

Cleyson Santos de Paiva
Carlos Alberto Martins Ferreira
Alisson Clay Rios da Silva

**ESTUDO SOBRE O
COMPORTAMENTO
MECÂNICO DO
POLÍMERO
POLICARBONATO—
PC APÓS
DEGRADAÇÃO
TÉRMICA**



**Cleyson Santos de Paiva
Carlos Alberto Martins Ferreira
Alisson Clay Rios da Silva**

**ESTUDO SOBRE O
COMPORTAMENTO
MECÂNICO DO
POLÍMERO
POLICARBONATO-
PC APÓS
DEGRADAÇÃO
TÉRMICA**





Direção

Gestão de Editoração

Gestão de Sistemas

Conselho Editorial

EDITORA ENTERPRISING

Nadiane Coutinho

Antonio Rangel Neto

João Rangel Costa

- Sérgio Henrique de Oliveira Lima, Dr. UFCA;
- Fabiane Cortez Verdu, Dra. UEM;
- Mirelle Cristina de Abreu Quintela, Dra. UFVJM;
- Cátia Rodrigues Barbosa, Dra. UFMG;
- Eugenia Maria Mariano da Rocha Barichello, Dra. UFSM;
- Francisco Horácio da Silva Frota, Dr. UECE;
- Eliana Alcantra, Dra. UninCor;
- Agnaldo de Sousa Barbosa, Dr. UNESP;
- Cibele Barsalini Martins, Dra. UFSC;
- Jane Mendes Ferreira Fernandes, Dra. UFPR.

Copyright © 2022 da edição brasileira.

by Editora Enterprising.

Copyright © 2022 do texto.

by Autores.

Todos os direitos reservados.



Todo o conteúdo apresentado neste livro, inclusive correção ortográfica e gramatical, é de responsabilidade do(s) autor(es). Obra sob o selo Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional. Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que lhe atribuam o devido crédito e que licenciem as novas criações sob termos idênticos.

Diagramação	João Rangel Costa
Design da capa	Nadiane Coutinho
Revisão de texto	Os autores



EDITORA ENTERPRISING

www.editoraenterprising.net

E-mail: contacto@editoraenterprising.net

Tel. BR: (62) 98229-0750

CNPJ: 40.035.746/0001-55

**CLEYSON SANTOS DE PAIVA
CARLOS ALBERTO MARTINS FERREIRA
ALISSON CLAY RIOS DA SILVA**

**ESTUDO SOBRE O COMPORTAMENTO
MECÂNICO DO POLÍMERO
POLICARBONATO – PC APÓS
DEGRADAÇÃO TÉRMICA**



Macapá - AP

D278

Paiva, Cleyson Santos de
Estudo sobre o comportamento mecânico do polímero
policarbonato PC após degradação térmica / Cleyson Santos de
Paiva, Carlos Alberto Martins Ferreira, Alisson Clay Rios da Silva.
Macapá: Editora Enterprising, 2022.

(Estudo sobre o comportamento mecânico do polímero policarbonato – pc
após degradação térmica)

Livro em PDF

96 p., il.

ISBN: 978-65-84546-08-0

DOI: 10.29327/556129

1.Policarbonato 2.degradação térmica 3.polímero

. I. Ferreira, Carlos Alberto Martins. II. Silva, Alisson Clay Rios da.

I. Título.

CDD: 620

Acreditamos que o conhecimento é a grande estratégia de inclusão e integração, e a escrita é a grande ferramenta do conhecimento, pois ela não apenas permanece, ela floresce e frutifica.

Equipe Editora Enterprising.

Apresentação

Prezados(as) leitores(as),

Neste livro foi estudado o comportamento mecânico de uma amostra de policarbonato de marca PCLIGHT após a sua degradação térmica em diferentes temperaturas apresentou resultados interessantes.

