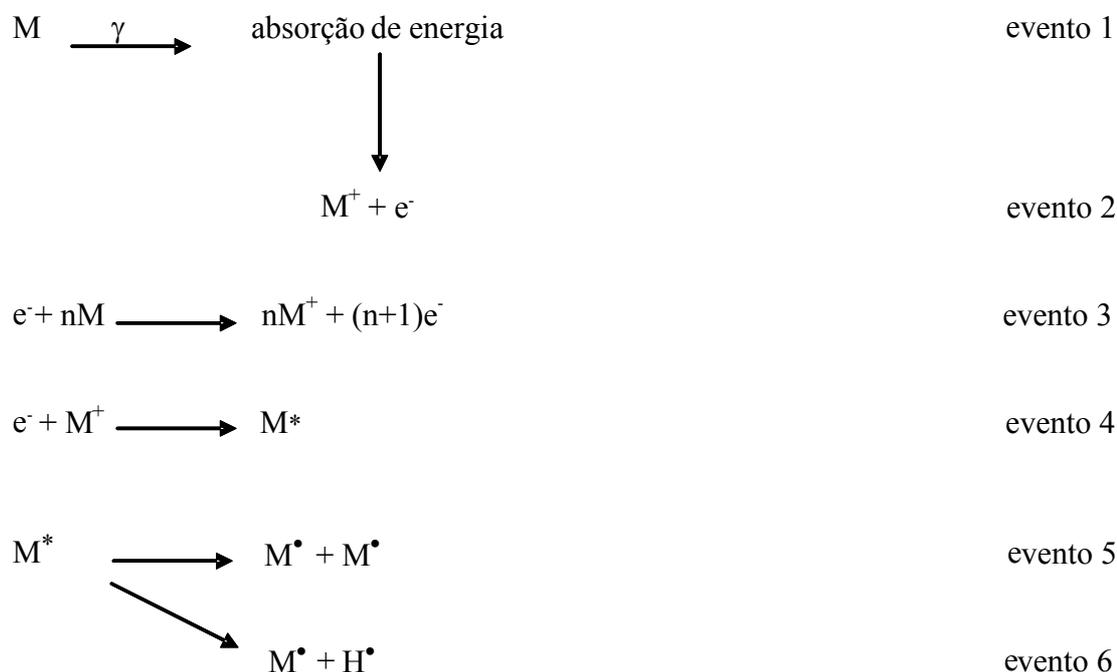
A partir do início da década de 1950 houve um grande interesse no potencial de utilização da radiação de energia alta nos polímeros (CHARLESBY, 1967). Nos trabalhos iniciais, os pesquisadores expunham os materiais poliméricos à radiação ionizante e relatavam os efeitos ocorridos, como a reticulação, cisão, entre outros (CLOUGH, 2001). A modificação das propriedades de polímeros sob radiação ionizante é um tema de grande importância devido ao aumento do uso desses materiais em ambientes sob radiação encontrados, por exemplo, em plantas de potência nuclear, espaçonaves, irradiadores para propósitos de esterilização, aceleradores de partículas de energia alta, entre outros (DAVENAS et al., 2002).

As mudanças químicas em polímeros submetidos à radiação de LET baixa, por exemplo, a radiação- $\gamma$ , são similares às aquelas observadas em substâncias orgânicas de massa molar baixa. Entretanto, devido à massa molar alta dos polímeros são observadas mudanças drásticas em suas propriedades físicas, que são específicas a esse tipo de material (CHAPIRO, 1995).

Bovey (1958) afirma que a absorção da radiação ionizante pela matéria ocorre de maneira bem diferente, ou seja, muito menos específica, comparando às radiações de maior comprimento de onda, ultravioleta e visível. Ele afirma que no caso da radiação de energia alta, exceto para raios-X muito moles (de menor energia), a absorção é aproximadamente independente da estrutura química dos compostos em geral, embora ele ressalte que no caso dos polímeros haja uma dependência quanto ao efeito resultante.

O principal mecanismo de interação entre a radiação- $\gamma$  produzida por uma fonte de cobalto-60 e um polímero é o espalhamento Compton (CHAPIRO, 2004), favorecido não apenas pela energia da radiação, mas também pelo baixo número atômico dos elementos químicos que predominantemente compõem esse material (CEMBER, 1987).

Carlsson e Chmela (1990) resumiram nas seguintes reações, os eventos iniciais resultantes da interação de um fóton de radiação- $\gamma$  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 ( $\gamma$ ) de radiação- $\gamma$  (evento 1). O elétron, devido à alta energia cinética inicial, provoca várias outras ionizações (evento 3) até recombinar com uma outra macromolécula ionizada (evento 4), formando um estado excitado, o qual será desfeito com a formação de radicais (eventos 5 e 6). Chapiro (1967) descreve uma 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 a seguir:



Os eventos (2, 5, 6 e 7) indicam que as espécies químicas resultantes da ação da radiação- $\gamma$  sobre os polímeros são íons e radicais, como afirmado por Chapiro (1967), Charlesby (1967), Bovey (1958), entre outros.

A energia depositada em processos de ionização simples e excitação (20-30eV) é muito maior que a energia de ligação de qualquer das ligações presentes em moléculas

orgânicas simples (3-5eV). Então, a energia disponível excede bastante a quantidade necessária para romper qualquer ligação. Dessas considerações poder-se-ia concluir que as ligações em um polímero são rompidas aleatoriamente. Entretanto, não é o que acontece, pois são observadas algumas regras de seletividade (CHAPIRO, 1995). Um exemplo é a verificação de um número maior de cisão de ligações (C-H) em relação às ligações (C-C), mesmo sendo esta última mais fraca. A explicação dada por Carlsson e Chmela (1990) é que a energia depositada em uma ligação (C-C) consegue migrar, o que não acontece no outro caso. Uma outra possibilidade argumentada pelos mesmos autores é que apesar da maior estabilidade das ligações (C-H) no estado fundamental, tal situação se inverteria no estado excitado, o que favoreceria a maior probabilidade de cisão.

Íons, radicais e estados excitados formados em um polímero pela ação da radiação- $\gamma$  são espécies reativas, portanto passíveis de reações subseqüentes até a devida estabilização. O tipo de reação predominante depende da estrutura química do polímero, do estado (se sólido ou em solução), de fatores externos, como a presença de oxigênio, temperatura, entre outros.

Segundo Chapiro (2004), apesar da existência de íons e radicais em um polímero irradiado e de algumas transformações posteriores serem atribuídas às espécies iônicas, o número maior de reações ocorre a partir dos radicais livres presentes. Tal afirmação está de acordo com a de Charlesby (1967) que ressaltou a dificuldade que tem um elétron ejetado de uma macromolécula de distanciar-se do local de origem, tendendo a perder sua energia em várias colisões até recombinar com outra macromolécula ionizada, formando um estado excitado, que se decompõe em radicais. O grande número de colisões nas proximidades em que a ionização ocorreu é favorecido pela natureza condensada do polímero. Ele denominou tal condição de estado superexcitado, diferente do que ocorre em gases, em que se verifica um alto percentual de íons após a irradiação. Apesar da maior importância dos radicais em relação aos íons, Chapiro (1967) afirmou que devido ao aumento e manutenção da condutividade elétrica, verificados em alguns polímeros por vários meses após a irradiação, pôde-se concluir que as espécies iônicas também estão presentes em polímeros irradiados.

As principais aplicações da radiação- $\gamma$  em polímeros são definidas a partir do tipo de reação predominante que ocorre entre as espécies reativas inicialmente formadas. Cisão

e reticulação são as principais reações. Para muitos polímeros, ambos processos coexistem e um deles pode predominar, dependendo não apenas da estrutura química do polímero, mas também das condições (temperatura, ambiente, dose, taxa de dose, entre outros) sob a qual a irradiação é realizada (ARAÚJO et al., 1998). Outros efeitos importantes são a auto-oxidação devido à presença de oxigênio, o qual reage com radicais formando peróxidos e hidroperóxidos que são compostos instáveis que desencadearão um número grande de reações; formação de produtos de baixa massa molecular como, por exemplo, gás hidrogênio a partir da reação entre dois radicais ( $H^\bullet$ ); e insaturações.

Exceto em alguns casos, por exemplo, o PMMA e o politetrafluoretileno (PTFE), em que a mudança na massa molar do polímero se dá exclusivamente por cisão de cadeia, polímeros lineares sofrem ambas, reticulação e cisão da cadeia principal, sob a ação da radiação- $\gamma$ . Como regra geral, polímeros que têm átomos de carbono tetrassubstituídos na unidade de repetição sofrem predominantemente cisão da cadeia principal, como indicado pela redução da massa molar com o aumento da dose (CARLSSON; CHMELA, 1990). A tendência de polímeros que contêm átomos de carbono quaternário a sofrer cisão é atribuída ao grande impedimento estérico dos grupos laterais, que restringem a mobilidade da cadeia, impedindo a reticulação (LEE et al., 1999).

A seguir são descritas algumas aplicações da radiação- $\gamma$  em polímeros:

1- a resistência do fundido (*melt*) do PP é intrinsecamente baixa. A ação da radiação- $\gamma$ , sob atmosfera inerte, promove a formação de cisões e ramificações longas, e assim aumentando a resistência do fundido, facilitando a transformação em fibras (CLOUGH, 2001);

2- o PMMA é usado em circuitos microeletrônicos como ‘*resist*’ positivo. A radiação incide em regiões em que se objetiva uma maior solubilidade por um solvente revelador a ser usado posteriormente. A solubilidade da região irradiada aumenta devido à cisão molecular do polímero (CLOUGH, 2001);

3- se houver uma predominância da terminação pela recombinação de radicais, o efeito resultante é a reticulação, em que há o aumento da massa molar do polímero, deixando-o insolúvel e infusível (CHAPIRO, 1995). Esse é o efeito mais importante em polímeros, causado pela radiação- $\gamma$ , pois ocorre a melhoria das propriedades mecânicas, químicas e térmicas, desde que realizado de maneira controlada. Usos já consolidados são

na indústria de pneus, tubos, fios para isolamento de condutores elétricos (CLELAND et al., 2003). O PE, o poli(ácido acrílico) e o PS, desde que irradiados na ausência de oxigênio, são exemplos de polímeros que predominantemente reticulam (CARLSSON; CHMELA, 1990);

4- a esterilização de artefatos médicos poliméricos é considerada uma das áreas mais importantes da utilização da radiação- $\gamma$  nesses materiais (CHAPIRO, 2004). Há um grande mercado, ainda em crescimento em muitos países industrializados, da esterilização de artigos como luvas, seringas, implantes, gaze, entre outros. Uma vantagem desse método é a ausência de resíduos tóxicos remanescentes, comuns na esterilização química, em que se usa o óxido de etileno (CLOUGH, 2001). Ao contrário das aplicações anteriores, em que as modificações no polímero são intencionais, neste caso o objetivo é exterminar as possíveis formas de contaminação, como fungos, bactérias, entre outras formas de vida. Como é impossível evitar a interação da radiação com o polímero, as modificações ocorridas são consideradas como degradação, por serem indesejadas.

O uso da radiação- $\gamma$  na esterilização de polímeros pode provocar mudanças como degradação nas propriedades mecânicas pós-irradiação e descoloração (CLOUGH, 2001). A radiação- $\gamma$  causa danos aos polímeros após tratamento, mesmo com a dose mínima de esterilização de 25kGy requerida por órgãos oficiais. O percentual de modificação depende não apenas dos parâmetros de esterilização, mas também da estrutura química e da composição do material polimérico (YAGOUBI et al., 1999).

#### **2.4.2 Degradação radiolítica de polímeros**

O comportamento de polímeros sob perturbações externas tais como calor, radiação, difusão de oxigênio, entre outras, é muito mais complexo que em outros tipos de materiais isolantes devido às várias possibilidades de recombinação das ligações rompidas, proporcionadas pela química do carbono (DAVENAS et al., 2002).

Sob a ação da radiação- $\gamma$ , os polímeros sofrem tanto cisão quanto reticulação das cadeias, geralmente com a predominância de um desses efeitos, cabendo aos experimentos definir as quantidades relativas de cada efeito. Outros processos também ocorrem, como por exemplo, para o PE, a radiação- $\gamma$  pode induzir a formação de certos tipos de duplas

ligações ao longo da cadeia e também a remoção de grupos vinilideno, entre outros (WALL; BROWN, 1957). As mudanças químicas mais importantes observadas em moléculas orgânicas irradiadas são: formação de gases, por exemplo, o gás hidrogênio sempre é formado; criação de duplas ligações; cisão de ligações (C-C), resultando na formação de compostos de menor massa molar; e reações de combinação radical-radical, gerando estruturas de massa molar maior do que a molécula original. Os mesmos processos são observados em polímeros (CHAPIRO, 1995). Quando a reticulação predomina, a resistência à tração e a deformação na ruptura aumentam até um valor máximo, a partir do qual decrescem. O grau de reticulação pode alcançar valores tão altos que o polímero se torna frágil (BOVEY, 1958). A cisão da cadeia principal destrói o material macromolecular, reduzindo a resistência mecânica, podendo até resultar em um material pulverizado ou um óleo (CHAPIRO, 1995).

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). O valor G é definido como o número de eventos ocorridos, que podem ser cisões, reticulações, moléculas de um dado gás formadas, para cada 100eV de energia depositada na substância (ZAGÓRSKI, 2002).

O PMMA sofre quase exclusivamente cisão molecular sob a ação da radiação- $\gamma$ , enquanto o PS reticula. Para esses dois polímeros citados, considera-se que os processos alternativos, reticulação no caso do PMMA e cisão no PS são praticamente ausentes (WALL; BROWN, 1957).

A formação de duplas ligações, resultantes da ação da radiação- $\gamma$ , torna os polímeros irradiados mais susceptíveis à oxidação (BOVEY, 1958).

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

$$G = \frac{100 \times N_A \times y}{R} \quad (12)$$

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 (1977) desenvolveu, a partir da equação (12), a seguinte relação:

$$\frac{10^6}{M_n(y)} = \frac{10^6}{M_n(0)} + (0,104 \times G \times D) \quad (13)$$

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.

Araújo (1993) modificou a equação (13) e utilizou dados de massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ), obtidos mediante ensaios de viscosimetria capilar, para determinação do valor  $G$  do policarbonato submetido à radiação- $\gamma$ .

A equação (13) 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 o primeiro e segundo membros do lado direito da equação (13), faz-se a subtração, e o valor  $G$  da equação corresponde ao rendimento de reticulação.

Se há predominância de reticulação, o polímero torna-se insolúvel se for ultrapassada a dose para formação de gel ( $D > D_{gel}$ ). Nesse caso, pode-se utilizar a equação de Charlesby-Pinner para determinar os rendimentos de cisão  $G(S)$  e reticulação  $G(X)$  (equação 14). A equação é válida se a cisão e a reticulação ocorrem aleatoriamente e a distribuição de massa molar é do tipo mais provável (DE PAOLI, 2008). Se a distribuição inicial desvia da mais provável, após algumas cisões ela tenderá a ter tal comportamento (BOVEY, 1958):

$$s + \sqrt{s} = \frac{G(S)}{2 \times G(X)} + \frac{(100 \times N_A)}{(u_2 \times G(X) \times m \times D)} \quad (14)$$

Em que:  $s$  é a fração solúvel (1- fração gel);  $G(S)$  e  $G(X)$  são os rendimentos de cisão e reticulação, respectivamente;  $N_A$  é o número de Avogadro;  $u_2$  é o grau de polimerização ponderal médio inicial;  $m$  é a massa molar do mero e  $D$  é a dose. A partir do gráfico de  $(s + \sqrt{s})$  versus  $D$ , pode-se determinar  $G(S)$  e  $G(X)$  (DE PAOLI, 2008).

#### 2.4.2.1 Poliestireno

O poliestireno sofre predominantemente reticulação quando irradiado sob vácuo, mas o rendimento geralmente apresentado é baixo, em comparação a outros polímeros. Tal comportamento é atribuído ao efeito de proteção dado pelos anéis aromáticos (BOVEY,

1958). A presença de grupos aromáticos no PS aumenta a resistência à irradiação e estabiliza as espécies excitadas, formadas durante esse processo (PARK et al., 2006).

Takashika et al. (1999) compararam a resistência a irradiação- $\gamma$  do PS sindiotático com o PS atático e concluíram que o PS sindiotático apresentou maior estabilidade. Nesse mesmo estudo, eles verificaram que o PS atático e sindiotático sofrem predominantemente reticulação se a irradiação do polímero é realizada abaixo de  $T_g$ . Acima de  $T_g$ , predomina o mecanismo de degradação por cisão de cadeia.

Quando filmes finos de PS foram irradiados em taxas de dose suficientemente baixas, de maneira a permitir a difusão do oxigênio para os sítios de radicais, tão logo eles foram gerados, nenhum percentual de gel foi constatado, mesmo em altas doses, o que foi atribuído à aceleração da cisão, possivelmente pelo ataque ao íon  $O_2^-$ , formado pela reação do oxigênio com elétrons de baixa energia cinética. A reação com o oxigênio teria impedido a recombinação de radicais (BOVEY, 1958).

O Anexo A mostra os eventos que ocorrem no poliestireno, devido a ação da radiação gama, que culminam na formação de reticulações.

#### **2.4.2.2 Poli (metacrilato de metila)**

O PMMA sofre quase puramente cisão aleatória de cadeia. A distribuição de massa molar do PMMA pode ser determinada acuradamente por cromatografia por exclusão de tamanho (SEC), na temperatura ambiente. Padrões de PMMA são acessíveis para calibração. PMMA é completamente amorfo e, sob a ação de radiação- $\gamma$ , a energia da radiação é depositada homoganeamente por todo o volume da amostra. É surpreendente que o oxigênio seja um inibidor de cisão de cadeia, seu efeito é controlado por difusão em amostras espessas (poucos milímetros de espessura) e sua difusividade pode ser aumentada por tensionar o polímero (THOMINETTE; VERDU, 1996). Wall e Brown (1957) verificaram que o número de cisões produzidas no PMMA, para uma dada dose de radiação- $\gamma$ , diminuiu consideravelmente se a irradiação era feita na presença de ar, pequena quantidade de benzeno ou em baixas temperaturas (em  $-196^\circ\text{C}$ ).

Bovey (1958) afirmou que o oxigênio não afeta a velocidade de cisão do PMMA.

Lin e Lee (1992) submeteram o PMMA a diferentes doses de radiação- $\gamma$ , a partir de uma fonte de cobalto-60. Eles observaram a redução da  $T_g$  e da massa molar com o aumento da dose de radiação. Foi também constatado o aumento do transporte de metanol no polímero com o aumento da dose. Quando o PMMA foi exposto a uma pequena dose de radiação- $\gamma$ , ele se tornou visivelmente com a coloração amarela. Tal efeito foi atribuído à produção de duplas ligações conjugadas ou a radicais livres na estrutura. Por outro lado, quando o PMMA irradiado foi imerso em metanol a 26°C a coloração amarela reduziu gradualmente, ou seja, a transmitância aumentou com o tempo de exposição ao metanol. Após a exposição ao metanol por um longo período, a transmitância do PMMA irradiado quase recuperou o valor original, do polímero não-irradiado. Ao comparar a variação da transmitância com o tempo de exposição ao metanol do PMMA submetido a diferentes doses de radiação- $\gamma$ , foi observado que a taxa de recuperação da transmitância aumenta com a dose de radiação. Outro ponto destacado foi que as curvas de variação da transmitância se interceptaram em um ponto comum, no caso após aproximadamente 7 horas de exposição.

Aquino e Araújo (2004) verificaram uma boa proteção do PMMA à radiação- $\gamma$  utilizando HALS como estabilizantes. Foram acompanhadas as mudanças na massa molar e  $T_g$  do polímero, e foram verificadas grandes melhorias em relação ao material não aditivado.

O Anexo B mostra o mecanismo de cisão do PMMA pela radiação gama, proposto por Guillet (1987).

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

Neste projeto, a escolha do PMMA e o PS para estudo foi feita devido a eles serem polímeros vítreos, terem diferentes comportamentos sob a radiação- $\gamma$ , além de terem alta aplicabilidade na fabricação de artefatos de uso médico. O terceiro polímero, o PMMA tenacificado (PMMA-t), foi escolhido para comparação com o PMMA convencional. Os ensaios foram designados de forma a medir os efeitos da radiação no polímero e quantificar o efeito da radiação no comportamento de ESC dos polímeros.

#### 3.1 Material

3.1.1 PMMA (01DHL EP) - amostra doada pela Resarbrás Acrílicos como corpos-de-prova, moldados pelo processo de injeção, no formato gravata (tração; dimensões: 140mm x 13mm x 3,3mm) e retangular (HDT; dimensões: 127mm x 13mm x 6,5mm). A temperatura do barril de injeção foi ajustada entre 190 e 205°C. A temperatura do molde foi mantida em 35°C.

3.1.2 PMMA tenacificado (PMMA-t) - amostra de PMMA contendo 15% de um agente tenacificante, doada pela Resarbrás Acrílicos como corpos-de-prova, moldados pelo processo de injeção, no formato gravata (tração; dimensões: 140mm x 13mm x 3,3mm). As condições de moldagem do PMMA-t foram as mesmas utilizadas para o PMMA, ou seja, a temperatura do barril de injeção foi ajustada entre 190 e 205°C e a temperatura do molde foi mantida em 35°C.

A empresa Resarbrás, fornecedora do PMMA-t, informou que esse polímero consiste de uma blenda de PMMA-01DHL EP (10% em massa) e um copolímero de acrílico/elastômero-01DH EC (90% em massa). A Tabela 3 apresenta alguns dados sobre o PMMA-t e os polímeros que o compõem: o índice de fluidez (MFI) e a temperatura de amolecimento Vicat.

**Tabela 3 – Dados fornecidos pela Resarbrás sobre o PMMA-t e seus constituintes.**

<b>Polímero</b>	<b>MFI (g/10min)</b>	<b>T. Vicat (°C)</b>
PMMA - 01DHL EP	3,7	114,5
Copolímero - 01DH EC	1,4	102,8
PMMA-t	1,72	105,2

3.1.3 PS (158K KG21) - amostra de poliestireno cristal doada pela Dow Chemical de São Paulo como corpos-de-prova, moldados pelo processo de injeção, no formato gravata (tração; dimensões: 140mm x 13mm x 3,3mm). As condições de moldagem não foram informadas pelo fornecedor das amostras.

3.1.4 Líquidos de ESC - Foram utilizados como agentes tensoativos: o butanol grau P.A. e o querosene comercial para estudos de ESC do PS e; o etanol grau P.A. e etileno glicol grau P.A. para estudos de ESC do PMMA e PMMA-t. A escolha dos líquidos foi feita a partir de ensaios prévios e dados da literatura, visando observar uma ação mais intensa (etanol para o PMMA e PMMA-t e querosene para o PS) e uma ação mais branda (etileno glicol para o PMMA e PMMA-t e butanol para o PS). A Tabela 4 apresenta os dados de parâmetro de solubilidade de alguns líquidos, etanol, etileno glicol e butanol, e dos polímeros, PMMA e PS.

**Tabela 4 – Dados de parâmetro de solubilidade (HANSEN, 2000).**

<b>Material</b>	<b><math>\delta_D</math></b>	<b><math>\delta_P</math></b>	<b><math>\delta_H</math></b>	<b><math>\delta_t = [(\delta_D)^2 + (\delta_P)^2 + (\delta_H)^2]^{1/2}</math></b>
butanol	16	5,7	15,8	23,2
etanol	15,8	8,8	19,4	26,5
etileno glicol	17	11	26	32,9
PMMA	18,1	10,5	5,8	21,7
PS	18,5	4,5	2,9	19,3

## 3.2 Irradiação das amostras

A irradiação das amostras foi realizada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP por meio de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  do tipo Gammacell, na temperatura ambiente e sob ar atmosférico. A amostra de PMMA foi submetida à irradiação, às doses de 25, 50 e 100kGy, com a taxa de dose de 3,75 kGy/h. O PMMA-t foi irradiado com as mesmas doses do PMMA, mas a taxa de dose foi de 3,01 kGy/h. O PS foi irradiado com as doses de 25, 100 e 200kGy e a taxa de dose utilizada foi de 3,01 kGy/h, ou seja, a mesma do PMMA-t.

## 3.3 Efeito da radiação- $\gamma$

Os efeitos da radiação- $\gamma$  nos polímeros estudados foram analisados mediante os seguintes métodos: 1- variação da massa molar por viscosimetria capilar (PMMA e PMMA-t) e cromatografia por exclusão de tamanho (SEC) (PS); 2- modificações estruturais mediante os ensaios de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e no ultravioleta e visível (UV-visível) (PMMA-t e PS).

### 3.3.1 Viscosimetria capilar

#### a- PMMA

A massa molar viscosimétrica média do PMMA submetido a diferentes doses de radiação gama (não-irradiado, 25kGy, 50kGy e 100kGy) foi determinada em um viscosímetro capilar tipo Ostwald, nº 30, a  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ , utilizando o solvente metil-etil-cetona grau P.A..

As amostras de polímero, obtidas a partir da seção transversal dos corpos-de-prova, foram pesadas em uma balança analítica Sartorius com precisão de 0,0001g.

Para cada condição de radiação do polímero (dose), foram preparadas quatro diferentes concentrações (C), em duplicata, definidas de forma que a razão entre os tempos

de escoamento (entre as marcas de referência do viscosímetro) das soluções ( $t$ ) e o tempo de escoamento do solvente ( $t_0$ ) variassem entre 1 e 2. A dissolução das amostras, em balões de 10ml, foi realizada por 48 horas, com auxílio de um agitador magnético, na temperatura ambiente. Após dissolução, foram medidos os tempos de escoamento das soluções. Para cada solução, no mínimo seis medições foram obtidas, com precisão de 1%. Com os tempos de escoamento das soluções e do solvente foram obtidos os valores das viscosidades relativa ( $\eta_{rel}$ ), específica ( $\eta_{esp}$ ), reduzida ( $\eta_{red}$ ) e intrínseca ( $[\eta]$ ), mediante as equações:

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (15)$$

$$\eta_{esp} = \eta_{rel} - 1 \quad (16)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad (17)$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \eta_{red} \quad (18)$$

A massa molar para cada condição de irradiação ( $M_v$ ) foi determinada a partir dos valores de viscosidade intrínseca por meio da equação de Mark-Houwink-Sakurada (STEVENS, 1999):

$$[\eta] = k(M_v)^a \quad (19)$$

As constantes ( $k$ ) e ( $a$ ) usadas foram:  $6,8 \times 10^{-5}$  e 0,72 (BRANDRUP et al., 2005), respectivamente.

#### b- PMMA-t

O mesmo procedimento usado para determinação da viscosidade intrínseca do PMMA foi aplicado ao PMMA-t. A única diferença foi o solvente, que para o PMMA-t foi o clorofórmio e o procedimento de coleta de amostra que foi feita mediante a raspagem com estilete a partir da superfície do corpo-de-prova de PMMA-t. Como parâmetro de comparação devido às modificações ocasionadas pelas diferentes doses de radiação gama no PMMA-t foi usada a viscosidade intrínseca, por ser este polímero uma blenda de composição não especificada pelo fabricante, ficando assim impossível determinar a massa

molar viscosimétrica. Foram determinadas as viscosidades intrínsecas do PMMA-t não-irradiado e irradiado nas doses de 25, 50 e 100kGy.

### **3.3.2 Cromatografia por exclusão de tamanho (SEC)**

A massa molar do PS não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 100 e 200kGy foi determinada por SEC em um equipamento Waters, utilizando como solvente o tetrahidrofurano, na temperatura de 20°C. As amostras de PS foram coletadas mediante a raspagem da superfície dos corpos-de-prova com um estilete. Foram obtidas a massa molar numérica média ( $M_n$ ), a massa molar ponderal média ( $M_w$ ) e a polidispersão.

### **3.3.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

Os ensaios de FTIR foram feitos nas amostras de PMMA-t não-irradiado e irradiado com a dose de 100kGy, com o objetivo de avaliar as mudanças estruturais ocasionadas pela radiação gama. Outra amostra analisada por FTIR foi a de PMMA não-irradiado, para elucidar as diferenças estruturais entre essa amostra e a de PMMA-t. O procedimento de coleta das amostras para os ensaios foram os mesmos usados para a determinação da viscosidade intrínseca do PMMA-t. As amostras foram prensadas com brometo de potássio (KBr) e em seguida submetidas aos ensaios em um espectrômetro Bruker IFS-66, com resolução de  $1,29\text{cm}^{-1}$ , no intervalo de número de onda de 4000 a  $400\text{cm}^{-1}$ .

### **3.3.4 Espectroscopia no ultravioleta e visível (UV-visível)**

Ensaio de espectroscopia nas regiões do ultravioleta e visível foram feitos em um equipamento Perkin Elmer Lambda 6, com resolução de  $1\text{cm}^{-1}$  e intervalo de comprimento de onda de 190 a 900nm.

O efeito da radiação gama no PMMA-t e PS foi avaliado a partir da obtenção dos espectros das amostras submetidas a diferentes doses. Para o PMMA-t foram analisadas as amostras não-irradiada e irradiadas nas doses de 50 e 100kGy. As amostras de PS foram a não-irradiada e as irradiadas com as doses de 100 e 200kGy. Também foi feita a determinação do espectro do PMMA não-irradiado para comparação com o do PMMA-t não-irradiado. Essas determinações foram feitas a partir das amostras de polímero dissolvidas em clorofórmio, em uma concentração de 0,1 g/dL. Para isso, as amostras foram obtidas a partir das superfícies dos corpos-de-prova mediante raspagem com estilete, pesadas e dissolvidas, por um período de 72 horas na temperatura ambiente, sob agitação magnética. A concentração das soluções foi mantida fixa para permitir a obtenção de dados quantitativos.

### **3.4 Ensaios de tração em diferentes taxas de deformação**

Corpos-de-prova dos três polímeros, irradiados e não-irradiados, foram submetidos ao ensaio de tração nas velocidades de alongamento 0,2; 0,5; 2 e 5 mm/min para o PMMA; 1, 10 e 100 mm/min para o PMMA-t e; 0,2; 1 e 5 mm/min para o PS. Para cada condição de velocidade de alongamento e dose de radiação- $\gamma$ , o ensaio foi realizado com e sem líquido de ESC. Nos ensaios com líquido, ele foi aplicado em uma das superfícies, com auxílio de um papel de filtro umedecido, a partir do instante em que o tensionamento iniciou. As diferentes velocidades de alongamento possibilitaram avaliar a influência do tempo de contato líquido/polímero e também a influência da taxa de deformação. Foram medidas a tensão de ruptura e a deformação na ruptura. Informações adicionais foram obtidas a partir do comportamento da curva tensão-deformação. O PMMA-t e PS foram submetidos a ensaios em um equipamento EMIC DL 1000. O PMMA avaliado sob etanol e sem líquido, foi submetido a ensaios em um equipamento Lloyd LR 10K. Os ensaios de tração em diferentes taxas de deformação do PMMA, sob etileno glicol, foram realizados em uma máquina de tração EMIC, com corpos-de-prova do tipo HDT. Os ensaios foram realizados na temperatura de 23°C.

### 3.5 Ensaio de relaxação

O ensaio de relaxação consistiu em monitorar a variação da força durante um tempo de ensaio de dez minutos para o PMMA-t e PS ou seis minutos para o PMMA, a partir de um valor inicial imposto, o qual foi escolhido a partir dos dados de tensão-deformação de cada polímero, de forma a se ter uma condição relativamente branda (pequena força inicial) e uma condição drástica de carga (alto valor de força inicial). Para cada condição, força inicial e dose de radiação- $\gamma$ , o ensaio foi feito com e sem líquido de ESC. Para atingir a força máxima, a velocidade de alongamento utilizada foi de 1 mm/min. Nos ensaios com líquido, o procedimento de aplicação foi o mesmo do utilizado nos ensaios de tração em diferentes velocidades de alongamento, com a diferença do momento da aplicação do líquido, que nesse caso, foi após o alcance da força máxima. Os parâmetros obtidos foram as informações das curvas de ensaio e tempo de ruptura, quando tal evento ocorreu antes do tempo de ensaio previsto. Em ensaios que se formaram *crazes*, verificou-se uma queda na força inicialmente aplicada.

Os ensaios de relaxação foram realizados em um equipamento Lloyd LR 10K, na temperatura de 23°C.

### 3.6 Microscopia eletrônica de varredura

Foram obtidas imagens da superfície de fratura e da superfície de contato líquido/polímero (após testes de tração), dos corpos-de-prova submetidos a ensaios mecânicos, com o objetivo de obter informações adicionais sobre os mecanismos de deformação, resultantes da ação da radiação e do líquido agressivo. Os ensaios foram feitos em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-6360. Previamente aos ensaios, as superfícies a serem analisadas foram cobertas com uma fina camada de ouro, por meio de um equipamento sputter coater Bal-Tec.

### **3.7 Absorção de líquido**

Medidas de variação da massa dos corpos-de-prova (irradiados e não-irradiados) foram obtidas em função do tempo de submersão no líquido de ESC. Para tal determinação foi utilizada uma balança Sartorius com precisão de 0,0001g. A medição da massa foi feita periodicamente, e para tal procedimento, os corpos-de-prova foram removidos rapidamente do líquido, enxugados superficialmente, submetidos à pesagem e rapidamente repostos no líquido. A periodicidade de medição da massa variou para cada par polímero/líquido. Para líquidos de maior agressividade, o intervalo entre as medições foi de no máximo 24 horas. Para líquidos de menor agressividade o intervalo foi de até uma semana.

### **3.8 Medidas de ângulo de contato**

Foram feitas medidas de ângulo de contato dinâmico do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy em etileno glicol e etanol por meio de um goniômetro NRL acoplado ao software RHI 2001. Consistiu em medir o ângulo, periodicamente, formado entre a gota do líquido e a superfície do corpo-de-prova, o qual foi previamente fixado a base do equipamento e nivelado para manter a superfície horizontalmente. Também foram monitoradas a largura e altura das gotas. A temperatura de ensaio foi de 23°C e os resultados consistiram em médias dos resultados de cinco gotas para cada condição amostra/líquido. O objetivo do ensaio de ângulo de contato foi o de adquirir mais informações sobre afinidade líquido/polímero.

### **3.9 Microscopia ótica**

Foram obtidas imagens da superfície de fratura do PMMA após ensaios de avaliação de ESC, mediante a utilização de um microscópio ótico Olympus, modo reflexão. As superfícies analisadas não foram submetidas a tratamento prévio.

## **4 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Este capítulo foi dividido de acordo com o tipo de polímero estudado. A divisão das seções foi feita da seguinte forma: seção 4.1 - PMMA; seção 4.2 - PMMA-t; seção 4.3 - PS.

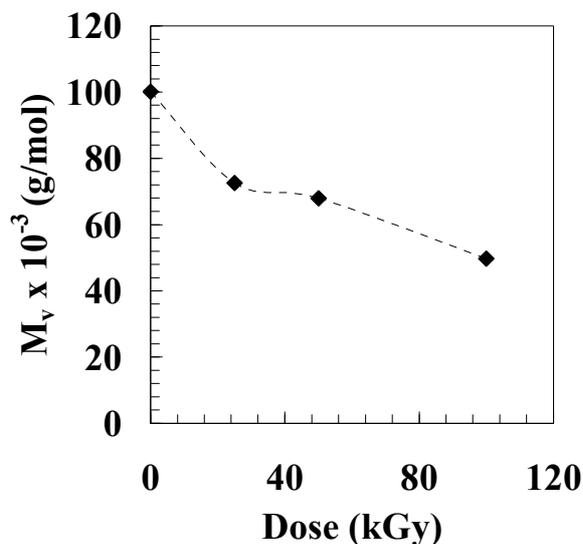
### **4.1 PMMA**

#### **4.1.1 Efeitos da radiação gama no PMMA**

##### **4.1.1.1 Massa Molar**

A Figura 8 mostra os resultados de massa molar viscosimétrica média do PMMA em função da dose de radiação gama. Observa-se a redução da massa molar com o aumento da dose, um resultado esperado para o PMMA. Wall e Brown (1957) observaram o aumento do número de cisões de cadeia do PMMA com o aumento da dose de radiação gama. Tatro et al. (2003) mostraram que as massas molares ponderal e numérica médias do PMMA reduziram com o aumento da dose de radiação gama sobre o PMMA. Eles também observaram que a  $T_g$  do polímero reduziu linearmente com o aumento da dose. Pratt et al. (2006) observaram a redução das massas molares numérica e ponderal médias do PMMA utilizado na fabricação de lentes intra-oculares, ao submetê-lo a doses de radiação gama de até 35kGy. Eles também constataram a redução de grupos carbonila e aumento da absorção referente aos grupos hidroperóxidos e hidroxilas com o aumento da dose.

Dados complementares dos ensaios de massa molar viscosimétrica do PMMA estão no Apêndice A.



**Figura 8 - Massa molar viscosimétrica média do PMMA em função da dose de radiação gama.**

#### **4.1.1.2 Absorção de etanol**

A Figura 9 mostra as curvas de absorção de etanol pelo PMMA não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy. Na parte inicial as curvas coincidem, mas posteriormente elas se separam seguindo um padrão dependente da dose de radiação, ou seja, observa-se que a absorção de etanol torna-se mais rápida com o aumento da dose de radiação sobre o polímero. O ganho de massa final para todas as amostras foi superior a 50%, quando o ensaio foi interrompido devido à perda da estabilidade dimensional dos corpos-de-prova, ocasionada pela intensa plastificação. Lin e Lee (1992) mediram a absorção de metanol, em cinco diferentes temperaturas, pelo PMMA previamente submetido a diferentes doses de radiação gama e concluíram que a irradiação gama acelera a cinética de absorção de metanol. A explicação dada para tal comportamento foi a redução da massa molar do polímero com o aumento da dose. Ramani et al (2003) realizaram medidas de absorção de metanol pelo policarbonato previamente submetido a diferentes doses de radiação gama e observaram que a difusão foi mais lenta no polímero irradiado, o que foi atribuído à formação de reticulações pela radiação na estrutura do polímero. Muitos estudos sobre ESC apresentam dados sobre absorção de líquido pelo polímero sob avaliação como resultado complementar. Al Saidi et al. (2003) observaram que apesar do

metanol ser mais rapidamente absorvido pelo policarbonato do que o etileno glicol monometil éter, ele se comportou de forma menos agressiva quanto a causar ESC. Eles também constataram que apesar de o isopropanol não ser absorvido pelo policarbonato, ele exerce intensa ação de ESC. Os resultados de Al Saidi et al. (2003) estão de acordo com Hansen (2004) que destaca a importância de aspectos como a estrutura da molécula do líquido, que pode dificultar a absorção pelo polímero caso ela seja complexa, o que não impede o líquido de atuar como agente de ESC.

Poucos estudos foram encontrados sobre mudanças de absorção de líquido devido à modificação do polímero, como por exemplo, por irradiação gama, e a conseqüente correlação com efeitos de ESC. Sousa (2004) observou que o PS fotodegradado, o qual teve a massa molar reduzida em relação ao PS virgem, tornou-se mais susceptível a ESC e medidas de absorção de etanol indicaram o aumento da absorção com o aumento do nível de fotodegradação do polímero. Ramani et al. (2003) concluíram que a resistência a ESC do policarbonato, por ação do metanol, aumentou quando o polímero foi irradiado com radiação gama. Eles verificaram que o número de trincas superficiais diminuiu com o aumento da dose e atribuíram tal comportamento ao aumento do percentual de reticulação no polímero. Lin e Lee (1992) observaram a formação de trincas superficiais no PMMA irradiado com radiação gama após ser removido do metanol. Eles constataram que o PMMA não-irradiado não apresentou trincas superficiais.

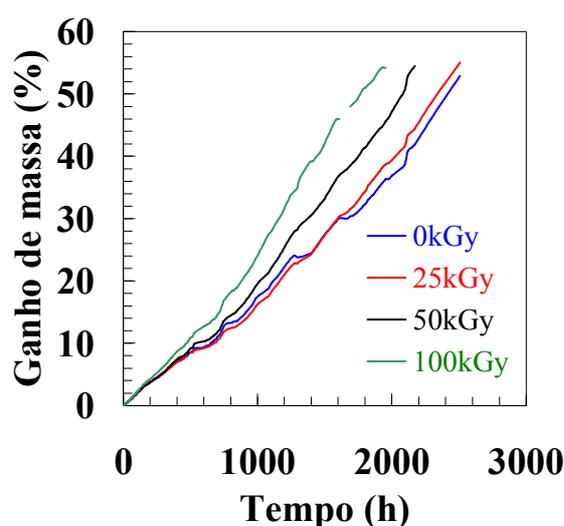


Figura 9 - Absorção de etanol pelo PMMA não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy.

#### 4.1.2 ESC do PMMA avaliado por tensão-deformação sob etanol

A Figura 10-a mostra os resultados de tensão de ruptura do PMMA em função da dose de radiação gama, sem líquido e sob etanol, na velocidade de alongamento de 5 mm/min. Entre 0 e 25kGy não se observa mudança considerável na tensão de ruptura, mas em 50kGy há uma redução significativa, agravando em 100kGy, para os ensaios sem líquido. A cisão das macromoléculas causa a destruição dos emaranhados moleculares, os quais são responsáveis pela tenacidade do polímero (RABELLO, 2000). Truong et al. (1986) observaram o aumento da tenacidade a fratura do PMMA com o aumento da massa molar do polímero e tal comportamento foi atribuído ao aumento dos emaranhados moleculares.

Os resultados sob etanol seguem a mesma tendência, ou seja, a tensão de ruptura reduz com o aumento da dose de radiação gama. A diferença principal dos resultados sob etanol em relação aos sem líquido está nos valores absolutos que são bem inferiores, quando o etanol é aplicado, o que é esperado pela ação de ESC do líquido sobre o polímero. O ensaio de absorção de etanol evidenciou a alta afinidade entre o etanol e o PMMA e mesmo que o tempo de contato entre eles durante o ensaio de tração na velocidade de alongamento de 5 mm/min tenha sido pequeno, a ação localizada foi constatada. Para o polímero não-irradiado a redução já é superior a 50%. A menor diferença entre os resultados nos diferentes ambientes, para uma mesma dose, foi em 100kGy. Esse é um indício de que a radiação é o agente predominante na causa de redução da integridade mecânica do polímero em doses maiores. A Figura 10-b mostra os resultados de deformação na ruptura referentes aos mesmos ensaios em que foram obtidos os resultados mostrados na Figura 10-a. A tendência é a mesma da observada com os dados de tensão de ruptura. Arnold (1998) observou uma grande redução da resistência mecânica do PMMA quando o ensaio foi realizado sob metanol, em comparação ao resultado obtido sem a presença de líquido.

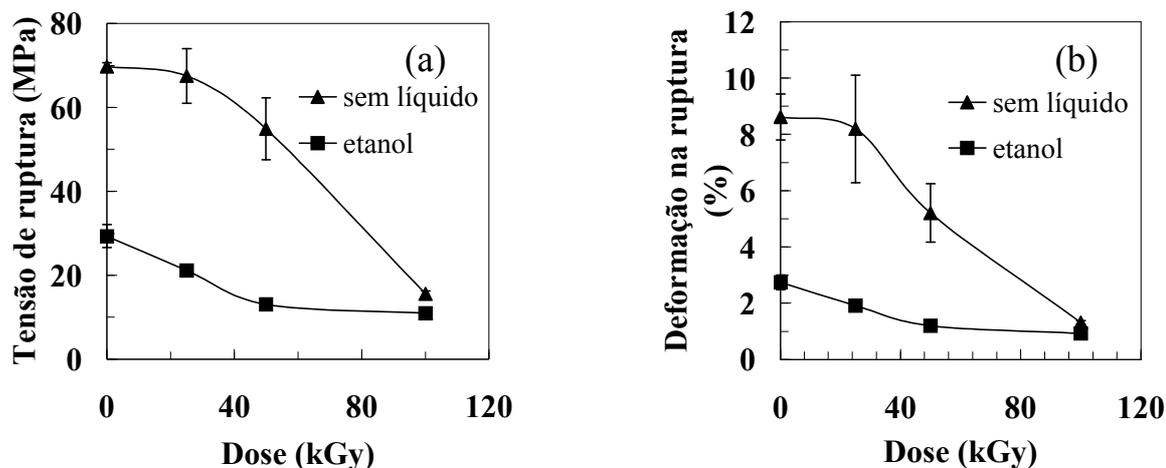


Figura 10 - Dados de tração do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.