As variações nas propriedades do policarbonato após degradação térmica foram avaliadas através ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto. Os ensaios mecânicos mostraram que após degradação térmica nas temperaturas de 50°C, 100°C, 150°C e 200°C afetam as propriedades mecânicas do policarbonato que apresentou redução na tensão de escoamento em tração, em flexão e no alongamento na ruptura. Foi observada, também, uma redução na tenacidade medida pela energia absorvida por impacto no ensaio Izod. Esta variação nas propriedades está associada, provavelmente, ao menor peso molecular. Foi verificado, entretanto, que o PC exposto a 200°C por 5 horas apresenta uma grande redução das propriedades mecânicas.

Cleyson Santos de Paiva

Agradecimentos

Agradeço aos meus orientadores Alisson Clay Rios da Silva e Carlos Alberto Martins Ferreira, pela paciência, incentivo no desenvolvimento deste trabalho.

A universidade UEZO por ter aberto as portas para o conhecimento e a empresa Tecmetal por ter me ajudado na realização de ensaios de tração e na degradação térmica do policarbonato.

Aos amigos Carlos Henrique Menezes Fontes e Guilherme Zeemann Pinho Emygdio que me ajudaram nas discussões e ensaios de tração.

A todos os professores da UEAP, UEZO e do IME que mostraram o caminho do conhecimento.

A minha irmã, Helen Santos de Paiva, que sempre me ajudou e contribuiu para a publicação deste livro.

A minha esposa Arielle Sayame Castro Uchoa pelo amor, carinho e atenção.

Ao meu pai Claubenil Sebastião Botelho de Paiva e minha mãe Vilma Gregolon Santos por contribuírem com minha educação, com amor, carinho e ajuda.

Dedico este trabalho a toda minha família, amigos e professores que conquistei ao longo da minha jornada. Sem vocês não teria conquistado mais esta vitória.

Na natureza nada se cria, nada se perde,
tudo se transforma.

Antoine Laurent de Lavoisier

Resumo

DE PAIVA, Cleyson Santos. Estudo sobre o comportamento mecânico do polímero policarbonato – PC após degradação térmica.

Foi estudado o comportamento mecânico de uma amostra de policarbonato de marca PCLIGHT após a sua degradação térmica em diferentes temperaturas apresentou resultados interessantes.

As variações nas propriedades do policarbonato após degradação térmica foram avaliadas através ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto. Os ensaios mecânicos mostraram que após degradação térmica nas temperaturas de 50°C, 100°C, 150°C e 200°C afetam as propriedades mecânicas do policarbonato que apresentou redução na tensão de escoamento em tração, em flexão e no alongamento na ruptura. Foi observada, também, uma redução na tenacidade medida pela energia absorvida por impacto no ensaio Izod. Esta variação nas propriedades está associada, provavelmente, ao menor peso molecular. Foi verificado, entretanto, que o PC exposto a 200°C por 5 horas apresenta uma grande redução das propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Policarbonato, degradação térmica, polímero.

Abstract

DE PAIVA, Cleyson Santos. Study on the mechanical behavior of polymer polycarbonate - PC after thermal degradation.

The study of the mechanical behavior of a PCLIGHT brand polycarbonate sample after thermal degradation in different temperatures has shown interesting results.

The changes in properties of the polycarbonate after thermal degradation and the variations in polycarbonate properties after thermal degradation were evaluated by mechanical tests of tensile, flexural and impact.

The mechanical tests showed that after thermal degradation at temperatures of 50 ° C, 100 ° C, 150 ° C and 200 ° C affect the mechanical properties of the polycarbonate decreased in yield stress in tension, flexion and elongation at break. It was also observed a reduction in toughness as measured by the energy absorbed by the Izod impact test. This variation in properties is associated, probably due to the lower molecular weight. It has been found, however, that the PC exposed to 200 ° C for 5 hours has a great reduction of mechanical properties.

Keywords: Polycarbonate, thermal degradation, polymer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapa do processo de poliadição: Propagação	6
Figura 2 - Polimerização em etapas – formação do poliéster, após evento ocorrido milhares de vezes.....	7
Figura 3 - Polimerização por abertura de anel.....	8
Figura 4 - Formas isoméricas de encadeamento molecular.....	8
Figura 5 - Estruturas químicas espaciais em equilíbrio do isopreno líquido e seus respectivos polímeros isômeros.....	9
Figura 6 - Formas isoméricas configuracionais em reações de polimerização.	10
Figura 7 - Variação das propriedades dos polímeros em função do peso molecular	13
Figura 8 - Algumas ligações covalentes comuns em polímeros.....	14
Figura 9 - Mecanismo de deformação plástica.....	15
Figura 10 - Curvas tensão x deformação	16
Figura 11 - Variação do volume com a temperatura, com indicação da Tg e da Tm.....	18
Figura 12 - Estrutura básica do policarbonato de Bisfenol-A	26
Figura 13 - Bisfenol – A e do fosgênio	28
Figura 14 - Primeira etapa da reação do Bisfenol – A sendo dissolvido em soda cáustica (NaOH) para formar um sal Bisfenol.	28
Figura 15 - Reação do fosgênio com o sal de Bisfenol – A	29
Figura 16 - Cloroformato reagindo com outra molécula de sal de Bisfenol-A	29
Figura 17 - Processo de polimerização do PC aromático por transesterificação do Bisfenol A com o difenil carbonato	30
Figura 18 - Modelo representativo da relaxação do policarbonato	31
Figura 19 - Mecanismo de decomposição térmica do policarbonato	35
Figura 20 - Esquema da superfície da fratura em corpo de prova de tração de policarbonato	38
Figura 21 - Forno mufla utilizado para degradação térmica.	43

Figura 22 - Dimensões em milímetro do corpo de prova de tração.	45
Figura 23 - Configuração do corpo de prova de flexão em três pontos.	46
Figura 24 - Dimensões, em mm, do corpo de prova de impacto.....	47
Figura 25 - Curvas tensão-deformação de engenharia típicas obtidas no ensaio de tração para cada condição do policarbonato: (a) como recebido, (b) degradado a 50°C, (c) degradado a 100°C, (d) degradado a 150°C e (e) degradado a 200°C.....	49
Figura 26 - Figura dos corpos de prova após os ensaios (a) Corpo de prova degradado a 200°C, (b) Corpo de prova degradado a 150°C), (c) Corpo de prova degradado a 100°C, (d) Corpo de prova degradado a 50°C e (e) CP como recebido.....	50
Figura 27 – Aspecto macroscópico de corpos de prova de policarbonato após o ensaio de flexão: (a) “ como recebido”; (b) “ degradado a 50°C”; (c) “degradado a 100°C”; (d) “degradado a 50°C” e (e) “degradado a 50°C”.	51
Figura 28 - Curva típica de TGA do policarbonato como recebido.	53
Figura 29 - Aspecto macroscópico de amostras de policarbonato nas condições: como recebido "a", degradado a 50°C "b", degradado a 100°C "c", degradado a 150°C "d", degradado a 200°C "e".	56
Figura 30 - Aspecto microscópico das fraturas dos corpos de prova com ampliação de 1x: (a) Corpo de prova degradado a 200°C, (b) Corpo de prova degradado a 150°C), (c) Corpo de prova degradado a 100°C, (d) Corpo de prova degradado a 50°C e (e) CP como recebido.....	58
Figura 31- Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 01 de PC “a”	69
Figura 32 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 04 de PC “a”	69
Figura 33 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 05 de PC “a”.....	70
Figura 34 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 02 de PC “b”	70
Figura 35 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 03 de PC “b”	71
Figura 36 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 04 de PC “b”	71