Os resultados mostrados na Figura 10 são a seguir apresentados como percentual em relação ao valor obtido para o polímero não-irradiado, ensaiado sob o mesmo ambiente (Figura 11). Tal disposição permite visualizar se houve sinergia entre os efeitos de ESC e radiação gama, quanto ao comportamento mecânico. A Figura 11 mostra que nas doses de 25 e 50kGy, a tensão de ruptura e deformação na ruptura relativas são menores quando os resultados são obtidos sob etanol do que sem líquido, o que é uma indicação da sinergia entre radiação e ESC nessas doses. Em 100kGy não se observa sinergia, pois a redução percentual nos ensaios sem líquido é maior do que os dados obtidos sob etanol, ou seja, o efeito da radiação predomina na dose maior, como já foi sugerido anteriormente, a partir da proximidade entre os valores absolutos obtidos sob os dois diferentes ambientes. O efeito de ESC também está presente na dose de radiação maior, pois os valores de tensão e deformação na ruptura são inferiores aos valores obtidos sem líquido, mas o efeito da radiação é o mais importante nessa condição.

A observação visual das amostras de PMMA após ensaio de tração sem líquido não evidencia o mecanismo de deformação por microfibrilamento como no caso do PS (SOUSA 2004). A fratura ocorreu a partir de uma trinca formada durante o processo de aplicação da tensão, semelhante ao que foi afirmado por Truong et al. (1987a), de que a fratura do PMMA no ar ocorre a partir da propagação de uma trinca por tensão, embora a trinca formada possa ter sido nucleada a partir de uma *craze*, e assim também tornando-se

compatível com a proposição de Doyle (1982), que afirma que a fratura de polímeros vítreos e de alguns semicristalinos ocorre pela formação e crescimento de *crazes*. Truong et al. (1987a) ainda afirmaram que na presença do metanol o processo de falha do PMMA ocorre pela formação de uma trinca gerada a partir de uma *craze*, a qual teve sua formação facilitada pelo líquido. 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 *crazing*. A estabilidade das *crazes* formadas depende em grande medida de uma combinação de esforço aplicado, afinidade líquido/polímero e massa molar do polímero. Arnold (1998) observou diferenças no número e tamanho de *crazes* ao variar a taxa de deformação durante o ensaio de tração do PMMA sob metanol e etileno glicol. Bernier e Kambour (1968) afirmaram que quando existe uma grande afinidade entre o líquido de ESC e o polímero não são formadas *crazes* estáveis. Nesse caso uma trinca se forma e propaga rapidamente. Truong et al. (1987b) destacaram o papel fundamental dos pontos de contato moleculares (*entanglements*) na estabilidade do processo de fratura do PMMA sob metanol.

Os resultados experimentais mostrados na Figura 11 podem ser explicados mediante as observações mostradas na literatura e apresentadas no parágrafo anterior. O aumento da dose de radiação implica na redução de pontos de contato moleculares (*entanglements*), o que explica a redução da tensão e deformação na ruptura em ensaios sem líquido. Sob etanol, a maior queda percentual nas doses de 25 e 50kGy em relação aos ensaios sem líquido pode ser atribuída ao menor número de pontos de contato moleculares em relação ao material não-irradiado, e por isso a intensificação da instabilidade proporcionada pelo líquido, ao induzir a destruição deles. O não-irradiado, por ter massa molar maior, consegue estabilizar mais eficientemente as *crazes* induzidas pelo etanol, pois há um maior número de pontos de contato que estabilizam a deformação imposta. Para o PMMA irradiado com 100kGy, a partir dos dados apresentados, a ação da radiação apenas, já causou intensa deterioração no polímero, ocasionando instabilidade de deformação mesmo sem líquido. Com a presença do etanol houve agravamento do processo, pois os valores absolutos reduziram em relação aos ensaios sem líquido. Entretanto, em termos percentuais, o efeito da radiação prevaleceu.

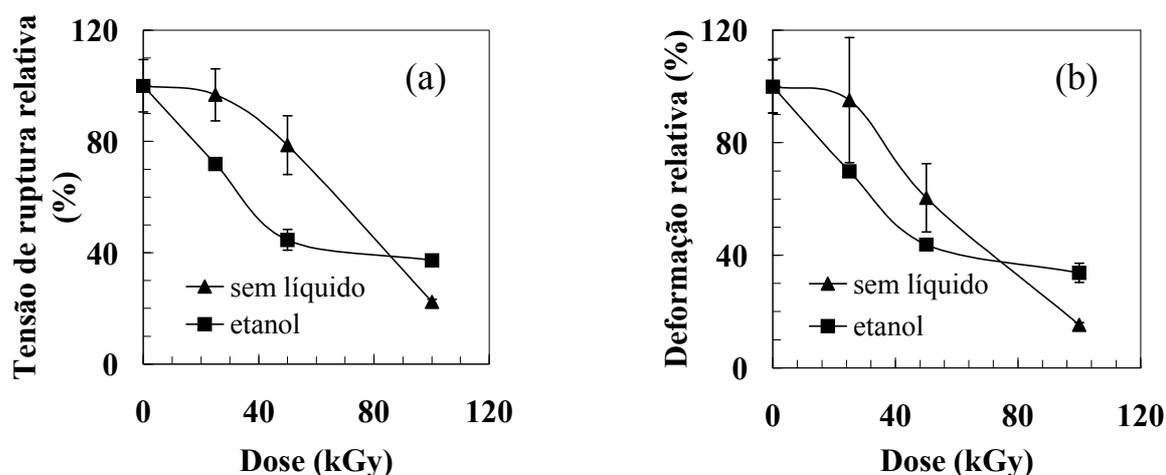


Figura 11 - Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.

Os resultados obtidos na velocidade de alongamento de 5 mm/min se repetiram na velocidade de 2 mm/min, apresentados a seguir na Figura 12. A tensão e deformação na ruptura diminuíram com o aumento da dose de radiação, tanto nos ensaios realizados sem líquido quanto sob etanol. Na maior dose os resultados nos diferentes ambientes foram novamente próximos, com a radiação predominando sobre ESC.

Observa-se também, a partir dos resultados apresentados em termos percentuais em relação ao polímero não-irradiado (Figura 13), que houve sinergia nas doses de 25 e 50kGy, enquanto na dose maior não ocorreu. As explicações usadas para os resultados obtidos na velocidade de alongamento de 5 mm/min são válidas para a atual condição.

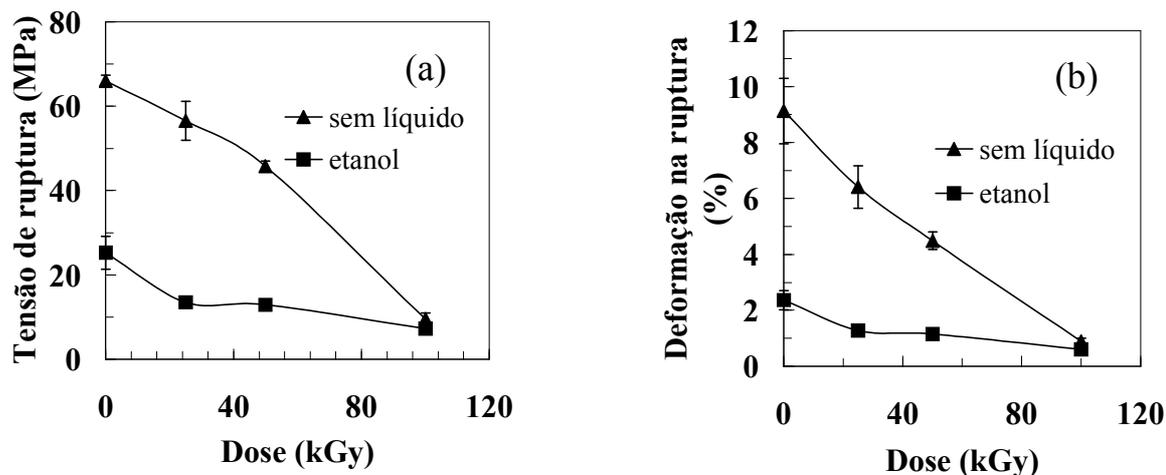


Figura 12 - Dados de tração do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 2 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.

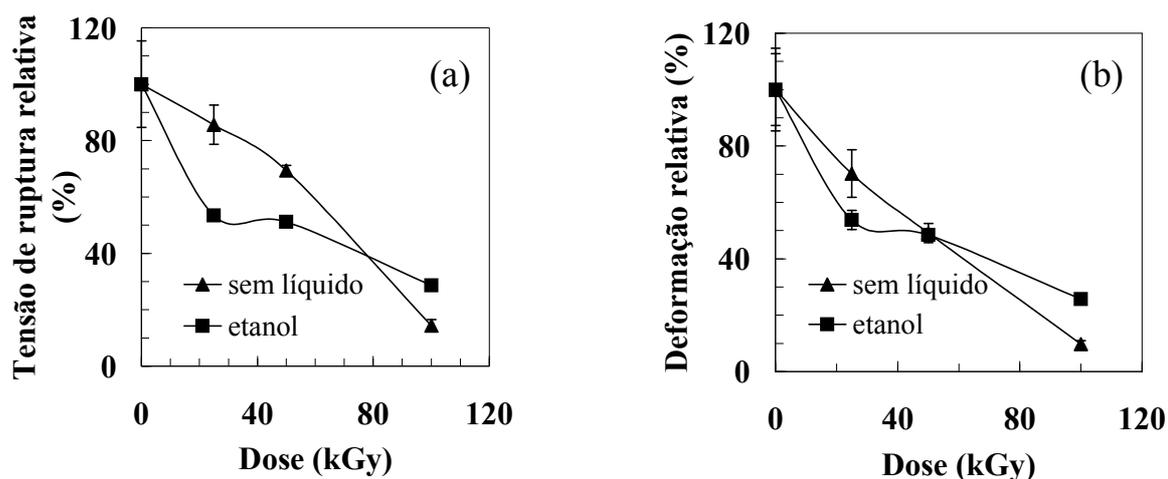


Figura 13 - Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 2 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.

Os resultados de tração realizados na velocidade de alongamento de 0,5 mm/min são mostrados na Figura 14, em que se observa um comportamento semelhante aos das outras duas velocidades, relatados anteriormente, como a tendência da predominância do efeito da radiação na dose maior e uma redução na tensão e deformação na ruptura com o aumento da dose. Uma diferença importante, aparentemente, é a redução menos acentuada

das propriedades com o aumento da dose nos ensaios realizados sob etanol. Os valores de tensão de ruptura do PMMA não-irradiado nas duas velocidades de alongamento maiores, sob etanol, foram superiores a 20MPa, enquanto que na velocidade de alongamento de 0,5 mm/min é aproximadamente 10MPa, o que indica uma forte ação de ESC já no polímero não-irradiado. Comportamento semelhante é visto com a deformação na ruptura.

Espera-se sempre uma redução na tensão de escoamento e de ruptura e aumento na deformação no ponto de escoamento e ruptura quando a taxa de deformação é reduzida, devido a efeitos de relaxação (MARINHO, 2005). Nos resultados sob etanol, a tensão e a deformação na ruptura do PMMA não-irradiado reduziram em relação aos resultados nas maiores velocidades de alongamento, indicando uma maior fragilidade ocasionada pelo maior tempo de contato do fluido com o polímero durante o ensaio, e assim predominando o efeito de ESC. Arnold (1998) também observou a redução da tensão de ruptura e alongamento do PMMA ao reduzir a taxa de deformação dos ensaios de tração sob etileno glicol. Uma outra diferença, sem explicação, é a queda acentuada principalmente da deformação na ruptura do PMMA ensaiado sem líquido, ocorrida entre 0 e 25kGy (Figura 14).

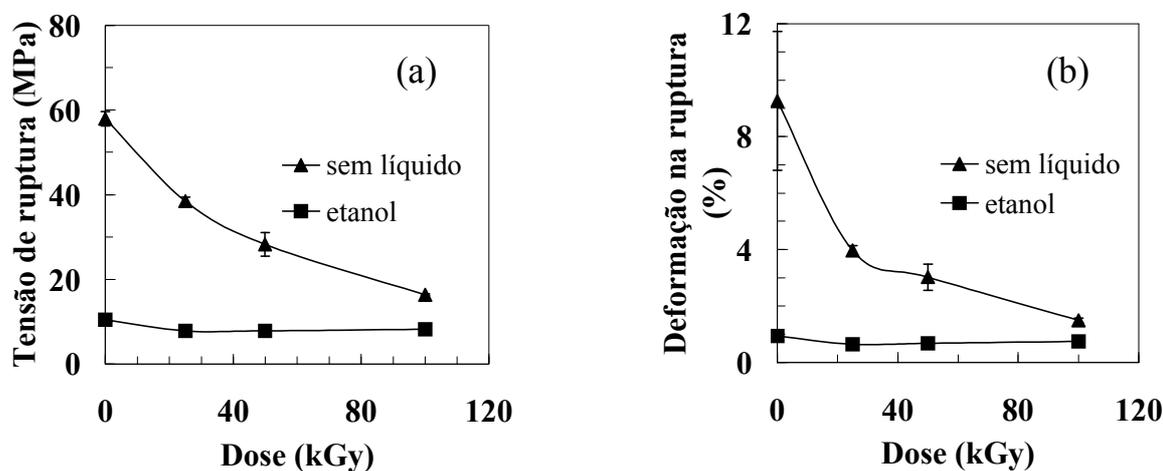


Figura 14 - Dados de tração do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.

Os resultados referentes à velocidade de alongamento de 0,5 mm/min são apresentados como percentual em relação aos valores obtidos para o PMMA não-irradiado (Figura 15). Para a atual condição, não houve sinergia entre radiação e ESC, pois a redução percentual dos dados de tensão e deformação na ruptura com o aumento da dose foi menor nos ensaios sob etanol do que nos ensaios sem líquido. Pode-se supor que, para essa velocidade de alongamento, o efeito de ESC foi predominante e causou intensa deterioração já no polímero não-irradiado, o qual é a referência para os dados obtidos nas outras doses. Nas velocidades de 5 e 2 mm/min, o polímero não-irradiado ensaiado sob etanol apresentou um percentual de 40 e 36%, respectivamente, da resistência mecânica em relação ao ensaio sem líquido, e apenas 18%, na velocidade de 0,5 mm/min. Como não houve sinergia nas doses de 25 e 50kGy uma outra explanação sobre os mecanismos de deformação deve ser dada para essa condição de ensaio. A principal diferença é a velocidade de alongamento. Ao observar os corpos-de-prova após os ensaios sob etanol fica claro que, na faixa de velocidade de alongamento maior (5 e 2 mm/min), os corpos-de-prova não-irradiados contém mais *crazes* superficiais do que os irradiados, tanto que na dose maior os corpos-de-prova não apresentaram *crazes* visíveis a olho nu, ou seja, a quantidade de *crazes* visíveis tendeu a diminuir com o aumento da dose de radiação, em ensaios sob etanol e sob altas velocidades de ensaio. Apesar de aparentemente paradoxal, o fato de se constatar uma grande quantidade de *crazes* visíveis na amostra não-irradiada é uma indicação da maior resistência do polímero ao ESC. Esta conclusão difere da obtida por Sousa (2004) que associou a maior taxa de relaxação do PS fotodegradado ensaiado sob butanol, a qual estava associada ao processo de microfibrilamento (*crazing*) mais intenso, a maior susceptibilidade à ESC. Isso foi possível porque para aquele polímero quando não se formavam *crazes* em grande quantidade era devido à maior resistência oferecida à localização da deformação e conseqüentemente a maior resistência a ESC. Para o atual estudo, devido a maior agressividade do etanol ao PMMA, as conclusões estão mais de acordo com as de Bernier e Kambour (1968), os quais afirmaram que nos casos de alta agressividade do líquido a tendência é de ser formada uma trinca que se propaga rapidamente, e a ausência de *crazes*, devido à alta instabilidade existente. Portanto, a maior estabilidade apresentada pelo PMMA não-irradiado nas maiores velocidades de alongamento, refletida pela maior quantidade de *crazes* superficiais não se repetiu na

velocidade de alongamento de 0,5 mm/min. A condição de menor velocidade de aplicação do esforço mecânico possibilitou um maior tempo de contato entre o polímero e o etanol e uma vez que uma *craze* se formou, conseguiu absorver o esforço aplicado e cresceu preferencialmente à formação de novas *crazes*, ou seja, a nucleação de novas *crazes*, que seria um mecanismo mais eficiente de absorção de energia, tende a ser reduzida nesta condição em detrimento do crescimento das primeiras *crazes* formadas. Arnold (1998) afirmou que a formação de *crazes* ocorre em um valor de tensão menor quando a taxa de deformação é reduzida, pois há um maior tempo para a deformação anelástica, uma condição necessária para surgimento de uma *craze*.

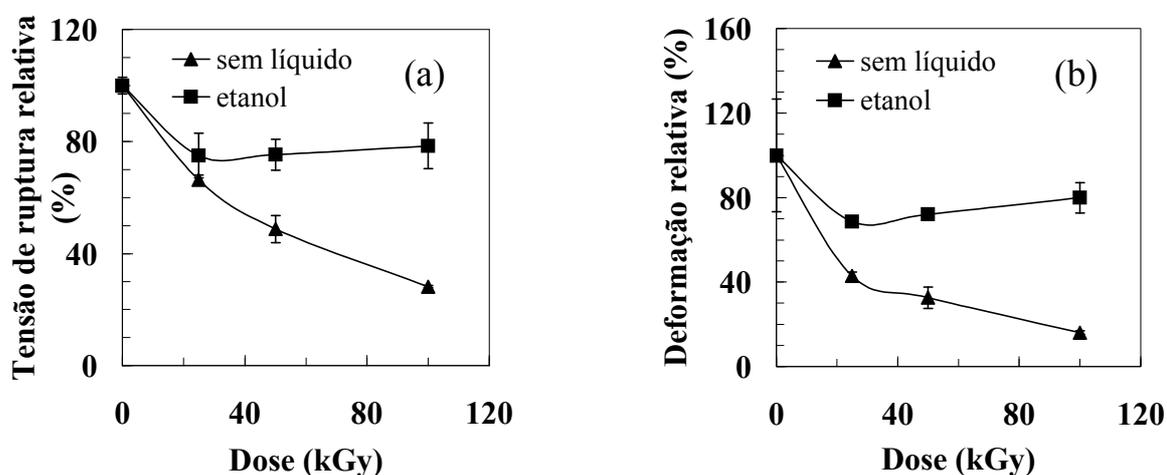


Figura 15 - Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.

A Figura 16 mostra os resultados dos ensaios realizados na velocidade de alongamento menor, 0,2 mm/min. Novamente se assemelha aos resultados anteriores. A diferença observada na velocidade de alongamento de 0,5 mm/min quanto à redução menos acentuada das propriedades com o aumento da dose nos ensaios realizados sob etanol, também ocorreu na velocidade menor.

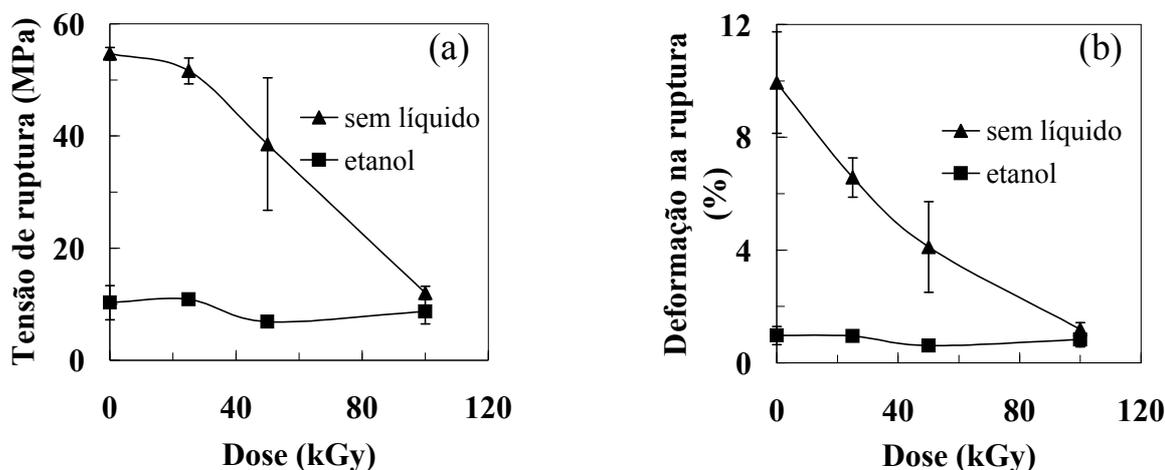


Figura 16 - Dados de tração do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.

Com a exceção do valor de tensão de ruptura relativa na dose de 50kGy, em que há coincidência do valor com o do polímero ensaiado sem líquidos, provavelmente pelo alto desvio padrão associado, não se observou sinergia entre radiação e ESC, a partir da comparação dos resultados realizados sob etanol e sem líquido (Figura 17), de forma semelhante aos resultados obtidos na velocidade de alongamento de 0,5 mm/min.

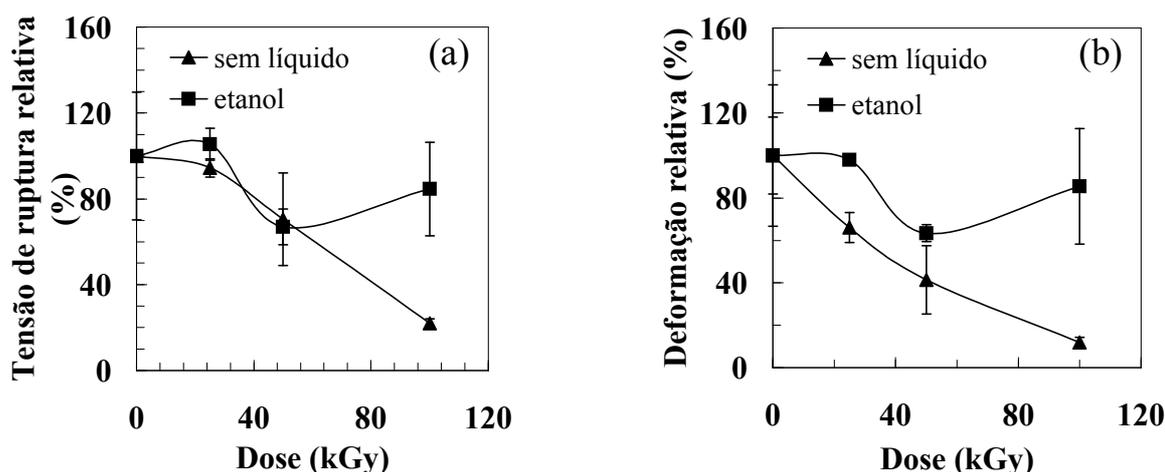


Figura 17 - Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.

A Figura 18 mostra os dados de tensão de ruptura e deformação na ruptura do PMMA em função da velocidade de alongamento, ensaiado sem líquido. Observa-se uma pequena dependência dos resultados com a velocidade de alongamento. O aumento da dose implica em menores valores das propriedades medidas.

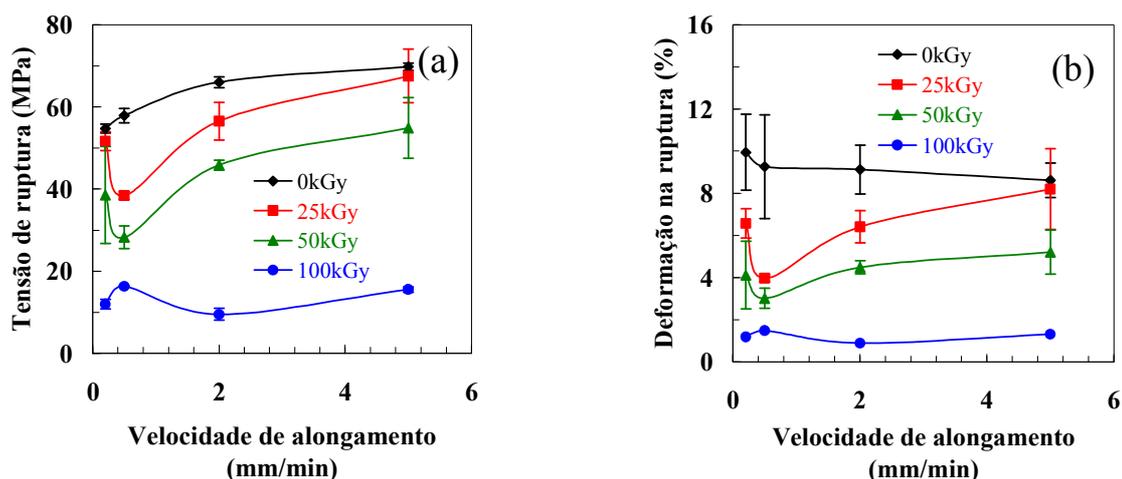


Figura 18 - Dados de tração do PMMA não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, em função da velocidade de alongamento, sem líquido. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.

Os resultados de tensão de ruptura e deformação na ruptura, sob etanol, em função da velocidade de alongamento, mostram que nas menores velocidades os resultados tendem a coincidir, independentemente da dose de radiação. Com o aumento da velocidade de alongamento, há um distanciamento entre os valores. Apenas os dados obtidos na maior dose mostram uma menor dependência com a velocidade de ensaio (Figura 19).

Após apresentação dos dados de tração sob etanol e sem líquido nas 4 diferentes velocidades de alongamento pode-se dividir os resultados em duas faixas de velocidade de alongamento, de acordo com a semelhança no comportamento observado: alta velocidade de alongamento (5 e 2 mm/min) e baixa velocidade de alongamento (0,5 e 0,2 mm/min). Em todas as velocidades, na dose maior o efeito da radiação é predominante. Em velocidades de alongamento altas ocorre sinergia entre radiação e ESC nas doses intermediárias (25 e 50kGy). Em velocidades de alongamento baixas o efeito de ESC é predominante, desta maneira já causando drástica redução na integridade mecânica do

polímero não-irradiado. Em uma aplicação prática, a constatação de sinergia entre dois tipos de degradação seria mais danosa do que se uma tendesse a reduzir o efeito da outra, por exemplo, se a irradiação do polímero o tornasse mais resistente à ação de ESC. A partir dos resultados aqui apresentados para a combinação PMMA/etanol pode-se supor que a condição de alta velocidade de alongamento é mais significativa para avaliação quanto a uma aplicação prática, pois dificilmente se usaria um líquido de agressividade alta em contato com um polímero e a combinação de velocidade alta com líquido agressivo se assemelha a uma condição de líquido pouco agressivo submetido à velocidade de alongamento baixa.

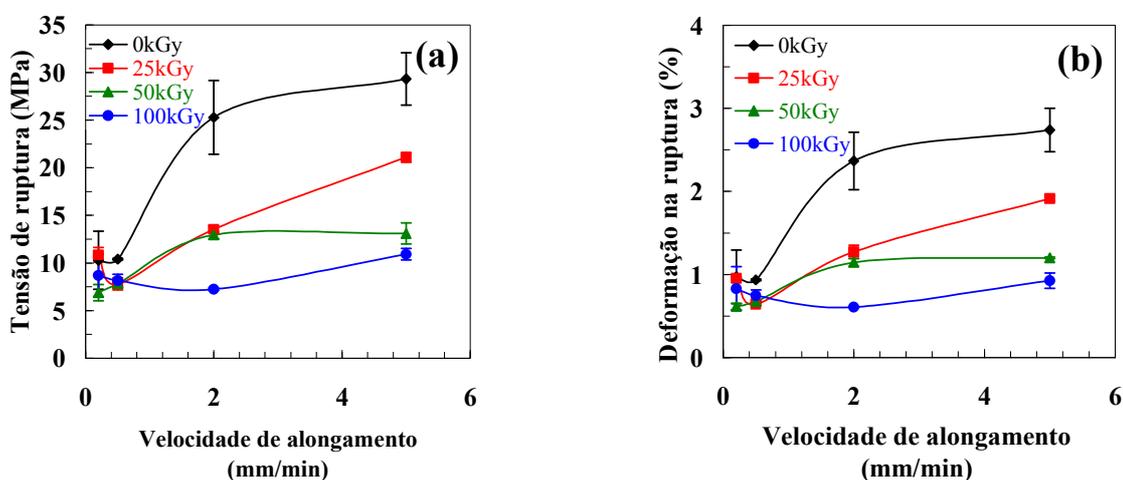
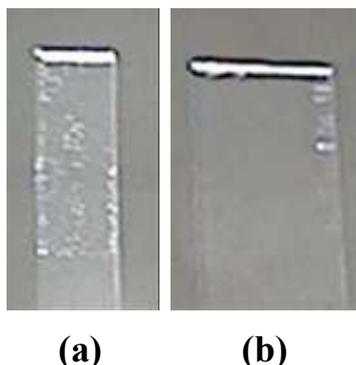


Figura 19 - Dados de tração do PMMA não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, em função da velocidade de alongamento, sob etanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.

A Figura 20 mostra dois corpos-de-prova após ensaio de tração sob etanol, na velocidade de alongamento de 5 mm/min. O não-irradiado (Figura 20-a) tem uma maior quantidade de *crazes* do que o irradiado com 25kGy, que tem apenas na aresta direita (Figura 20-b).

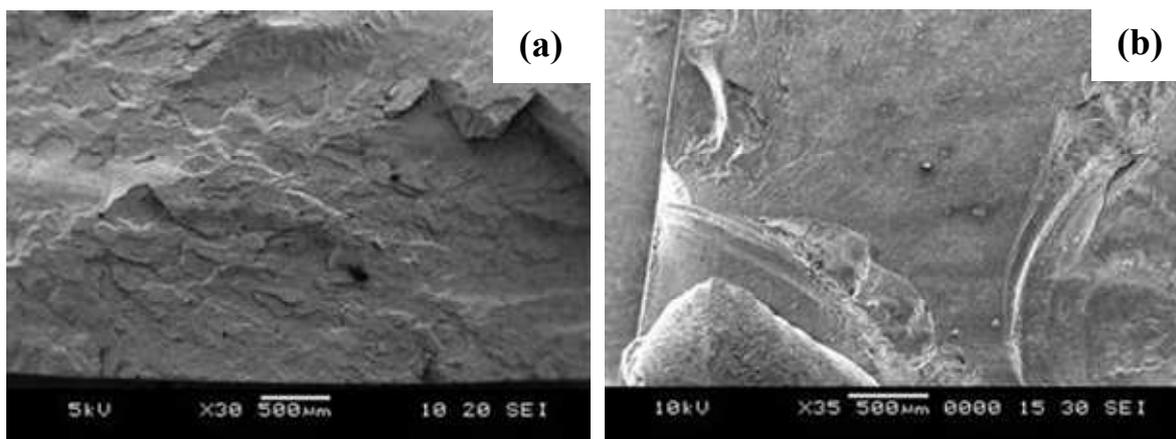


**Figura 20** - Corpos-de-prova de PMMA após ensaio de tração sob etanol, na velocidade de alongamento de 5 mm/min. (a-) - não-irradiado; (b-) - 25kGy.

Dados complementares dos ensaios de tração estão apresentados no Apêndice B.

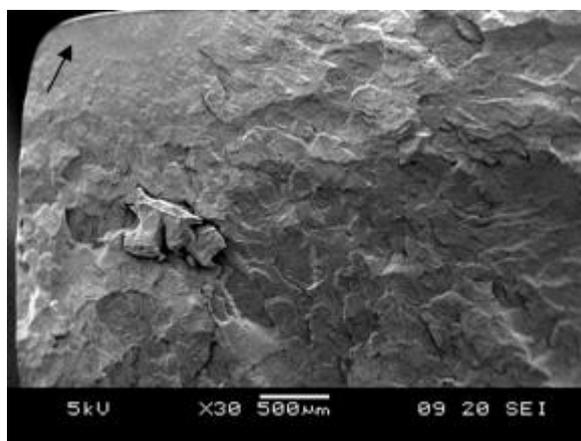
#### **4.1.3 Superfícies de fratura das amostras de PMMA ensaiadas por tração, sem líquido e sob etanol**

As Figuras 21-a e 21-b mostram as superfícies de fratura das amostras não-irradiada e irradiada com a dose de 100kGy, ensaiadas sem líquido, na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, em que é possível observar o efeito da radiação no aspecto de propagação de fratura. A amostra não irradiada (Figura 21-a) apresenta aspecto superficial mais irregular do que a amostra irradiada (Figura 21-b), indicando que houve um maior dispêndio de energia durante a falha do corpo-de-prova, como já mostrado nos dados dos ensaios de tração. Suarez e Biasi (2003) irradiaram o polietileno de ultra-alta massa molar (UHMWPE) com radiação gama e analisaram as superfícies de fratura após ensaios de tração. Eles observaram que as superfícies de fratura se tornaram mais lisas com o aumento da dose de radiação sobre o polímero e associaram tal comportamento ao aumento da fragilidade.



**Figura 21 - Micrografias da superfície de fratura do PMMA ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sem líquido: (a-) - não-irradiado; (b-) - irradiado na dose de 100kGy.**

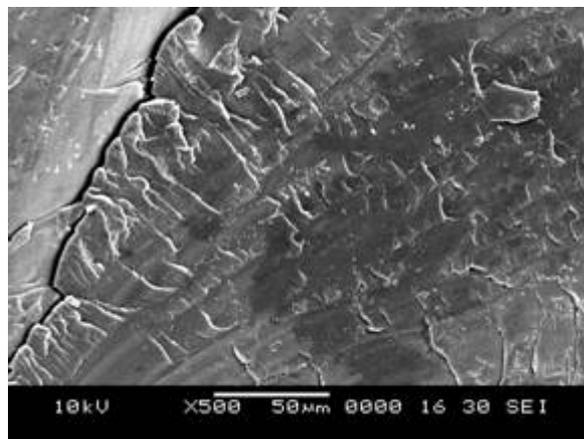
A Figura 22 mostra o ponto de início de fratura da amostra não-irradiada (indicado pela seta). A fratura iniciou próximo à superfície do corpo-de-prova, provavelmente a partir de um defeito pré-existente e a textura da superfície de fratura é típica de polímeros vítreos.



**Figura 22 - Micrografia da superfície de fratura do PMMA não-irradiado, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sem líquido, destacando o provável local de início de fratura.**

Um aspecto a ser destacado na superfície de fratura da amostra irradiada com 100kGy que auxilia na caracterização do aspecto frágil dessa amostra é mostrado na Figura 23. Observa-se que foram formadas trincas internas durante o processo de falha, ao

contrário da amostra não-irradiada, as quais evidenciam a grande deterioração das camadas internas do corpo-de-prova (SOUSA et al., 2007).

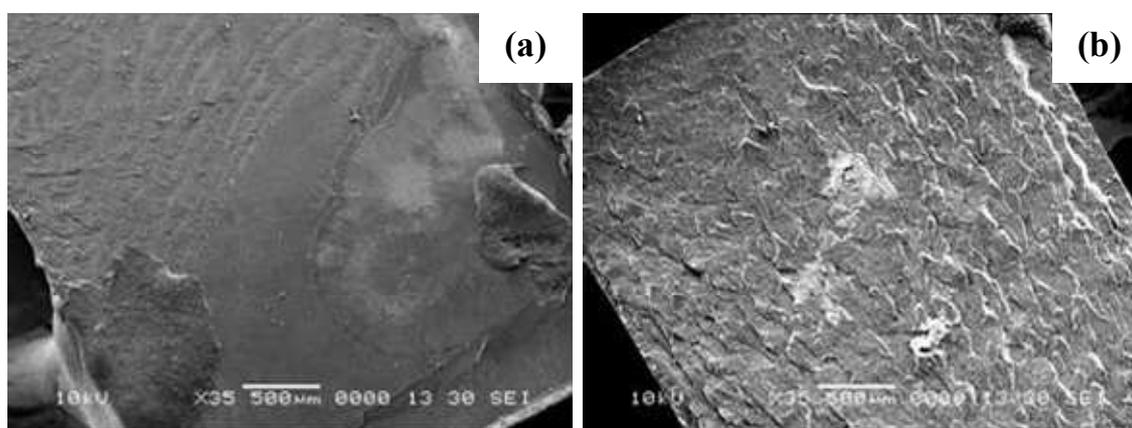


**Figura 23 - Micrografia da superfície de fratura do PMMA irradiado com a dose de 100kGy, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sem líquido.**

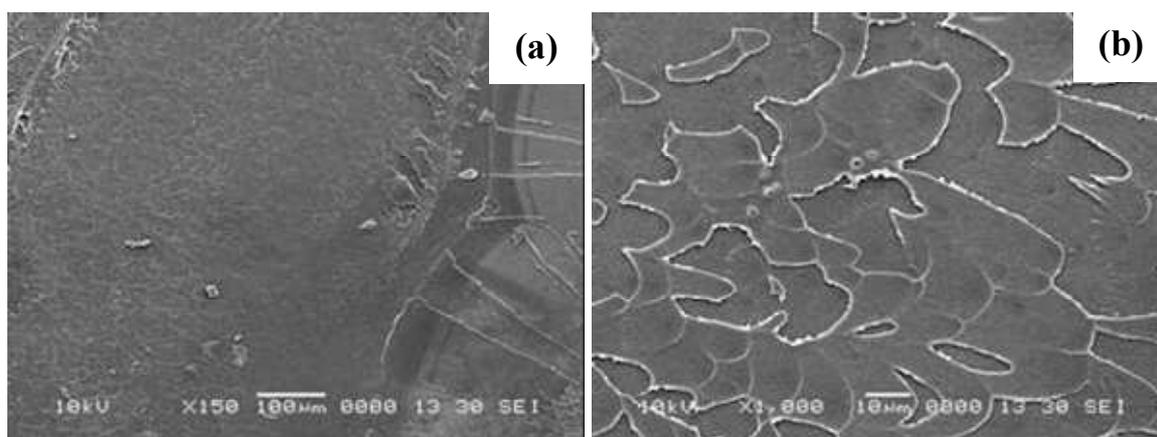
Em ensaios realizados sob etanol, na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, foi afirmado a partir de dados de ensaios de tração apresentados como percentuais em relação ao polímero não-irradiado ensaiado sob as mesmas condições de taxa de deformação e ambiente que não houve sinergia entre radiação e ESC e que o efeito de ESC foi predominante, pois houve uma grande redução da resistência e deformação na ruptura da amostra de referência. A aplicação do etanol durante o ensaio de tração promove grandes mudanças no aspecto da superfície de fratura do PMMA não-irradiado, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min (Figura 24). A fratura surge a partir de uma região lisa relativamente grande, a qual pode ser considerada como zona de propagação lenta (canto inferior direito da Figura 24-a), baseado na descrição da superfície de fratura de outros materiais (PARRINGTON, 2002). Em seguida há uma zona de transição e finalmente a zona de propagação rápida (canto superior esquerdo), caracterizada por ondulações. Na Figura 24-b o aspecto é característico de propagação de fratura rápida, evidenciado pelo padrão apresentado, com extensa documentação na literatura (SOUSA et al., 2007). As micrografias revelam o aspecto frágil do PMMA não-irradiado, após ensaio sob etanol, em baixa velocidade de alongamento. Ao considerar que a região lisa corresponde ao crescimento de *crazes* até atingir o tamanho crítico, pode-se confirmar a

sugestão dada na seção 4.1.2 de que na condição de velocidade de alongamento menor e sob etanol, houve uma tendência maior de crescimento de *crazes* em relação à nucleação. Apesar de não ter sido feita a análise de fratura da amostra não-irradiada, ensaiada na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob etanol, uma inspeção visual indicou que a região lisa é bem menor nessa condição. Tal resultado está relacionado à condição de ensaio, velocidade de alongamento, e também devido à “divisão” do esforço mecânico entre várias *crazes*.

A Figura 25-a mostra, em um aumento maior, a mudança da região lisa (lado direito) para a região de transição (lado esquerdo). Na região lisa existem contornos circulares com marcas radiais internas, as quais indicam que a fratura iniciou em mais de um ponto, ou seja, há mais de um sítio de nucleação, e houve um encontro quando os círculos se sobrepuseram e em seguida a propagação rápida de fratura ocasionada pela combinação de tensão e tamanho da trinca. A Figura 25-b mostra, em detalhe, a região de transição entre as regiões de propagação rápida e lenta.



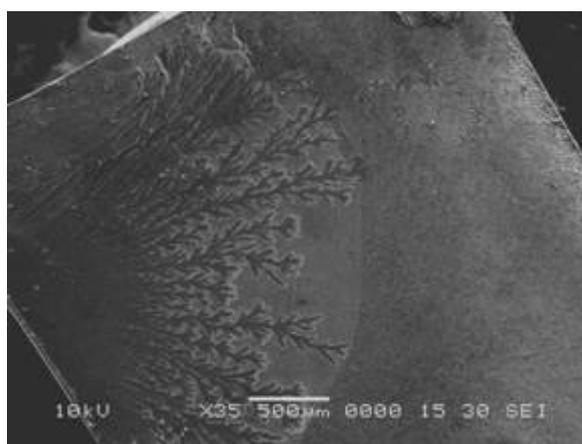
**Figura 24 - Micrografias da superfície de fratura do PMMA não-irradiado, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob etanol. (a-) - extremidade a partir da qual a fratura propagou; (b-) - outra extremidade do mesmo corpo-de-prova.**



**Figura 25 -** Micrografias da superfície de fratura do PMMA não-irradiado, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob etanol. (a-) - fim da zona lisa e início da transição para a zona de propagação rápida; (b-) - região de transição.

As diferenças apresentadas entre as amostras de PMMA não-irradiado, ao variar o ambiente de ensaio, são justificadas a partir dos resultados dos ensaios de tração, em que se constatou uma drástica redução na tensão e alongamento na ruptura. Por esse argumento poder-se-ia deduzir que tais diferenças não seriam tão acentuadas entre as superfícies de fratura das amostras de PMMA irradiadas com a dose de 100kGy, ensaiadas na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, ao variar o ambiente de ensaio, embora, como já comentado anteriormente o etanol também agiu, pois os valores das propriedades mecânicas reduziram quando ele foi usado. A Figura 26 mostra que ocorreram mudanças em relação ao PMMA ensaiado sem etanol (Figura 21-b). Foi formado um padrão novo semelhante a ramificações, ou “dendritas”, ainda não observado nas amostras anteriores. As dendritas iniciaram em uma das superfícies do corpo-de-prova, a de aplicação do etanol. Próximo à superfície elas são densas, o que dificulta a identificação particular, mas ao se observar mais internamente elas são nitidamente distinguidas. A partir de ramificações principais, outras menores são formadas, aqui denominadas de ramificações secundárias. Um contorno externo foi formado a partir das extremidades das ramificações. Não é possível precisar qual é a zona lisa, se a região mais escura que forma a base das dendritas, próximo à superfície de aplicação do etanol, ou se toda a região interna ao contorno. Provavelmente as dendritas são os caminhos seguidos pelo etanol. O potencial

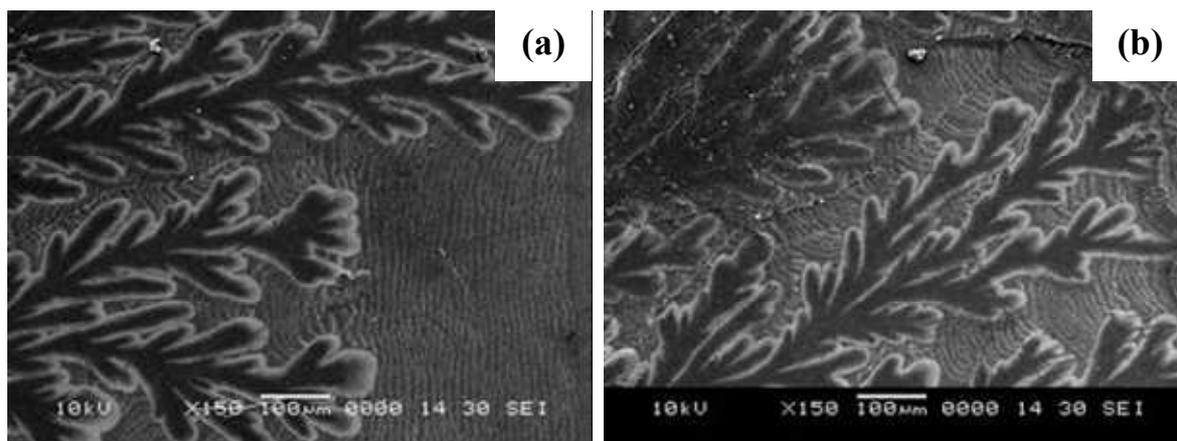
para formação de tais caminhos preferenciais do líquido pode ser a força capilar gerada a partir da formação de novas superfícies e as ramificações secundárias foram favorecidas por potenciais locais. Poderia-se supor que o líquido apenas espalhou-se na superfície após a fratura ter se efetivado, mas não foi o que ocorreu, pois na superfície de fratura oposta o mesmo padrão foi observado, constatado a olho nu, já que são de dimensões macroscópicas. O padrão de ramificações formado se assemelha a um outro mecanismo de degradação polimérica denominado arborescência elétrica ou *water treeing* que ocorre em recobrimentos isolantes de condutores elétricos em redes de alta tensão. Ele se desenvolve pela ação combinada de tensão elétrica e água, a qual tende a formar um padrão de ramificações internas, acelerando a falha frágil do produto polimérico (CIUPRINA et al., 2001). Meyer e Filippini (1979) citaram a possibilidade do mecanismo de *water treeing* ser ESC, com a tensão elétrica induzindo uma tensão mecânica e a água atuando como líquido agressivo. Não foram encontrados registros na literatura sobre a formação de ramificações como as relatadas neste trabalho, ou seja, induzidas por uma combinação de tensão mecânica e líquido. Um aspecto a ser destacado é a manutenção da estabilidade do corpo-de-prova sem fraturar mesmo com uma ampla região atacada pelo líquido. Não se pode afirmar se toda essa região contendo as dendritas foi formada lentamente ou rapidamente com o etanol buscando os caminhos preferenciais impulsionado pela formação de novas superfícies. Como não há marcas dentro dos canais, eles podem ter se formado ininterruptamente, tendo como potencial a tensão mecânica.



**Figura 26 - Micrografia da superfície de fratura do PMMA irradiado com a dose de 100kGy, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob etanol.**

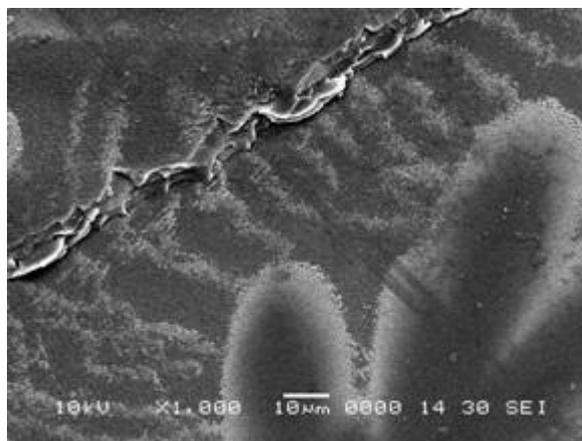
A Figura 27 foi obtida a partir de um aumento na região das dendritas. Entre as dendritas são formadas marcas paralelas, semelhantes a estrias comumente observadas em fratura por fadiga. Nas estrias as marcas alternantes possuem morfologias diferentes (JANSEN, 2004). Nos resultados do atual estudo, a diferença observada foi a coloração. Não foi possível observar outros detalhes que indiquem a semelhança com fadiga, além do aspecto paralelo entre as marcas. Pode ser um indicativo de fratura passo a passo nesta região, mas contínua dentro de cada dendrita (Figura 27-a). Mesmo que se considere toda a região dentro do contorno formado como sendo de propagação lenta, ela pode não ter obedecido exatamente ao comportamento seguido por uma zona lisa convencional devido à presença do etanol e sim a uma combinação de fadiga com propagação lenta e isso permite associar uma maior instabilidade ou maior velocidade de propagação já dentro da região considerada, o que torna mais aceitável quanto ao resultado de tensão na ruptura obtido.

As ramificações secundárias ficam mais nítidas com o aumento utilizado. Outra peculiaridade é que algumas ramificações se formaram em níveis diferentes (Figura 27-b), ou então, a fratura propagou a partir de vários níveis de altura. As ramificações laterais podem ter se formado a partir de potenciais locais atuando no líquido nos canais principais. Entre os canais a propagação foi descontínua, ou seja, passo a passo, como dito anteriormente.



**Figura 27 - Micrografias da superfície de fratura do PMMA irradiado com a dose de 100kGy, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob etanol. (a-) - marcas paralelas entre as ramificações; (b-) - mudanças de nível entre as ramificações.**

A Figura 28 mostra em mais detalhe a diferença de nível entre dendritas e a diferença de coloração nas estrias, sem mudança considerável na morfologia.



**Figura 28 - Micrografia da superfície de fratura do PMMA irradiado com 100kGy, ensaiado por tração, sob etanol, na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min.**

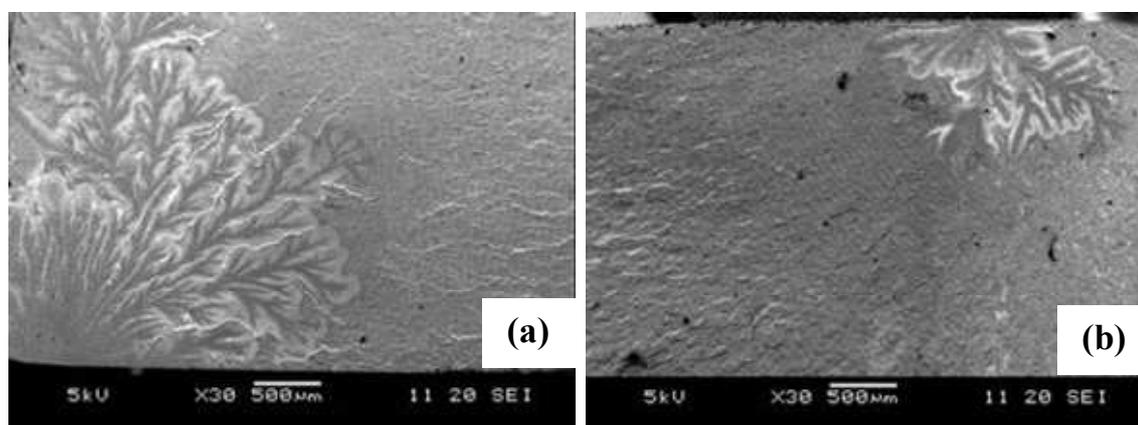
A imagem obtida por microscopia ótica (Figura 29) mostra alguns detalhes já comentados como as dendritas, as marcas semelhantes a estrias entre elas e a morfologia além do contorno.



**Figura 29 - Imagem obtida por microscopia ótica do PMMA irradiado com 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob etanol.**

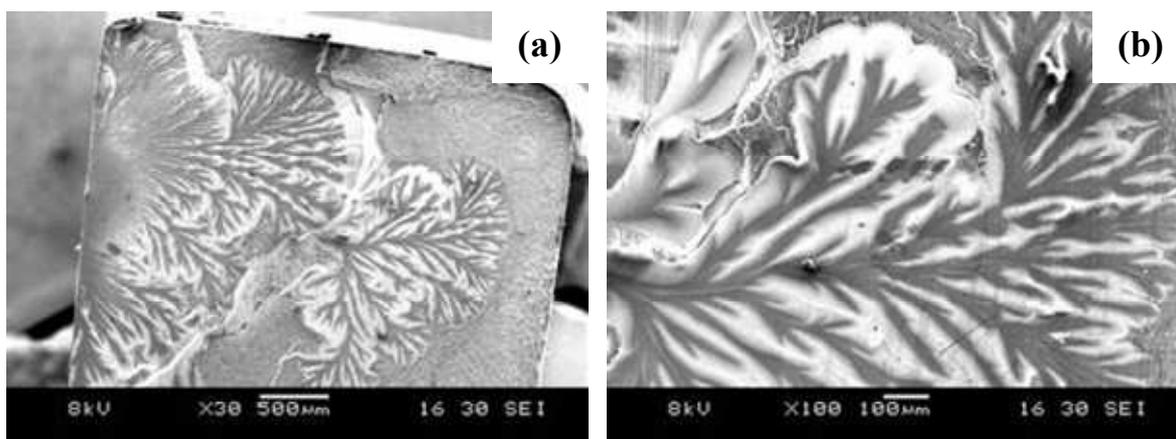
O aspecto com formação de estrutura semelhante à dendritas foi também observado nas outras doses de radiação gama. A Figura 30 mostra as superfícies de fratura

das amostras irradiadas com 25kGy e ensaiadas nas velocidades de alongamento de 0,2 mm/min (Figura 30-a) e 5 mm/min (Figura 30-b). A menor velocidade de alongamento permitiu a formação de dendritas maiores, ou seja, alcançaram uma maior profundidade no corpo-de-prova. Um pouco afastado da região das dendritas o aspecto das superfícies de fratura é comum ao de polímeros vítreos que fraturam de forma frágil, relativamente liso e estrias. Não foram observadas as marcas paralelas entre as dendritas, semelhante às estrias, algo que ocorreu na amostra irradiada com 100kGy, ensaiada sob etanol, na menor velocidade de alongamento.



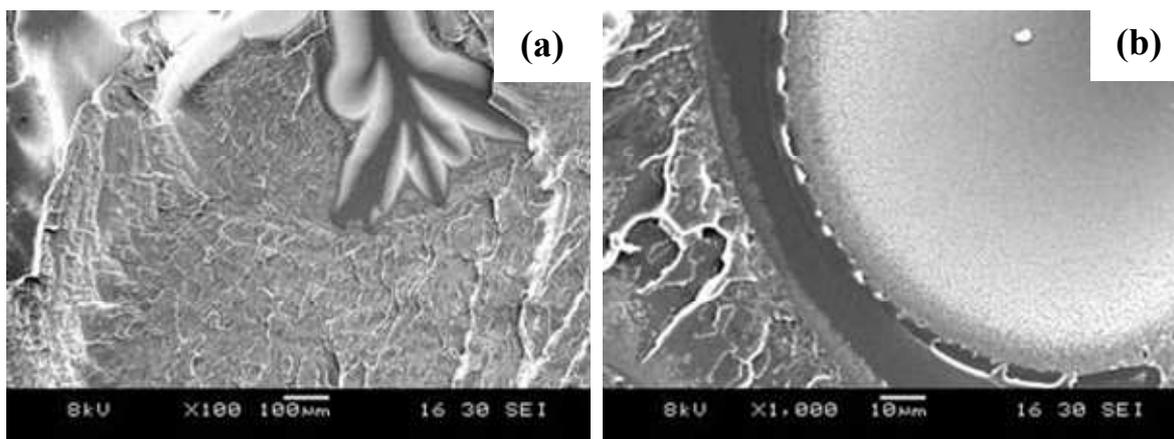
**Figura 30 - Micrografias da superfície de fratura do PMMA irradiado com a dose de 25kGy, ensaiado por tração, sob etanol, nas seguintes velocidades de alongamento. (a-) - 0,2 mm/min; (b-) - 5 mm/min.**

A Figura 31 mostra as micrografias referentes à amostra irradiada com a dose de 50kGy e ensaiada sob etanol na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min. A visão geral da superfície de fratura mostra um padrão de dendritas bem definido, quase alcançando toda a espessura do corpo-de-prova. Fica nítida uma segunda frente de dendritas formada a partir da original que surgiu a partir da superfície de moldagem do corpo-de-prova (Figura 31-a). Detalhes da região dentro das dendritas são mostrados na Figura 31-b, em que se observam regiões brancas contornando as dendritas, que são escuras. Também não foram formadas marcas semelhantes a estrias entre as dendritas.



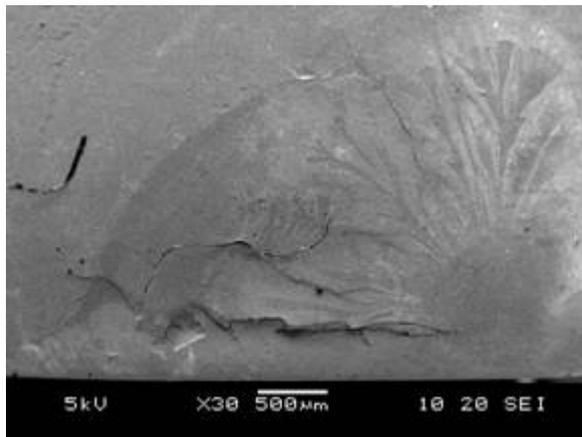
**Figura 31 -** Micrografias da superfície de fratura do PMMA irradiado com a dose de 50kGy, ensaiado por tração, sob etanol, na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min. (a-) - visão geral; (b-) - detalhes das dendritas.

A Figura 32 mostra duas micrografias da mesma amostra da Figura 31, em que é possível destacar alguns detalhes, como a transição entre a região em que o líquido atua, com duas colorações diferentes: a escura, provavelmente o caminho seguido pelo etanol e a região clara, em torno da região escura; e a região externa à de ataque de líquido, com aspecto ondulado, típico de fratura de polímeros vítreos, geralmente associada ao início da fratura rápida (Figura 32-a). A Figura 32-b destaca a região em volta das dendritas, de coloração clara e aspecto poroso. Em volta da região clara há um contorno escuro a partir do qual começa a região de fratura rápida.



**Figura 32 -** Micrografias da superfície de fratura do PMMA irradiado com a dose de 50kGy, ensaiado por tração, sob etanol, na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min. (a-) - duas regiões distintas: uma em que o etanol atua é caracterizada pelas dendritas e a outra com aspecto ondulado, típico de fratura de polímeros vítreos; (b-) - detalhes da região clara, de aspecto poroso, em torno das dendritas.

Para confirmar se realmente o padrão dendrítico não foi formado na amostra não-irradiada, ensaiada sob etanol, na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, foi feita uma análise da superfície de fratura de outro corpo-de-prova. A partir da Figura 33 é possível observar que algumas dendritas discretas estão presentes, portanto elas não se formaram apenas devido ao efeito da radiação no PMMA. A razão para não se observar na Figura 24 pode ser atribuída às condições de operação do equipamento de microscopia eletrônica de varredura, ou mesmo à possibilidade de realmente não se formar em alguns corpos-de-prova, já que o padrão de dendritas apresentado pelo atual corpo-de-prova é muito discreto. Essa última condição aparenta ser mais plausível, pois a condição de maior voltagem do equipamento (10kV) na obtenção da primeira micrografia é mais favorável para o detalhamento da imagem do que a condição da atual (5kV).



**Figura 33 - Micrografia da superfície de fratura de outro corpo-de-prova de PMMA não-irradiado, ensaiado por tração, sob etanol, na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min.**

#### **4.1.4 ESC do PMMA avaliado por tensão-deformação sob etileno glicol**

Os resultados dos ensaios de tração sob etileno glicol não foram apresentados juntamente com os obtidos sob etanol por causa da diferença entre as dimensões dos corpos-de-prova, o que implica em diferentes valores para as propriedades medidas. Por exemplo, a tensão de ruptura para os corpos-de-prova mais espessos é menor enquanto que a deformação na ruptura é maior do que a dos corpos-de-prova menos espessos, em ensaios realizados sem líquido.

A Figura 34 mostra os resultados de tração do PMMA realizados na velocidade de alongamento de 5 mm/min. Os dados obtidos sem uso de líquido são muito próximos aos do etileno glicol, de maneira que quando se observa uma diferença na tensão de ruptura em uma determinada dose, ela não se confirma com a deformação de ruptura, o que faz concluir que nessa velocidade de alongamento não se constatou qualquer influência do etileno glicol nas propriedades mecânicas medidas, apenas a radiação promove a redução nas propriedades mecânicas, nessa velocidade de alongamento. O etileno glicol, apesar de não ser absorvido pelo PMMA é considerado um agente de ESC severo para este polímero (ARNOLD, 1998).

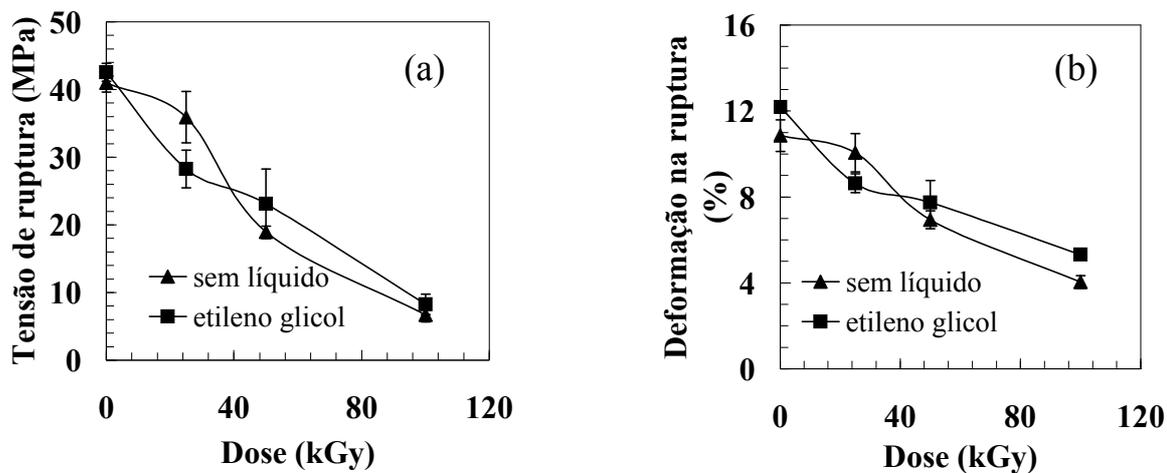


Figura 34 - Dados de tração do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etileno glicol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.

Os dados relativos mostrados na Figura 35 indicam sinergia na dose de 25kGy apenas.

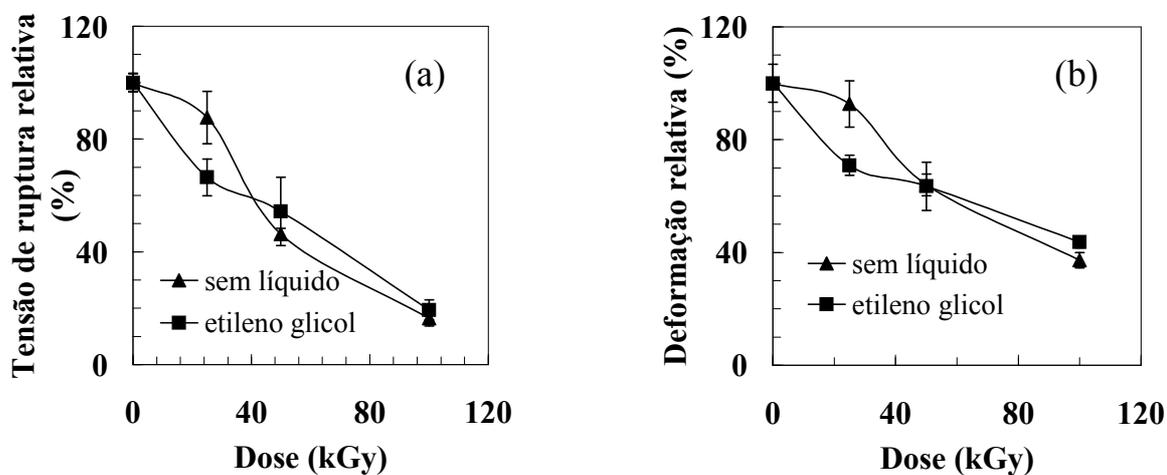


Figura 35 - Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etileno glicol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.

Os resultados obtidos na menor velocidade de alongamento, 0,5 mm/min, são mostrados na Figura 36. Diferenças significativas nas propriedades mecânicas medidas, devido ao ambiente de ensaio, são observadas apenas para o polímero não-irradiado e o irradiado na dose de 25kGy. Esse comportamento não foi observado na velocidade de alongamento de 5 mm/min, o que indica a dependência da taxa de deformação e tempo de contato líquido/polímero. Nas duas maiores doses de radiação gama não foram constatadas mudanças consideráveis nos valores das propriedades medidas ao se mudar o ambiente de ensaio. Tal comportamento leva a especular que o nível de tensionamento necessário para que o etileno glicol possa agir nessa velocidade de ensaio é relativamente alto, maior do que o alcançado nas duas maiores doses e por isso não houve diferença devido ao ambiente para o polímero irradiado com 50 e 100kGy. Nas menores doses, devido à pequena (25kGy) e não deterioração (0kGy) provocada pela radiação, o polímero consegue atingir maiores níveis de tensionamento, ou seja, supera-se um patamar crítico de ESC e observa-se uma ação do etileno glicol.

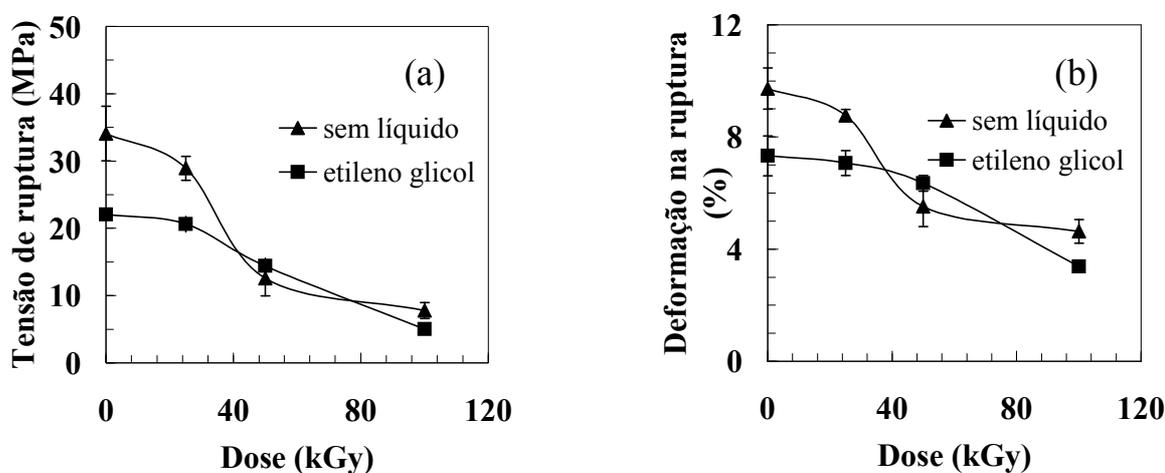


Figura 36 - Dados de tração do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etileno glicol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.

Ao se apresentar os dados mostrados na Figura 36 como valores relativos aos obtidos para o polímero não-irradiado (Figura 37), observa-se uma importante discordância quanto à conclusão dada para a dose maior (100kGy). Não ocorre sinergia entre radiação e ESC, mas também não se observa efeito predominante da radiação, em 0kGy, 25kGy e

100kGy, ou seja, apesar da pequena mudança no valor absoluto devido ao ambiente de ensaio na maior dose de radiação, ele é significativo a ponto de indicar a mesma tendência vista em 0kGy e 25kGy. Dos comentários anteriores quanto aos dados absolutos esperar-se-ia que na maior dose o dado relativo seguisse o mesmo comportamento visto em 50kGy em que predomina o efeito da radiação e a redução percentual devido à radiação é maior do que a referente à ação conjunta de ESC e radiação. A argumentação de que a tensão crítica para ação de ESC não foi alcançada nas duas maiores doses fica invalidada, pois houve ação de ESC em 100kGy, embora não de forma sinérgica com a radiação.

A grande espessura dos corpos-de-prova pode ter reduzido a sensibilidade ao atual líquido. Corpos-de-prova menos espessos ou mesmo velocidades de ensaio menores poderiam ter revelado uma melhor diferenciação.

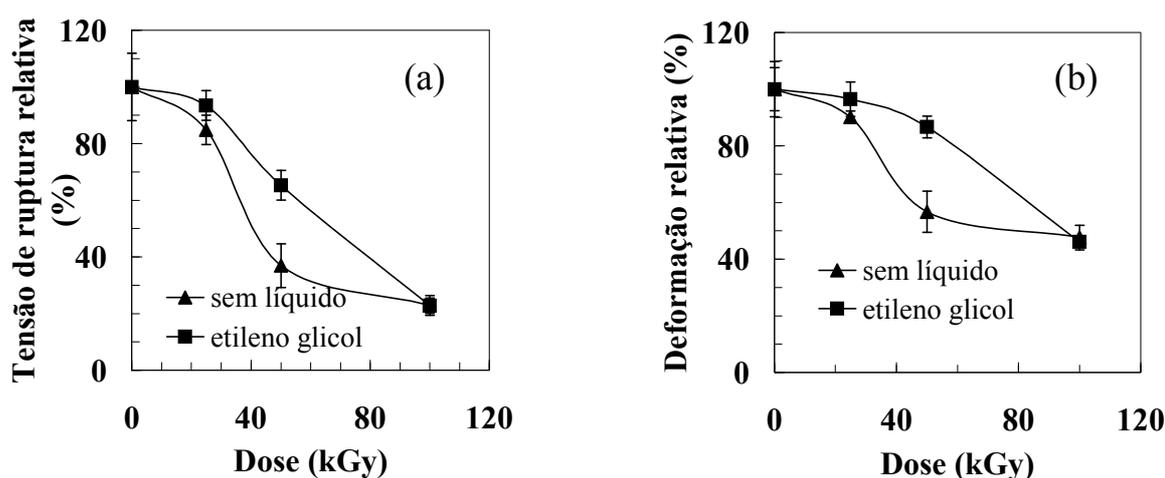


Figura 37 - Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,5 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etileno glicol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.

A Figura 38 mostra os dados de tensão de ruptura do PMMA nos diferentes ambientes, sem líquido (Figura 38-a) e sob etileno glicol (Figura 38-b). Observa-se uma menor dependência dos resultados obtidos sob etileno glicol em relação à velocidade de alongamento, do que a observada com o etanol (ver Figura 18).

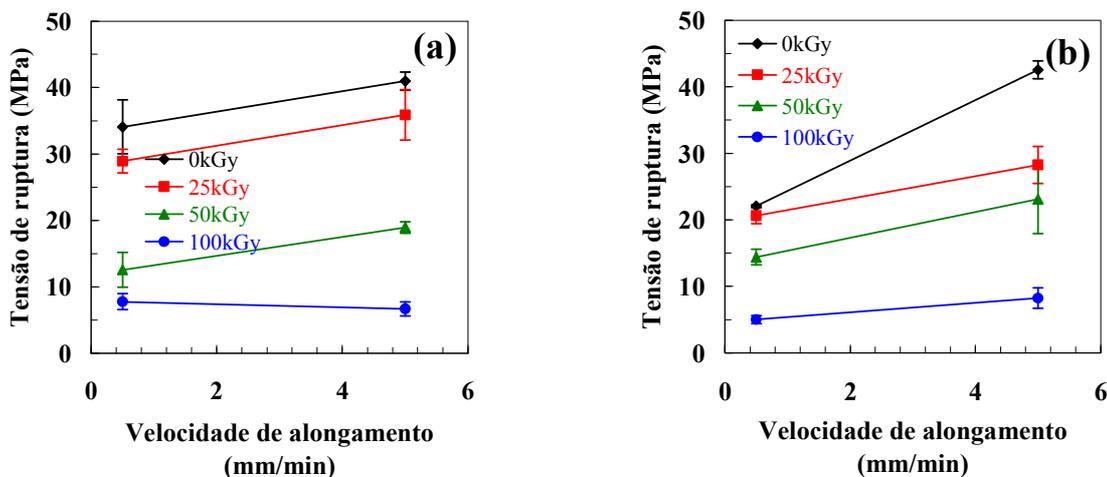


Figura 38 - Dados de tensão de ruptura do PMMA não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, em função da velocidade de alongamento (a-) - sem líquido; (b-) - sob etileno glicol.

Dados complementares dos ensaios de tração estão apresentados no Apêndice B.

#### 4.1.5 ESC do PMMA avaliado por relaxação de tensão

Os resultados de relaxação de tensão a seguir apresentados estão coerentes com os de tração. A Tabela 5 apresenta os dados de tempos de ruptura. Os ensaios sem líquido a partir da força inicial de 500N indicam que o PMMA não-irradiado e o irradiado com a dose de 25kGy não sofreram ruptura, já para o PMMA irradiado com 100kGy, alguns corpos-de-prova fraturaram durante o teste, o que justifica a alta dispersão dos resultados e a drástica ação da radiação sobre o PMMA na dose maior, conclusão já obtida a partir dos resultados de tração em taxas de deformação diferentes. Para os ensaios sob etanol observa-se que na menor força inicial, 200N, o polímero não-irradiado não fraturou durante o ensaio, enquanto o polímero irradiado nas doses de 25 e 100kGy sofreu fratura, mostrando que a condição crítica para ruptura por ação combinada do líquido com a força aplicada depende da ação da radiação, ou seja, o polímero menos danificado pela ação da radiação suporta condições mais críticas para início de ESC. Pode-se afirmar que a tensão crítica necessária para início de ESC no polímero não-irradiado é maior do que a associada à força de 200N ou, ao menos, que o tempo de contato entre o líquido e o PMMA não-irradiado deve ser maior do que o do ensaio atual, para que se dê a ação de ESC. O tempo

de ruptura reduz com o aumento da dose de radiação sobre o polímero. Os resultados sob etanol, a partir da força inicial de 500N, mostram que o tempo de ruptura também reduz com o aumento da dose de radiação sobre o polímero, e que nessa condição o polímero não-irradiado sofre ruptura. Turnbull et al. (2000) utilizaram o tempo de ruptura como parâmetro de comparação da susceptibilidade do copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS) a ESC, sob diferentes fluidos. Os tempos de fratura foram medidos a partir de ensaios sob carga constante. Al Saidi et al. (2003) monitoraram o tempo de ruptura do PC ao ser submetido a diferentes níveis iniciais de deformação, sob diferentes líquidos de ESC. Eles observaram que ao aumentar a deformação inicial do polímero, o tempo de ruptura reduziu, devido ao maior esforço mecânico associado, assim proporcionando uma condição mais favorável para início de ESC. Eles também relataram a dependência com o tipo de líquido usado durante o ensaio.

**Tabela 5 – Tempo de falha do PMMA a partir de ensaios de relaxação.**

Dose (kGy)	Tempo de falha (s)		
	200 N (4,7MPa)	500 N (11,6MPa)	500 N (11,6MPa)
	sob etanol	sob etanol	sem líquido
0	> 360*	89 ± 7	> 360*
25	112 ± 13	76 ± 8	> 360*
100	77 ± 2	67 ± 5	202 ± 69**

\* - não fraturou durante o ensaio; \*\* - alguns corpos-de-prova fraturaram durante o teste, implicando em dispersão alta.

A Figura 39 mostra as curvas referentes aos valores médios de relaxação sob etanol a partir da força inicial de 200N. O comportamento apresentado difere drasticamente do observado por Sousa (2004) ao realizar estudos de ESC do PS fotodegradado sob butanol, em que foi concluído que uma maior ação de ESC ocorria quando a curva de relaxação mostrava intensa queda de força em função do tempo, atribuída à formação e crescimento de *crazes*. As curvas da Figura 39 não mostram tal comportamento o que pode ser atribuído ao par polímero/líquido. Observa-se inicialmente

uma queda na força, mas em seguida há uma tendência de aumento na força aplicada, a qual é resultante apenas de mudanças na estrutura do polímero, pois o equipamento mantém a deformação constante após atingir a força máxima. Timóteo et al. (2007), ao avaliarem o comportamento de ESC do poliestireno de alto impacto (HIPS) sob etanol, atribuíram o aumento da força à ação endotérmica na evaporação do líquido, que remove calor da superfície do polímero, enrijecendo-o. No atual estudo esse efeito pode não ser importante devido à rigidez do polímero e a mudança apresentada sendo apenas devido à estabilização da carga pelo equipamento, pois apesar de aparentar um efeito considerável é importante enfatizar que a variação é inferior a 20N. Caso a mudança tenha sido devido a rearranjos na estrutura do polímero, pode-se atribuir ao aumento da entropia do polímero na superfície em contato com o líquido devido à plastificação local. Aspectos importantes a serem destacados a partir das curvas são: - o PMMA não-irradiado consegue se manter estável durante o ensaio com pequena relaxação; - o PMMA irradiado com 25kGy apresenta inicialmente comportamento semelhante ao PMMA não-irradiado, mas inicia a fratura, em que se observa rápida queda de carga, porém o equipamento consegue detectar alguns valores de força durante a propagação da falha, diferente do PMMA irradiado na maior dose, em que aparenta ter havido uma propagação mais brusca de falha, pois não houve captura de dados de força durante tal processo.

A Figura 40 mostra os dados de relaxação de tensão obtidos a partir da força inicial de 500N. Observa-se, a partir das curvas médias, que o efeito de relaxação devido à formação de *crazes* motivada pela ação do etanol não é predominante na aceleração da fratura, pois a queda na força é mais intensa para o PMMA irradiado com 100kGy, ensaiado sem etanol. O etanol acelera a falha, como evidenciado pela redução drástica do tempo de ruptura, mas não se detecta uma intensa relaxação de tensão, o que leva a deduzir que a ação do etanol sobre o PMMA é de induzir ao rápido trincamento (BERNIER; KAMBOUR, 1968), provavelmente a partir de poucas *crazes* formadas.

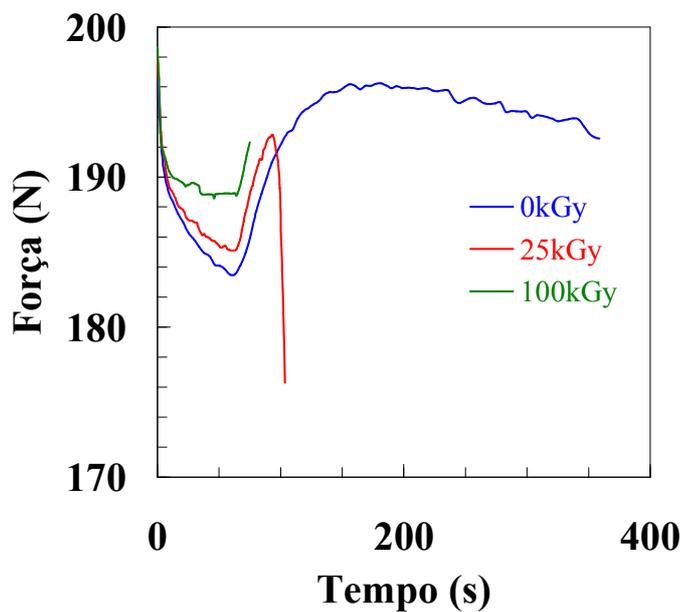


Figura 39 - Curvas médias de relaxação de tensão do PMMA, ensaiado sob etanol, a partir de uma força inicial de 200N.

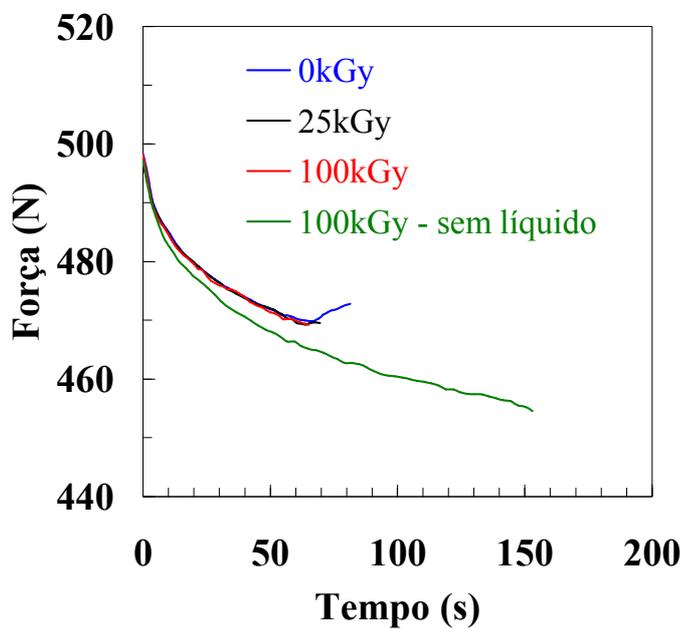


Figura 40 - Curvas médias de relaxação de tensão do PMMA, ensaiado sob etanol, a partir de uma força inicial de 500N.

## 4.2 PMMA tenacificado (PMMA-t)

### 4.2.1 Comparações entre o PMMA-t e o PMMA

A Figura 41 mostra as curvas de tração do PMMA e do PMMA tenacificado (PMMA-t). Os ensaios foram realizados sem líquido. A velocidade de alongamento foi 5 mm/min para o PMMA e 10 mm/min para o PMMA-t. O módulo de elasticidade e a resistência a tração do PMMA-t são menores do que o do PMMA. A deformação na ruptura do PMMA é menor do que a do PMMA-t. O PMMA se comporta como um polímero vítreo convencional, frágil sob tração, enquanto o PMMA-t exibe escoamento e grande deformação plástica, além de perder a transparência (*stress whitening*) durante a deformação. Rabello (2000) afirma que ao adicionar um modificador de impacto a um polímero, tornando-o tenaz, podem-se induzir múltiplos *crazes* ou mudar o mecanismo de deformação para bandas de cisalhamento. Ambos podem implicar na perda de transparência da matriz polimérica. Lalande et al. (2006) compararam o comportamento mecânico do PMMA com polímeros obtidos a partir da mistura do PMMA com fases elastoméricas. A fase elastomérica era formada pelo poli(acrilato de butila) (PBA). Eles observaram uma intensa tenacificação do PMMA modificado e indicaram como fatores importantes: a diminuição da tendência de formação de *crazes* durante a deformação do polímero; a diminuição da tensão de escoamento global proporcionada pela maior mobilidade molecular da matriz de PMMA (redução da  $T_g$ ) e; o aumento da densidade de emaranhados moleculares.

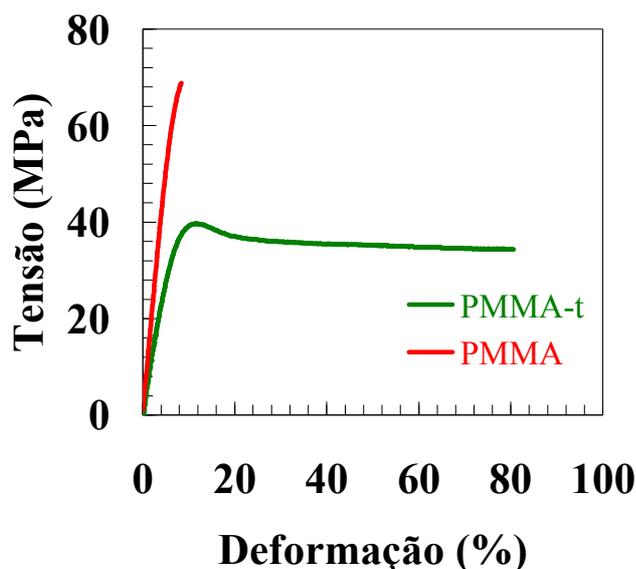


Figura 41 - Curvas de ensaios de tração do PMMA-t e PMMA.

Os espectros do PMMA e do PMMA-t na região do infravermelho são mostrados na Figura 42, em que se observam poucas diferenças quanto ao surgimento de novos picos de absorção entre os dois polímeros. Apenas foram registradas duas modificações, as quais estão indicadas por setas nos espectros: um pico com máxima absorção em  $700\text{cm}^{-1}$  surgiu no PMMA-t em relação ao PMMA e um pico com absorção máxima em  $2835\text{cm}^{-1}$  aparece apenas no PMMA. As poucas informações sobre a composição do PMMA-t dificultam a identificação dos picos citados. O pico em  $2835\text{cm}^{-1}$ , pertencente ao espectro do PMMA, pode ser referente ao *overtone* de deformação do grupo ( $-\text{CH}_3$ ), que apresenta um pico próximo a  $1400\text{cm}^{-1}$ . Por ser de pequena intensidade, com as mudanças na composição do PMMA-t em relação ao PMMA, ele não foi revelado no espectro, mesmo sabendo-se que há PMMA na composição (ver Tabela 3). O pico em  $700\text{cm}^{-1}$  no espectro do PMMA-t pode ser devido a vibração de grupos metilênicos (KSHNYAKINA; PUCHKOVSKAYA, 1980) Muitos estudos de tenacificação do PMMA, como os de Lalande et al. (2006) e Biwa et al. (2001) indicam a fase borrachosa como sendo de um elastômero de acrílico, o mais comum é o PBA.

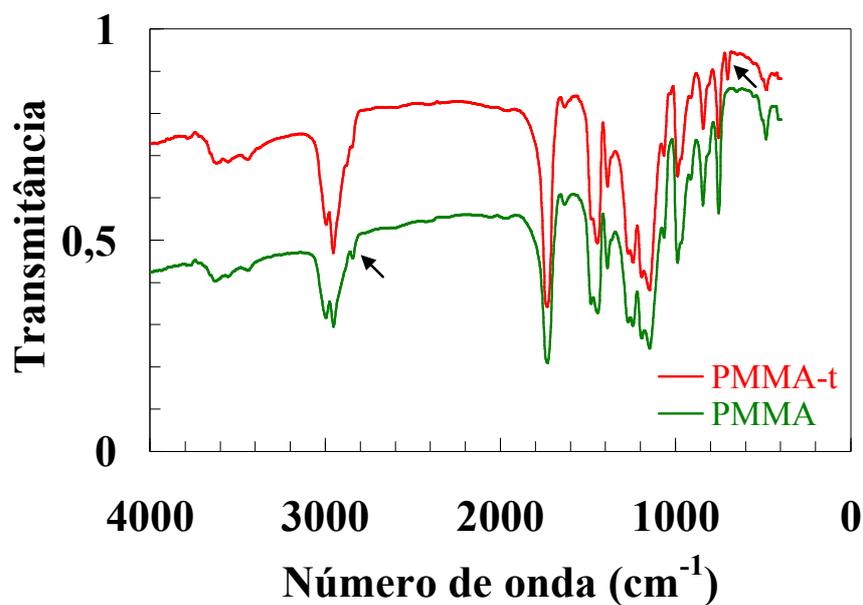


Figura 42 - Espectros de transmissão na região do infravermelho (FTIR) do PMMA-t e PMMA.

A Figura 43 mostra as curvas de absorção do PMMA e do PMMA-t na região do UV-visível. Apesar da semelhança entre os espectros dos dois polímeros, o PMMA-t apresenta uma absorbância superior a do PMMA na faixa analisada. A concentração mássica da solução foi igual para os dois polímeros, o que permite uma conclusão semi-quantitativa. A banda principal nos dois espectros, apresentando máxima absorbância em aproximadamente 250nm, é referente à transição  $n-\pi^*$ , do grupo carbonila (C=O) (ZIDAN; ABU-ELNADER, 2005).

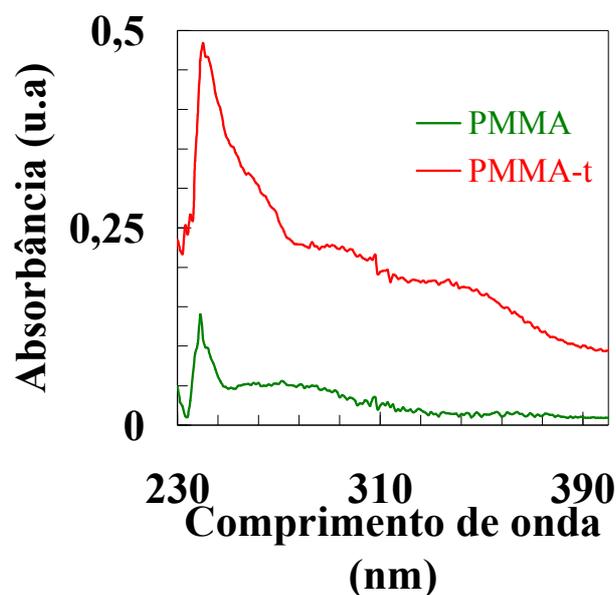


Figura 43 - Espectros de absorção do PMMA-t e PMMA na região do UV-visível.

#### 4.2.2 Efeitos da radiação no PMMA-t

A Figura 44-a mostra os resultados de viscosidade intrínseca do PMMA-t em função da dose de radiação gama. A viscosidade intrínseca decresce com o aumento da dose de radiação, indicando que a cisão molecular foi o efeito predominante, comportamento semelhante ao apresentado pelo PMMA. A Figura 44-b mostra os dados de variação percentual da viscosidade intrínseca em relação ao polímero não-irradiado, do PMMA e do PMMA-t, com o aumento da dose. Observa-se que a redução da viscosidade intrínseca do PMMA-t é menos acentuada do que no PMMA. Dados complementares dos ensaios de viscosimetria capilar do PMMA-t estão no Apêndice A.

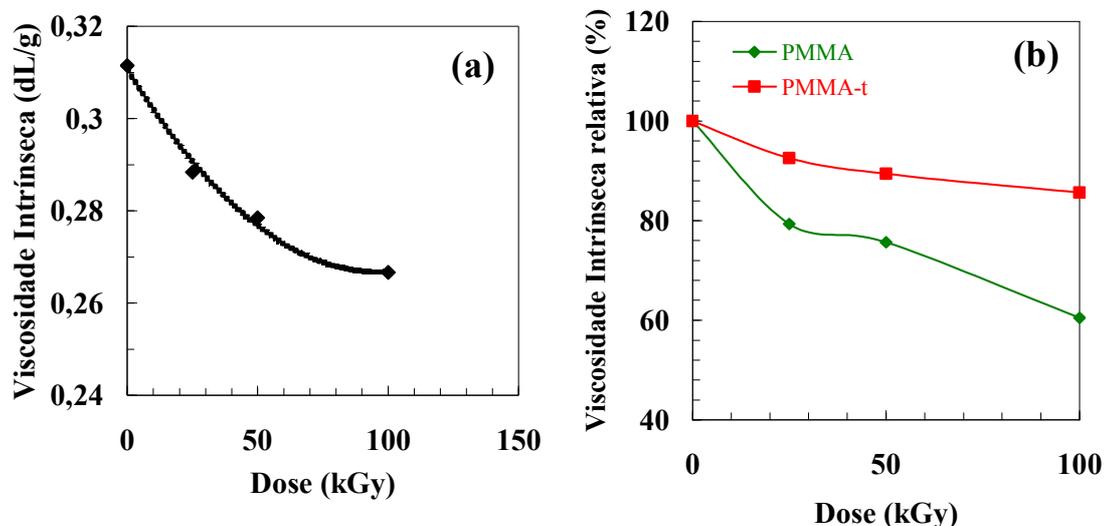


Figura 44 - (a-) - Viscosidade intrínseca do PMMA-t em função da dose de radiação gama. (b-) - Comparação da variação percentual da viscosidade intrínseca do PMMA e PMMA-t com o aumento da dose de radiação- $\gamma$ .