Figura 37 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 05 de PC “b”	72
Figura 38 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 01 de PC “c”	72
Figura 39 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 02 de PC “c”	73
Figura 40 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 03 de PC “c”	73
Figura 41 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 02 de PC “d”	74
Figura 42 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 03 de PC “d”	74
Figura 43 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 04 de PC “d”	75
Figura 44 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 01 de PC “e”	75
Figura 45 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 02 de PC “e”	76
Figura 46 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 04 de PC “e”	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação dos polímeros	3
Tabela 2 - cadeias moleculares em homopolímeros e copolímeros	5
Tabela 3 - Tipos de degradação em polímeros	19
Tabela 4 - Efeitos nas propriedades de materiais poliméricos em função da irradiação gama produzindo reticulação ou cisão	24
Tabela 5 - Tempo de vida útil requerido para polímeros em função da área de aplicação ..	25
Tabela 6 - Propriedades típicas do policarbonato de Bisfenol-A	39
Tabela 7 - Propriedades mecânicas comerciais da Chapa PCLIGHT	42
Tabela 8 - Grupos de avaliação	44
Tabela 9 - Propriedades em tração do policarbonato, antes e após degradação térmica	50
Tabela 10 - Propriedades em flexão do policarbonato, antes e após degradação térmica....	52
Tabela 11 - Propriedades em impacto do policarbonato, antes e após degradação térmica.	52
Tabela 13 - Temperatura de início da decomposição da amostra como recebida	53
Tabela 14 - Propriedades típicas do policarbonato antes e após degradação térmica	54
Tabela 15 – Média dos resultados em tração do policarbonato, antes e após degradação térmica (média).....	66
Tabela 16 - Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração ensaiados como recebidos “a”	66
Tabela 17 - Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração ensaiados degradados a 50°C por 5 horas “b”	67
Tabela 18 - Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração ensaiados degradados a 100°C por 5 horas “c”	67
Tabela 19 - Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração ensaiados degradados a 150°C por 5 horas “d”	68
Tabela 20 - Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração ensaiados degradados a 200°C por 5 horas “e”	68

Tabela 21 - Ensaio de flexão em amostra "a"	77
Tabela 22 - - Ensaio de flexão em amostra "b"	77
Tabela 23 - - Ensaio de flexão em amostra "c"	77
Tabela 24 - - Ensaio de flexão em amostra "d"	77
Tabela 25 - - Ensaio de flexão em amostra "e"	77
Tabela 26 - Resultados de ensaio de impacto IZOD	78

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

DSC - Calorimetria diferencial exploratória

Gy – Gray

PC – Policarbonato

PE – Polietileno

PP – Polipropileno

PET - Poli tereftalato de etileno

PVC - Poli(cloreto de vinila)

SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial/RS

TECMETAL - Tecmetal Soluções Tecnológicas em Materiais Ltda

TGA - Análise termogravimétrica

UEZO - Fundação Centro Universitário Estadual da Zona Oeste

LISTA DE SÍMBOLOS

°C - Grau(s) Celsius
E - Módulo de Young (elasticidade)
 ϵ - Deformação
eV – elétron volt
J – Joule
kcal - Quilocaloria(s)
min - Minuto(s)
mm - Milímetro(s)
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
MPa - Megapascal(is)
N - Newton(s)
 η - Viscosidade
s - Segundo(s)
 σ - Tensão
UV - Ultravioleta
 Δ - Variação (Delta)
W - Watt(s)
% - Por cento
 ν – Frequência da radiação
DP – grau de polimerização
 T_m – Temperatura de fusão
 T_g – Temperatura de transição vítrea
Z – Número atômico
m – Massa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CLASSIFICAÇÃO DOS POLÍMEROS	2
1.1.1. Quanto à origem	4
1.1.2. Quanto ao número de monômeros que os constituem	4
1.1.3. Quanto ao método de preparação do polímero, em especial quanto à cinética da reação	5
1.1.4. Quanto ao encadeamento da cadeia polimérica	8
1.1.5. Quanto à configuração dos átomos da cadeia polimérica	9
1.1.6. Quanto ao comportamento mecânico	11
1.1.7. Estrutura molecular no estado sólido	11
1.2. PESO MOLECULAR	12
1.3. FORÇAS MOLECULARES	14
1.4. COMPORTAMENTO MECÂNICO DOS POLÍMEROS	15
1.5. TEMPERATURAS DE TRANSIÇÃO CARACTERÍSTICAS	17
1.6. DEGRADAÇÃO EM POLÍMEROS	18
1.6.1. Fotodegradação	19
1.6.2. Termodegradação ou degradação térmica:	20
1.6.3. Degradação química:	22
1.6.4. Biodegradação:	23
1.6.5. Degradação mecânica:	23
1.6.6. Degradação induzida por radiação de alta energia:	23
2. CONCEITOS SOBRE O POLICARBONATO (PC).....	26
2.1. DEFINIÇÕES E APLICAÇÕES	26
2.2. SINTETIZAÇÃO DO POLICARBONATO	27
2.2.1. Policondensação do líquido ou esterificação:	27
2.2.2. Policondensação interfacial:	28
2.3. DEGRADAÇÃO TÉRMICA NO POLICARBONATO.....	32
2.4. PROPRIEDADE FÍSICA E COMPORTAMENTO MECÂNICO DO POLICARBONATO	36
3. OBJETIVO	40
4. MATERIAL E MÉTODOS	41

4.1.	EQUIPAMENTOS	41
4.2.	MATERIAL	42
4.3.	PREPARO DO MATERIAL PARA OS ENSAIOS	42
4.3.1.	Confecção dos corpos de prova	42
4.3.2.	Degradação térmica	43
4.4.	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO.....	44
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	48
5.1.	ENSAIO DE TRAÇÃO	48
5.2.	ENSAIO DE FLEXÃO EM TRÊS PONTOS	51
5.3.	ENSAIO DE IMPACTO IZOD.....	52
5.4.	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)	53
5.5.	ANÁLISE DOS RESULTADOS DOS ENSAIOS MECÂNICOS	54
5.6.	ANÁLISE FRATOGRÁFICA	55
6.	CONCLUSÃO.....	59
7.	SUGESTÕES	60
8.	REFERÊNCIAS	61
	APÊNDICES	66

1. INTRODUÇÃO

O homem vem utilizando os recursos naturais para a sua manutenção desde a antiguidade. Ao longo de vários anos e com a necessidade de materiais que suprissem a falta de recursos, foram desenvolvidos produtos sintéticos. Dentre estes materiais encontram-se os polímeros que utilizam como matéria-prima base os derivados do petróleo (CANEVAROLDO JR., 2006).

A partir da 2ª Guerra Mundial, o estudo dos polímeros foi incentivado, levando ao melhoramento de suas propriedades físico-químicas e mecânicas, permitindo que alcançassem um lugar importante no mercado mundial (CANEVAROLDO JR., 2006; CALISTER Jr., 2008).

A produção de materiais poliméricos artificiais começou a ser dominado a partir da segunda metade do século XIX, período em que surgiram polímeros modificados, a partir de macromoléculas naturais. A partir do século XX, através de estudos de polimerização, começou-se a sintetização de polímeros a partir de unidades básicas de repetição denominado de mero. Esses processamentos estão sendo melhorados a cada dia a traves de pesquisas que favorecem a produção de plásticos, fibras e borrachas (CANEVAROLDO JR., 2006).