As amostras ficaram com a coloração amarela após serem submetidas à radiação gama e quanto maior a dose maior a intensidade do amarelo, o que indica a ocorrência de mudança da estrutura do polímero, com a formação de grupos cromóforos. A Figura 45 mostra os resultados de espectroscopia na região do UV-visível para as amostras de PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 50 e 100kGy, em que se observa a redução da absorbância na faixa de comprimento de onda de 250 a 600nm com o aumento da dose de radiação gama sobre o polímero. Apesar da mudança estrutural, a indicação de maior amarelecimento deveria ser acompanhada pelo aumento da absorbância na faixa de 200 a 600nm (KACZMAREK et al., 2003), ou seja, contrário do observado na Figura 45, pois, o PMMA-t tornou-se amarelo com a irradiação e seria esperado o aumento da absorbância nessa região.

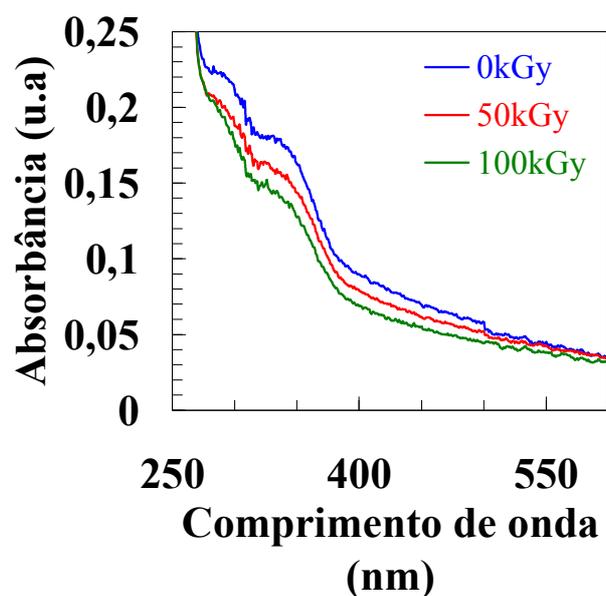


Figura 45 - Espectro UV-visível do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 50 e 100kGy.

A Figura 46 mostra as curvas de absorção de etanol das amostras de PMMA-t. Os dados indicam mudanças com a dose de radiação gama, ou seja, a absorção torna-se mais rápida com o aumento da dose de radiação gama sobre o polímero, desta maneira apresentando comportamento semelhante ao PMMA frente ao etanol.

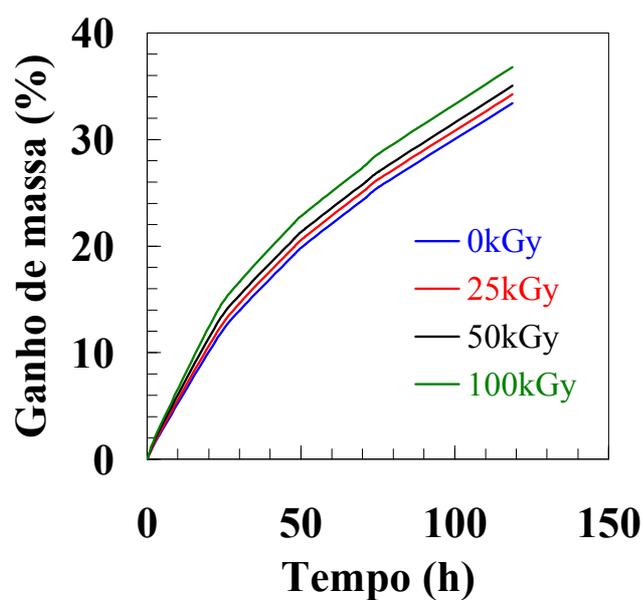


Figura 46 - Absorção de etanol do PMMA-t submetido a diferentes doses de radiação gama.

A Figura 47 mostra as curvas de absorção de etileno glicol pelo PMMA-t indicando que a massa do polímero é reduzida. As curvas aparentemente se sobrepõem e a perda de massa é estabilizada para um percentual inferior a 1%. No lado direito da Figura 47 é possível observar em maior detalhe a parte final das curvas de absorção de etileno glicol e constata-se que a perda de massa aumenta com o aumento da dose de radiação gama. As diferenças podem ser justificadas pela maior quantidade de produtos de baixa massa molar formados com doses de radiação maiores no polímero, os quais podem ter migrado para o meio líquido. Mas a diferença entre as curvas é pequena podendo também estar associada à própria dispersão dos resultados. Arnold (1998) mediu a absorção de etileno glicol pelo PMMA e também observou inicialmente a redução da massa de polímero com o tempo de imersão e uma posterior estabilização. A redução da massa foi atribuída a produtos de baixa massa molar presentes no polímero, com fácil mobilidade para difundir no etileno glicol. O tamanho da molécula do líquido e a diferença no valor do parâmetro de solubilidade em relação ao polímero foram citados como os principais responsáveis por tal resultado.

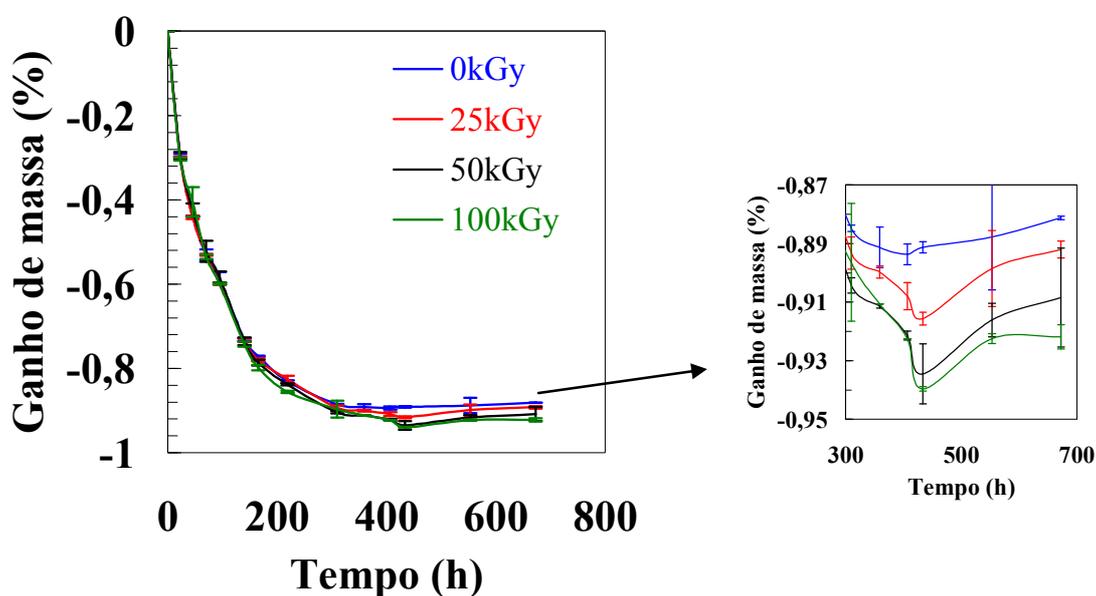


Figura 47 - Absorção de etileno glicol do PMMA-t submetido a diferentes doses de radiação gama.

Os resultados de ângulo de contato dinâmico do etileno glicol no PMMA-t são mostrados na Figura 48. Os dados não são esclarecedores, com grande dispersão ao longo

do tempo de ensaio. Ainda na Figura 48 são mostrados os ajustes lineares dos dados de ângulo de contato. Apesar da grande dispersão, as retas referentes aos ajustes indicam uma redução do ângulo de contato nas maiores doses (50 e 100kGy) em relação as menores doses (não-irradiado e 25kGy), mas não se pode afirmar se isso realmente ocorre, o que seria uma indicação de aumento de afinidade entre o etileno glicol e o PMMA-t com o aumento da dose. Não foi possível medir o ângulo de contato entre o etanol e o PMMA-t, pois o líquido espalhou logo que foi gotejado na superfície, mais uma comprovação da alta afinidade entre o etanol e o PMMA-t, além de indicar a maior agressividade em relação ao etileno glicol. Nielsen e Hansen (2005) estudaram o comportamento de gotas de líquidos sobre a superfície de alguns polímeros e correlacionaram com dados de deformação crítica para início de ESC. Eles concluíram que este método apresenta vantagens como simplicidade e eficiência, mas alertaram a possibilidade de erros relacionados à contaminação da superfície do polímero.

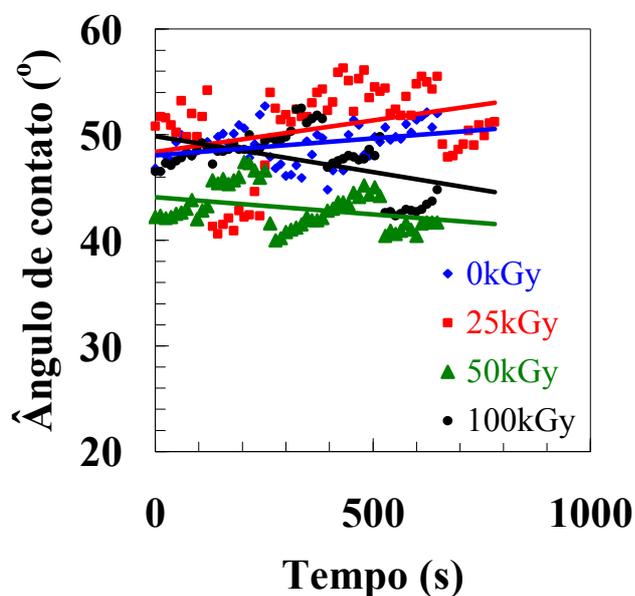


Figura 48 - Ângulo de contato dinâmico do etileno glicol na superfície do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy.

A Figura 49 mostra os espectros de absorção do PMMA-t não-irradiado e irradiado com a dose de 100kGy na região do infravermelho. A radiação não causou

mudanças estruturais a ponto de surgir um novo pico ou extinguir um pico existente no PMMA-t não-irradiado.

O procedimento realizado para determinação do índice de carbonila do PMMA-t foi o mesmo normalmente usado para determinação do índice de carbonila do PMMA (AQUINO, 2005), ou seja, a partir da razão entre a banda de absorção com valor máximo em  $1720\text{cm}^{-1}$ , referente aos grupos carbonila, e a banda com absorção máxima em  $753\text{cm}^{-1}$ , referente a deformação angular do grupo metilênico. Essa última é a banda de referência para o PMMA, por sofrer pouca modificação durante a irradiação (AQUINO, 2005). Tal procedimento foi adotado devido à semelhança do espectro do PMMA-t com o do PMMA. A Tabela 6 mostra os valores para o PMMA-t não-irradiado e irradiado com 100kGy. O índice de carbonila reduz com a irradiação do PMMA-t, da mesma forma como ocorre com o PMMA (PRATT et al., 2006). Importante enfatizar que os valores encontrados são aproximações, ao se utilizar o mesmo método empregado para determinação em outro polímero, pela semelhança apresentada entre os espectros.

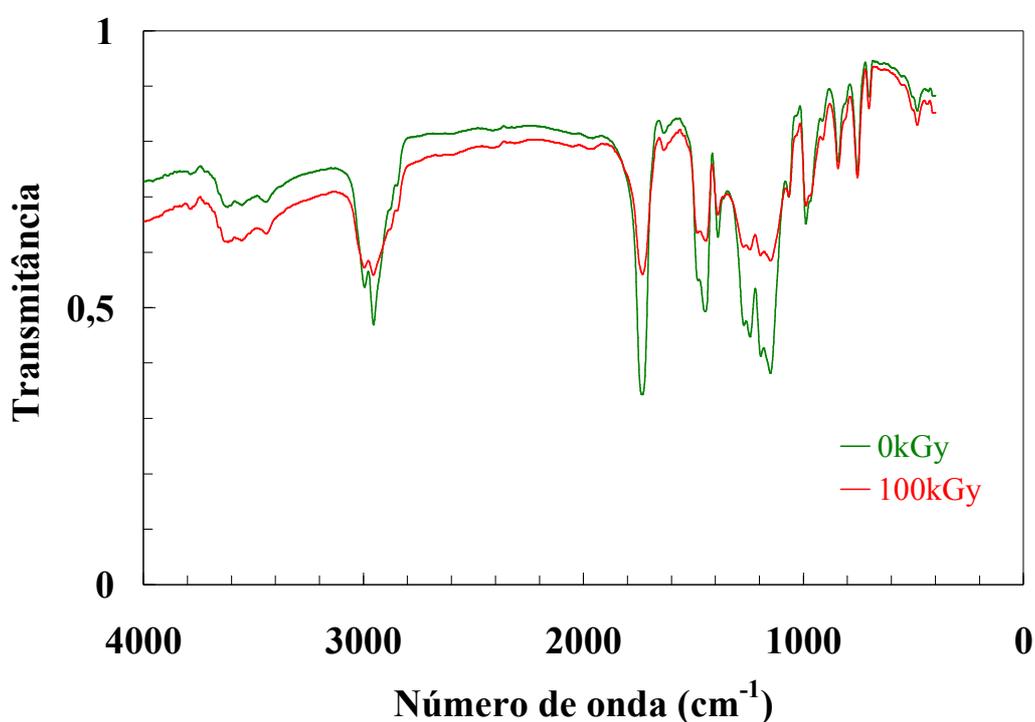


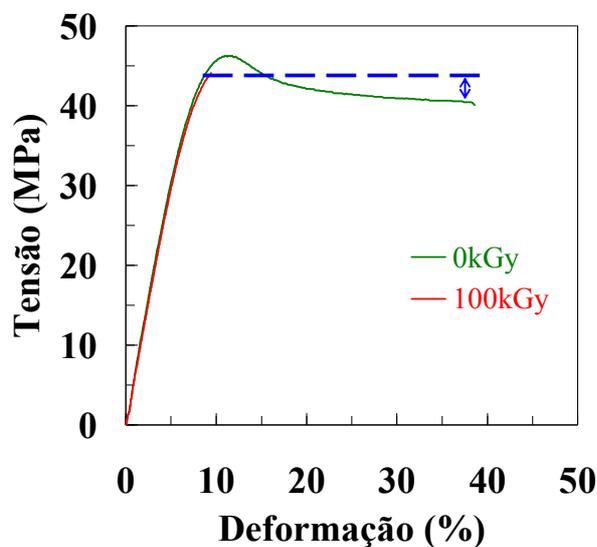
Figura 49 - Espectros de transmissão na região do infravermelho (FTIR) do PMMA-t não-irradiado e irradiado com a dose de 100kGy.

Tabela 6 - Índice de carbonila para o PMMA-t não-irradiado e irradiado com 100kGy.

Polímero	Índice de Carbonila
PMMA-t não-irradiado	7,196
PMMA-t 100kGy	4,11

#### 4.2.3 ESC do PMMA-t avaliado por tensão-deformação

Este tópico apresenta os resultados de avaliação da degradação por ESC, mediante ensaios de tração em diferentes taxas de deformação, do PMMA-t após ser submetido a diferentes doses de radiação gama. A deformação na ruptura foi a propriedade mecânica escolhida como mais representativa para comparação entre os resultados. A Figura 50 mostra um exemplo em que apesar do polímero ter sofrido mais danos, sem sequer exibir escoamento, apresenta um valor de tensão de ruptura superior ao outro que sofreu intensa deformação antes da ruptura, o que impossibilita o uso da tensão de ruptura como parâmetro de comparação. Deve-se a peculiaridade do PMMA-t, que é altamente dúctil, ao contrário do PMMA que apresenta um comportamento predominantemente frágil, conservando uma proporcionalidade entre a tensão e a deformação e, portanto, para o PMMA as duas propriedades puderam ser usadas adequadamente.



**Figura 50** - Curvas tensão-deformação do PMMA-t não-irradiado e irradiado com uma dose de 100kGy. Ensaio realizado sob etileno glicol, na velocidade de alongamento de 100 mm/min.

A Figura 51 mostra os resultados de deformação na ruptura em função da dose de radiação do PMMA-t ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min. A radiação gama não causou mudanças na deformação na ruptura do PMMA-t ensaiado sem líquido. Esse comportamento é diferente dos obtidos para o PMMA em que se verificou uma drástica redução nas propriedades mecânicas com o aumento da dose. Pois para o atual polímero os ensaios, por exemplo, de viscosimetria capilar e absorção de líquido, indicaram que a radiação modificou intensamente a estrutura do polímero e como já mencionado anteriormente, a redução da massa molar resulta em grandes modificações nas propriedades mecânicas da maioria dos polímeros, embora como mostrado na Figura 44-b, a viscosidade intrínseca do PMMA reduziu mais acentuadamente com o aumento da dose.

Os resultados obtidos na presença de líquido foram significativamente diferentes, com o etanol mostrando maior agressividade ao PMMA-t do que o etileno glicol, compatível com os resultados de absorção de líquido e ângulo de contato. Os líquidos promovem considerável redução na deformação na ruptura, mesmo para o material não-irradiado. Observa-se também que a deformação na ruptura reduz com o aumento da dose de radiação, diferente dos resultados sem líquido. A radiação atuando sozinha não causou a localização da deformação, mas com a presença de outros agentes, como um líquido, foi

possível tornar o polímero mais susceptível a fenômenos de localização da deformação, e consequentemente mais frágil, com o grau de modificação dependendo da dose de radiação. Pode-se afirmar que a radiação também atuou como agente de localização da deformação para o PMMA-t, mas sozinha, como no ensaio de tração sem líquido, não produziu efeito significativo nas condições atuais de teste. Outro aspecto a ser destacado é que o PMMA-t mostrou-se mais susceptível ao etileno glicol do que o PMMA, pois mesmo com o ensaio sendo realizado em uma alta velocidade de alongamento, a presença desse líquido fez reduzir drasticamente a deformação na ruptura. Kjellander et al. (2008) observaram ação de ESC no PC pela manteiga, apesar de não se registrar absorção dela pelo polímero. Eles afirmaram que componentes da manteiga induzem a mudanças conformacionais das cadeias do polímero, favorecendo o processo de *crazing*.

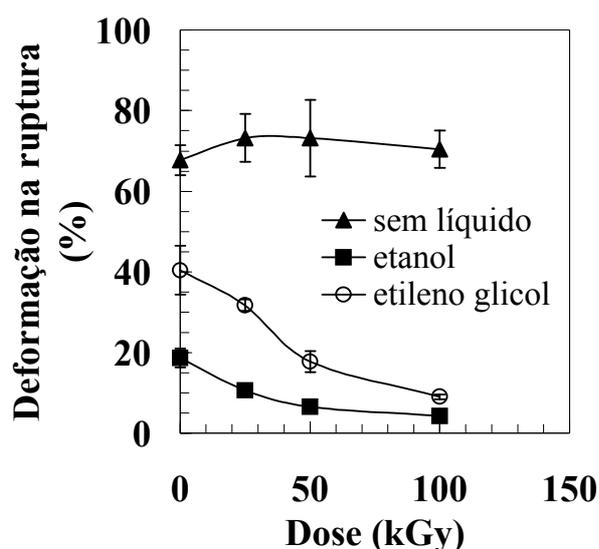


Figura 51 - Dados de deformação na ruptura do PMMA-t em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol.

Os dados de deformação na ruptura obtidos são apresentados como percentual em relação ao valor para o material não-irradiado, ensaiado na mesma condição, o que possibilita uma melhor visualização do efeito da radiação gama. Da mesma forma como foi feito para o PMMA, esta maneira de disposição dos dados permite visualizar se ocorre sinergia entre radiação e ESC, quanto ao comportamento mecânico (Figura 52). Apesar de

a radiação causar intensas mudanças na estrutura do polímero, isso não implicou em modificações na deformação na ruptura, a julgar pelos resultados realizados sem líquido, na velocidade de alongamento de 100 mm/min. Os resultados obtidos na presença de líquido indicam dependência com a dose de radiação, ou seja, houve intensa sinergia entre os efeitos da radiação e ESC, bem maior do que a verificada para o PMMA. O líquido potencializa o efeito da radiação.

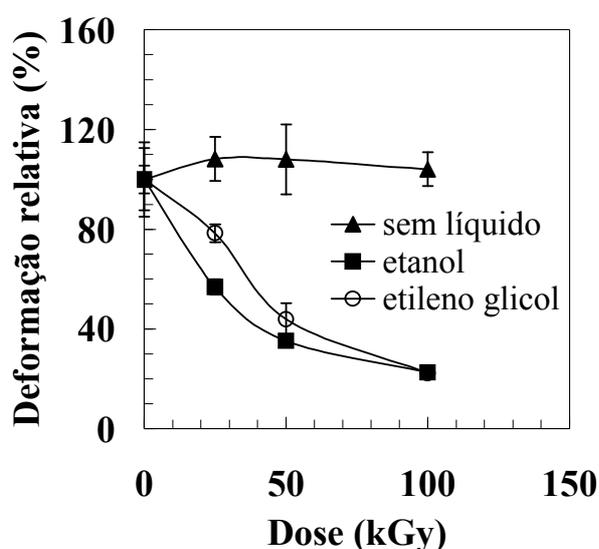
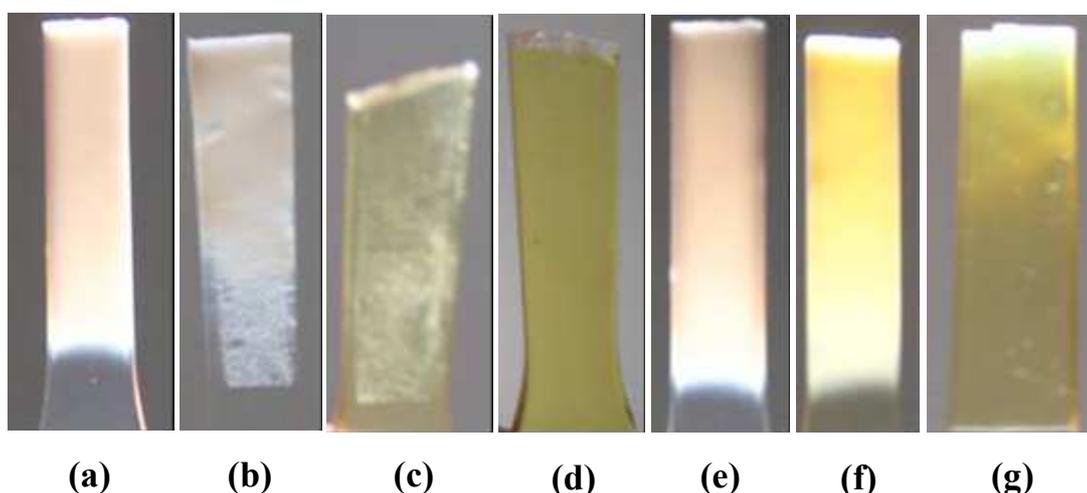


Figura 52 - Dados de deformação na ruptura (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA-t em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol.

A sinergia entre radiação e líquido de ESC pode ser mais bem visualizada mediante a observação dos corpos-de-prova após o ensaio de tração (Figura 53). A Figura 53-a mostra o corpo-de-prova não-irradiado, ensaiado sem líquido. Antes do ensaio ele era transparente, como pode ser visto na parte inferior, e tornou-se totalmente opaco após o ensaio devido à intensa deformação apresentada nessa condição, o que se repetiu com as amostras irradiadas e ensaiadas na mesma condição. Na Figura 53-b vê-se que o corpo-de-prova não-irradiado apresenta um embranquecimento por tensão parcial e a presença de *crazes* finas, devido à presença do etanol durante o ensaio. Nas Figuras 53-c e 53-d, observa-se que a opacidade diminui, e a deformação por *crazing* predomina, com as *crazes* formadas na superfície sendo finas, de difícil percepção na maior dose. Ou seja, o

mecanismo de deformação foi modificando de intensa deformação, para deformação localizada, via *crazing*, com o aumento da dose, sob etanol.

As Figuras 53-e, 53-f e 53-g se referem aos ensaios sob etileno glicol, em que se observa que os corpos-de-prova se apresentam menos transparentes do que as amostras ensaiadas sob etanol, em concordância com os resultados mecânicos. Isso indica que elas se deformaram mais do que as amostras ensaiadas sob etanol, mas com o aumento da dose, como visto na amostra irradiada com 50kGy (Figura 53-g), a transparência é relativamente grande, com pequenos *crazes*, evidenciado por pequenos pontos brancos na superfície. A partir das imagens apresentadas, pode-se observar também a mudança de coloração (amarelecimento) devido à radiação, como já comentado anteriormente.



**Figura 53 - Corpos-de-prova de PMMA-t após ensaio de tração, na velocidade de alongamento de 100 mm/min. (a-) - não-irradiado, sem líquido; (b-) - não-irradiado, sob etanol; (c-) - 50kGy, sob etanol; (d-) - 100kGy, sob etanol; (e-) - não-irradiado, sob etileno glicol; (f-) - 25kGy, sob etileno glicol; (g-) - 50kGy, sob etileno glicol.**

A Figura 54 mostra as curvas médias de tração do PMMA-t não-irradiado e irradiado na dose de 100kGy, referente aos ensaios sem líquido, na velocidade de alongamento de 100 mm/min. O comportamento é semelhante, com sobreposição das curvas, e o polímero sofrendo intensa deformação plástica antes da fratura. Apesar da degradação observada, o PMMA-t apresenta uma maior tolerância à radiação gama em relação ao PMMA, possivelmente pela maior quantidade de pontos de contato

(*entanglements*) proporcionado pela tenacificação. O mecanismo de tenacificação de uma matriz de PMMA a partir da adição de uma fase elastomérica se dá pelo aumento da densidade de pontos de contato (*entanglements*) e aumento local da mobilidade ocasionada pela redução da  $T_g$  com conseqüente aumento na resistência a iniciação e propagação de trinca (LALANDE et al., 2006).

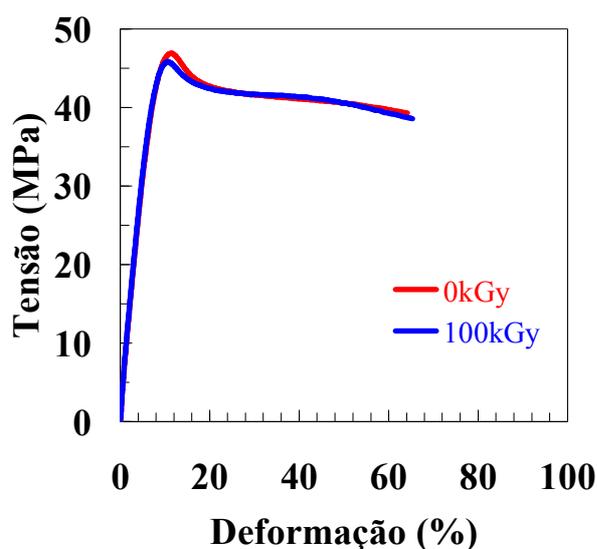


Figura 54 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não irradiado e irradiado com a dose de 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sem líquido.

As curvas referentes aos ensaios realizados sob etileno glicol indicam o aumento da fragilidade do polímero, com o aumento da dose de radiação gama. Para o polímero não irradiado e irradiado nas doses de 25 e 50kGy observa-se que houve escoamento. Na maior dose, o polímero sofreu fratura ainda na região elástica (Figura 55). As curvas se sobrepõem até o ponto de ruptura. Não se observam desvios consideráveis entre as curvas o que poderia ser relacionado, caso existissem, a efeitos como *crazing* intenso. A instabilidade formada que impede a continuidade da deformação não implicou em grande dissipação de energia. As descrições atuais podem ser relacionadas com as modificações na transparência dos corpos-de-prova mostrados na Figura 53.

As curvas de tração referentes às médias dos resultados obtidos para cada dose de radiação sob etanol são mostradas na Figura 56. A tendência é a mesma da apresentada pelos resultados realizados sob etileno glicol, ou seja, as curvas sobrepondo, e o aumento

da fragilidade ao se aumentar a dose. Devido a maior agressividade do etanol, apenas a amostra não-irradiada exibiu escoamento, evidenciado pelo branqueamento do corpo-de-prova (Figura 53).

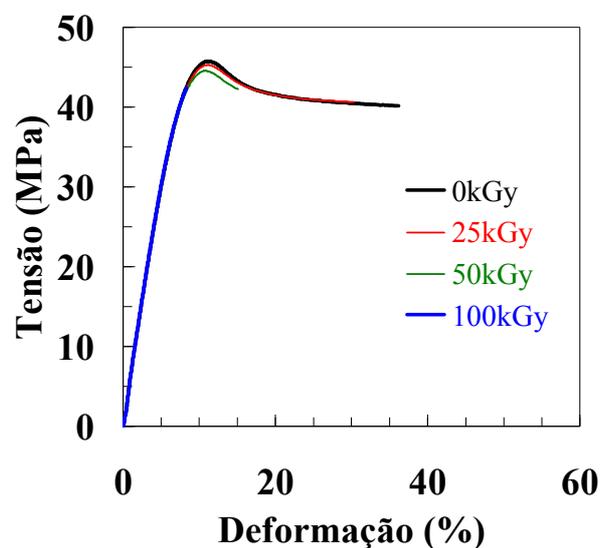


Figura 55 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob etileno glicol.

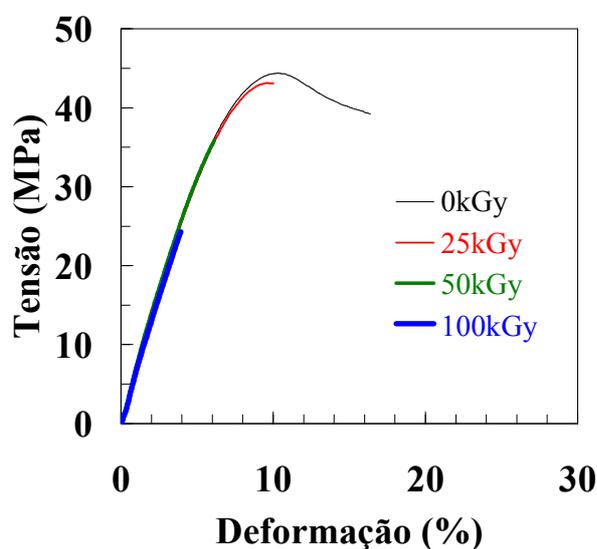


Figura 56 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob etanol.

O efeito do ambiente de ensaio é mais bem observado a partir da comparação entre as curvas dos ensaios realizados sob os diferentes meios, para uma mesma dose de radiação. Inicialmente para o PMMA-t não-irradiado observa-se que a tensão de escoamento reduz com o aumento da agressividade do meio (agressividade etanol > do etileno glicol > sem líquido). A redução da tensão para uma mesma condição de deformação imposta indica que os mecanismos de relaxação estão mais intensos (Figura 57). Outra evidência a partir das curvas é a redução da deformação na ruptura seguindo a seqüência: sem líquido, etileno glicol, etanol.

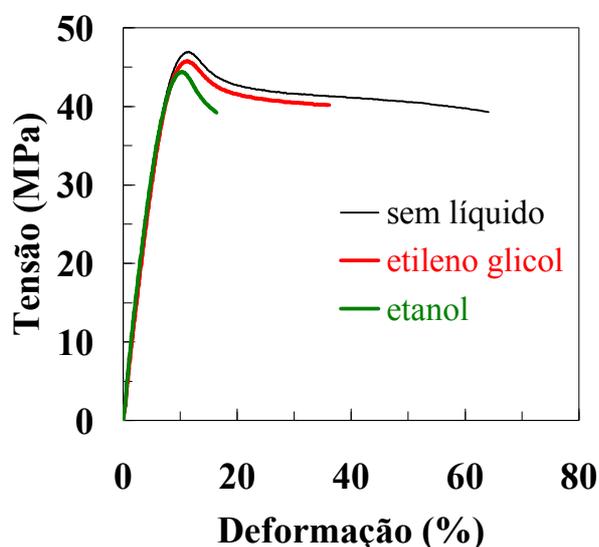


Figura 57 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol.

A Figura 58 mostra as curvas de tração referentes às médias obtidas em cada condição de ensaio, para o PMMA-t irradiado na dose de 25kGy. O polímero ensaiado sem líquido comporta-se de maneira semelhante ao do não-irradiado (ver Figura 57), enquanto que nas condições em que o líquido foi aplicado, observa-se uma sensível redução da deformação na ruptura, principalmente na condição em que o etanol foi o líquido de teste, em que se observa a ausência de escoamento, como já dito anteriormente.

As curvas de tração resultantes das médias dos dados, para cada condição de ensaio, obtidas para o PMMA-t irradiado nas duas maiores doses de radiação gama (50 e 100kGy) são mostradas na Figura 59. Fica clara a sinergia entre radiação e ESC, ou seja, a

presença do líquido no ensaio revela os danos provocados pela radiação gama ao polímero, pois a radiação gama não exerceu influência nas propriedades mecânicas, nos ensaios sem líquido, na velocidade de alongamento de 100 mm/min.

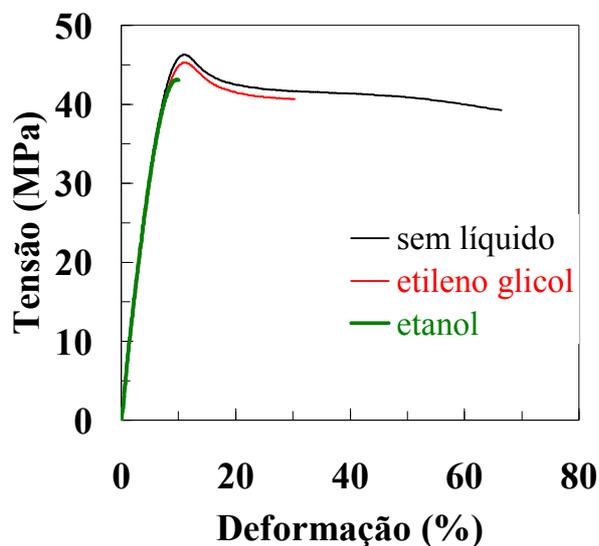


Figura 58 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t irradiado com a dose de 25kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol.

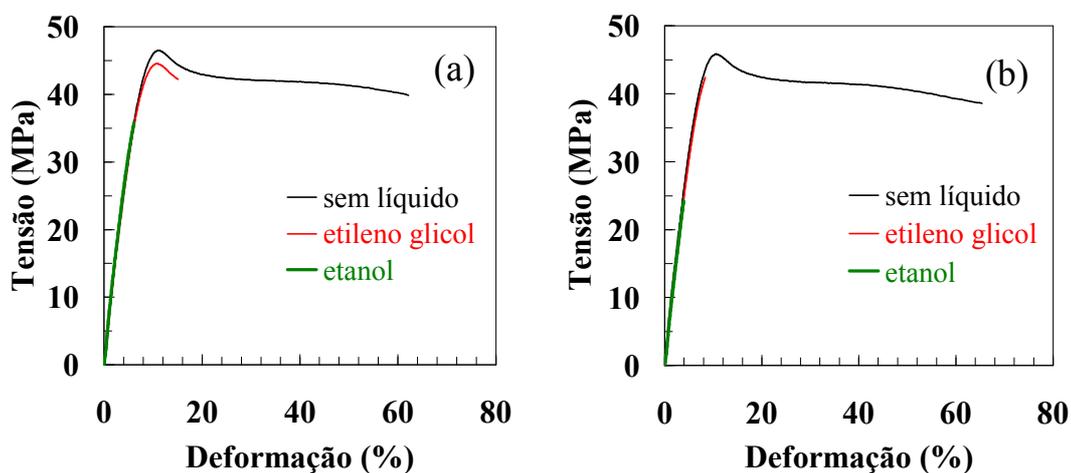


Figura 59 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t, ensaiado na velocidade de alongamento de 100 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol. (a-) - PMMA-t irradiado com a dose de 50kGy; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 100kGy.

A Figura 60 mostra os resultados de deformação na ruptura do PMMA-t em função da dose de radiação gama, para as condições de ensaio: sem líquido e sob etanol, na velocidade de alongamento de 10 mm/min. Os dados obtidos sem a aplicação de líquido indicam, semelhante ao ocorrido na velocidade de alongamento de 100 mm/min, que não há considerável modificação dessa propriedade com o aumento da dose de radiação. A variabilidade dos resultados pode ser atribuída aos erros experimentais. Os valores oscilaram entre 80 e 90%, os quais são levemente superiores aos da faixa de 60 a 70%, para a velocidade de alongamento de 100 mm/min. O aumento da deformação na ruptura pode ser justificado pela maior relaxação da deformação imposta, favorecido pela menor taxa de deformação, ou seja, o material tende a exibir um comportamento mais viscoso à medida que o tempo de ensaio aumenta (MARINHO, 2005). Os resultados obtidos com a aplicação simultânea de etanol diferem drasticamente dos realizados sem líquido. A deformação na ruptura é inferior a 10% para o polímero não-irradiado e reduz com o aumento da dose de radiação. Os valores sob etanol, para essa velocidade de alongamento, são inferiores aos obtidos a 100 mm/min. A menor velocidade de alongamento favorece a uma ação mais intensa do líquido sobre o polímero. Essa tendência é a mesma da apresentada pelo PMMA, ou seja, ao reduzir a velocidade de alongamento, a ação do líquido se revela mais agressiva.

O efeito da dose de radiação sobre a deformação na ruptura é mais evidente ao se apresentar os dados da Figura 60 como percentual em relação ao polímero não-irradiado, para uma mesma condição de ensaio. Observa-se uma redução de 80% da deformação na ruptura do PMMA-t ensaiado sob etanol com o aumento da dose de radiação gama (Figura 61). Novamente pode-se falar em sinergia entre radiação e ESC na redução da integridade mecânica do polímero.

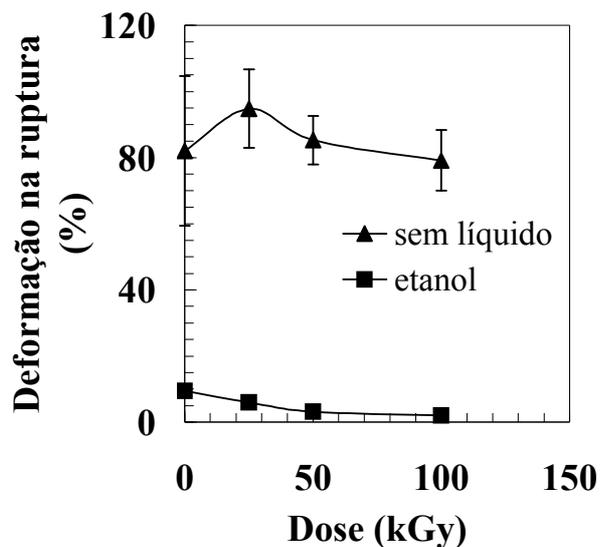


Figura 60 - Dados de deformação na ruptura do PMMA-t em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 10 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol.

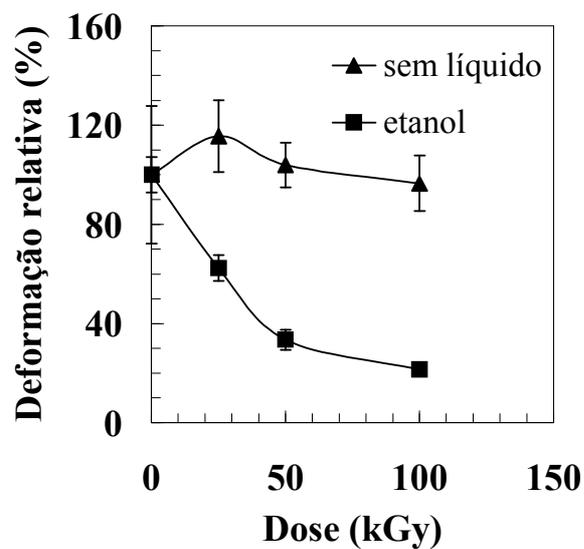
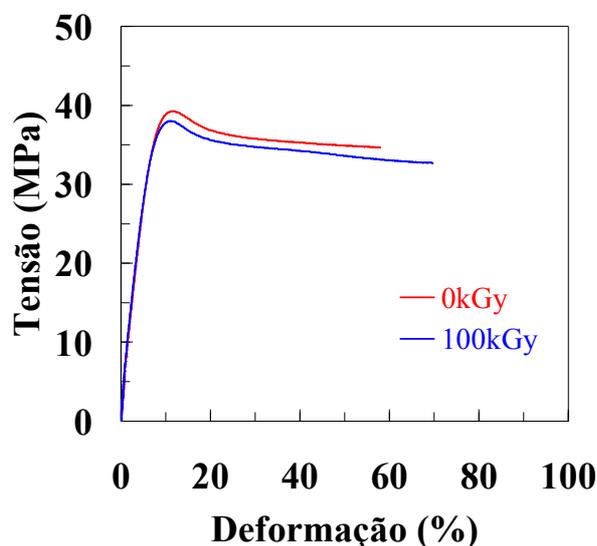


Figura 61 - Dados de deformação na ruptura (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA-t em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 10 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol.

A Figura 62 mostra as curvas de tração resultantes das médias para cada corpo-de-prova, do PMMA-t não-irradiado e irradiado na dose de 100kGy. Comprova-se a

desprezível influência da dose de radiação sobre o desempenho mecânico do polímero, para essa condição de ensaio.



**Figura 62 -** Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com a dose de 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 10 mm/min, sem líquido.

Nos ensaios em que o etanol foi aplicado, apenas o PMMA-t não-irradiado exibiu um leve escoamento. Os demais não escoaram e a fragilidade aumentou nas doses maiores (Figura 63).

A observação dos corpos-de-prova após os ensaios de tração auxilia no entendimento dos mecanismos de deformação ocorridos no PMMA-t ensaiado sob etanol.

A Figura 64-a mostra que no PMMA-t não-irradiado foram formadas múltiplas *crazes* superficiais, devido ao contato com o etanol durante o ensaio, mas o polímero tem algumas regiões (indicadas pelas setas) que escoaram semelhante ao polímero ensaiado sem líquido, o que justifica o escoamento observado na curva. Para o material irradiado com 25kGy, também são observados múltiplas *crazes*, mas sem as zonas opacas (Figura 64-b). Na dose de 50kGy (Figura 64-c), as *crazes* são em menor quantidade, mas aparentemente maiores do que nas menores doses. Em 100kGy, a quantidade de *crazes* formadas é pequena e de menor tamanho do que as observadas na dose de 50kGy (Figura 64-d). A seqüência de eventos verificada na deformação do PMMA-t é concordante com a

registrada para o PMMA, com a vantagem de o atual polímero permitir a visualização de uma maior quantidade de eventos, por ser intrinsecamente dúctil. Fica claro que quando a deformação se manifesta via o mecanismo de *crazing*, a possibilidade de formar uma grande quantidade delas significa uma maior estabilidade apresentada pelo polímero.

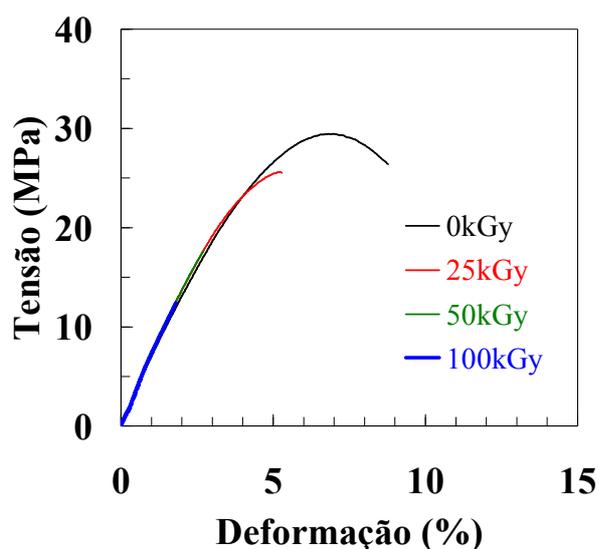


Figura 63 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 10 mm/min, sob etanol.

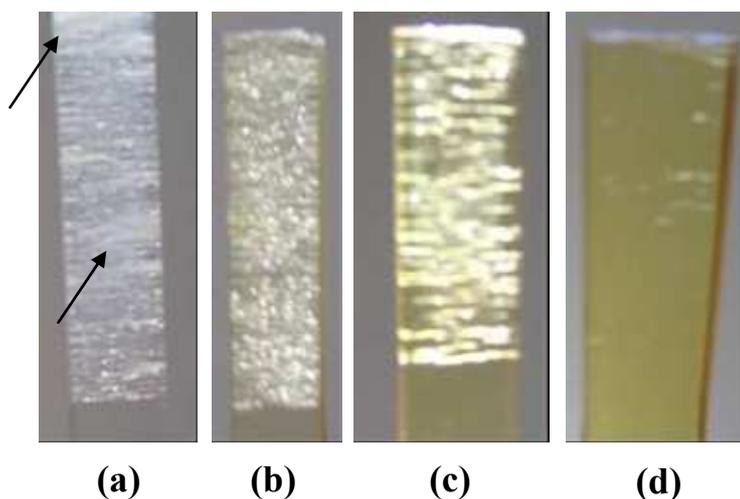


Figura 64 - Corpos-de-prova de PMMA-t após ensaio de tração sob etanol, na velocidade de alongamento de 10 mm/min. (a-) - não-irradiado. As setas indicam regiões de embranquecimento por tensão; (b-) - 25kGy; (c-) - 50kGy; (d-) - 100kGy.

O efeito do ambiente de ensaio é ilustrado a seguir (Figura 65), para o PMMA-t não-irradiado. Foi citado anteriormente que o PMMA-t não-irradiado e ensaiado sob etanol exibiu escoamento, mas a curva mostra que ele ocorreu em uma tensão bem inferior ao do polímero ensaiado sem líquido. Isso pode ser associado ao processo de *crazing* superficial do polímero, favorecido pelo etanol. Ao ter havido redução da tensão com a deformação imposta, pode-se afirmar que as *crazes* formadas são estáveis, quando comparadas ao polímero irradiado, em que não houve tal comportamento. A rede polimérica de emaranhados pode ter conferido estabilidade. Com a radiação, as modificações ocorridas implicaram em aumento de instabilidade do processo de *crazing* e também ao total impedimento de formação de zonas escoadas por cisalhamento (zonas opacas), as quais foram observadas com o PMMA-t não-irradiado.

A Figura 66 mostra os resultados de deformação na ruptura do PMMA-t em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min. Para o material ensaiado sem líquido, a principal modificação em relação aos resultados anteriores, obtidos em maiores velocidades, é a redução da deformação na ruptura com o aumento da dose de radiação gama, principalmente em 100kGy. Isso indica que a observação do efeito da dose nas propriedades mecânicas depende da taxa de deformação utilizada no ensaio mecânico. Nas condições em que o líquido foi aplicado durante o ensaio, o comportamento observado segue os anteriores, com a redução da deformação ao se aumentar a dose de radiação.

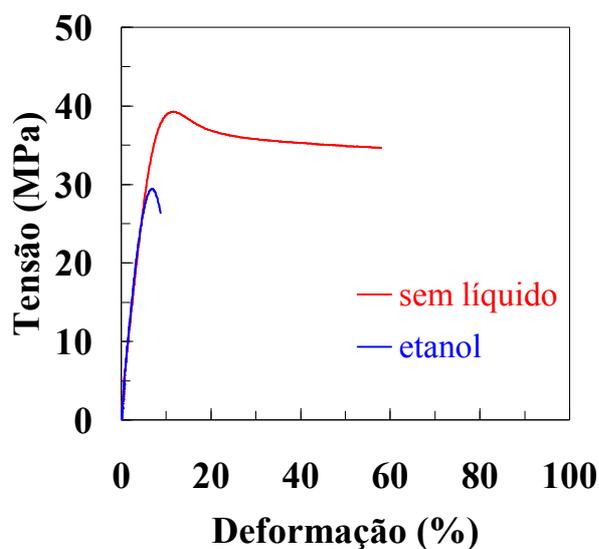


Figura 65 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado, ensaiado na velocidade de alongamento de 10 mm/min, sob dois diferentes ambientes: sem líquido e etanol.

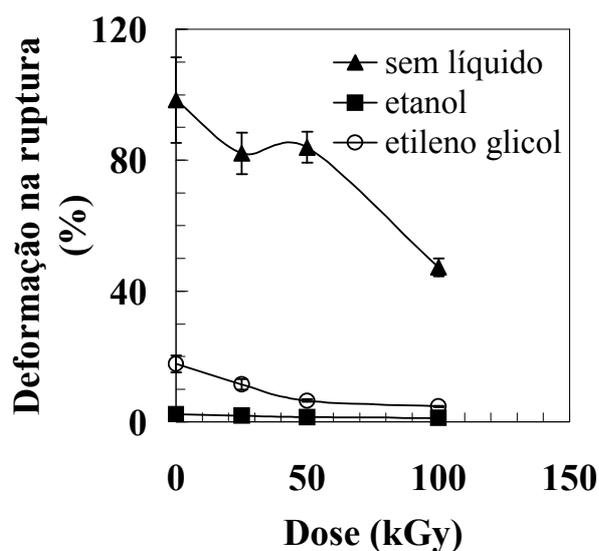


Figura 66 - Dados de deformação na ruptura do PMMA-t em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol.

A Figura 67 mostra os dados anteriores como percentual em relação ao resultado obtido para o polímero não-irradiado, ensaiado sob as mesmas condições. A sinergia entre radiação e ESC foi maior para a condição de ensaio em que o etileno glicol foi aplicado. Para a condição em que o etanol foi o ambiente de teste não houve sinergia em todas as

doses, pois em 100kGy a redução percentual foi inferior à obtida sem aplicação do líquido. Pode-se concluir que nessa velocidade de ensaio, ao se utilizar o etanol, o efeito de ESC foi preponderante, já causando redução intensa na integridade do polímero não-irradiado e com isso o efeito da dose não foi revelado como na condição em que o etileno glicol foi aplicado.

A Figura 68 compara as curvas que representam as médias dos dados para o PMMA-t não-irradiado e o irradiado com 100kGy, na condição em que o líquido não foi aplicado durante o teste. As curvas se sobrepõem fielmente, diferenciando apenas no valor de deformação na ruptura.

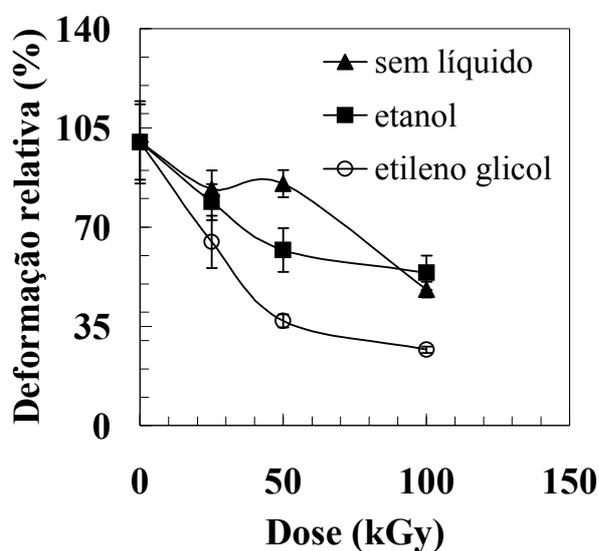


Figura 67 - Dados de deformação na ruptura (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PMMA-t em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol.

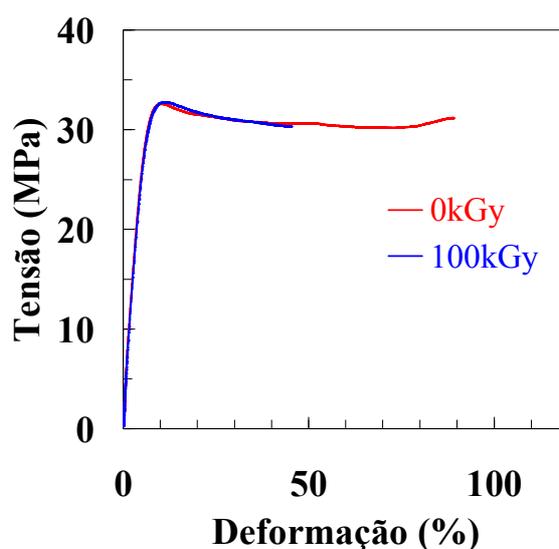


Figura 68 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com a dose de 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido.

A Figura 69 compara os resultados obtidos com o etileno glicol. Há também uma perfeita sobreposição das curvas, com mudança apenas no ponto de ruptura, indicando que os meios de deformação não modificam com o aumento da dose, apenas há uma maior instabilidade de propagação, implicando em falha em menores deformações impostas.

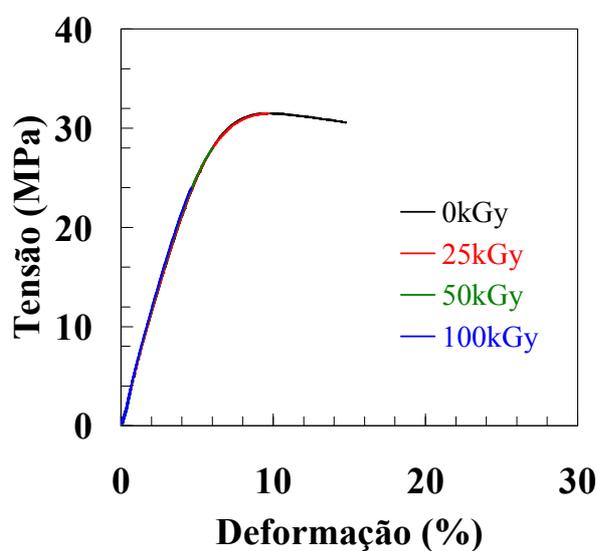
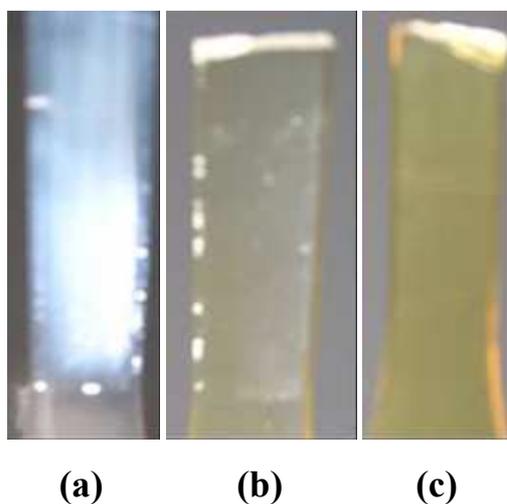


Figura 69 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etileno glicol.

A Figura 70 mostra os corpos-de-prova após ensaio de tração sob etileno glicol, na velocidade de alongamento de 1 mm/min. O PMMA-t não-irradiado contém *crazes* pequenas na superfície e zonas de escoamento por cisalhamento (Figura 70-a). Com o aumento da dose a quantidade de *crazes* diminui e não se observa o embranquecimento por tensão ocorrido no PMMA-t não-irradiado (Figuras 70-b e c). O tamanho diminuto das *crazes* pode justificar a perfeita sobreposição das curvas da Figura 69.

Os resultados com etanol são semelhantes aos do etileno glicol, com indicação de uma discreta maior estabilidade do polímero previamente submetido a menores doses, o que permitiu um pequeno escoamento localizado (*crazing* mais estável), implicando em uma leve redução da tensão com o aumento da deformação (Figura 71).



**Figura 70 - Corpos-de-prova de PMMA-t após ensaio de tração sob etileno glicol, na velocidade de alongamento de 1 mm/min: (a-) - não-irradiado; (b-) - 25kGy; (c-) - 100kGy.**

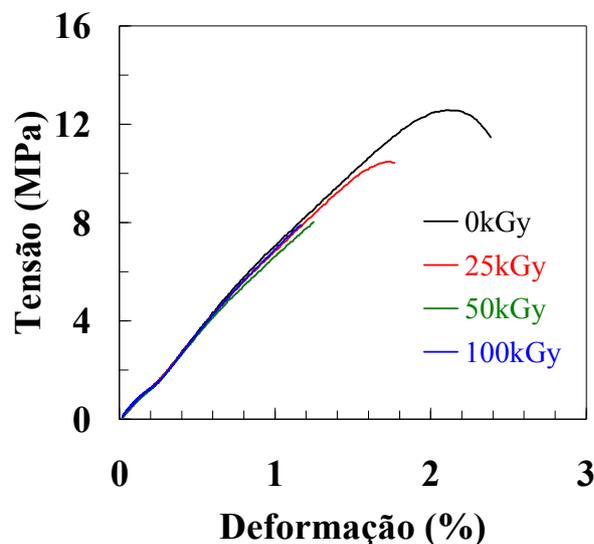
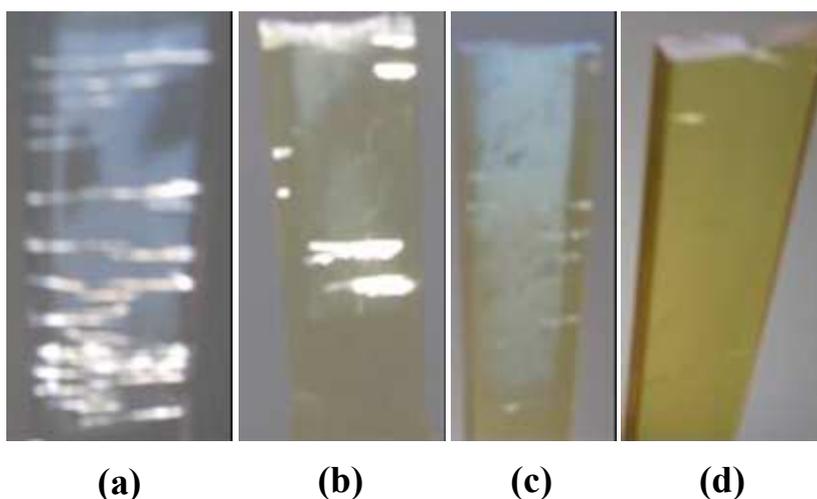


Figura 71 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etanol.

A Figura 72 mostra os corpos-de-prova após ensaio de tração sob etanol, na velocidade de alongamento de 1 mm/min. O embranquecimento exibido por alguns corpos-de-prova deve-se a plastificação superficial ocasionada pelo contato mais longo do etanol com o polímero, devido a menor velocidade de alongamento. A quantidade e tamanho de *crazes* diminuem, com o aumento da dose. A comparação entre tamanhos de *crazes* devido à influência da dose e velocidade de alongamento é apenas válida considerando um tipo de líquido apenas. De maneira geral, o tamanho de *craze* com o etileno glicol é menor do que utilizando o etanol, isso provavelmente devido à forma de atuação de cada líquido. O etanol por apresentar maior afinidade com o polímero e ser menos viscoso, pode facilitar o molhamento da *craze* recentemente formada e facilitar o crescimento.



**Figura 72 -** Corpos-de-prova de PMMA-t após ensaio de tração sob etanol, na velocidade de alongamento de 1 mm/min. (a-) - não-irradiado; (b-) - 25kGy; (c-) - 50kGy; (d-) - 100kGy.

A Figura 73 mostra o efeito do ambiente de ensaio na curva tensão-deformação do PMMA-t não-irradiado e irradiado na dose de 100kGy, ensaiado na velocidade de 1 mm/min. O efeito da radiação gama no polímero faz com ele não exiba escoamento quando ensaiado sob etileno glicol, ao contrário do não-irradiado que exibe um leve escoamento. A tensão de ruptura do polímero irradiado e ensaiado sob etanol reduziu ao se comparar ao não-irradiado.

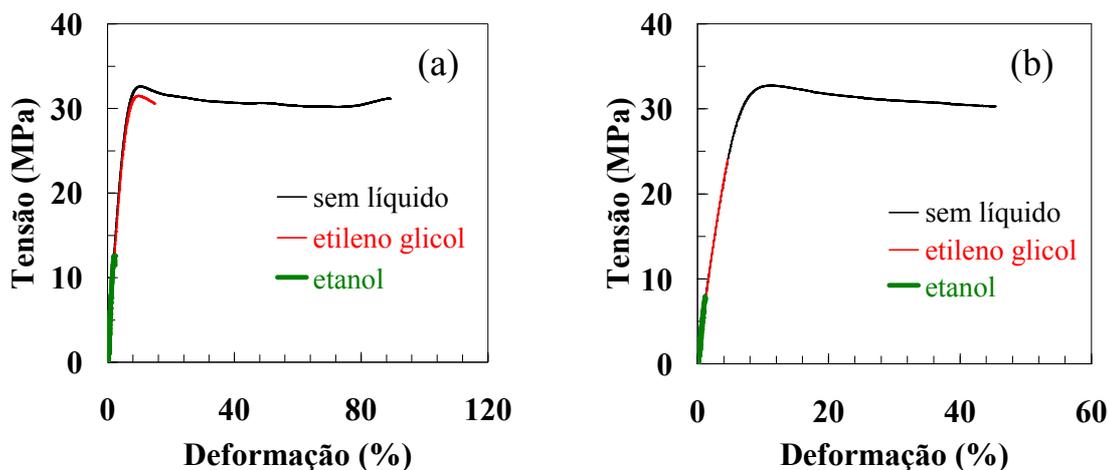


Figura 73 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob três diferentes ambientes: sem líquido, etanol e etileno glicol. (a-) - PMMA-t não-irradiado; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 100kGy.

Alguns resultados apresentados anteriormente neste tópico são agora dispostos de maneira diferente, com o objetivo de se demonstrar o efeito da velocidade de alongamento nos resultados de deformação na ruptura, ao se realizar os ensaios sob diferentes ambientes.

Em um ensaio de tração convencional, sem aplicação simultânea de líquido, espera-se que a deformação na ruptura aumente e a tensão de escoamento diminua com a redução da velocidade de alongamento, como já citado na seção 4.1.2. Tal comportamento é explicado por efeitos de relaxação de tensão, que dependem da taxa de deformação. A magnitude da diferença observada varia com o tipo de polímero, ou seja, depende do comportamento viscoelástico do polímero analisado (MARINHO, 2005).

A Figura 74 mostra o comportamento do PMMA-t ao se variar a velocidade de alongamento de 1 para 100 mm/min. Observa-se que a tensão de escoamento aumenta consideravelmente na maior velocidade de alongamento, enquanto que a deformação na ruptura diminui, como esperado.

A Figura 75 mostra os dados de deformação na ruptura do PMMA-t ensaiado sem líquido, nas diferentes velocidades de alongamento. Os valores, de maneira geral, indicam pequenas modificações da deformação na ruptura com a velocidade de alongamento, para cada condição de dose de radiação. A diferença significativa foi apresentada pelo polímero

irradiado com a dose de 100kGy e ensaiado na velocidade de 1 mm/min, que exibiu um valor de deformação na ruptura bem inferior aos obtidos nas duas outras maiores velocidades de teste, resultado que difere do convencionalmente esperado, como por exemplo os obtidos por Lalande et al. (2006), que observaram uma redução na eficiência da tenacificação pela fase borrachosa adicionada a uma matriz de PMMA quando o ensaio era feito em altas velocidades de deformação. Os resultados obtidos na dose de 100kGy, sem líquido, indicam uma maior sensibilidade ao dano provocado pela radiação ao polímero, quando são utilizadas velocidades de alongamento menores. Pode-se supor que a partir da degradação do polímero pela radiação, como evidenciado pelos resultados de massa molar e absorção de líquido, os danos ocasionados são “enxergados” quando o ensaio de tração é realizado em velocidades de alongamento menores, sobrepondo o efeito inicialmente esperado de aumento da deformação na ruptura com a redução da velocidade de alongamento. Este resultado se assemelha ao obtido por Mastilovic et al. (2008) ao realizarem simulações de deformação em sólidos frágeis. Eles afirmaram que ocorre um efeito de ordenamento da energia cinética com o aumento da taxa de deformação o qual é atribuído a diminuição da sensibilidade aos defeitos existentes no material frágil, diferente do observado em taxas de deformação menores em que se observa uma coalescência de microtrincas formando aglomerados de microtrincas. Ainda segundo estes autores, a sensibilidade aos defeitos existentes pode explicar o mecanismo de tenacificação quando da existência de defeitos induzidos, que promovem a dissipação de energia pela formação de microtrincas. No atual estudo, os defeitos não seriam de ação tenacificante e sim causadores de fragilização, como por exemplo, uma camada oxidada formada na superfície, devido à combinação do oxigênio com radicais livres formados durante a irradiação do polímero.

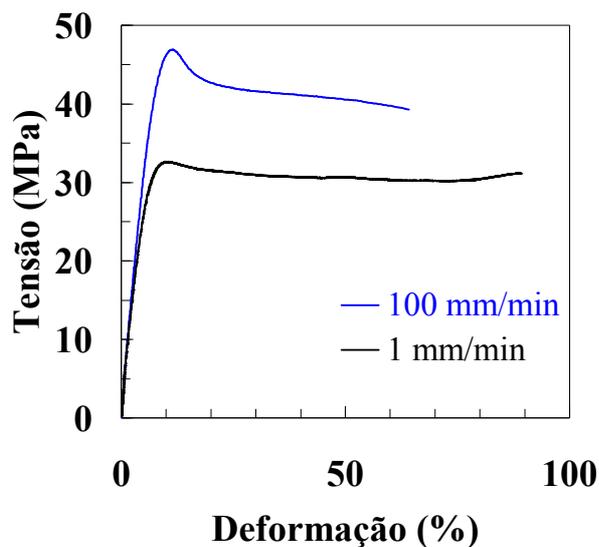


Figura 74 - Curvas tensão-deformação médias do PMMA-t não-irradiado, ensaiado sem líquido, em duas diferentes velocidades de alongamento: 1 mm/min e 100 mm/min.

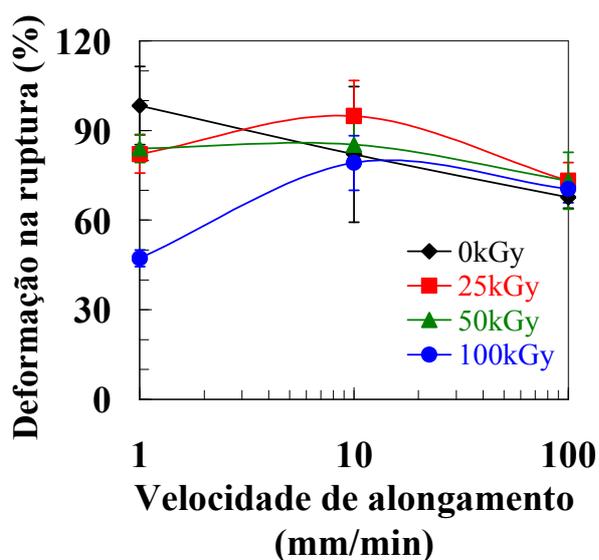


Figura 75 - Dados de deformação na ruptura do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100 kGy, em função da velocidade de alongamento, ensaiado sem líquido.

Na condição de ensaio em que o etanol é aplicado (Figura 76), a redução da velocidade de alongamento provoca efeito contrário na deformação na ruptura, ou seja, a deformação na ruptura é diretamente proporcional à velocidade de alongamento, como também observado com o PMMA. Nesse caso, o menor incremento de carga permite um

maior tempo de contato do líquido de ESC com o polímero e conseqüentemente possibilitando uma maior ação, o que tende a reduzir a integridade do polímero. Outro possível fator que pode favorecer a ação do etanol é a maior relaxação de tensão na menor velocidade de teste, permitindo que *crazes* se formem em menores tensões, as quais favorecem a difusão de líquido para o interior do polímero, como citado por Arnold (1998). Ficam nítidas também na Figura 76 a predominância do efeito de ESC na menor velocidade de alongamento, evidenciado pela pequena diferença entre os valores de deformação na ruptura do polímero irradiado nas diferentes doses de radiação gama, e a dependência do efeito de ESC com a dose de radiação nas demais velocidades.

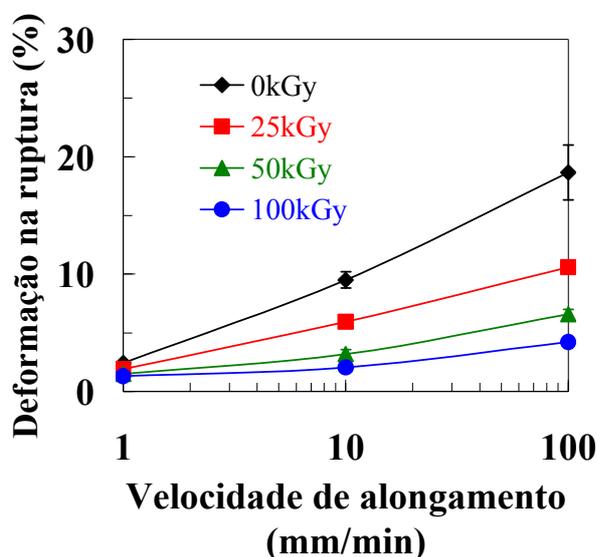


Figura 76 - Dados de deformação na ruptura do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, em função da velocidade de alongamento, ensaiado sob etanol.

A Figura 77 mostra os resultados dos ensaios realizados sob etileno glicol. Assemelham-se aos do etanol, exceto que na menor velocidade também há diferenças consideráveis do valor de deformação na ruptura com a dose de radiação, justificado pela menor agressividade de líquido em relação ao etanol.

Dados complementares dos ensaios de tração do PMMA-t estão no Apêndice B.

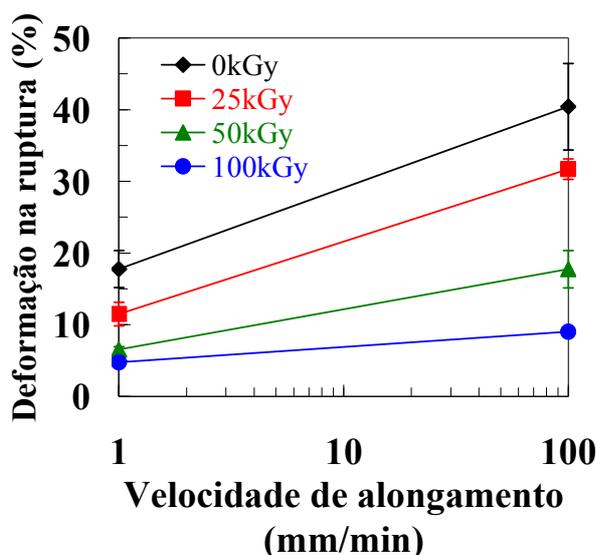


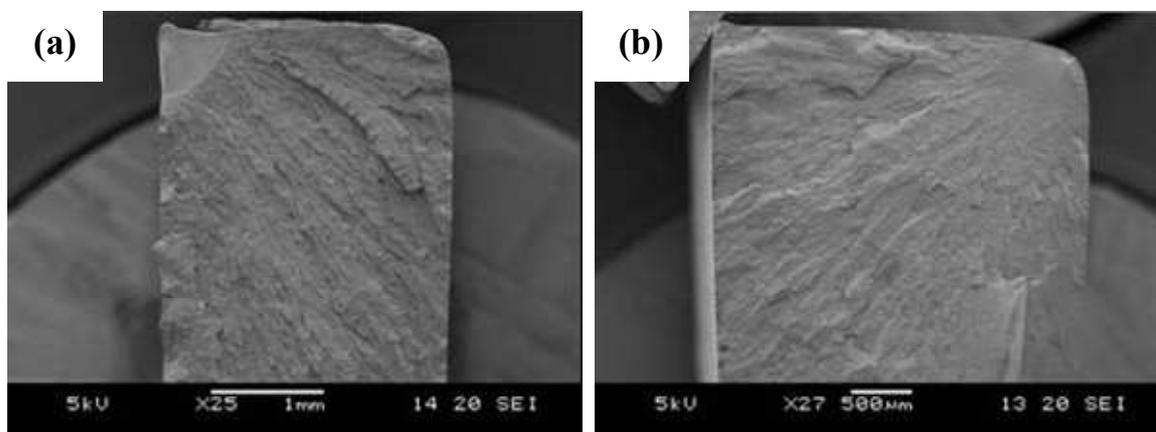
Figura 77 - Dados de deformação na ruptura do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, em função da velocidade de alongamento, ensaiado sob etileno glicol.

#### 4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura após ensaios de tração

##### 4.2.4.1 Velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido

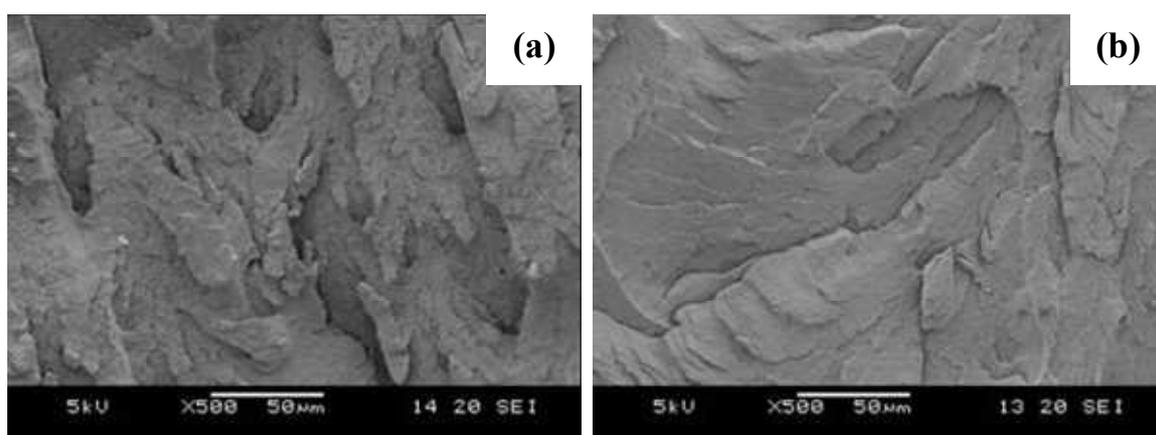
A Figura 78 mostra a superfície de fratura da amostra de PMMA-t não-irradiada, ensaiada sem líquido, na velocidade de alongamento de 1 mm/min. Observa-se que a fratura propagou a partir de uma das arestas do corpo-de-prova. A separação entre a zona lisa, de propagação lenta, e a zona rugosa, de propagação rápida, é nítida. O aspecto da zona lisa aparenta que ela se formou a partir de um intenso cisalhamento (semelhante a um rasgamento, típico de material dúctil), provavelmente ocasionado pela alta concentração de tensão na aresta. A zona rugosa apresenta-se intensamente irregular, indicando altas deformações plásticas, como já revelado pelos dados de deformação na ruptura para essa condição de ensaio. A superfície de fratura da amostra irradiada com a dose de 100kGy, também ensaiada sem líquido, na velocidade de alongamento de 1 mm/min, apresenta alguns aspectos diferentes. A fratura também iniciou a partir de uma aresta do corpo-de-prova. A zona lisa apresenta-se bem menor do que a da amostra não-irradiada e é possível observar uma pequena depressão na região, a qual deve estar associada à maior fragilidade

da amostra proporcionada pela radiação gama. A zona rugosa apresenta-se mais lisa do que a da amostra não-irradiada, mais uma vez concordando com dados do ensaio de tração.



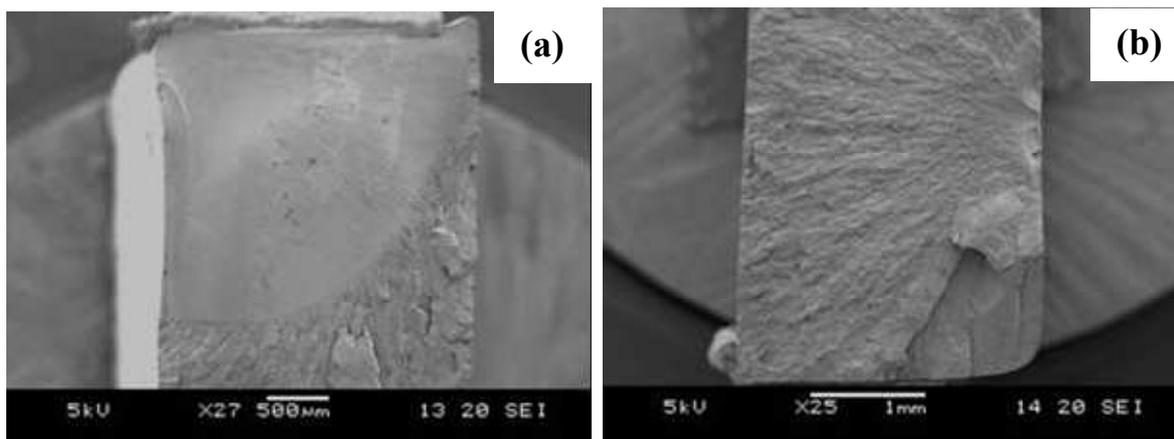
**Figura 78 - Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t ensaiado por tração, na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido, aresta de início de fratura. (a-) - PMMA-t não-irradiado; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 100kGy.**

Outra evidência da maior fragilidade da amostra irradiada com a dose de 100kGy em relação à amostra não-irradiada pode ser observada nas micrografias da região central dos mesmos corpos-de-prova da Figura 78. Novamente, vê-se que a amostra irradiada apresenta textura mais lisa, ou seja, mais frágil (Figura 79).



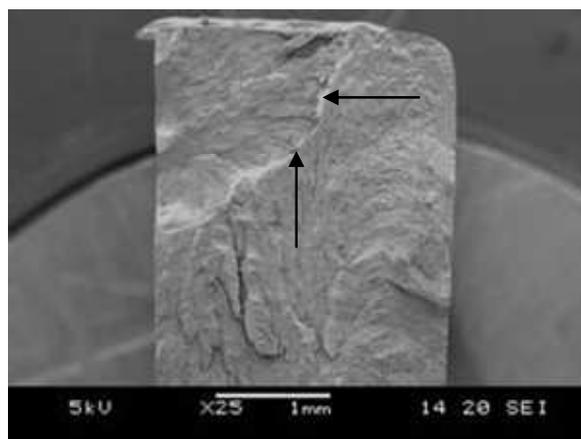
**Figura 79 - Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t ensaiado por tração, na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido, região central. (a-) - PMMA-t não-irradiado; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 100kGy.**

As micrografias obtidas das superfícies de fratura das amostras irradiadas com as doses de 25 e 50kGy, também ensaiadas sem líquido na velocidade de alongamento de 1 mm/min, mostram que na dose de 25kGy (Figura 80-a) o aspecto apresentado é semelhante ao da amostra não-irradiada, com a zona lisa formada a partir da aresta, tendo aspecto de intensa deformação, embora de maior tamanho. A região de propagação rápida também se apresenta irregular. Para a amostra irradiada com a dose de 50kGy (Figura 80-b), o início da fratura tem maior semelhança com a amostra irradiada com 100kGy, ou seja, o ponto contém depressões próximas à superfície do corpo-de-prova, e a zona lisa é pequena. A zona de propagação rápida é relativamente irregular (embora aparentemente mais frágil do que a da amostra irradiada com 25kGy), o que justifica a semelhança nos resultados de deformação na ruptura aos obtidos em relação à amostra irradiada dose menor e não-irradiada.



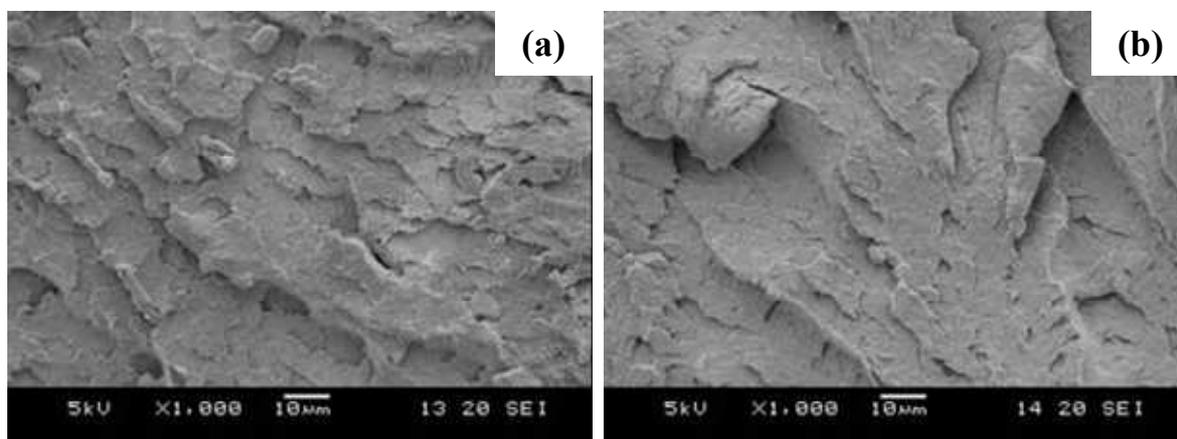
**Figura 80** - Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t ensaiado por tração, na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido, região de início de fratura: (a-) - PMMA-t irradiado com a dose de 25kGy; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 50kGy.

A Figura 81 mostra outra região de propagação de fratura da amostra irradiada com 50kGy, a qual tem o mesmo aspecto da primeira, com uma depressão formada no ponto de início de fratura, localizado na superfície do corpo-de-prova. Observa-se um contorno separando as duas frentes de propagação, indicado pelas setas.



**Figura 81 - Micrografia da superfície de fratura do PMMA-t irradiado com a dose de 50kGy ensaiado por tração, na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido, região de encontro entre duas zonas de propagação de fratura, indicado pelas setas.**

A Figura 82 mostra detalhes das regiões de propagação rápida de fratura das amostras da Figura 80, em que não se evidencia que há diferenças entre tais regiões, ou seja, apenas ficou nítido que o comportamento de início de fratura foi distinto entre as amostras.



**Figura 82 - Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t ensaiado por tração, na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sem líquido, região central de propagação rápida de fratura. (a-) - PMMA-t irradiado com a dose de 25kGy; (b-) - PMMA-t irradiado com a dose de 50kGy.**

#### 4.2.4.2 Velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etanol

A Figura 83 mostra a superfície de fratura do PMMA-t não-irradiado, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etanol. A superfície não apresenta semelhança em relação à amostra ensaiada sem líquidos, comentada na seção 4.2.4.1, principalmente por exibir aspecto liso, com pouca irregularidade superficial, o que é típico de um material que não consumiu grande quantidade de energia para fraturar, como já revelado pelos dados do ensaio de tração. O ponto de início de fratura localiza-se na superfície de aplicação de etanol (lado esquerdo da Figura 83-a) e a partir dele observa-se a propagação de um padrão de ramificações para o interior do corpo-de-prova, o qual se assemelha ao formado no PMMA. A diferença entre as Figuras 83-a e 83-b foi a voltagem do equipamento, que ao ser aumentada possibilitou um maior contraste e consequentemente revelou o padrão de ramificações, que não visto na voltagem menor. Não é possível dizer com clareza como exatamente ocorreu a formação do padrão de ramificações. Pode-se descartar a possibilidade de o etanol ter migrado com a amostra ainda sendo deformada, mas sem fraturar, pois as marcas são macroscópicas e não seria possível o líquido encontrar tal facilidade, nesse caso esperar-se-ia apenas a existência de minúsculos canais. Ao se considerar que a região de propagação lenta é apenas a área lisa que está localizada próximo a superfície de aplicação do líquido, então pode-se supor que o etanol formou o padrão de ramificações durante a propagação rápida de fratura, mas não se pode considerar que o líquido apenas espalhou na superfície, pois desta forma as ramificações não se formariam na outra superfície de fratura do mesmo corpo-de-prova. Portanto, possivelmente o etanol caminha no momento de propagação de fratura rápida, encontrando potenciais preferenciais, entre eles a existência de superfícies novas do polímero ávidas pelo líquido, assim como locais mais lisos. Provavelmente as regiões em que o etanol contornou sem formar as ramificações devem ainda não ter fraturado, ou seja, ainda mantinham-se aderidas a superfície oposta.

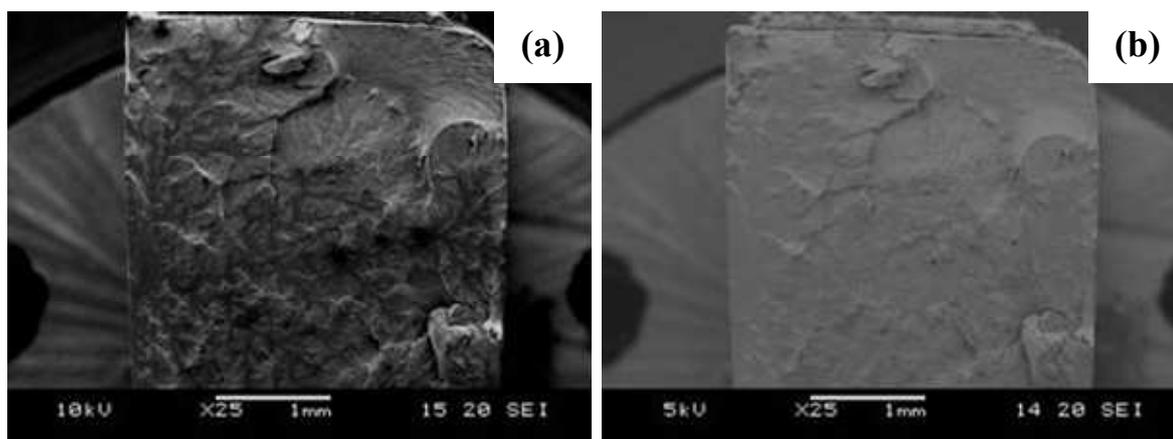


Figura 83 - Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t não-irradiado, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etanol. (a-) - 10kV; (b-) - 5kV.

A Figura 84 mostra duas regiões diferentes da superfície de fratura da amostra apresentada na Figura 83. A Figura 84-a mostra mais em detalhe o ponto de início de fratura e a Figura 84-b mostra a presença de ramificações longe do ponto de formação.

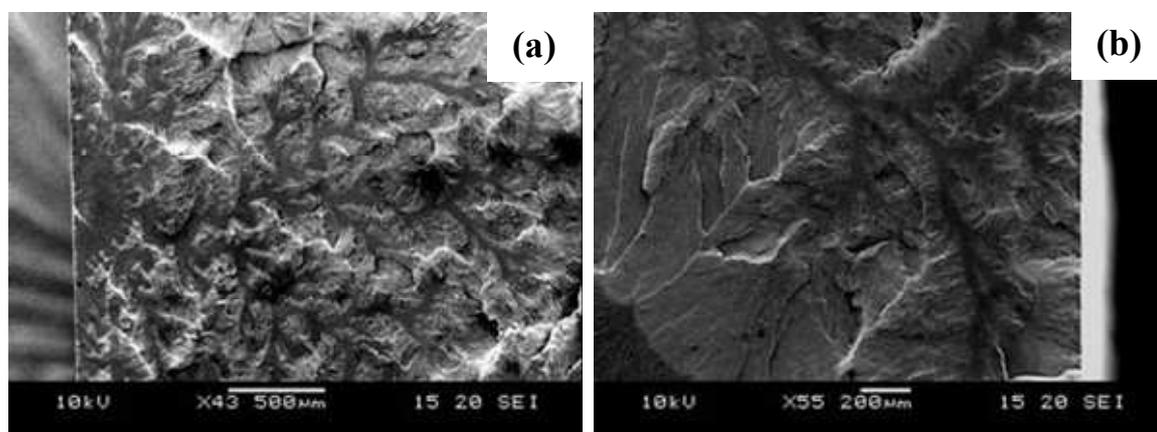
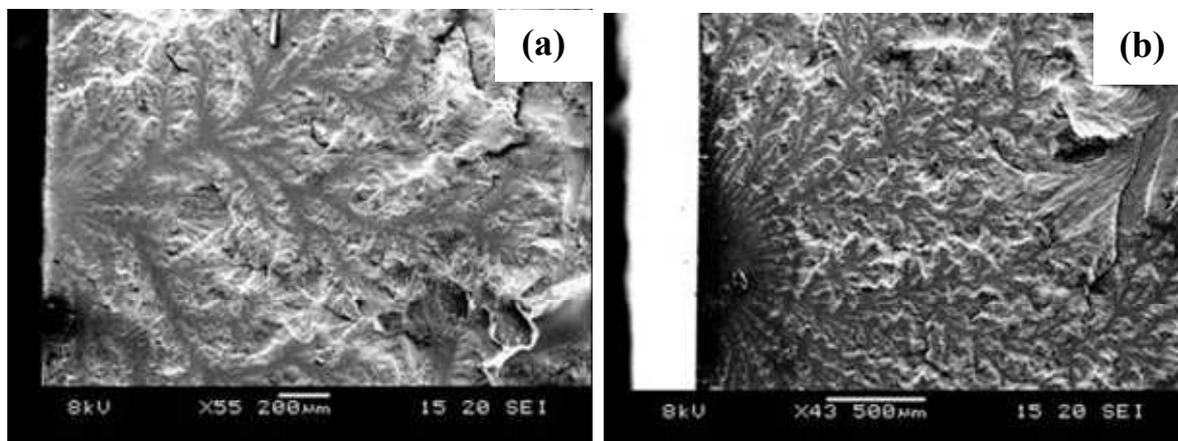


Figura 84 - Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t não-irradiado, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etanol. (a-) - detalhe do ponto de início de fratura; (b-) - região longe do início de fratura.