O termo polímero, de origem grega, poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim o polímero e um material orgânico ou inorgânico, macromolécula de elevada massa molecular (acima de 10 mil podendo chegar a 10 milhões), formado pela união de pequenas unidades repetitivas os (meros), ligados por ligações covalentes que dá origem a longas cadeias, em um processo denominado polimerização. Dependendo do tipo de estrutura química do monômero, do tipo de ligação covalente e da quantidade média de meros por cadeia, os polímeros são divididos em três grandes classes: Borrachas, fibras e plásticos (MANO, MENDES, 2001, LUCAS et al, 2001, CANEVAROLO Jr., 2006, MARINHO, 2005).

Várias propriedades físicas dos polímeros dependem do comprimento da molécula, ou seja, sua massa molar. Eles apresentam uma grande variação do valor de sua massa o que provoca grande variação das suas propriedades. Com a alteração do tamanho da molécula, quando pequena, provoca grandes mudanças nas suas propriedades físicas. Essas alterações tendem a ser menores com o aumento do tamanho da molécula. Isso é utilizado para produzir comercialmente vários tipos de polímeros, atendendo a

necessidade a uma aplicação específica ou técnica de processamento (CANEVAROLDO Jr., 2006).

Para se formar um polímero é necessário que o monômero (molécula simples que dá origem ao polímero), tenha, no mínimo, funcionalidade 2; desta forma, o mesmo poderá reagir (polimerização) com mais dois monômeros e assim, formar a estrutura desejada.

Os polímeros podem apresentar as seguintes estruturas: linear, quando a cadeia não possui ramificações; ramificada, quando a cadeia possui segmentos, ou seja, ramificações da cadeia e reticulada, quando as cadeias estão unidas formando uma rede (MANO, MENDES, 2001).

1.1. Classificação dos polímeros

Existem diversos polímeros e podem ser classificados de vários critérios, um dos quais e apresentado na TABELA 1 (MANO, MENDES, 2001).

Tabela 1 - Classificação dos polímeros

Critério	Classe do polímero
Origem do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Natural • Sintético
Número de monômeros	<ul style="list-style-type: none"> • Homopolímero • Copolímero
Método de preparação do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Polímero de adição • Polímero de condensação • Modificação de outro polímero
Estrutura química da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Poli-hidrocarboneto • Poliamida • Poliéster etc.
Encadeamento da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Seqüência cabeça-cauda • Seqüência cabeça-cabeça, cauda-cauda
Configuração dos átomos na cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Seqüência cis • Seqüência trans
Taticidade da cadeia polimérica	<ul style="list-style-type: none"> • Isotático; Sindiotático; • Atático
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Termoplástico • Termorrígido
Comportamento mecânico do polímero	<ul style="list-style-type: none"> • Borracha ou elastômero • Plástico • Fibra

Fonte: (MANO, MENDES, 2001).

Vejamos a definição de alguns critérios de classificação de polímeros abaixo de acordo com (CALISTER Jr., 2008; CANEVAROLDO JR., 2006; MANO, MENDES, 1999).

1.1.1. Quanto à origem

- a. **Naturais** – Eles são os polímeros que são derivados de plantas e animais. Um exemplo é o amido, proteína, enzimas, a celulose, a madeira, o algodão, a lã, o couro, a seda e a borracha.
- b. **Artificiais** - São polímeros naturais orgânicos que foram modificados pelo homem por reações químicas. Entre eles temos, por exemplo, o acetato de celulose, nitrato de celulose e o rayon.
- c. **Sintéticos** - São polímeros produzidos pelo homem, a partir de moléculas simples. Exemplos são: polietileno, policarbonato, poli (cloreto de vinila), poliestireno e nylon.

1.1.2. Quanto ao número de monômeros que os constituem

- a. **Homopolímeros** - polímero cuja cadeia principal é formada por um único mero ou formada a partir de um único monômero. Exemplos: polietileno e polipropileno.
- b. **Copolímeros (heteropolímeros)** - polímero cuja cadeia principal é formada por dois meros diferentes. Exemplo a SBR (borracha sintética de estireno-butadieno). A TABELA 2 abaixo exemplifica as representações dos homopolímeros e copolímeros.
- c. **Terpolímeros** – polímero cuja cadeia principal é formada por três tipos de mero diferentes. Exemplo: ABS (acrilonitrila-butadieno-estireno). No meio industrial os terpolimeros são referenciados como copolímeros.