O padrão de ramificações se repetiu para as amostras irradiadas nas doses de 25 e 50kGy, mostrados na Figura 85. Na dose de 25kGy, o padrão é similar ao da amostra não-irradiada. Na dose de 50kGy observa-se uma pequena modificação, com as ramificações

mais igualmente distribuídas com padrão radial. A superfície também se apresenta mais lisa.



**Figura 85 - Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t , ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etanol. (a-) - 25kGy; (b-) - 50kGy.**

#### **4.2.4.3 Velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etileno glicol**

As micrografias mostradas na Figura 86 são da superfície de fratura das amostras ensaiadas sob etileno glicol, na velocidade de alongamento de 1 mm/min. O líquido acelerou a fratura do polímero, e o aspecto apresentado pela amostra não-irradiada (Figura 86-a) e pela amostra irradiada com a dose de 50kGy (Figura 86-b) indicam uma maior fragilidade, quando se compara a morfologia das superfícies com as das amostras ensaiadas sem líquido. A fratura da amostra não-irradiada iniciou na aresta, enquanto que a da irradiada iniciou na parte central da superfície de aplicação do líquido durante o ensaio. O padrão de ramificações observado com o etanol não se repetiu com o etileno glicol.

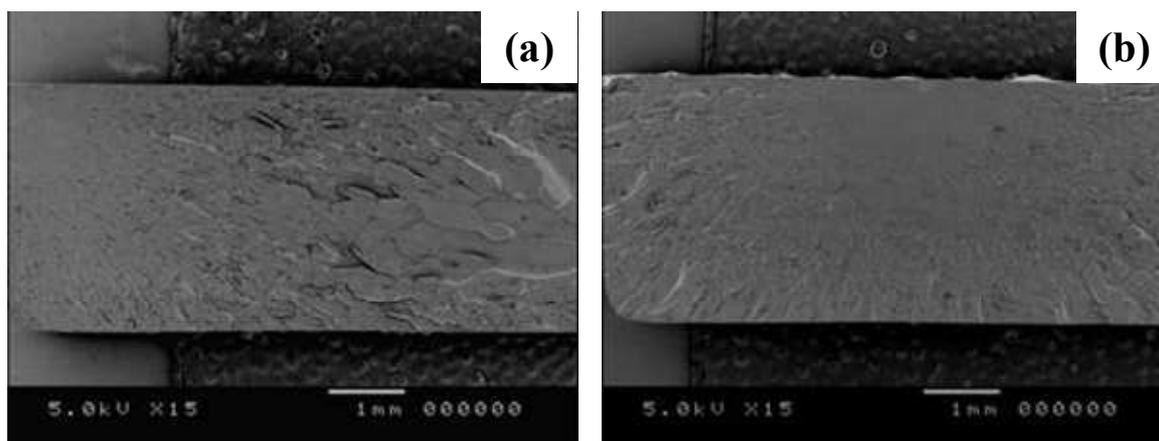


Figura 86 - Micrografias da superfície de fratura do PMMA-t, ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob etileno glicol. (a-) - 0kGy; (b-) - 50kGy.

#### 4.2.5 ESC do PMMA-t avaliado por relaxação

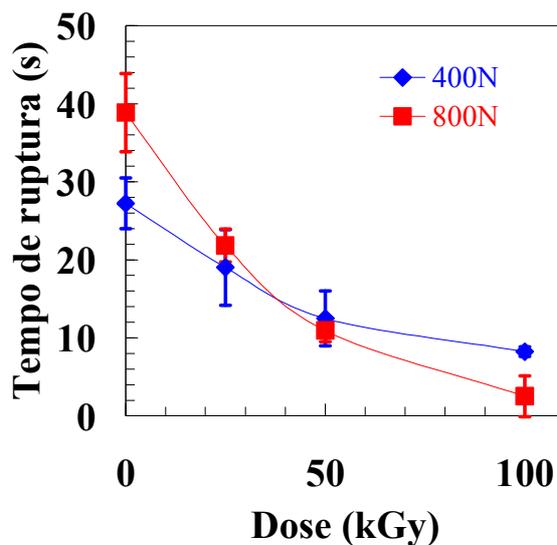
Três variáveis principais devem ser analisadas no ensaio de relaxação de tensão, a força inicial, a dose de radiação e o ambiente de teste.

A força inicial de ensaio, ao ser aumentada, tende a reduzir o tempo de propagação de falha caso a rede polimérica não consiga estabilizar e conseqüentemente não permitir o crescimento de *crazes*, pois pode surgir rapidamente uma concentração de tensão que tende a induzir a falha repentina. Caso a rede polimérica estabilize o processo, um maior número de *crazes* pode ser formado no volume do corpo-de-prova e, portanto, o tempo de falha pode aumentar, já que a disponibilidade de energia é maior se uma maior força é aplicada. Se a dose de radiação gama tende a reduzir a rede de emaranhados resultará em maior tendência à propagação de falha repentina em situações em que um líquido agressivo é aplicado durante o ensaio. Isso porque a rede polimérica não consegue estabilizar o processo de *crazing*, e como conseqüência, a concentração de tensão tende a causar falha repentina. Por outro lado, pode-se supor que em uma situação em que um líquido menos agressivo esteja presente, os danos causados pela radiação poderiam facilitar o processo de *crazing*, reduzindo a tensão crítica, e uma maior queda na força durante o ensaio poderia ser devido aos danos provocados pela radiação. O ambiente de ensaio tende

a induzir *crazing* ao agir simultaneamente com a tensão aplicada. Mas se a ação for muito agressiva ao polímero, a falha pode acontecer rapidamente sem grande relaxação.

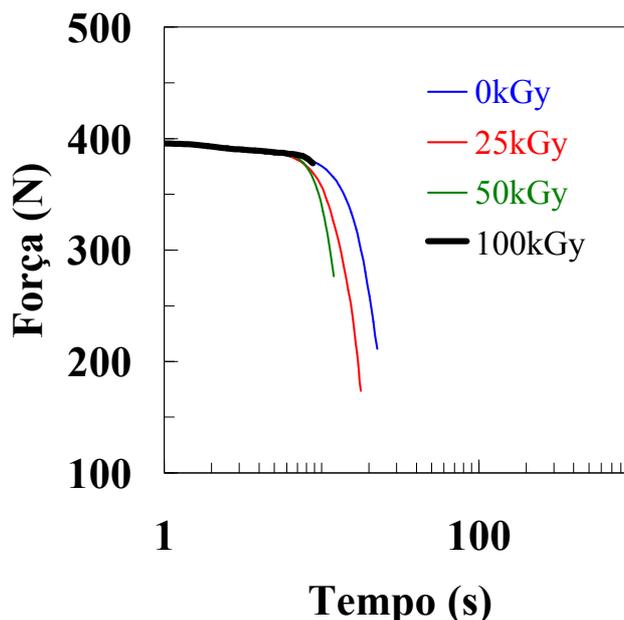
A Figura 87 mostra os resultados de tempo de ruptura do PMMA-t não-irradiado e irradiado com doses de até 100kGy, ensaiado sob etanol. Para o polímero não-irradiado, observa-se que o tempo de falha aumenta quando a força inicial de ensaio é aumentada de 400N para 800N. Apesar da condição mais drástica de ensaio na maior força, a rede polimérica não afetada pela radiação consegue estabilizar o processo de relaxação, possibilitando a dissipação de toda a energia armazenada com a formação de *crazes* no volume do polímero e por isso a carga maior precisa de mais tempo para ser dissipada, ou seja, o tempo de ruptura aumenta. A ruptura ocorreu em quase todos os corpos-de-prova aproximadamente no mesmo instante em que a carga tornou-se nula, o que impossibilitou, em alguns casos, o registro da falha pelo equipamento, devido à forma sutil como ela ocorreu.

O aumento da dose de radiação sobre o polímero, e o conseqüente dano à rede polimérica, fez com que o aumento da força inicial de ensaio implicasse na redução do tempo de falha, pois não houve estabilização do processo, com maior tendência a falha catastrófica. Por exemplo, na maior dose (100kGy), o tempo de falha na carga de 400N é maior do que na de 800N. O etanol exibe alta agressividade ao PMMA-t. Ao observar os corpos-de-prova após os ensaios constata-se que na maior força, a quantidade de *crazes* formadas é bem superior do que na menor força, comparando o polímero irradiado na mesma dose. Aparentemente, o que define o tempo de ruptura é a estabilidade da rede polimérica. Caso ela seja estável, com maior densidade de pontos de contato, por exemplo, o PMMA-t não-irradiado, o tempo de falha aumenta, pois a energia será dissipada para crescimento das *crazes*, sem falha repentina. Para o polímero irradiado na maior dose, o tamanho crítico de *craze* para transformação em uma trinca é inferior e a carga é dissipada na propagação da fratura em um tempo curto.



**Figura 87 - Dados de tempo de ruptura em função da dose de radiação gama do PMMA-t, ensaiado sob etanol.**

A Figura 88 mostra o comportamento de relaxação do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 50 e 100kGy, a partir de uma força inicial de 400N, sob etanol. As curvas representam os valores médios dos dados dos corpos-de-prova. O polímero não-irradiado e o irradiado com a dose de 25kGy sofreram intensa relaxação, com a maioria dos corpos-de-prova conseguindo dissipar toda a força imposta antes da falha, com a formação de *crazes*. Para o polímero irradiado com 50kGy, também houve intensa relaxação, mediante formação de *crazes*, mas todos os corpos-de-prova sofreram fratura antes da dissipação total da força, indicando uma maior instabilidade do processo. Na dose maior, praticamente não houve relaxação antes da fratura. Apesar de não se registrar queda significativa da força foi possível observar *crazes* superficiais mediante inspeção visual, porém em uma quantidade e tamanhos muito inferiores às observadas nas outras condições de irradiação. Ou seja, nos ensaios de relaxação sob etanol, o tamanho crítico de *craze* para propagação de falha reduziu consideravelmente com o aumento da dose. Aparentemente, o tempo para o qual começa a haver queda considerável da força aplicada, reduz com o aumento da dose de radiação.



**Figura 88 - Curvas de relaxação de tensão médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses 25, 50 e 100kGy, ensaiados sob etanol, a partir de uma força inicial de 400N.**

A Figura 89 mostra os dados para uma força inicial de 800N. A tendência apresentada é semelhante a da Figura 88, exceto que o tempo para início de queda considerável da força aplicada reduziu em 800N. Em 800N, o número de *crazes* é maior do que em 400N, ou seja, a taxa de nucleação dessas entidades é favorecida. Portanto, apresentar maior relaxação significa maior resistência a ESC para a combinação PMMA-t/etanol, diferente do estudo realizado por Sousa et al. (2006) em que a maior relaxação estava associada a maior susceptibilidade a ESC, embora nesse caso o parâmetro de comparação tenha sido a taxa de relaxação e não a quantidade total de relaxação, do atual estudo.

Os resultados de relaxação de tensão sob etileno glicol a partir de uma força inicial de 800N são mostrados na Figura 90. Apenas na maior dose de radiação (100kGy) alguns corpos-de-prova fraturaram antes do tempo total de ensaio (600 segundos). Para as demais doses, o comportamento de relaxação é muito semelhante, com a sobreposição das curvas médias. Até a curva que representa a dose de 100kGy segue a mesma tendência de queda de força das demais, apenas o tempo de ruptura reduziu. A relaxação ocorrida é pequena comparada a que foi induzida pelo etanol.

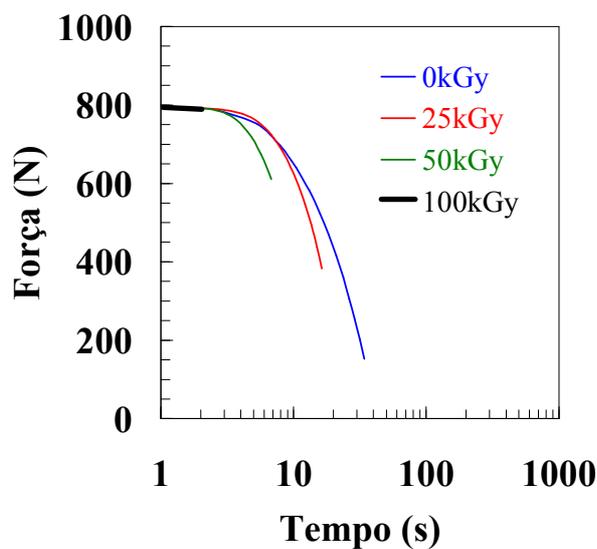


Figura 89 - Curvas de relaxação de tensão médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses 25, 50 e 100kGy, ensaiados sob etanol, a partir de uma força inicial de 800N.

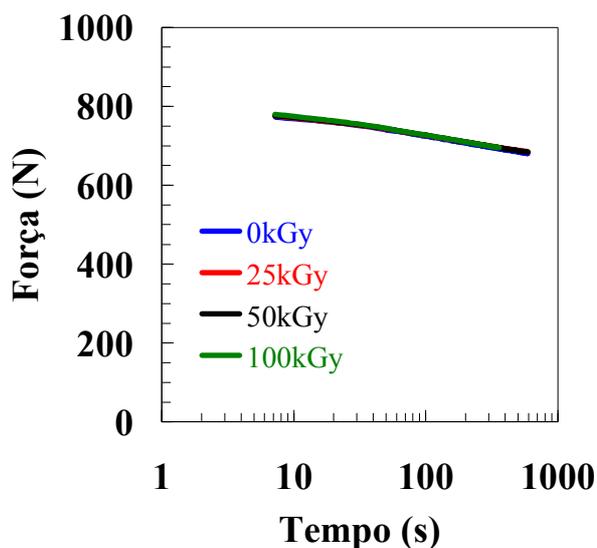
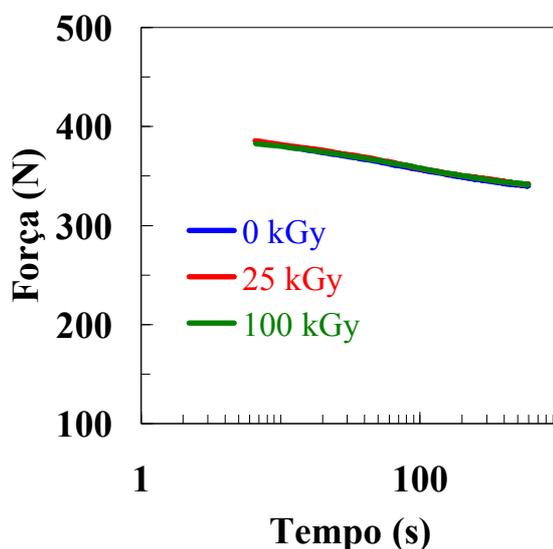


Figura 90 - Curvas de relaxação de tensão médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses 25, 50 e 100kGy, ensaiados sob etileno glicol, a partir de uma força inicial de 800N.

A Figura 91 mostra os resultados para uma força inicial de 400N, sob etileno glicol. As curvas se sobrepõem fielmente e não ocorre ruptura durante o ensaio. Os ensaios de tração foram mais reveladores do efeito da radiação gama na intensificação da

degradação por ESC do PMMA-t com etileno glicol. Importante falar da necessidade de um planejamento adequado para avaliar determinados efeitos, pois a julgar pelos resultados a seguir apresentados, concluir-se-ia que o etileno glicol não induz ESC no polímero.



**Figura 91 - Curvas de relaxação de tensão médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses 25 e 100kGy, ensaiados sob etileno glicol, a partir de uma força inicial de 400N.**

Os resultados de relaxação de tensão obtidos sem aplicação de líquido não mostram dependência com a dose de radiação (Figura 92). O comportamento é similar ao apresentado pelo PMMA-t sob etileno glicol. O comportamento de relaxação do PMMA-t não-irradiado é semelhante ao do irradiado com 100kGy, para as duas forças iniciais, 400 e 800N. A relaxação apresentada deve-se aos rearranjos moleculares. A degradação do polímero devido à irradiação não induziu a fragilização a ponto de ocorrer fratura durante o ensaio ou modificar o comportamento de relaxação.

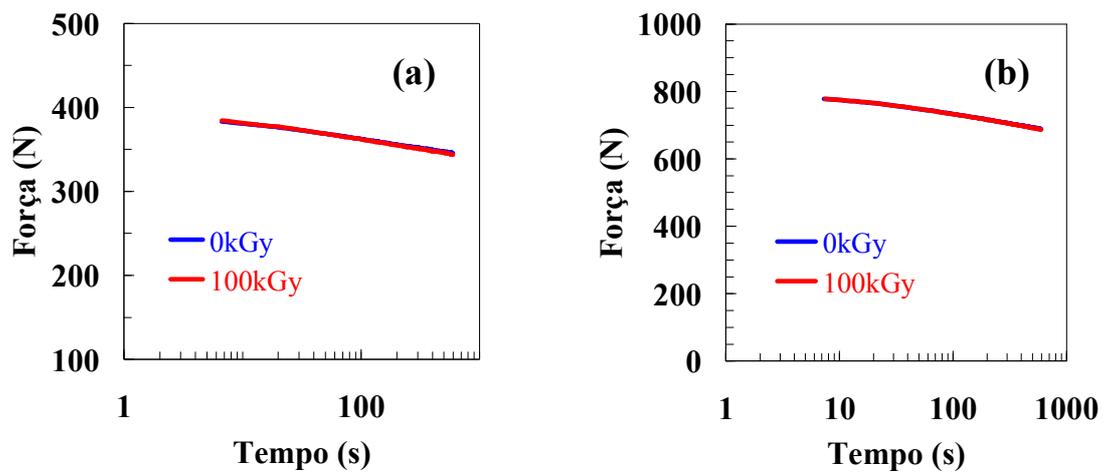


Figura 92 - Curvas de relaxação de tensão médias do PMMA-t não-irradiado e irradiado com a dose 100kGy, ensaiados sem líquido. (a-) - 400N; (b-) - 800N.

## 4.3 PS

### 4.3.1 Efeito da radiação gama no PS

#### 4.3.1.1 Massa molar

Os resultados de massa molar do PS apresentados na Tabela 7 mostram que a massa molar numérica média ( $M_n$ ) reduz com o aumento da dose, mas apenas em 200kGy a mudança é significativa, de aproximadamente 15% em relação ao PS não-irradiado. Tal percentual pode ser considerado pequeno. A redução no valor de  $M_n$  indica que a radiação gama promoveu cisão molecular na maior dose de radiação. A massa molar ponderal média ( $M_w$ ) não modifica consideravelmente até a dose de 100kGy e indica aumento de 3% na maior dose em relação ao PS não-irradiado, evidenciando que ocorreram reações de reticulação. O grau de polidispersidade aumenta na maior dose de radiação gama, indicativo do alargamento da distribuição de massa molar e concordando com as modificações de massa molar já comentadas.

Tabela 7 - Resultados de massa molar e polidispersidade do PS em função da dose de radiação gama.

Dose (kGy)	$M_n$ (g/mol)	$M_w$ (g/mol)	ID
0	76.400	148.200	1,9
25	76.100	148.000	1,9
100	73.200	146.900	2,0
200	64.700	152.600	2,4

#### 4.3.1.2 Absorção de líquido

A Figura 93 mostra os dados de absorção de querosene pelo PS não-irradiado e irradiado com as doses de 25, 100 e 200kGy. Observa-se que a absorção de querosene é menor nas doses de 100 e 200kGy em relação ao PS não-irradiado e irradiado com a dose de 25kGy. Os resultados indicam que são formadas reticulações nas doses maiores de radiação (100 e 200kGy), predominantemente as cisões, e tal tendência justifica a redução

do percentual de absorção de líquido. A predominância de reticulação deveria resultar no aumento da massa molar do polímero, mas apenas na dose de 200kGy há uma correspondência com o  $M_w$ . Essas aparentes contradições podem ser justificadas pelos procedimentos prévios aos ensaios de SEC, como a filtragem que remove material não-dissolvido, e assim evita entupimento das colunas do equipamento (SOUSA, 2004). Sendo assim os valores de massa molar para as doses maiores (100 e 200kGy), especialmente os de  $M_w$ , provavelmente são maiores do que os apresentados na Tabela 7.

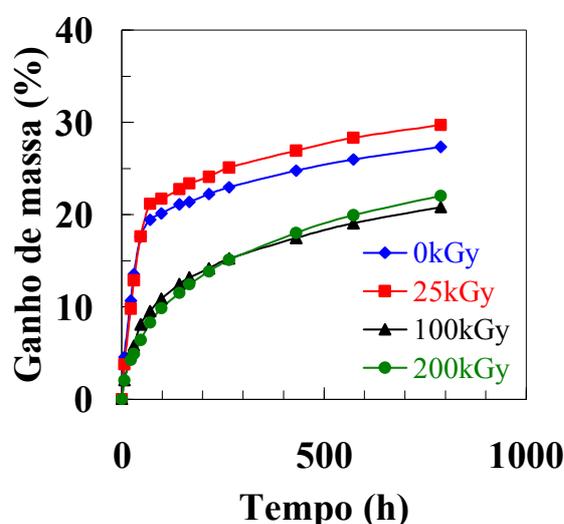


Figura 93 - Absorção de querosene do PS não-irradiado e irradiado com as doses de 50, 100 e 200kGy.

Os dados de absorção de butanol não indicaram mudanças significativas com até um mês de ensaio e, por isso, não são apresentados.

#### 4.3.1.3 UV-visível

Os resultados de espectroscopia na faixa do UV-visível do PS não mostram mudanças detectáveis (Figura 94).

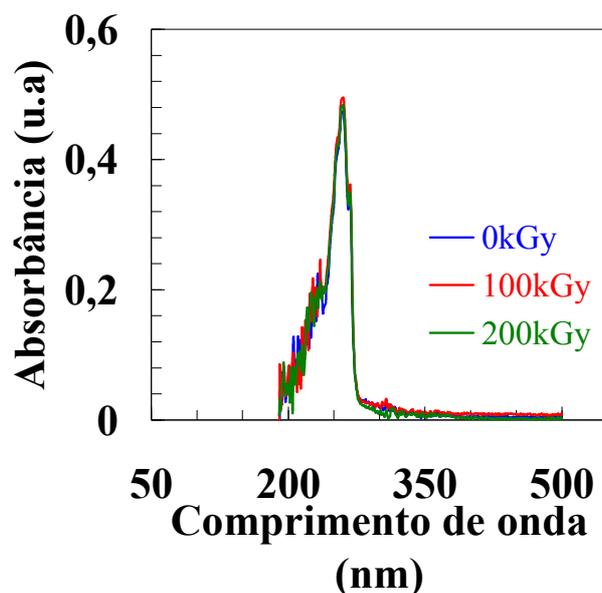


Figura 94 - Espectro UV-visível do PS não-irradiado e irradiado com as doses de 100 e 200kGy.

#### 4.3.2 ESC do PS avaliado por tensão-deformação

A Figura 95-a mostra os resultados de tensão de ruptura do PS ensaiado sob três diferentes ambientes: sem líquido, butanol e querosene; em função da dose de radiação gama, na velocidade de alongamento de 5 mm/min. Pode-se afirmar que não houve diferença entre os resultados obtidos sem líquido e os resultados obtidos sob butanol. Por outro lado, o querosene exerceu efeito deletério sobre o polímero, causando a redução na tensão de ruptura em relação aos outros dois ambientes. A partir dos dados não se observa dependência dos resultados de tensão de ruptura com a dose de radiação. Os dados de deformação na ruptura apresentados na Figura 95-b seguem o mesmo comportamento apresentado pelos dados de tensão de ruptura.

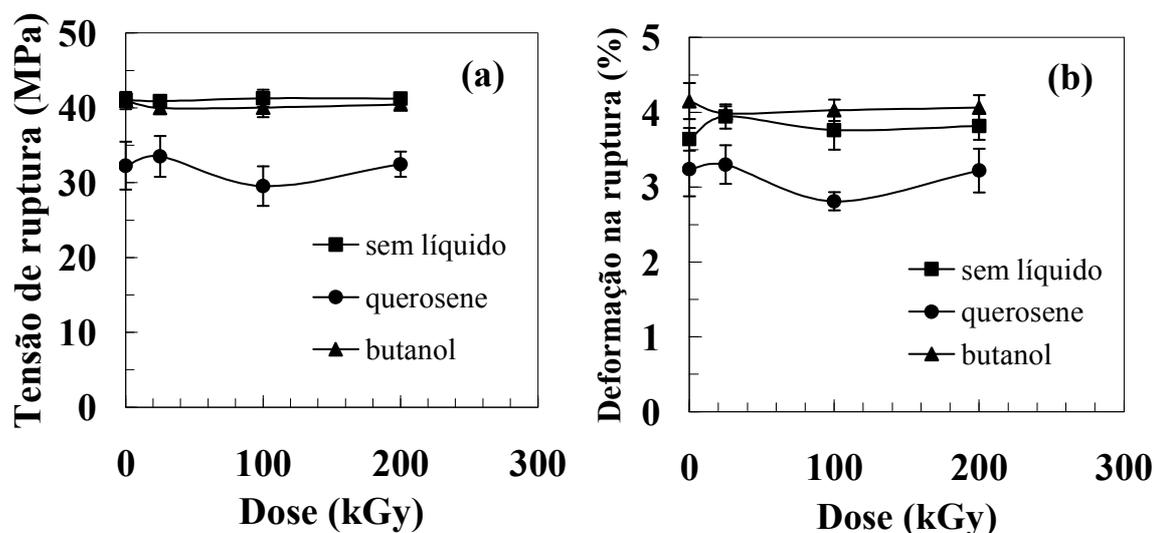


Figura 95 - Dados de tração do PS em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob os ambientes: sem líquido, querosene e butanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.

Os resultados obtidos na velocidade de alongamento de 5 mm/min são a seguir apresentados como percentual em relação ao valor obtido para o polímero não-irradiado, ensaiado sob o mesmo ambiente, para facilitar a visualização do efeito da radiação gama nos dados de tensão (Figura 96-a) e deformação na ruptura (Figura 96-b). Os comentários feitos anteriormente sobre a não influência da dose, para um dado ambiente de ensaio foram confirmados, ou seja, a radiação gama não intensificou ou retardou a ação do ambiente de ensaio.

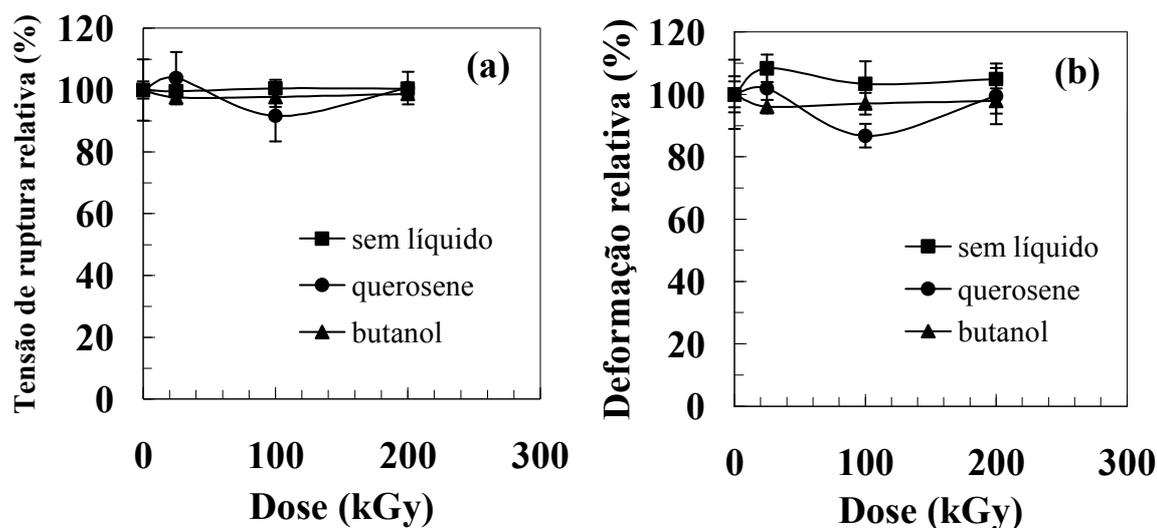


Figura 96 - Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PS em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 5 mm/min, sob os diferentes ambientes: sem líquido, querosene e butanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.

Os resultados obtidos na velocidade de alongamento de 1 mm/min são mostrados na Figura 97. Para essa velocidade de alongamento o querosene não foi usado. Observa-se que o butanol promove uma pequena redução da tensão e deformação na ruptura em relação aos ensaios sem líquido. Aparentemente a dose de radiação gama não influencia os resultados.

O comportamento do PS irradiado com diferentes doses de radiação gama durante os ensaios de tração sob butanol difere muito do PS fotodegradado também ensaiado por tração sob butanol, em que foi observada uma forte dependência das propriedades mecânicas com o nível prévio de fotodegradação do polímero. A resistência mecânica e deformação na ruptura reduziram sensivelmente com o aumento do tempo de exposição do polímero a radiação ultravioleta (SOUSA, 2004).

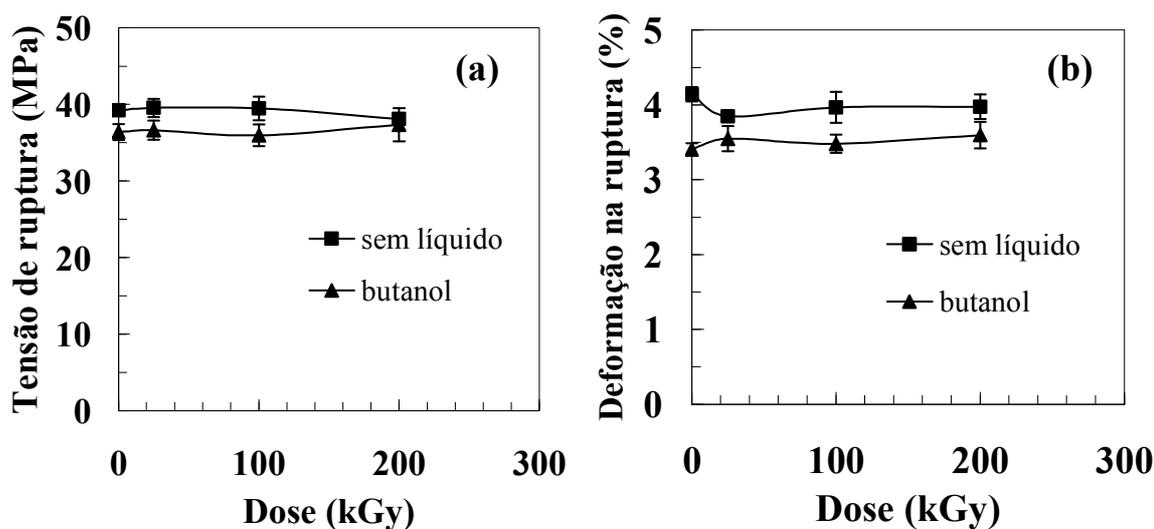


Figura 97 - Dados de tração do PS em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob os ambientes: sem líquido e butanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.

Os dados apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado, ensaiado sob o mesmo ambiente, para visualização do efeito da dose, indicam que a dose não intensificou a ação do ambiente de ensaio (Figura 98).

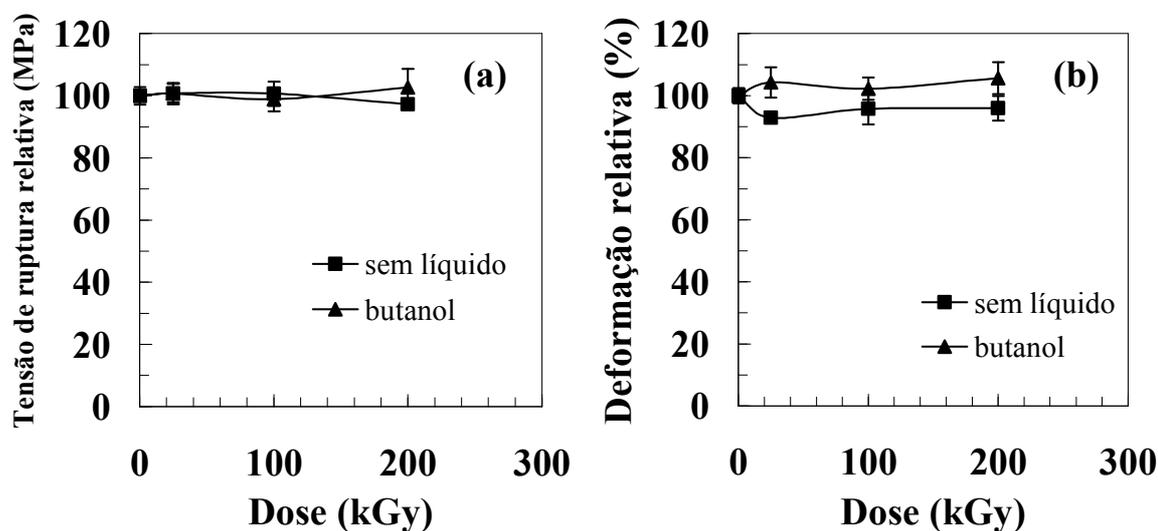


Figura 98 - Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PS em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 1 mm/min, sob os diferentes ambientes: sem líquido e butanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.

Os resultados de tração realizados na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min são mostrados na Figura 99, em que se observa uma nítida diferença entre os resultados, de acordo com o ambiente de teste usado. Na menor velocidade de ensaio o efeito do querosene na redução dos valores das propriedades mecânicas, tensão e deformação na ruptura, foi acentuado. O butanol também exerceu maior influência do que nas duas outras velocidades maiores de teste. Aparentemente a radiação não influencia os resultados, para os ensaios realizados sem líquido e sob butanol. Sob o querosene, observa-se uma redução nos valores de tensão de ruptura e deformação na ruptura com o aumento da dose.

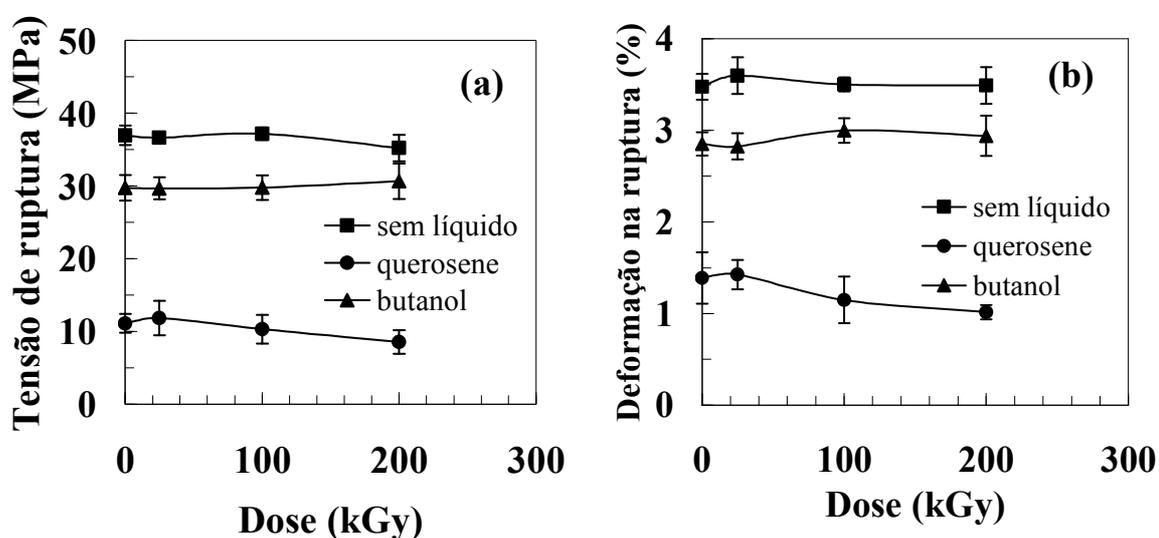


Figura 99 - Dados de tração do PS em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob os ambientes: sem líquido, querosene e butanol. (a-) - tensão de ruptura; (b-) - deformação na ruptura.

Os dados apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado, ensaiado sob o mesmo ambiente, para visualização do efeito da dose, são mostrados na Figura 100. Os ensaios sem líquido e sob butanol indicam que não há dependência da dose de radiação, enquanto que sob querosene, apesar da relativa grande dispersão dos dados, há uma redução da tensão e deformação da ruptura com o aumento da dose de radiação, nas duas doses maiores.

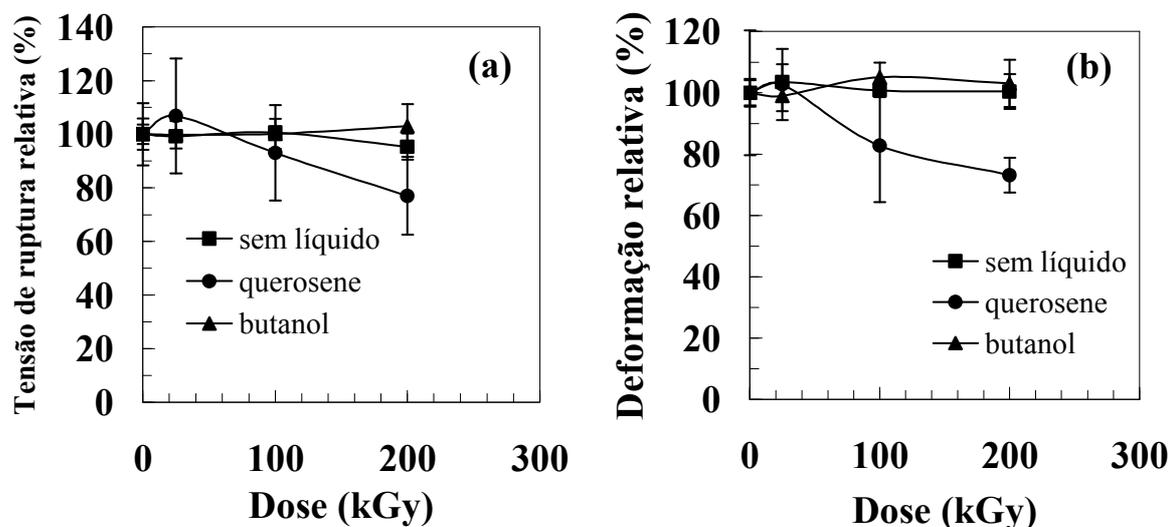


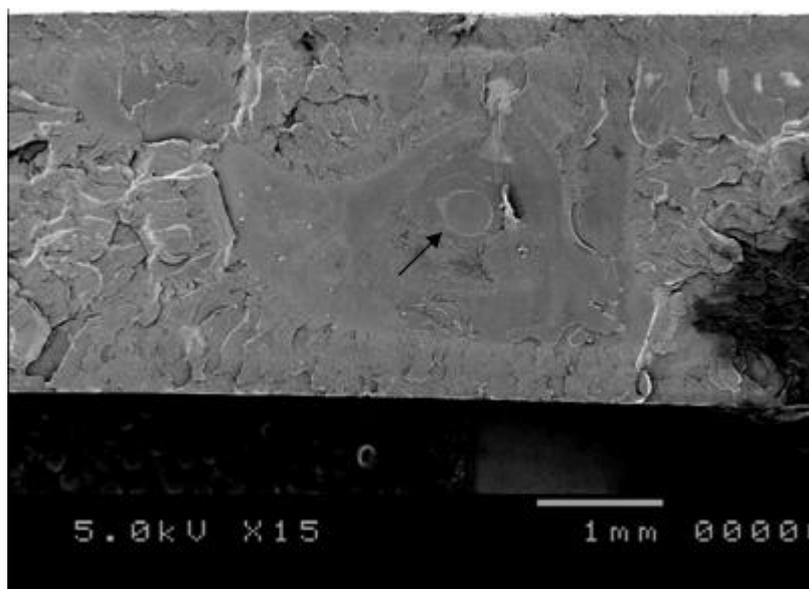
Figura 100 - Dados de tração (apresentados como percentual em relação ao polímero não-irradiado) do PS em função da dose de radiação gama, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob os diferentes ambientes: sem líquido, querosene e butanol. (a-) - tensão de ruptura relativa; (b-) - deformação na ruptura relativa.

Os resultados dos ensaios de tração para o PS, sob os ambientes: sem líquido, butanol e querosene, mostram um comportamento diferente em relação aos dois polímeros anteriores, o PMMA e o PMMA-t, principalmente quanto ao efeito da radiação gama. Mesmo utilizando líquidos agressivos como o querosene, apenas na menor velocidade de ensaio é que foi observada uma pequena influência da dose de radiação. Tais fatos podem estar relacionados à massa molar. O PS é mais resistente à radiação gama do que os outros polímeros, mas as pequenas variações observadas, especialmente na dose maior de radiação, em ensaios sob querosene na velocidade de alongamento menor, devem estar relacionadas às mudanças na massa molar, evidenciadas nos resultados de SEC e absorção de líquido, com formação de frações de massa molar alta e baixa.

Dados complementares dos ensaios de tração do PS estão no Apêndice B.

### 4.3.3 Superfícies de fratura das amostras de PS ensaiadas por tração, sob butanol e querosene

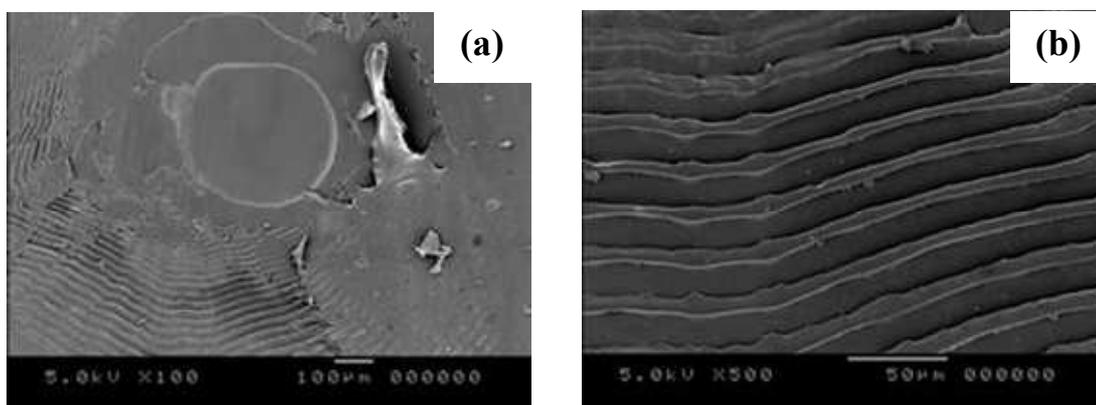
A Figura 101 mostra a superfície de fratura da amostra irradiada com 100kGy, na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, ensaiada sob butanol. Nessa condição de ensaio a tensão de ruptura foi inferior a do PS ensaiado sem líquido, ou seja, a ação do butanol na superfície fez surgir *crazes* que se tornaram trincas em tensões menores. A seta indica o ponto mais provável de início de fratura que está na região central do corpo-de-prova, apesar de tal localização não favorecer a afirmação de surgimento a partir da superfície, a menos que a *craze* cresceu a partir da superfície e atingiu tamanho crítico no local indicado.



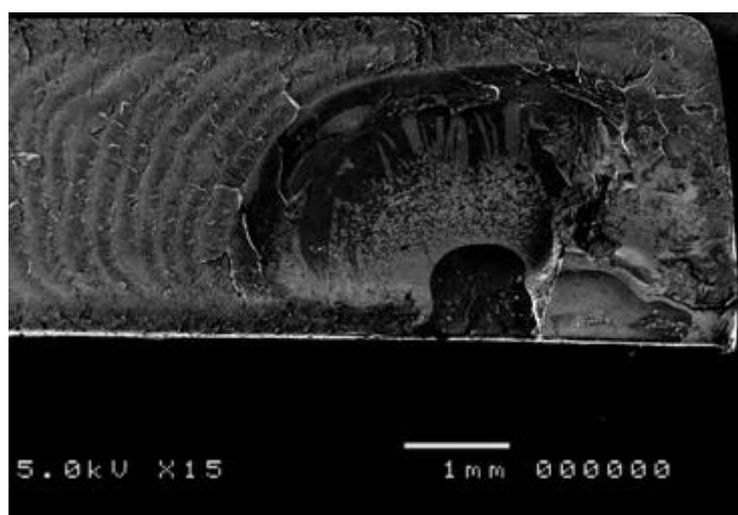
**Figura 101 - Micrografia da superfície de fratura do PS irradiado com a dose de 100kGy e ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob butanol. A seta indica o ponto de início de fratura.**

A Figura 102-a mostra em maior aumento a região da Figura 101 indicada pela seta. A região circular, de aspecto liso está rodeada de uma região com padrão ondulado, em detalhe na Figura 102-b, descrito na literatura como padrão de Mackerel, típico da fratura de alguns tipos de PS (DOYLE, 1982).

A Figura 103 mostra a superfície de fratura do PS irradiado com 100kGy ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob querosene, em que se observa um comportamento diferente da amostra ensaiada sob butanol. Na atual amostra a ação a partir da superfície de aplicação do líquido é nítida (parte inferior da imagem). O querosene atua em uma área extensa, quase alcançando a superfície oposta. O lado esquerdo indica o padrão de fratura rápida, com aspecto ondulado, uma evidência da maior fragilidade imposta pelo querosene em relação ao butanol.

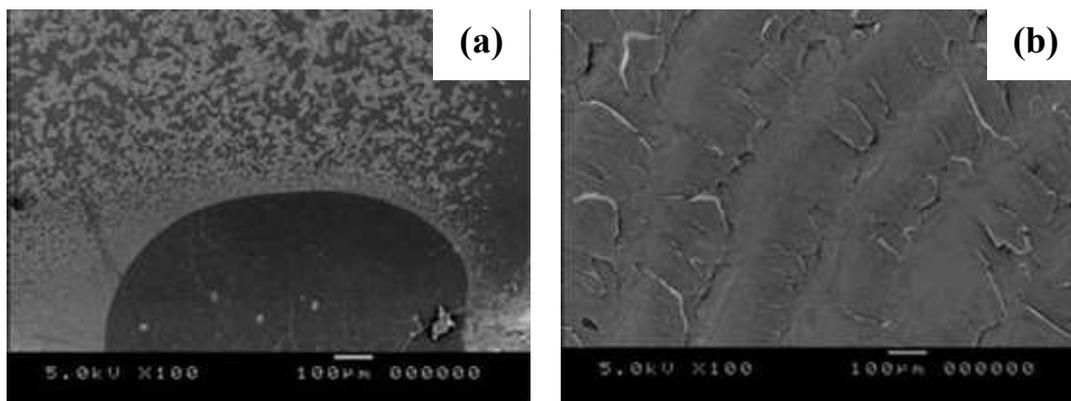


**Figura 102 - Micrografias da superfície de fratura do PS irradiado com a dose de 100kGy e ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob butanol. (a-) - região de início de fratura; (b-) - detalhe do padrão ondulado que circunda a região circular de início de fratura.**



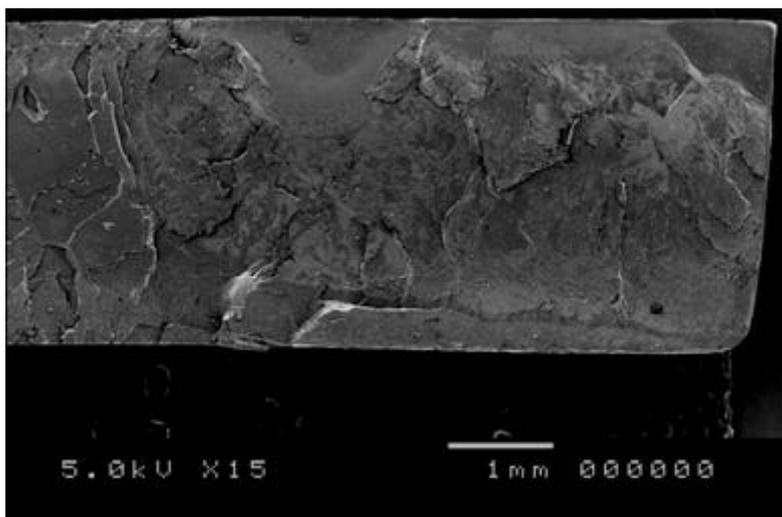
**Figura 103 - Micrografia da superfície de fratura do PS irradiado com a dose de 100kGy e ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob querosene.**

Dois detalhes da micrografia anterior (Figura 103) são mostrados na Figura 104. A região próxima à superfície de aplicação do querosene em que se observa uma área circular escura e lisa e a parte externa com uma camada mais clara, aparentando algum material que sofreu deformação plástica (Figura 104-a). A outra micrografia detalha a região de propagação rápida, com aspecto ondulado (Figura 104-b).



**Figura 104 - Micrografias da superfície de fratura do PS irradiado com a dose de 100kGy e ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob querosene. (a-) - região de início de fratura; (b-) - detalhe da região de propagação rápida de fratura, com aspecto ondulado.**

A Figura 105 mostra a superfície de fratura do PS não-irradiado, ensaiado na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob querosene. A região inicial de ataque do querosene (parte superior da imagem) é semelhante a da amostra irradiada com 100kGy, mas na atual amostra não se observa a região ondulada, referente à propagação rápida de fratura.



**Figura 105 - Micrografia da superfície de fratura do PS não-irradiado e ensaiado por tração na velocidade de alongamento de 0,2 mm/min, sob querosene.**

#### **4.3.4 ESC do PS avaliado por relaxação de tensão**

Os ensaios de relaxação realizados sem aplicação simultânea de líquido não causaram a ruptura dos corpos-de-prova durante o ensaio.

A Figura 106 mostra os dados de tempo de ruptura do PS ensaiado por relaxação de tensão a partir das forças iniciais de 500N e 1200N, sob querosene. Observa-se que não há uma dependência nítida com a dose de radiação gama, para as duas condições de ensaio, diferente do que foi obtido com os outros polímeros. Os tempos de ruptura são menores na condição de maior força aplicada (1200N), ao se comparar com os valores obtidos na menor força (500N). Na maior força, todos os valores de tempo de ruptura são inferiores a 60s, enquanto que os dados obtidos na menor força são superiores a 60s.

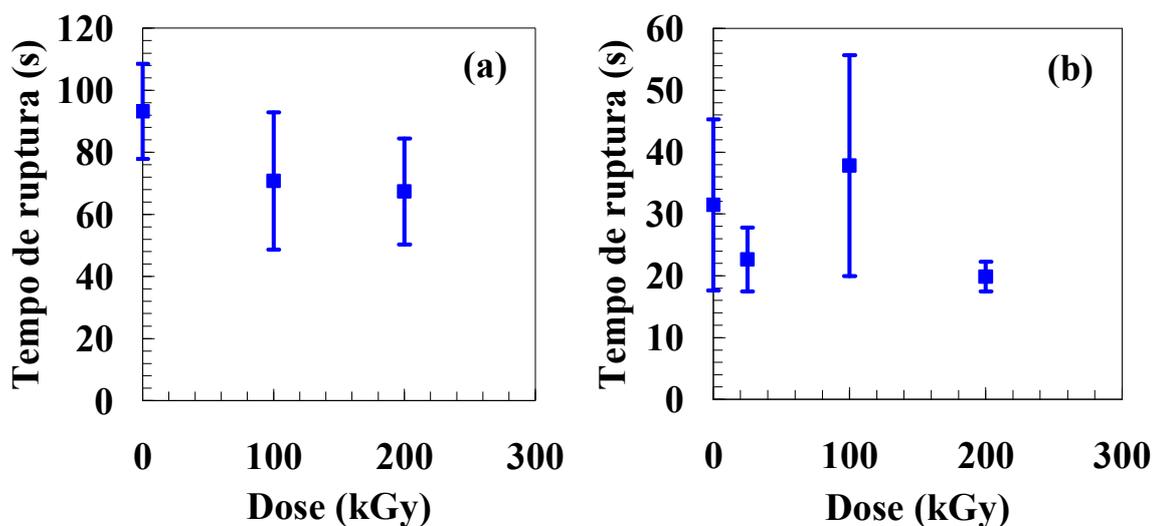


Figura 106 - Tempos médios de ruptura do PS por relaxação de tensão, sob querosene, a partir das forças iniciais. (a-) - 500N e (b-) - 1200N.

A Figura 107 mostra as curvas médias dos ensaios em querosene. Para a condição de força inicial de 1200N, observa-se a separação entre as curvas, mas sem dependência da dose de radiação gama, ou seja, ocorre de forma aleatória.

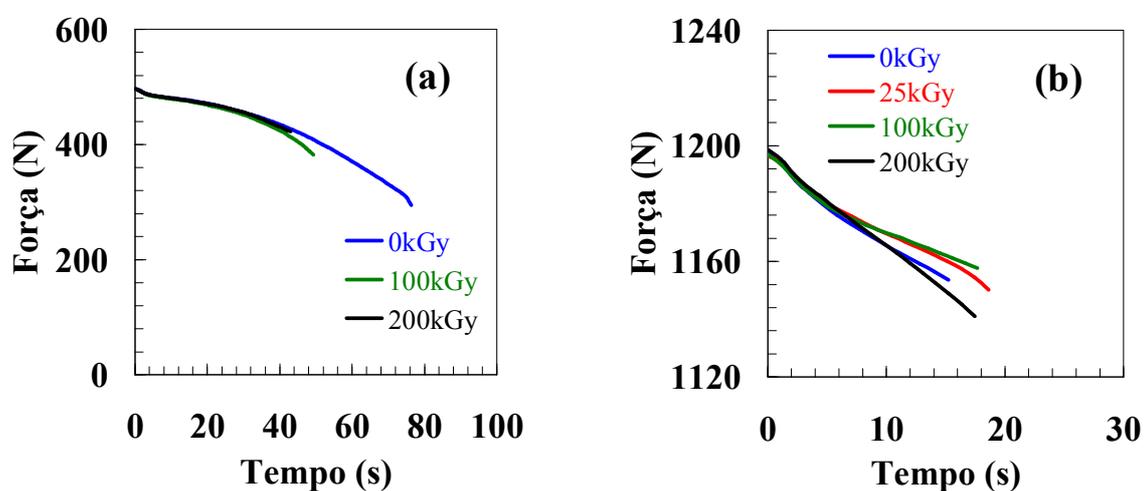
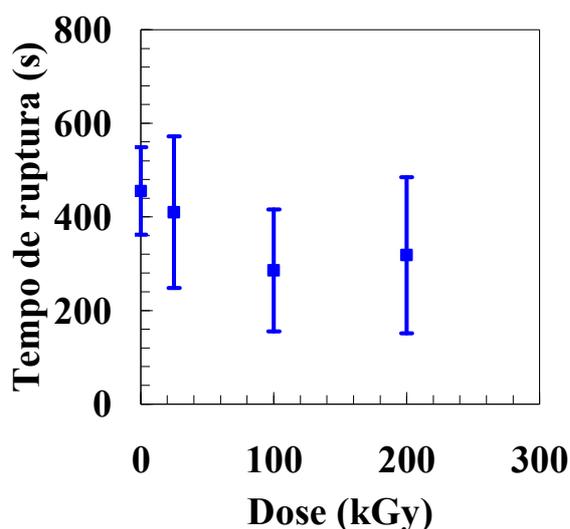


Figura 107 - Curvas de relaxação de tensão médias do PS, ensaiado sob querosene, a partir das forças iniciais. (a-) - 500N; (b-) - 1200N.

Os resultados dos ensaios de relaxação de tensão sob butanol a partir da força inicial de 1200N são mostrados na Figura 108. Apesar da tendência de redução do tempo de ruptura com o aumento da dose, a dispersão impede tal conclusão, de maneira que não há uma dependência do tempo de ruptura com a dose, para essa condição de ensaio.



**Figura 108 - Tempo médio de ruptura do PS por relaxação de tensão, sob butanol, a partir da força inicial de 1200N.**

As curvas médias de relaxação indicam uma pequena dependência com a dose (Figura 109). Observa-se que as inclinações das curvas médias referentes ao PS não-irradiado e irradiado com a dose de 25kGy são menores do que as referentes às maiores doses de radiação gama (100 e 200kGy). Os resultados de tração indicaram que não houve dependência com a dose nos ensaios realizados sob butanol. A maior inclinação indica uma maior relaxação da força aplicada que está associada ao aumento do processo de *crazing*. Entretanto, apesar do aumento da taxa de relaxação, nas maiores doses o tempo de ruptura não reduziu (Figura 108). Esse resultado está de acordo com o obtido mediante tração sob querosene na menor velocidade de alongamento em que se observou a redução na tensão e deformação na ruptura com o aumento da dose de radiação gama.

Os resultados de relaxação de tensão sob butanol referentes à força inicial de 500N são mostrados na Figura 110, em que é possível observar que as curvas médias não apresentam diferenças significativas quanto à inclinação. Os corpos-de-prova não

fraturaram nessa condição de ensaio. Os resultados de relaxação do PS sob butanol diferem dos obtidos por Sousa (2004) em que foi observada uma dependência, ou seja, o aumento da relaxação com o nível inicial de fotodegradação.

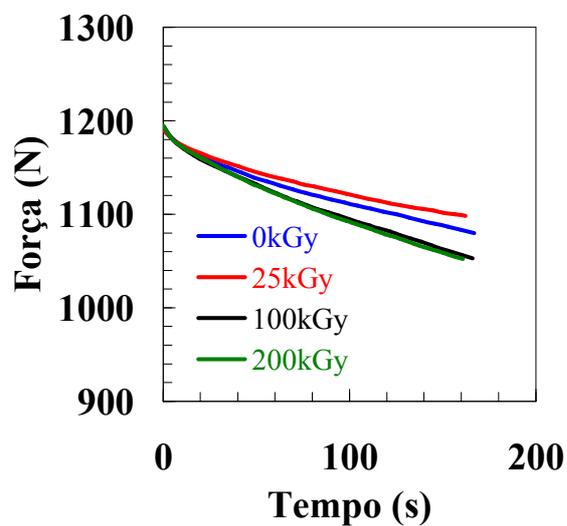


Figura 109 - Curvas de relaxação de tensão médias do PS, ensaiado sob butanol, a partir da força inicial de 1200N.

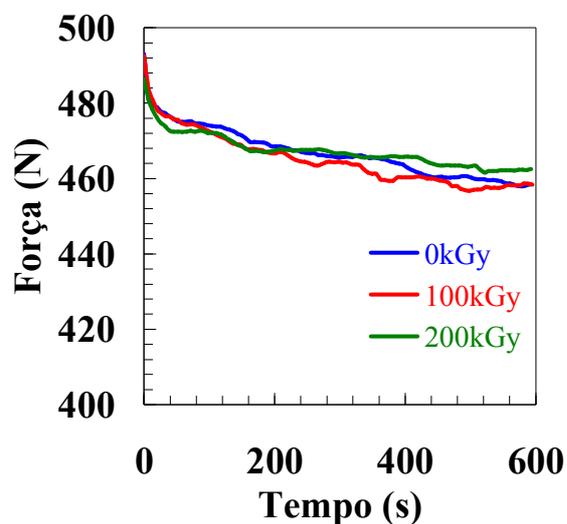


Figura 110 - Curvas de relaxação de tensão médias do PS, ensaiado sob butanol, a partir da força inicial de 500N.

## 5 CONCLUSÕES

A radiação gama promoveu intensas mudanças na massa molar do PMMA, especialmente na dose maior (100kGy) em que foi observada uma redução de aproximadamente 50% em relação ao polímero não-irradiado. A velocidade de absorção de etanol aumentou com o aumento da dose. Os ensaios de tração sob etanol para avaliar o comportamento de ESC indicaram que nas velocidades de alongamento maiores (2 e 5 mm/min) houve sinergia entre radiação e ESC com o aumento da dose (25 e 50kGy), mas na maior dose o efeito da radiação foi preponderante. Nas velocidades de alongamento menores o efeito de ESC foi mais importante. As análises de microscopia eletrônica de varredura indicaram um padrão de atuação do etanol na superfície de fratura do polímero, com a formação de ramificações. Os ensaios de relaxação de tensão sob etanol indicaram a mesma tendência observada com os ensaios de tração, com a queda do tempo de fratura ao se aumentar a dose de radiação e na dose maior, mesmo sem líquido, o polímero sofreu fratura.

A ação de ESC foi intensa e dependente da dose de radiação gama ao se utilizar um polímero dúctil, o PMMA-t, com o qual foi possível observar com maior nitidez as diferenças ocorridas devido às variáveis de ensaio, isso devido a uma maior quantidade de mecanismos de deformação possíveis em relação ao PMMA. Não apenas o etanol, que é um líquido agressivo como revelado pela intensa absorção pelo polímero, mas também o etileno glicol, que não foi absorvido pelo polímero, provocou ESC e em doses maiores o efeito foi mais drástico. Apesar de a radiação promover mudanças na estrutura do PMMA-t, indicadas pela redução da massa molar e análises espectroscópicas, os ensaios mecânicos, sem uso simultâneo de líquidos para simular a ação de ESC, apenas indicaram a influência da dose quando eles foram feitos em velocidade de alongamento baixa (1 mm/min), em que se observou a redução da deformação na ruptura com o aumento da dose de radiação. Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura das superfícies de fratura mostraram diferenças na forma de atuação dos líquidos, com o etanol agindo de forma semelhante a do PMMA, com a formação de um padrão de ramificações, enquanto o etileno glicol apenas tornou o polímero mais frágil. Os dados de relaxação de tensão foram coerentes com os de tração, para avaliar o efeito da dose de radiação gama no

comportamento de ESC do PMMA-t e o comportamento observado foi semelhante ao do PMMA em que a maior relaxação da força aplicada ocorreu com o polímero que apresentou estabilidade maior (o não-irradiado), para os ensaios sob etanol. O etileno glicol se mostrou pouco agressivo.

O PS mostrou a menor dependência do efeito de ESC com a dose de radiação gama, o que pode ser explicado pelas mudanças menores de massa molar, apesar de ter se observado uma sensível redução da cinética de absorção de líquido nas duas doses maiores (100 e 200kGy). Apenas os ensaios de tração na velocidade de alongamento menor (0,2 mm/min) e sob querosene indicaram sinergia nas doses de radiação maiores, embora os valores absolutos tenham sido apenas ligeiramente inferiores aos obtidos nas doses de radiação gama menores. Os dados de relaxação de tensão também indicaram que o aumento da dose de radiação gama não promoveu mudanças consideráveis nos dados de tempo de ruptura.

## **6 TRABALHOS FUTUROS**

Investigar o comportamento de ESC do PS irradiado em atmosfera inerte, de maneira a se observar melhor o efeito da reticulação.

Investigar o padrão de ramificações formado na superfície de fratura do PMMA e PMMA-t quando ensaiados por tração sob etanol. Usar pigmentos no líquido.

Analisar o comportamento de ESC de outros polímeros irradiados.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL SAIDI, L. F.; MORTENSEN, K.; ALMDAL, K. Environmental stress cracking resistance. Behaviour 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.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALI, I. O. Vidros. **Cadernos temáticos de química nova na escola**. n° 2, 13-24, maio 2001. Disponível em: <<http://sbqensino.foco.fae.ufmg.br/uploads/585/vidros.pdf>> . Acesso em: 12 set. 2005.

ANDREUCCI, R. Apostila: **Curso básico de proteção radiológica**. São Paulo, 3ª edição. 2001. Disponível em: <<http://www.aendur.ancap.com.uy/boletin/protecaoradiologica.pdf>>. Acesso em: 14 jan. 2006.

AQUINO, K. A. S. **Estabilização radiolítica do poli(metacrilato de metila) em escala industrial**. Tese de Doutorado. Recife: UFPE. 2005.

AQUINO, K. A. S.; ARAÚJO, E. S. Uso de aditivos comerciais tipo HALS na estabilização radiolítica em filmes de PMMA nacional. **Revista Brasileira de Pesquisa e Desenvolvimento**, v. 6, n° 2, 45-52, agosto. 2004.

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.

BERGER, L. L.; KRAMER, E. J. Chain disentanglement during high-temperature crazing of polystyrene. **Macromolecules**, v. 20, n° 8, 1980-1985. 1987.

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, n° 5, 393-400. 1968.

BIWA, S.; ITO, N.; OHNO, N. Elastic properties of rubber particles in toughened PMMA: ultrasonic and micromechanical evaluation. **Mechanical of Materials**, v. 33, 717-728. 2001.

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. A molecular interpretation of the toughness of glassy polymers. **Macromolecules**, v. 24, 2752-2756. 1991.

CALLISTER, W. D. Jr. **Materials science and engineering: an introduction**. 3rd ed., New York, John Wiley & Sons, Inc. 1994.

CANGIALOSI, D.; WUBBENHORST, M.; SCHUT, H.; VAN VEEN, A.; PICKEN, S. J. Amorphous-amorphous transition in glassy polymers subjected to cold rolling studied by means of positron annihilation lifetime spectroscopy. **The Journal of Chemical Physics**, 122, 064702, 1-7. 2005.

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. Chemical nature of the reactive species produced in polymers by ionizing radiations. *In*: GOULD, R. F. **Irradiation of Polymers**, USA, American Chemical Society Publications. 1967, cap. 2, p. 22-43.

CHAPIRO, A. General consideration of the radiation chemistry of polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, n° 105, 5-7. 1995.

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

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

- CHO, K.; LEE, M. S.; PARK C. E. The effect of freon vapour on fracture behaviour of styrene-acrylonitrile copolymer – I. Craze initiation behaviour. **Polymer**, v. 36, n. 6-7, 1357-1361. 1998.
- CHUNG, J. Y. J. Stabilization of gamma-irradiated polycarbonate. **Medical Plastics and Biomaterials**, p. 49, mar. 1997. Disponível em: <<http://devicelink.com/mpb/archive/97/03/005.html>>. Acesso em: 27 abr. 2006.
- CIUPRINA, F.; TEISSEDE, G.; FILIPPINI, J. C. Polyethylene crosslinking and water treeing. **Polymer**, n° 42, 7841-7846. 2001.
- CLELAND, M. R.; PARKS, L. A.; CHENG, S. Applications for radiation processing of materials. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, n° 208, 66-73. 2003.
- CLOUGH, R. L. High-energy radiation and polymers: A review of commercial processes and emerging applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, n° 185, 8-33. 2001.
- COSTA, M. R. P. F. N. Apostila: **Elementos de física dos polímeros**. 2000. Disponível em: <<http://paginas.fe.up.pt/~mrcosta/BioMacro/bmfisica.pdf>>. Acesso em: 16 ago. 2005.
- DAVENAS, J.; STEVENSON, I.; CELETTE, N.; CAMBON, S.; GARDETTE, J. L.; RIVATON, A.; VIGNOUD, L. Stability of polymers under ionising radiation: The many faces of radiation interactions with polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, n° 191, 653-661. 2002.
- DE PAOLI, M. A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. São Paulo, Chemkeys. 2008.
- DOLE, M. **The Radiation Chemistry of Macromolecules**, vol. 1, New York, Academic Press. 1972.
- DOYLE, M. J. Fracture of crazes by the propagation of interfacial stress waves. **Journal of Materials Science**, v. 17, 204-210. 1982.
- GEARING, B. P.; ANAND, L. On modeling the deformation and fracture response of glassy polymers due to shear-yielding and crazing. **International Journal of Solids and Structures**, v. 41, 3125-3150. 2004.

GOVAERT, L. E.; VAN MELICK, H. G. H.; MEIJER, H. E. H. Temporary toughening of polystyrene through mechanical pre-conditioning. **Polymer**, v. 42, 1271-1274. 2001.

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

GUSLER, G. M.; McKENNA, G. B. The craze initiation response of a polystyrene and a styrene-acrylonitrile copolymer during physical aging. **Polymer Engineering and Science**, v. 37, n° 9, 1442-1448. 1997.

HAN, H. Z. Y.; MCLEISH, T. C. B.; DUCKETT, R. A.; WARD, N. J.; JOHNSON, A. F.; DONALD, A. M.; BUTLER, M. Experimental and theoretical studies of the molecular motions in polymer crazing. 1. Tube model. **Macromolecules**, v. 31, 1348-1357. 1998.

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

HANSEN, C. M. Environmental stress cracking of PTFE in kerosene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 77, 511-513. 2002.

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

HEFFNER, K. H. **Radiation induced degradation pathways for poly (methyl methacrylate) and polystyrene polymers as models for polymer behavior in space environments**. Dissertation. University of South Florida. 2003. Disponível em: <[purl.fcla.edu/fcla/etd/SFE0000175](http://purl.fcla.edu/fcla/etd/SFE0000175)>. Acesso em: 16 mar. 2008.

HOUGH, M. C.; WRIGHT, D.C. Two new test methods for assessing environmental stress cracking of amorphous polymers. **Polymer Testing**, v. 15, 407-421. 1996.

HUI, C. Y.; RUINA, A.; CRETON, C.; KRAMER, E. J. Micromechanics of crack growth into a craze in a polymer glass. **Macromolecules**, v. 25, 3948-3955. 1992.

JANSEN, B. J. P.; RASTOGI, S.; MEIJER, H. E. H.; LEMSTRA, P. J. Rubber –modified glassy amorphous polymers prepared via chemically induced phase separation . 1. Morphology development and mechanical properties. **Macromolecules**, v. 34, 3998-4006. 2001.

JANSEN, J. A. Environmental stress cracking – The plastic killer. **Advanced Materials & Processes**, June, 50-3. 2004.

KACZMAREK, H.; KOWALONEK, J.; OLDAK, D. The influence of UV-irradiation on poly(vinyl chloride) modified by iron and cobalt chlorides. **Polymer Degradation and Stability**, v. 79, 231-240. 2003.

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

KAMBOUR, R. P.; ROMAGOSA, E. E.; GRUNER, C. L. Swelling, crazing, and cracking of an aromatic copolyether-sulfone in organic media. **Macromolecules**, v. 5, n° 4, 335-340. 1972.

KAMBOUR, R. P.; GRUNER, C. L.; ROMAGOSA, E. E. Bisphenol-A polycarbonate immersed in organic media swelling and response to stress. **Macromolecules**, v. 7, n° 2, 248-253. 1974.

KJELLANDER, C. K.; NIELSEN, T. B.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; KINGSHOTT, P.; HANSEN, C. M.; ALMDAL, K. ESC resistance of commercial grade polycarbonates during exposure to butter and related chemicals. **Polymer Degradation and Stability**, 1-10. 2008. in press.

KSHNYAKINA, S. I.; PUCHKOVSKAYA, G. A. Appearance of methylene chain rocking vibrations in the IR spectra of crystalline dicarboxylic acids. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 32, n° 1, 56-59. 1980.

KUDOH, H.; SASUGA, T.; SEGUCHI, T. High energy ion irradiation effects on polymer materials – LET dependence of G value of scission of polymethylmethacrylate (PMMA). **Radiation Physics and Chemistry**, v. 50, n° 3, 299-302. 1997.

KUIPERS, N. B.; RIEMSLAG, A. C.; LANGE, R. F. M.; JANSSEN, M.; BAKKER, M.; MARISSSEN, R. Environmental stress cracking of a chemical nature in a PBT/PBA copoly (ester ester). **Polymer Engineering and Science**, v. 44, n° 7, 1319-1328. 2004.

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

LALANDE, L.; PLUMMER, C. J. G.; MANSON, J. A. E.; GERARD, P. Microdeformation mechanisms in rubber toughened PMMA and PMMA-based copolymers. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 73, 2413-2426. 2006.

LEE, E. H.; RAO, G. R.; MANSUR, L. K. LET effect on cross-linking and scission mechanisms of PMMA during irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 55, 293-305. 1999.

LIN, C. B.; LEE, S. Effect of methanol on optical property of irradiated poly(methyl methacrylate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 44, 2213-2224. 1992.

LUNDY, C. Polycarbonate stabilization during high-energy irradiation. **Medical Plastics and Biomaterials**, p. 38, jul. 1996. Disponível em: <<http://www.devicelink.com/mpb/archive/96/07/005.html>>. Acesso em: 23 abr. 2006.

MARINHO, J. R. D. **Macromoléculas e polímeros**. São Paulo, Manole. 2005.

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

MASTILOVIC, S.; RINALDI, A.; KRAJCINOVIC, D. Ordering effect of kinetic energy on dynamic deformation of brittle solids. **Mechanics of Materials**, v. 40, 407-417. 2008.

MAXWELL, A.; TURNBULL, A. **Practical guide to selection of environment stress cracking test methods for plastics**: NPL report CMMT (A) 288. 2000. Disponível em: <[http://www.npl.co.uk/materials/polydeg/esc\\_guide\\_cmmta288.pdf](http://www.npl.co.uk/materials/polydeg/esc_guide_cmmta288.pdf)>. Acesso em: 22 out. 2005.

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

MEYER, C. T.; FILIPPINI, J. C. Water-treeing seen as an environmental stress cracking phenomenon of electric origin. **Polymer**, v. 20, 1186-1187. 1979.

MOSKALA, E. J.; JONES, M. Evaluating environmental stress cracking of medical plastics. **Medical Plastics and Biomaterials**, p. 34, maio 1998. Disponível em: <<http://www.devicelink.com/mpb/archive/98/05/001.html>>. Acesso em: 15 mar. 2006.

MOSKALA, E. J. A fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly(ethyleneterephthalate). **Polymer**, v. 39, 675-680. 1998.

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.

PARK, G. Y.; CHO, S. Y.; JEON, D. H.; KWAK, I. S.; LEE, K. H.; PARK, H. J. Formation of monomer residues in PS, PC, PA-6 and PVC upon  $\gamma$ -irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 75, 1055-1059. 2006.

PARRINGTON, R. J. Fractography of metals and plastics. **Practical failure analysis**, v. 2(5), October, 33-38. 2002.

PRATT, C. M.; BARTON, S.; MCGONIGLE, E.; KISHI, M.; FOOT, P. J. S. The effect of ionising radiation on poly(methyl methacrylate) used in intraocular lenses. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, 2315-2317. 2006.

RABEK, J. F. **Polymer Photodegradation, Mechanisms and Experimental Methods**. London, Chapman & Hall. 1995.

RABELLO, M. S. **Aditivaco de polímeros**. São Paulo, Artliber. 2000.

RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. Fotodegradao do polipropileno. Um processo essencialmente heterogneo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 7(2), 27-37. 1997.

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

SHA, Y.; HUI, C. Y.; RUINA, A.; KRAMER, E. J. Detailed simulation of craze fibril failure at a crack tip in a glassy polymer. **Acta Materialia**, v. 45, 3555-3563. 1997.

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

SMIT, R. J. M.; BREKELMANS, W. A. M.; MEIJER, H. E. H. Predictive modelling of the properties and toughness of polymeric materials. **Journal of Materials Science**, v. 35, 2855-2867. 2000.

SMITH, A. P.; SPONTAK, R. J.; ADE, H. On the similarity of macromolecular responses to high-energy process: mechanical milling vs. irradiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 72, 519-524. 2001.

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.

SOUSA, A. R. **Efeito combinado de fotodegradação e stress cracking no poliestireno**. Dissertação de Mestrado. Campina Grande: UFCG. 2004.

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, n° 7, 1504-1512. 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, n° 7, 1465-1475. 2007.

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

SUAREZ, J. C. M.; BIASI, R. S. Effect of gamma irradiation on the ductile-to-brittle transition in ultra-high molecular weight polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, 221-227. 2003.

TAKASHIKA, K.; OSHIMA, A.; KURAMOTO, M.; SEGUCHI, T.; TABATA, Y. Temperature effects on radiation induced phenomena in polystyrene having atactic and syndiotactic structures. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 55, 399-408. 1999.

TATRO, S. R.; BAKER, G. R.; BISHT, K.; HARMON, J. P. A MALDI, TGA, TG/MS, and DEA study of the irradiation effects on PMMA. **Polymer**, v. 44, 167-176. 2003.

THOMINETTE, F.; VERDU, J. Effect of a tensile stress on the radiolytic degradation of poly(methyl methacrylate). **Polymer**, v. 37, 1323-1327. 1996.

TIJSSENS, 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.** n° 258, 162-169. 2007

TRUONG, V. T.; ALLEN, P. E. M.; WILLIAMS, D. R. G. The effect of molecular properties on mechanical behaviour of poly(methyl methacrylate) – I. Stress cracking in air. **European Polymer Journal**, v. 22, n° 11, 903-910. 1986.

TRUONG, V. T.; ALLEN, P. E. M.; WILLIAMS, D. R. G. The effect of molecular properties on the mechanical behaviour of PMMA – II. Environmental stress cracking in methanol. **European Polymer Journal**, v. 23, n° 1, 41-50. 1987a.

TRUONG, V. T.; ALLEN, P. E. M.; WILLIAMS, D. R. G. The effect of molecular properties on the mechanical behaviour of PMMA – IV. The role of chain entanglements in fracture process. **European Polymer Journal**, v. 23, n° 8, 595-601. 1987b.

TURNBULL, A.; MAXWELL, A. S.; PILLAI, S. Comparative assessment of slow strain rate, 4-pt bend and constant load test methods for measuring environment stress cracking of polymers. **Polymer Testing**, v. 19, 117-129. 2000.

VAN DER VEGT, A. K. **From polymers to plastics**. The Netherlands, VSSD. 2006.

VAN MELICK, H. G. H. **Deformation and failure of polymer glasses**. PhD Thesis, Eindhoven University of Technology, 2002. Disponível em: <<http://alexandria.tue.nl/extra2/200211322.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2005.

VAN MELICK, H. G. H.; GOVAERT, L. E.; MEIJER, H. E. H. Prediction of brittle-to-ductile transitions in polystyrene. **Polymer**, v. 44, 457-465. 2003.

VOLLRATH L. Equipment and test procedure for uniaxial and biaxial esc investigations on plastics. **Polymer Testing**, v. 11, 83-87. 1992.

WALL, L. A.; BROWN, D. W.  $\gamma$ -Irradiation of polymethyl methacrylate and polystyrene. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 61, n° 2, 129-136. 1957.

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.

WOO, L.; SANDFORD, C. L. Comparison of electron beam irradiation with gamma processing for medical packaging materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, 845-850. 2002.

XIAO, Z. M.; LIM, M. K.; LIEW, K. M. Micromechanics analysis of crazing phenomenon in polymer. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 48, 437-443. 1995.

YAGOUBI, N.; PERON, R.; LEGENDRE, B.; GROSSIORD, J. L.; FERRIER, D. Gamma and electron beam radiation induced physico-chemical modifications of poly(propylene). **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, n° 151, 247-254. 1999.

ZAGÓRSKI, Z. P. Modification, degradation and stabilization of polymers in view of the classification of radiation spurs. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 63, 9-19. 2002.

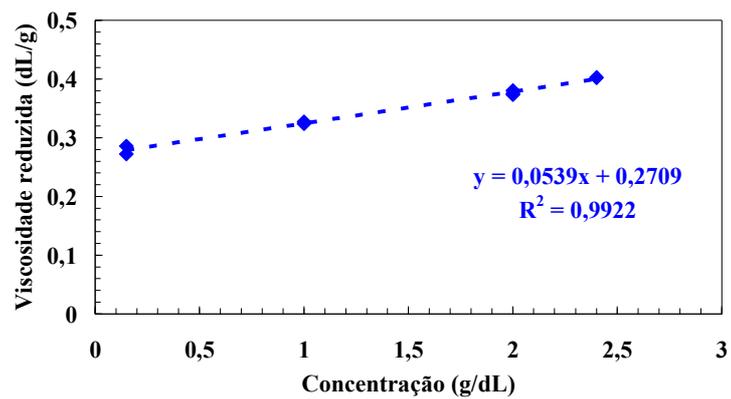
ZIDAN, H. M.; ABU-ELNADER, M. Structural and optical properties of pure PMMA and metal chloride-doped PMMA films. **Physica B**, n° 335, 308-317. 2005.

# APÊNDICES

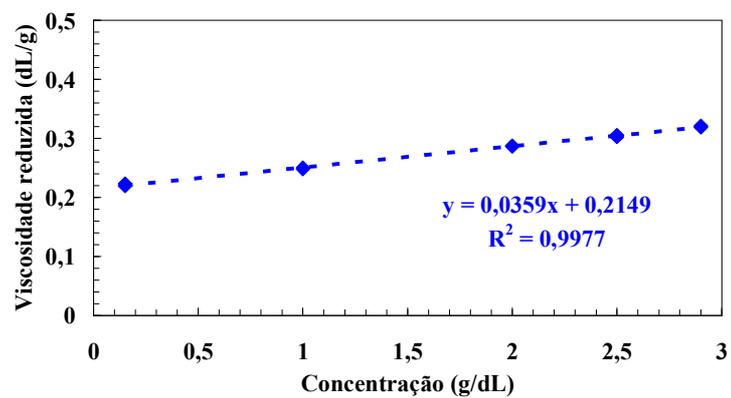
## APÊNDICE A - Gráficos de ensaios de viscosimetria capilar do PMMA e PMMA-t

## 1- PMMA

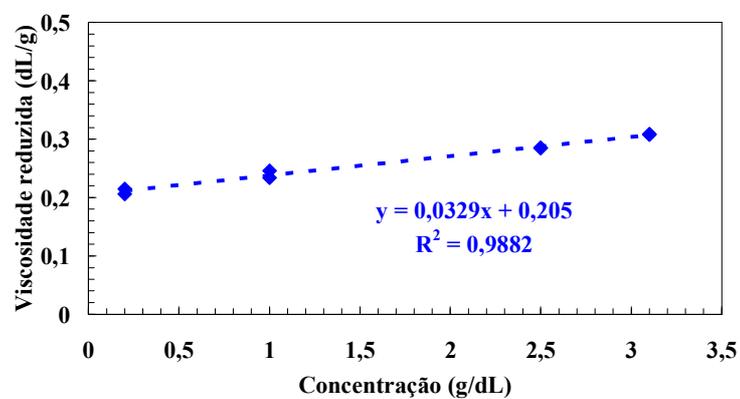
(a-)



(b-)



(c-)



(d-)

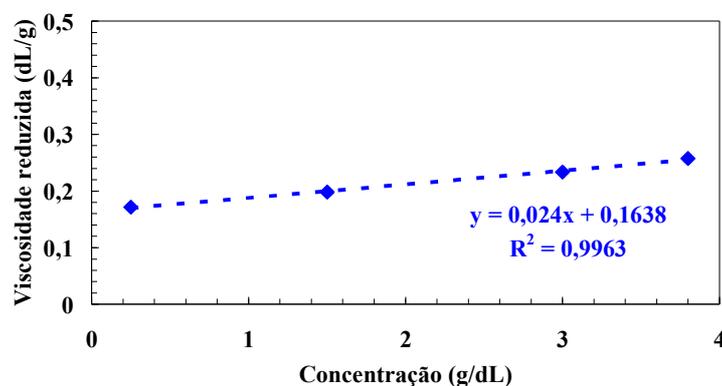


Figura 111 - Gráficos de viscosidade reduzida em função da concentração, para determinação da viscosidade intrínseca do PMMA. (a-) - não-irradiado; (b-) - 25kGy; (c-) - 50kGy; (d-) - 100kGy.

2- PMMA-t

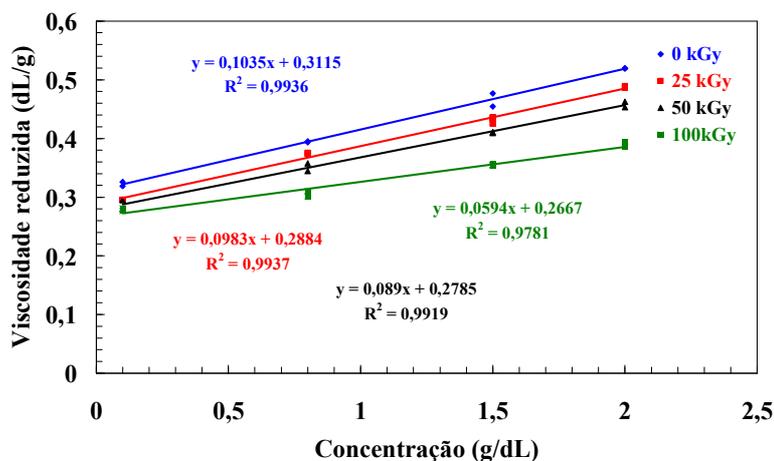


Figura 112 - Dados de viscosidade reduzida em função da concentração, para determinação da viscosidade intrínseca do PMMA-t não-irradiado e irradiado com as doses de 25kGy, 50kGy e 100kGy.

APÊNDICE B - Dados dos ensaios de tração do PMMA, PS e PMMA-t

Significado das variáveis apresentadas:

- T. ruptura - tensão de ruptura;
- D. ruptura - deformação na ruptura;
- T. máxima - tensão máxima;
- D. na T. máxima - deformação na tensão máxima;
- E - módulo de Young.

1- Dados de tensão de ruptura e deformação na ruptura para o PMMA, em ensaios realizados sem líquido.

**Tabela 8 - Dados de tração do PMMA, ensaiado sem líquido, na velocidade de alongamento.**

(a-) - 0,2 mm/min; (b-) - 0,5 mm/min; (c-) - 2 mm/min; (d-) - 5 mm/min.

(a-)

PMMA - 0kGy 0,2 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	53,47	8,04
	CP - 02	55,59	10,16
	CP - 03	54,99	11,63
	Média	54,68	9,94
	Desvio padrão	1,10	1,80
	Desvio percentual	2,00	18,14
PMMA - 25kGy 0,2 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	53,25	6,08
	CP - 02	50,00	4,42
	Média	51,63	5,25
	Desvio padrão	2,30	1,18
	Desvio percentual	4,46	22,40
PMMA - 50kGy 0,2 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	46,90	5,25
	CP - 02	30,21	2,98
	Média	38,56	4,11
	Desvio padrão	11,80	1,61
	Desvio percentual	30,60	39,06
PMMA - 100kGy 0,2 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	11,16	1,02
	CP - 02	12,84	1,35
	Média	12,00	1,18
	Desvio padrão	1,19	0,24
	Desvio percentual	9,88	20,18

(b-)

PMMA - 0kGy 0,5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	58,51	8,84
	CP - 02	59,21	11,91
	CP - 03	55,95	7,04
	Média	57,89	9,27
	Desvio padrão	1,72	2,46
	Desvio percentual	2,97	26,59
PMMA - 25kGy 0,5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	37,73	3,85
	CP - 02	39,12	4,09
	Média	38,42	3,97
	Desvio padrão	0,98	0,17
	Desvio percentual	2,55	4,30
PMMA - 50kGy 0,5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	26,45	2,49
	CP - 02	26,85	3,16
	CP - 03	31,45	3,40
	Média	28,25	3,01
	Desvio padrão	2,78	0,47
	Desvio percentual	9,83	15,67
PMMA - 100kGy 0,5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	16,46	1,43
	CP - 02	16,16	1,54
	Média	16,31	1,48
	Desvio padrão	0,21	0,08
	Desvio percentual	1,30	5,17

(c-)

PMMA - 0kGy 2 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	64,50	7,78
	CP - 02	67,07	9,83
	CP - 03	66,43	9,77
	Média	66,00	9,13
	Desvio padrão	1,34	1,16
	Desvio percentual	2,03	12,76
PMMA - 25kGy 2 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	53,28	5,87
	CP - 02	59,76	6,95
	Média	56,52	6,41
	Desvio padrão	4,58	0,77
	Desvio percentual	8,11	11,95
PMMA - 50kGy 2 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	44,98	4,26
	CP - 02	46,68	4,71
	Média	45,83	4,49
	Desvio padrão	1,20	0,31
	Desvio percentual	2,62	6,98
PMMA - 100kGy 2 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	10,52	0,97
	CP - 02	8,50	0,81
	Média	9,51	0,89
	Desvio padrão	1,43	0,11
	Desvio percentual	15,05	12,54

(d-)

PMMA - 0kGy 5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	68,87	8,41
	CP - 02	69,76	7,92
	CP - 03	70,65	9,51
	Média	69,76	8,62
	Desvio padrão	0,89	0,81
Desvio percentual	1,28	9,44	
PMMA - 25kGy 5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	62,88	6,84
	CP - 02	72,11	9,55
	Média	67,50	8,20
	Desvio padrão	6,53	1,92
	Desvio percentual	9,67	23,37
PMMA - 50kGy 5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	49,66	4,47
	CP - 02	60,06	5,94
	Média	54,86	5,21
	Desvio padrão	7,35	1,04
	Desvio percentual	13,40	19,98
PMMA - 100kGy 5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	16,03	1,36
	CP - 02	15,05	1,26
	Média	15,54	1,31
	Desvio padrão	0,69	0,07
	Desvio percentual	4,44	5,27

2- Dados de tensão de ruptura e deformação na ruptura para o PMMA, em ensaios realizados sob etanol.

Tabela 9 - Dados de tração do PMMA, ensaiado sob etanol, na velocidade de alongamento.

(a-) - 0,2 mm/min; (b-) - 0,5 mm/min; (c-) - 2 mm/min; (d-) - 5 mm/min.