Tabela 2 - cadeias moleculares em homopolímeros e copolímeros

Monômero	Polímero	Representação
A	HomopolímeroA-A-A-A-A-A.....
B	HomopolímeroB-B-B-B-B-B-B.....
A+B	Copolímero Alternado	...A-B-A-B-A-B-A...
	Copolímero em Bloco	... A-A-A-A-B-B-B-B-B-B...
	Copolímero Graftizado ou enxertado	B-B.....A-A-A-A-A.....
	Copolímero Aleatório	... A-B-B-A-B-B-A-A-A-B...

Fonte: (MANO, MENDES, 2001)

1.1.3. Quanto ao método de preparação do polímero, em especial quanto à cinética da reação

- i. **Polimerização em cadeia ou Poliadição** – consiste na formação de uma cadeia completa a partir da instabilização da dupla ligação de um monômero e sua sucessiva reação com outras ligações duplas de outras moléculas de monômero, permitindo assim a continuidade do processo de adição. Quando a insaturação se encontra entre átomos de carbono, forma-se uma cadeia carbônica, mas quando a insaturação está entre o átomo de carbono e outro átomo diferente do carbono, forma-se uma cadeia heterogênea. Por ser uma reação exotérmica, a quebra de uma única insaturação da molécula já é suficiente para iniciar o processo de polimerização. A polimerização em cadeia pode ser dividida em 3 fases: iniciação (geração do centro ativo), propagação (crescimento da cadeia com transferência do centro ativo), e término (desaparecimento do centro ativo). A FIGURA 7 mostra as etapas deste processo de polimerização. Este processo requer um iniciador para formar um centro ativo (radical livre ou íon, por exemplo). A reação ocorre entre um centro ativo (iniciador ou polímero em crescimento) e o monômero. Uma molécula de monômero de cada vez. Ao reagir cada molécula de monômero, desaparece um centro ativo e se gera outro centro ativo (reação em cadeia). Durante a polimerização, praticamente, só há monômero sem reagir e moléculas de polímero de peso molecular máximo, não havendo

formação de oligômeros e nem de polímeros pequenos. O crescimento do polímero cessa quando se desativa o centro ativo, por alguma reação de terminação. Nas reações de adição, os reagentes se somam e não há perda de matéria, ou seja, todos os átomos das moléculas do monômero estão na molécula do polímero. Assim, o valor do peso molecular do polímero é igual à soma do peso molecular de todos os monômeros. Ilustrado na Figura 1 (CANEVAROLDO Jr., 2006).