(a-)

PMMA - 0kGy 0,2 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	12,44	1,20
	CP - 02	8,12	0,74
	Média	10,28	0,97
	Desvio padrão	3,06	0,32
	Desvio percentual	29,77	33,32
PMMA - 25kGy 0,2 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	11,39	0,96
	CP - 02	10,31	0,95
	Média	10,85	0,95
	Desvio padrão	0,76	0,01
	Desvio percentual	7,05	0,76
PMMA - 50kGy 0,2 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	7,49	0,64
	CP - 02	6,29	0,59
	Média	6,89	0,62
	Desvio padrão	0,85	0,04
	Desvio percentual	12,37	6,22
PMMA - 100kGy 0,2 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	7,12	0,64
	CP - 02	10,28	1,02
	Média	8,70	0,83
	Desvio padrão	2,23	0,26
	Desvio percentual	25,68	31,78

(b-)

PMMA - 0kGy 0,5 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	10,35	0,94
	CP - 02	10,47	0,93
	<b>Média</b>	<b>10,41</b>	<b>0,94</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,08</b>	<b>0,01</b>
<b>Desvio percentual</b>	<b>0,81</b>	<b>1,01</b>	
PMMA - 25kGy 0,5 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	8,24	0,63
	CP - 02	7,36	0,65
	<b>Média</b>	<b>7,80</b>	<b>0,64</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,62</b>	<b>0,01</b>
<b>Desvio percentual</b>	<b>8,00</b>	<b>2,22</b>	
PMMA - 50kGy 0,5 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	9,69	0,85
	CP - 02	8,14	0,69
	CP - 03	7,53	0,66
	<b>Média</b>	<b>8,45</b>	<b>0,73</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>1,11</b>	<b>0,10</b>	
<b>Desvio percentual</b>	<b>13,12</b>	<b>14,00</b>	
PMMA - 100kGy 0,5 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	7,71	0,70
	CP - 02	8,62	0,80
	CP - 03	6,19	0,58
	<b>Média</b>	<b>7,50</b>	<b>0,69</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>1,23</b>	<b>0,11</b>	
<b>Desvio percentual</b>	<b>16,37</b>	<b>15,37</b>	

(c-)

PMMA - 0kGy 2 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	23,08	2,07
	CP - 02	22,99	2,28
	CP - 03	29,76	2,75
	<b>Média</b>	<b>25,28</b>	<b>2,37</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>3,88</b>	<b>0,35</b>	
<b>Desvio percentual</b>	<b>15,36</b>	<b>14,65</b>	
PMMA - 25kGy 2 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	13,68	1,19
	CP - 02	13,14	1,29
	CP - 03	13,75	1,35
	<b>Média</b>	<b>13,52</b>	<b>1,27</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,33</b>	<b>0,08</b>	
<b>Desvio percentual</b>	<b>2,47</b>	<b>6,36</b>	
PMMA - 50kGy 2 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	13,22	1,18
	CP - 02	12,66	1,11
	<b>Média</b>	<b>12,94</b>	<b>1,15</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,39</b>	<b>0,05</b>
<b>Desvio percentual</b>	<b>3,05</b>	<b>4,07</b>	
PMMA - 100kGy 2 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	7,35	0,61
	CP - 02	7,14	0,61
	<b>Média</b>	<b>7,24</b>	<b>0,61</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,15</b>	<b>0,00</b>
<b>Desvio percentual</b>	<b>2,01</b>	<b>0,58</b>	

(d-)

<b>PMMA - 0kGy</b> 5 mm/min etanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	27,88	2,60
	CP - 02	27,57	2,58
	CP - 03	32,50	3,04
	<b>Média</b>	<b>29,32</b>	<b>2,74</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>2,76</b>	<b>0,26</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>9,42</b>	<b>9,54</b>
<hr/>			
<b>PMMA - 25kGy</b> 5 mm/min etanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	20,74	1,89
	CP - 02	21,44	1,94
	<b>Média</b>	<b>21,09</b>	<b>1,91</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,50</b>	<b>0,03</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>2,35</b>	<b>1,74</b>
<hr/>			
<b>PMMA - 50kGy</b> 5 mm/min etanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	12,31	1,19
	CP - 02	13,88	1,21
	<b>Média</b>	<b>13,09</b>	<b>1,20</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,11</b>	<b>0,01</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>8,47</b>	<b>0,71</b>
<hr/>			
<b>PMMA - 100kGy</b> 5 mm/min etanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	11,10	0,85
	CP - 02	11,42	1,03
	CP - 03	10,23	0,90
	<b>Média</b>	<b>10,92</b>	<b>0,93</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,61</b>	<b>0,09</b>
<b>Desvio percentual</b>	<b>5,61</b>	<b>10,09</b>	

3- Dados de tensão de ruptura e deformação na ruptura para o PMMA, em ensaios realizados sob etileno glicol e sem líquido.

Tabela 10 - Dados de tração do PMMA, ensaiado sem líquido e sob etileno glicol. (a-) - 0,5 mm/min, sem líquido; (b-) - 5 mm/min, sem líquido; (c-) - 0,5 mm/min, etileno glicol; (d-) - 5 mm/min, etileno glicol.

(a-)

PMMA - 0kGy 0,5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	38,74	10,58
	CP - 02	31,49	9,30
	CP - 03	32,00	9,30
	Média	34,08	9,73
	Desvio padrão	4,05	0,74
	Desvio percentual	11,88	7,58
PMMA - 25kGy 0,5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	30,47	8,86
	CP - 02	29,29	8,92
	CP - 03	26,99	8,53
	Média	28,92	8,77
	Desvio padrão	1,77	0,21
	Desvio percentual	6,12	2,39
PMMA - 50kGy 0,5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	9,57	4,71
	CP - 02	13,79	6,035
	CP - 03	14,37	5,81
	Média	12,58	5,52
	Desvio padrão	2,62	0,71
	Desvio percentual	20,85	12,89
PMMA - 100kGy 0,5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	9,07	5,09
	CP - 02	7,59	4,54
	CP - 03	6,70	4,26
	Média	7,15	4,40
	Desvio padrão	0,63	0,20
	Desvio percentual	8,78	4,43

(b-)

PMMA - 0kGy 5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	39,70	10,02
	CP - 02	40,84	11,13
	CP - 03	42,42	11,41
	Média	40,99	10,85
	Desvio padrão	1,37	0,74
	Desvio percentual	3,33	6,77
PMMA - 25kGy 5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	31,94	9,14
	CP - 02	36,25	10,13
	CP - 03	39,51	10,91
	Média	35,90	10,06
	Desvio padrão	3,80	0,89
	Desvio percentual	10,58	8,84
PMMA - 50kGy 5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	17,97	6,76
	CP - 02	19,51	7,42
	CP - 03	19,39	6,65
	Média	18,96	6,94
	Desvio padrão	0,86	0,42
	Desvio percentual	4,52	6,04
PMMA - 100kGy 5 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	7,50	4,26
	CP - 02	5,49	3,71
	CP - 03	7,131	4,153
	Média	6,71	4,04
	Desvio padrão	1,07	0,29
	Desvio percentual	15,96	7,25

(c-)

PMMA - 0kGy 0,5 mm/min etileno glicol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	22,03	8,14
	CP - 02	22,28	6,81
	CP - 03	21,87	7,03
	Média	22,06	7,33
	Desvio padrão	0,21	0,71
	Desvio percentual	0,94	9,72
PMMA - 25kGy 0,5 mm/min etileno glicol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	19,31	6,65
	CP - 02	20,99	7,53
	CP - 03	21,55	7,03
	Média	20,62	7,07
	Desvio padrão	1,17	0,44
	Desvio percentual	5,65	6,28
PMMA - 50kGy 0,5 mm/min etileno glicol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	15,38	6,65
	CP - 02	13,13	6,09
	CP - 03	14,70	6,31
	Média	14,40	6,35
	Desvio padrão	1,15	0,28
	Desvio percentual	8,01	4,39
PMMA - 100kGy 0,5 mm/min etileno glicol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	5,08	3,27
	CP - 02	4,39	3,38
	CP - 03	5,60	3,49
	Média	5,02	3,38
	Desvio padrão	0,61	0,11
	Desvio percentual	12,07	3,27

(d-)

PMMA - 0kGy 5 mm/min etileno glicol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	42,14	12,29
	CP - 02	44,03	12,18
	CP - 03	41,45	12,07
	<b>Média</b>	<b>42,54</b>	<b>12,18</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,34</b>	<b>0,11</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>3,14</b>	<b>0,90</b>
PMMA - 25kGy 5 mm/min etileno glicol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	31,30	8,80
	CP - 02	27,58	8,97
	CP - 03	25,86	8,14
	<b>Média</b>	<b>28,25</b>	<b>8,64</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>2,78</b>	<b>0,44</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>9,84</b>	<b>5,08</b>
PMMA - 50kGy 5 mm/min etileno glicol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	19,13	6,81
	CP - 02	21,26	7,53
	CP - 03	28,93	8,86
	<b>Média</b>	<b>23,11</b>	<b>7,73</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>5,15</b>	<b>1,04</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>22,31</b>	<b>13,44</b>
PMMA - 100kGy 5 mm/min etileno glicol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	7,36	5,21
	CP - 02	10,00	5,59
	CP - 03	7,39	5,15
	<b>Média</b>	<b>8,25</b>	<b>5,32</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,51</b>	<b>0,24</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>18,36</b>	<b>4,54</b>

4- Dados de tração para o PMMA-t, em ensaios realizados sem líquido.

Tabela 11 - Dados de tração do PMMA-t, ensaiado sem líquido, na velocidade de alongamento.

(a-) - 1 mm/min; (b-) - 10 mm/min; (c-) - 100 mm/min.

(a-)

PMMA-t - 0kGy 1 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	30,43	92,64	32,55	10,44	821
	CP - 02	32,11	113,32	32,35	10,02	816
	CP - 03	31,49	89,09	33,08	11,50	795
	Média	<b>31,34</b>	<b>98,35</b>	<b>32,66</b>	<b>10,65</b>	<b>810,67</b>
	Desvio padrão	<b>0,85</b>	<b>13,08</b>	<b>0,38</b>	<b>0,76</b>	<b>13,80</b>
	Desvio percentual	<b>2,71</b>	<b>13,30</b>	<b>1,16</b>	<b>7,18</b>	<b>1,70</b>
PMMA-t - 25kGy 1 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	29,69	75,19	32,31	10,75	743
	CP - 02	30,05	87,79	32,50	11,25	791
	CP - 03	30,14	83,37	32,67	11,75	735
	Média	<b>29,96</b>	<b>82,12</b>	<b>32,49</b>	<b>11,25</b>	<b>756</b>
	Desvio padrão	<b>0,23</b>	<b>6,40</b>	<b>0,18</b>	<b>0,50</b>	<b>30</b>
	Desvio percentual	<b>0,78</b>	<b>7,79</b>	<b>0,54</b>	<b>4,45</b>	<b>4</b>
PMMA-t - 50kGy 1 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	29,13	77,68	32,14	11,29	861
	CP - 02	30,24	85,38	32,16	10,86	812
	CP - 03	30,32	88,99	32,40	10,37	819
	CP - 04	29,57	83,76	31,71	10,98	813
	Média	<b>29,81</b>	<b>83,95</b>	<b>32,10</b>	<b>10,88</b>	<b>826,25</b>
Desvio padrão	<b>0,57</b>	<b>4,72</b>	<b>0,29</b>	<b>0,38</b>	<b>23,37</b>	
	Desvio percentual	<b>1,90</b>	<b>5,62</b>	<b>0,89</b>	<b>3,49</b>	<b>2,83</b>
PMMA-t - 100kGy 1 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	30,27	49,16	32,73	12,91	763
	CP - 02	30,28	45,30	32,81	12,45	766
	CP - 03	31,12	23,70	32,64	11,17	827
	Média	<b>30,56</b>	<b>39,39</b>	<b>32,73</b>	<b>12,18</b>	<b>785,33</b>
	Desvio padrão	<b>0,49</b>	<b>13,72</b>	<b>0,08</b>	<b>0,90</b>	<b>36,12</b>
	Desvio percentual	<b>1,59</b>	<b>34,83</b>	<b>0,26</b>	<b>7,38</b>	<b>4,60</b>

(b-)

PMMA-t - 0kGy 10 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	34,59	62,11	39,43	11,30	816
	CP - 02	34,22	57,95	38,59	11,70	757
	CP - 03	35,38	109,77	39,70	12,38	821
	CP - 04	34,38	80,59	39,70	11,65	762
	CP - 05	34,07	99,67	39,02	12,13	759
	Média	34,53	82,02	39,29	11,83	783,00
	Desvio padrão	0,52	22,69	0,48	0,42	32,50
Desvio percentual	1,50	27,66	1,21	3,58	4,15	
PMMA-t - 25kGy 10 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	34,67	108,09	38,71	11,52	729
	CP - 02	34,59	99,07	39,10	12,23	840
	CP - 03	33,67	79,91	39,12	12,18	830
	CP - 04	33,83	92,20	38,96	11,62	769
	Média	34,19	94,82	38,97	11,89	792,00
	Desvio padrão	0,51	11,88	0,19	0,37	52,43
	Desvio percentual	1,50	12,53	0,49	3,11	6,62
PMMA-t - 50kGy 10 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	33,86	86,29	38,84	12,29	837
	CP - 02	32,49	92,10	38,48	11,75	818
	CP - 03	32,89	77,49	38,61	11,71	849
	CP - 04	34,19	53,63	38,63	11,58	840
	Média	33,36	77,38	38,64	11,83	836,00
	Desvio padrão	0,80	16,93	0,15	0,31	13,04
	Desvio percentual	2,39	21,88	0,38	2,66	1,56
PMMA-t - 100kGy 10 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	32,49	74,89	38,01	12,08	812
	CP - 02	32,04	91,00	38,04	11,41	803
	CP - 03	32,57	69,69	37,85	11,30	817
	CP - 04	32,47	81,01	38,20	11,33	880
	Média	32,39	79,15	38,02	11,53	828,00
	Desvio padrão	0,24	9,16	0,14	0,37	35,15
	Desvio percentual	0,73	11,57	0,37	3,20	4,24

(c-)

PMMA-t - 0kGy 100 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	38,69	72,47	46,85	11,56	787
	CP - 02	38,91	68,86	46,95	11,68	844
	CP - 03	39,12	64,06	46,79	11,68	792
	CP - 04	38,92	65,47	47,14	11,53	817
	Média	38,91	67,71	46,93	11,62	810,00
	Desvio padrão	0,18	3,75	0,15	0,08	26,19
Desvio percentual	0,46	5,54	0,32	0,70	3,23	
PMMA-t - 25kGy 100 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	38,85	66,39	46,00	11,24	776
	CP - 02	38,08	73,31	46,43	11,39	809
	CP - 03	38,42	72,25	46,36	11,39	827
	CP - 04	38,13	81,00	46,38	11,15	834
	Média	38,37	73,24	46,29	11,30	811,50
	Desvio padrão	0,35	6,00	0,20	0,12	25,90
Desvio percentual	0,92	8,20	0,42	1,05	3,19	
PMMA-t - 50kGy 100 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	37,17	84,50	45,85	11,57	814
	CP - 02	39,05	70,18	46,38	11,19	826
	CP - 03	39,81	61,95	46,62	11,24	823
	CP - 04	38,08	76,05	47,12	11,31	839
	Média	38,53	73,17	46,49	11,33	825,50
	Desvio padrão	1,15	9,51	0,53	0,17	10,34
Desvio percentual	2,99	13,00	1,13	1,49	1,25	
PMMA-t - 100kGy 100 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	37,10	73,91	45,18	10,67	816
	CP - 02	41,26	37,33	46,22	11,22	858
	CP - 03	38,34	65,22	46,43	10,57	832
	CP - 04	38,27	72,20	45,99	10,54	882
	Média	38,74	62,16	45,96	10,75	847,00
	Desvio padrão	1,77	16,98	0,55	0,32	29,05
Desvio percentual	4,57	27,31	1,19	2,95	3,43	

5- Dados de tração para o PMMA-t, em ensaios realizados sob etanol.

Tabela 12 - Dados de tração do PMMA-t, ensaiado sob etanol, na velocidade de alongamento.

(a-) - 1 mm/min; (b-) - 10 mm/min; (c-) - 100 mm/min.

(a-)

PMMA-t - 0kGy 1 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	10,65	2,51	12,55	2,17	552
	CP - 02	12,05	2,44	12,86	2,26	559
	CP - 03	10,24	2,38	12,29	2,03	545
	CP - 04	11,76	2,38	12,87	2,20	566
	<b>Média</b>	<b>11,18</b>	<b>2,43</b>	<b>12,64</b>	<b>2,17</b>	<b>555,50</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,87</b>	<b>0,06</b>	<b>0,28</b>	<b>0,10</b>	<b>9,04</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>7,77</b>	<b>2,55</b>	<b>2,19</b>	<b>4,52</b>	<b>1,63</b>
PMMA-t - 25kGy 1 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	6,33	2,03	10,41	1,78	778
	CP - 02	10,40	1,76	10,48	1,74	781
	CP - 03	9,97	1,81	10,36	1,70	799
	CP - 04	7,92	2,06	10,77	1,82	734
	<b>Média</b>	<b>8,65</b>	<b>1,91</b>	<b>10,51</b>	<b>1,76</b>	<b>773</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,89</b>	<b>0,15</b>	<b>0,18</b>	<b>0,05</b>	<b>28</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>21,85</b>	<b>8,04</b>	<b>1,71</b>	<b>3,01</b>	<b>4</b>
PMMA-t - 50kGy 1 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	8,06	1,48	8,61	1,39	740
	CP - 02	8,97	1,67	9,60	1,59	774
	CP - 03	9,43	1,62	9,43	1,62	739
	CP - 04	8,24	1,25	8,24	1,25	780
	<b>Média</b>	<b>8,68</b>	<b>1,50</b>	<b>8,97</b>	<b>1,46</b>	<b>758,25</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,64</b>	<b>0,19</b>	<b>0,65</b>	<b>0,17</b>	<b>21,79</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>7,36</b>	<b>12,53</b>	<b>7,23</b>	<b>11,93</b>	<b>2,87</b>
PMMA-t - 100kGy 1 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	8,14	1,17	8,14	1,17	816
	CP - 02	9,15	1,48	9,15	1,48	781
	CP - 03	7,81	1,21	8,22	1,20	797
	CP - 04	8,66	1,38	8,98	1,38	826
	<b>Média</b>	<b>8,44</b>	<b>1,31</b>	<b>8,62</b>	<b>1,30</b>	<b>805,00</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,59</b>	<b>0,15</b>	<b>0,52</b>	<b>0,15</b>	<b>20,02</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>6,97</b>	<b>11,17</b>	<b>6,00</b>	<b>11,36</b>	<b>2,49</b>

(b-)

PMMA-t - 0kGy 10 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	25,46	9,25	30,01	7,11	704
	CP - 02	22,96	10,29	30,12	7,05	785
	CP - 03	22,54	9,82	28,87	6,85	757
	CP - 04	25,53	8,72	28,84	6,95	775
	<b>Média</b>	<b>24,12</b>	<b>9,52</b>	<b>29,46</b>	<b>6,99</b>	<b>755,25</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,59</b>	<b>0,68</b>	<b>0,70</b>	<b>0,11</b>	<b>36,08</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>6,60</b>	<b>7,15</b>	<b>2,37</b>	<b>1,64</b>	<b>4,78</b>
PMMA-t - 25kGy 10 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	24,23	6,13	25,58	5,56	813
	CP - 02	25,94	5,92	26,10	5,74	823
	CP - 03	25,56	5,27	26,04	5,20	805
	CP - 04	23,72	6,44	25,21	5,65	818
	<b>Média</b>	<b>24,86</b>	<b>5,94</b>	<b>25,73</b>	<b>5,54</b>	<b>814,75</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,06</b>	<b>0,49</b>	<b>0,42</b>	<b>0,24</b>	<b>7,68</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>4,26</b>	<b>8,30</b>	<b>1,61</b>	<b>4,29</b>	<b>0,94</b>
PMMA-t - 50kGy 10 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	19,52	3,40	19,52	3,40	734
	CP - 02	17,36	2,70	17,36	2,70	862
	CP - 03	20,68	3,58	20,68	3,58	755
	CP - 04	19,58	3,06	19,66	3,03	866
	<b>Média</b>	<b>19,28</b>	<b>3,19</b>	<b>19,30</b>	<b>3,18</b>	<b>804,25</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,39</b>	<b>0,39</b>	<b>1,39</b>	<b>0,39</b>	<b>69,54</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>7,20</b>	<b>12,24</b>	<b>7,22</b>	<b>12,36</b>	<b>8,65</b>
PMMA-t - 100kGy 10 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	13,82	2,06	13,82	2,06	840
	CP - 02	11,96	1,79	11,96	1,79	783
	CP - 03	13,68	2,03	13,68	2,03	838
	CP - 04	15,33	2,29	15,33	2,29	839
	<b>Média</b>	<b>13,70</b>	<b>2,04</b>	<b>13,70</b>	<b>2,04</b>	<b>825,00</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,38</b>	<b>0,20</b>	<b>1,38</b>	<b>0,20</b>	<b>28,01</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>10,08</b>	<b>9,88</b>	<b>10,08</b>	<b>9,88</b>	<b>3,40</b>

(c-)

PMMA-t - 0kGy 100 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (Mpa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(Mpa)
	CP - 01	37,38	19,41	44,07	10,52	699
	CP - 02	38,68	17,43	44,37	10,51	716
	CP - 03	39,49	16,25	44,49	10,19	734
	CP - 04	37,17	21,56	44,69	10,09	832
	<b>Média</b>	<b>38,18</b>	<b>18,66</b>	<b>44,40</b>	<b>10,33</b>	<b>745,25</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,10</b>	<b>2,33</b>	<b>0,26</b>	<b>0,22</b>	<b>59,57</b>
<b>Desvio percentual</b>	<b>2,87</b>	<b>12,48</b>	<b>0,59</b>	<b>2,12</b>	<b>7,99</b>	
PMMA-t - 25kGy 100 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (Mpa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(Mpa)
	CP - 01	41,86	11,14	43,29	9,93	692
	CP - 02	42,95	10,67	43,42	10,17	761
	CP - 03	42,57	9,99	42,73	9,69	691
	<b>Média</b>	<b>42,46</b>	<b>10,60</b>	<b>43,15</b>	<b>9,93</b>	<b>715</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,55</b>	<b>0,58</b>	<b>0,37</b>	<b>0,24</b>	<b>40</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>1,31</b>	<b>5,45</b>	<b>0,85</b>	<b>2,41</b>	<b>6</b>
PMMA-t - 50kGy 100 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (Mpa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(Mpa)
	CP - 01	35,86	6,13	35,86	6,13	690
	CP - 02	35,78	6,41	36,82	6,36	709
	CP - 03	37,95	6,84	37,95	6,84	839
	CP - 04	38,26	7,00	38,26	7,00	690
	<b>Média</b>	<b>36,96</b>	<b>6,59</b>	<b>37,22</b>	<b>6,58</b>	<b>732,00</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,32</b>	<b>0,40</b>	<b>1,10</b>	<b>0,41</b>	<b>71,89</b>
<b>Desvio percentual</b>	<b>3,58</b>	<b>6,03</b>	<b>2,95</b>	<b>6,18</b>	<b>9,82</b>	
PMMA-t - 100kGy 100 mm/min etanol	Corpo-de-prova	T. ruptura (Mpa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(Mpa)
	CP - 01	26,40	4,34	26,40	4,34	739
	CP - 02	27,68	4,61	27,68	4,61	723
	CP - 03	24,52	4,02	24,60	3,97	768
	CP - 04	24,22	3,92	24,22	3,92	787
	<b>Média</b>	<b>25,70</b>	<b>4,22</b>	<b>25,72</b>	<b>4,21</b>	<b>754,25</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,63</b>	<b>0,32</b>	<b>1,61</b>	<b>0,33</b>	<b>28,70</b>
<b>Desvio percentual</b>	<b>6,35</b>	<b>7,47</b>	<b>6,27</b>	<b>7,77</b>	<b>3,80</b>	

6- Dados de tração para o PMMA-t, em ensaios realizados sob etileno glicol.

Tabela 13 - Dados de tração do PMMA-t, ensaiado sob etileno glicol, na velocidade de alongamento.

(a-) - 1 mm/min; (b-) - 100 mm/min.

(a-)

PMMA-t - 0kGy 1 mm/min etileno glicol	Corpo-de-prova	T. ruptura (Mpa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(Mpa)
	CP - 01	29,83	19,34	31,41	9,85	604
	CP - 02	30,42	14,77	31,53	9,88	601
	CP - 03	30,04	19,13	31,64	10,04	620
	CP - 04	30,93	12,21	31,40	9,88	594
	Média	<b>30,30</b>	<b>16,36</b>	<b>31,49</b>	<b>9,91</b>	<b>604,75</b>
	Desvio padrão	<b>0,48</b>	<b>3,48</b>	<b>0,11</b>	<b>0,08</b>	<b>11,00</b>
Desvio percentual	<b>1,58</b>	<b>21,24</b>	<b>0,36</b>	<b>0,85</b>	<b>1,82</b>	
PMMA-t - 25kGy 1 mm/min etileno glicol	Corpo-de-prova	T. ruptura (Mpa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(Mpa)
	CP - 01	31,59	9,70	31,59	9,70	611
	CP - 02	31,24	13,60	31,72	11,15	622
	CP - 03	31,19	11,75	31,35	11,04	593
	CP - 04	31,35	10,98	31,42	10,96	615
	Média	<b>31,34</b>	<b>11,51</b>	<b>31,52</b>	<b>10,71</b>	<b>610,25</b>
	Desvio padrão	<b>0,18</b>	<b>1,63</b>	<b>0,17</b>	<b>0,68</b>	<b>12,37</b>
Desvio percentual	<b>0,57</b>	<b>14,21</b>	<b>0,53</b>	<b>6,36</b>	<b>2,03</b>	
PMMA-t - 50kGy 1 mm/min etileno glicol	Corpo-de-prova	T. ruptura (Mpa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(Mpa)
	CP - 01	27,53	6,04	27,53	6,04	654
	CP - 02	29,48	6,80	29,48	6,80	647
	CP - 03	29,31	6,96	29,31	6,96	679
	CP - 04	29,51	6,38	29,51	6,38	693
	Média	<b>28,96</b>	<b>6,54</b>	<b>28,96</b>	<b>6,54</b>	<b>668,25</b>
	Desvio padrão	<b>0,96</b>	<b>0,42</b>	<b>0,96</b>	<b>0,42</b>	<b>21,47</b>
Desvio percentual	<b>3,30</b>	<b>6,40</b>	<b>3,30</b>	<b>6,40</b>	<b>3,21</b>	
PMMA-t - 100kGy 1 mm/min etileno glicol	Corpo-de-prova	T. ruptura (Mpa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(Mpa)
	CP - 01	25,29	5,04	25,29	5,04	665
	CP - 02	24,38	4,74	24,38	4,74	645
	CP - 03	24,37	4,61	24,37	4,61	681
	CP - 04	24,09	4,63	24,09	4,63	652
	Média	<b>24,53</b>	<b>4,75</b>	<b>24,53</b>	<b>4,75</b>	<b>660,75</b>
	Desvio padrão	<b>0,52</b>	<b>0,20</b>	<b>0,52</b>	<b>0,20</b>	<b>15,84</b>
Desvio percentual	<b>2,13</b>	<b>4,14</b>	<b>2,13</b>	<b>4,14</b>	<b>2,40</b>	

(b-)

PMMA-t - 0kGy 100 mm/min etileno glicol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	39,83	37,69	45,54	11,18	665
	CP - 02	40,21	36,03	45,80	11,53	624
	CP - 03	40,07	38,59	46,25	11,72	645
	CP - 04	39,08	49,32	45,38	11,49	639
	Média	39,79	40,41	45,74	11,48	643,25
	Desvio padrão	0,50	6,04	0,38	0,23	16,98
Desvio percentual	1,26	14,94	0,83	1,96	2,64	
PMMA-t - 25kGy 100 mm/min etileno glicol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	40,47	32,91	45,24	10,84	675
	CP - 02	40,65	32,10	45,69	11,34	744
	CP - 03	40,54	30,12	45,17	10,62	617
	Média	40,56	31,71	45,37	10,94	678,67
	Desvio padrão	0,09	1,44	0,28	0,37	63,58
	Desvio percentual	0,23	4,53	0,62	3,38	9,37
PMMA-t - 50kGy 100 mm/min etileno glicol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	40,86	20,09	44,58	11,05	743
	CP - 02	41,22	18,23	44,63	10,95	697
	CP - 03	40,48	28,97	45,15	10,94	771
	CP - 04	42,19	14,95	44,49	10,96	646
	Média	41,19	20,56	44,71	10,98	714,25
	Desvio padrão	0,73	6,00	0,30	0,05	54,78
Desvio percentual	1,78	29,16	0,67	0,47	7,67	
PMMA-t - 100kGy 100 mm/min etileno glicol	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)	T. máxima (MPa)	D. na T. máxima (%)	E(MPa)
	CP - 01	44,12	9,44	44,12	9,44	605
	CP - 02	42,67	8,29	42,67	8,29	761
	CP - 03	44,02	9,34	44,02	9,34	675
	Média	43,60	9,02	43,60	9,02	680,33
	Desvio padrão	0,81	0,64	0,81	0,64	78,14
	Desvio percentual	1,86	7,05	1,86	7,05	11,49

7- Dados de tensão de ruptura e deformação na ruptura para o PS, em ensaios realizados sem líquido.

Tabela 14 - Dados de tração do PS, ensaiado sem líquido, na velocidade de alongamento.

(a-) - 0,2 mm/min; (b-) - 1 mm/min; (c-) - 5 mm/min.

(a-)

PS - 0kGy 0,2 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	35,37	3,32
	CP - 02	37,67	3,51
	CP - 03	37,75	3,6
	Média	<b>36,93</b>	<b>3,48</b>
	Desvio padrão	<b>1,35</b>	<b>0,14</b>
	Desvio percentual	<b>3,66</b>	<b>4,11</b>
PS - 25kGy 0,2 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	36,88	3,59
	CP - 02	35,94	3,83
	CP - 03	36,79	3,63
	CP - 04	36,87	3,34
	Média	<b>36,62</b>	<b>3,60</b>
	Desvio padrão	<b>0,46</b>	<b>0,20</b>
	Desvio percentual	<b>1,24</b>	<b>5,59</b>
PS - 100kGy 0,2 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	37,36	3,54
	CP - 02	36,66	3,45
	CP - 03	36,36	3,43
	CP - 04	38,26	3,59
	Média	<b>37,16</b>	<b>3,50</b>
	Desvio padrão	<b>0,84</b>	<b>0,08</b>
	Desvio percentual	<b>2,27</b>	<b>2,15</b>
PS - 200kGy 0,2 mm/min sem líquido	Corpo-de-prova	T. ruptura (MPa)	D. ruptura (%)
	CP - 01	33,39	3,37
	CP - 02	35,21	3,38
	CP - 03	36,99	3,72
	Média	<b>35,20</b>	<b>3,49</b>
	Desvio padrão	<b>1,80</b>	<b>0,20</b>
	Desvio percentual	<b>5,11</b>	<b>5,71</b>

(b-)

<b>PS - 0kGy</b> 1 mm/min sem líquido	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	38,66	4,26
	CP - 02	39,14	4,18
	CP - 03	39,07	4,06
	CP - 04	39,96	4,07
	<b>Média</b>	<b>39,21</b>	<b>4,14</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,54</b>	<b>0,10</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>1,39</b>	<b>2,30</b>
<b>PS - 25kGy</b> 1 mm/min sem líquido	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	38,83	3,85
	CP - 02	40,54	3,86
	CP - 03	38,22	3,82
	CP - 04	40,47	3,86
	<b>Média</b>	<b>39,52</b>	<b>3,85</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,17</b>	<b>0,02</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>2,96</b>	<b>0,49</b>
<b>PS - 100kGy</b> 1 mm/min sem líquido	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	38,08	3,75
	CP - 02	39,31	4,13
	CP - 03	41,63	4,16
	CP - 04	38,85	3,83
	<b>Média</b>	<b>39,47</b>	<b>3,97</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,53</b>	<b>0,21</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>3,87</b>	<b>5,24</b>
<b>PS - 200kGy</b> 1 mm/min sem líquido	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	38,29	4,11
	CP - 02	38,21	4,12
	CP - 03	37,68	3,8
	CP - 04	38,31	3,87
	<b>Média</b>	<b>38,12</b>	<b>3,98</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,30</b>	<b>0,16</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>0,78</b>	<b>4,13</b>

(c-)

<b>PS - 0kGy</b> 5 mm/min sem líquido	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	41,48	3,62
	CP - 02	40,61	3,5
	CP - 03	41,14	3,8
	<b>Média</b>	<b>41,08</b>	<b>3,64</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,44</b>	<b>0,15</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>1,07</b>	<b>4,15</b>
<b>PS - 25kGy</b> 5 mm/min sem líquido	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	40,46	3,77
	CP - 02	41	3,97
	CP - 03	41,25	4,09
	<b>Média</b>	<b>40,90</b>	<b>3,94</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,40</b>	<b>0,16</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>0,99</b>	<b>4,10</b>
<b>PS - 100kGy</b> 5 mm/min sem líquido	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	42,54	3,95
	CP - 02	41,61	4,02
	CP - 03	39,78	3,48
	CP - 04	41,19	3,6
	<b>Média</b>	<b>41,28</b>	<b>3,76</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>1,15</b>	<b>0,26</b>	
	<b>Desvio percentual</b>	<b>2,78</b>	<b>6,99</b>
<b>PS - 200kGy</b> 5 mm/min sem líquido	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	40,36	3,61
	CP - 02	40,83	4,04
	CP - 03	41,95	3,75
	CP - 04	41,81	3,87
	<b>Média</b>	<b>41,24</b>	<b>3,82</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>0,77</b>	<b>0,18</b>	
	<b>Desvio percentual</b>	<b>1,86</b>	<b>4,78</b>

8- Dados de tensão de ruptura e deformação na ruptura para o PS, em ensaios realizados sob butanol.

Tabela 15 - Dados de tração do PS, ensaiado sob butanol, na velocidade de alongamento.

(a-) - 0,2 mm/min; (b-) - 1 mm/min; (c-) - 5 mm/min.

(a-)

PS - 0kGy 0,2 mm/min butanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	28,48	2,77
	CP - 02	29,77	2,88
	CP - 03	28,46	2,74
	CP - 04	32,17	3,02
	<b>Média</b>	<b>29,72</b>	<b>2,85</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,74</b>	<b>0,13</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>5,87</b>	<b>4,45</b>
PS - 25kGy 0,2 mm/min butanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	28,6	2,79
	CP - 02	30,63	2,97
	CP - 03	31,25	2,9
	CP - 04	28,15	2,64
	<b>Média</b>	<b>29,66</b>	<b>2,83</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,51</b>	<b>0,14</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>5,10</b>	<b>5,09</b>
PS - 100kGy 0,2 mm/min butanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	27,38	2,86
	CP - 02	29,83	3,07
	CP - 03	31,09	3,15
	CP - 04	30,73	2,91
	<b>Média</b>	<b>29,76</b>	<b>3,00</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,67</b>	<b>0,14</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>5,62</b>	<b>4,52</b>
PS - 200kGy 0,2 mm/min butanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	30,18	2,79
	CP - 02	34,16	3,26
	CP - 03	28,68	2,91
	CP - 04	29,45	2,8
	<b>Média</b>	<b>30,62</b>	<b>2,94</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>2,44</b>	<b>0,22</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>7,97</b>	<b>7,49</b>

(b-)

<b>PS - 0kGy</b> 1 mm/min butanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	34,95	3,38
	CP - 02	37,39	3,51
	CP - 03	36,67	3,42
	CP - 04	36,48	3,31
	<b>Média</b>	<b>36,37</b>	<b>3,41</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,03</b>	<b>0,08</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>2,82</b>	<b>2,45</b>
<b>PS - 25kGy</b> 1 mm/min butanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	36,36	3,41
	CP - 02	38,03	3,54
	CP - 03	37,02	3,79
	CP - 04	35,06	3,46
	<b>Média</b>	<b>36,62</b>	<b>3,55</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,24</b>	<b>0,17</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>3,40</b>	<b>4,75</b>
<b>PS - 100kGy</b> 1 mm/min butanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	35,27	3,39
	CP - 02	34,3	3,39
	CP - 03	36,9	3,49
	CP - 04	37,32	3,65
	<b>Média</b>	<b>35,95</b>	<b>3,48</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,41</b>	<b>0,12</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>3,92</b>	<b>3,53</b>
<b>PS - 200kGy</b> 1 mm/min butanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	39,75	3,78
	CP - 02	36,71	3,58
	CP - 03	35,55	3,43
	<b>Média</b>	<b>37,34</b>	<b>3,60</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>2,17</b>	<b>0,18</b>
		<b>Desvio percentual</b>	<b>5,81</b>

(c-)

<b>PS - 0kGy</b> 5 mm/min butanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	39,99	4,07
	CP - 02	40,71	3,96
	CP - 03	42,22	4,42
	<b>Média</b>	<b>40,97</b>	<b>4,15</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,14</b>	<b>0,24</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>2,78</b>	<b>5,79</b>
<b>PS - 25kGy</b> 5 mm/min butanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	39,08	4,07
	CP - 02	41,01	4,02
	CP - 03	39,86	3,86
	CP - 04	39,97	4
	<b>Média</b>	<b>39,98</b>	<b>3,99</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,79</b>	<b>0,09</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>1,98</b>	<b>2,26</b>
<b>PS - 100kGy</b> 5 mm/min butanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	40,05	4,04
	CP - 02	41,8	4,21
	CP - 03	39,66	4
	CP - 04	38,7	3,86
	<b>Média</b>	<b>40,05</b>	<b>4,03</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,30</b>	<b>0,14</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>3,24</b>	<b>3,58</b>
<b>PS - 200kGy</b> 5 mm/min butanol	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	40,23	4,1
	CP - 02	40,82	3,98
	CP - 03	39,94	3,89
	CP - 04	40,8	4,28
	<b>Média</b>	<b>40,45</b>	<b>4,06</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>0,44</b>	<b>0,17</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>1,08</b>	<b>4,15</b>

9- Dados de tensão de ruptura e deformação na ruptura para o PS, em ensaios realizados sob querosene.

**Tabela 16 - Dados de tração do PS, ensaiado sob querosene, na velocidade de alongamento.**

(a-) - 0,2 mm/min; (b-) - 5 mm/min.

(a-)

<b>PS - 0kGy</b> 0,2 mm/min querosene	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	10,86	1,48
	CP - 02	10,33	1,32
	CP - 03	12,96	1,71
	CP - 04	10,16	1,04
	<b>Média</b>	<b>11,08</b>	<b>1,39</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,29</b>	<b>0,28</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>11,64</b>	<b>20,29</b>
<b>PS - 25kGy</b> 0,2 mm/min querosene	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	14,37	1,55
	CP - 02	9,91	1,2
	CP - 03	9,69	1,42
	CP - 04	13,33	1,53
	<b>Média</b>	<b>11,83</b>	<b>1,43</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>2,38</b>	<b>0,16</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>20,11</b>	<b>11,26</b>
<b>PS - 100kGy</b> 0,2 mm/min querosene	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	9,49	1,09
	CP - 02	12,66	1,36
	CP - 03	8,08	0,81
	CP - 04	11,01	1,33
	<b>Média</b>	<b>10,31</b>	<b>1,15</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,97</b>	<b>0,26</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>19,12</b>	<b>22,26</b>
<b>PS - 200kGy</b> 0,2 mm/min querosene	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	8,03	1,01
	CP - 02	8,7	0,93
	CP - 03	6,75	1
	CP - 04	10,62	1,12
	<b>Média</b>	<b>8,53</b>	<b>1,02</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>1,61</b>	<b>0,08</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>18,93</b>	<b>7,74</b>

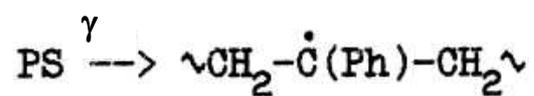
(b-)

<b>PS - 0kGy</b> 5 mm/min querosene	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	28,8	2,88
	CP - 02	32,83	3,24
	CP - 03	35,13	3,6
	<b>Média</b>	<b>32,25</b>	<b>3,24</b>
	<b>Desvio padrão</b>	<b>3,20</b>	<b>0,36</b>
	<b>Desvio percentual</b>	<b>9,93</b>	<b>11,11</b>
<b>PS - 25kGy</b> 5 mm/min querosene	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	30,31	2,96
	CP - 02	33,01	3,28
	CP - 03	36,94	3,58
	CP - 04	33,74	3,38
	<b>Média</b>	<b>33,50</b>	<b>3,30</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>2,73</b>	<b>0,26</b>	
	<b>Desvio percentual</b>	<b>8,14</b>	<b>7,84</b>
<b>PS - 100kGy</b> 5 mm/min querosene	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	32,96	3,19
	CP - 02	28,66	2,9
	CP - 03	29,94	2,86
	CP - 04	26,6	2,67
	<b>Média</b>	<b>29,54</b>	<b>2,81</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>2,66</b>	<b>0,12</b>	
	<b>Desvio percentual</b>	<b>9,01</b>	<b>4,37</b>
<b>PS - 200kGy</b> 5 mm/min querosene	<b>Corpo-de-prova</b>	<b>T. ruptura (MPa)</b>	<b>D. ruptura (%)</b>
	CP - 01	31,51	3,06
	CP - 02	32,97	3,56
	CP - 03	34,59	3,36
	CP - 04	30,74	2,91
	<b>Média</b>	<b>32,45</b>	<b>3,22</b>
<b>Desvio padrão</b>	<b>1,70</b>	<b>0,29</b>	
	<b>Desvio percentual</b>	<b>5,23</b>	<b>9,08</b>

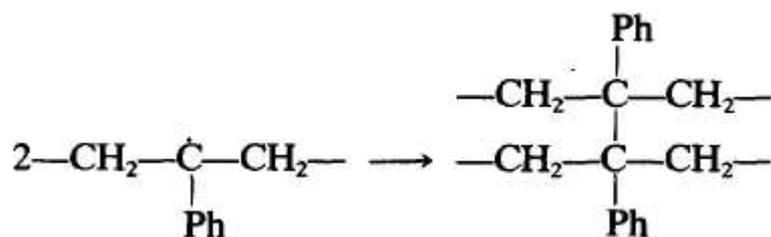
# ANEXOS

ANEXO A - Mecanismo de reticulação de cadeia do PS pela ação da radiação gama (HEFFNER, 2003).

Formação de radical



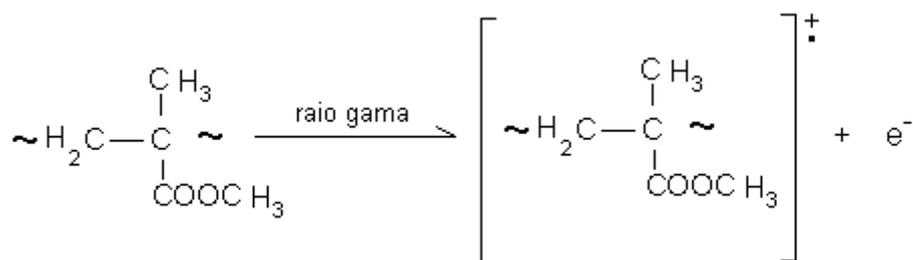
Formação de reticulação



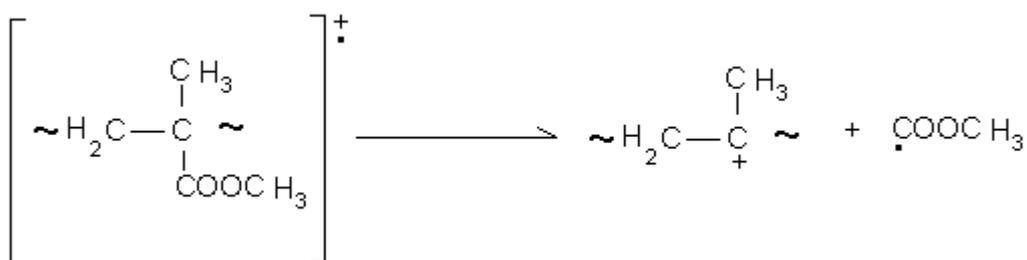
Ph - anel benzênico.

ANEXO B - Mecanismo de cisão de cadeia do PMMA pela ação da radiação gama (GUILLET, 1987).

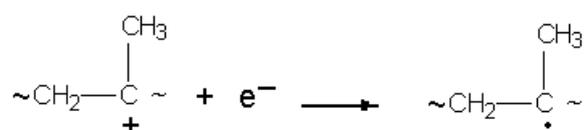
### Iniciação



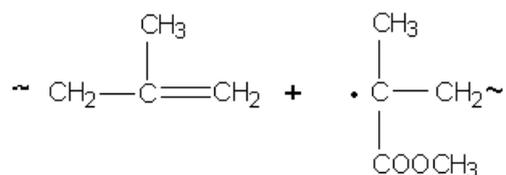
### Formação do carbocátion



### Formação de radical pela combinação carbocátion/elétron



### Terminação com geração de novo radical



ANEXO C - Produção Científica: (2004-2008)

**Congresso:**

9º Congresso Brasileiro de Polímeros - Local: Campina Grande - 10/2007.

Título 1: Estudo da degradação por ESC (sob etanol) do PMMA tenacificado pós-irradiação gama.

Título 2: A influência da radiação gama na degradação por ESC do PMMA.

**Periódicos:**

1- The ESC behaviour of a toughened PMMA after exposure to gamma radiation. (submetido a revista: **Journal of Materials Science**).

2- The stress cracking behaviour of poly(methyl methacrylate) after exposure to gamma radiation. **Polymer Degradation and Stability**. (2007).

3- The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**. (2006).

4- As condições em que ocorre a ruptura por tensão e como atenuar os seus efeitos. **Revista Plástico Industrial**. (2006).