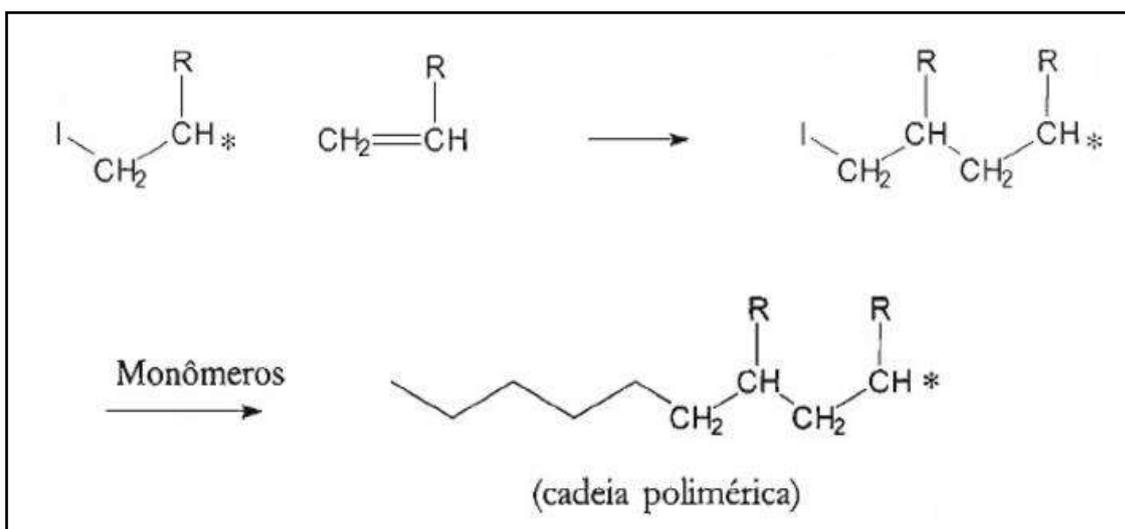


Figura 1 - Etapa do processo de poliadição: Propagação

Fonte: (CANEVAROLDO Jr., 2006)

- ii. **Polimerização em etapas ou Policondensação** – consiste na condensação sucessiva de grupos funcionais reativos existentes nos materiais iniciais. O polímero é gerado pela reação entre dois monômeros iguais ou diferentes, com a eliminação de uma pequena molécula (como água, por exemplo), através de uma reação de condensação. Nessa modalidade de polimerização, os monômeros não necessitam ter ligações duplas no meio dos carbonos, no entanto, é extremamente necessária a presença de dois ou mais grupos funcionais ou átomos ativos, tais como: carboxila, hidroxila (alcoólica ou fenólica), éster, carbonila, amina, halogênio, hidrogênio ativo, etc. Não existe necessidade da adição de iniciadores, já que os grupos funcionais são reativos entre si. Neste processo há a formação de dímeros, trímeros, tetrâmeros, oligômeros e polímeros. Duas moléculas quaisquer (monômeros, oligômeros

ou polímeros), de qualquer tamanho, iguais ou diferentes, podem reagir entre si. Por ser realizada em etapas (reação em etapas), cada reação entre os grupos funcionais de duas moléculas quaisquer é uma reação completa e independente de qualquer outra. Durante a polimerização existem oligômeros de diferentes tamanhos e polímeros de baixo peso molecular. Os polímeros de peso molecular máximo formam-se só no fim da polimerização. O peso molecular do polímero formado por este processo de polimerização é menor que a soma dos pesos moleculares de todas as moléculas dos monômeros que a formaram, sendo a diferença correspondente ao subproduto eliminado. Um exemplo deste processo é a esterificação. A FIGURA 2 (CANEVAROLDO Jr., 2006) exemplifica a formação do poliéster polietileno tereftalato (PET), a partir da reação entre o glicol e o ácido tereftálico, onde ocorre uma reação entre a carboxila e a hidroxila.

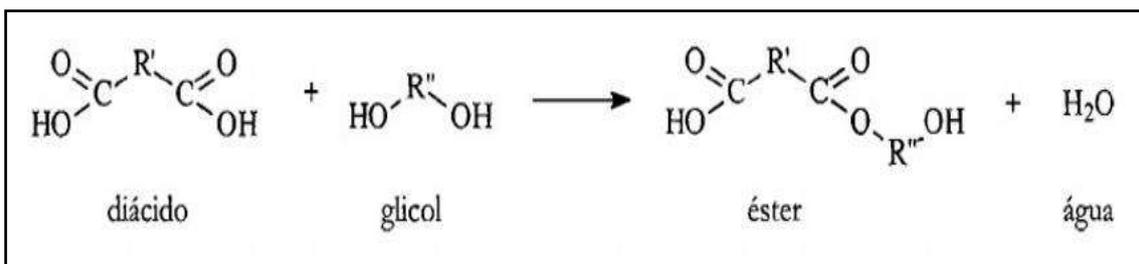


Figura 2 - Polimerização em etapas – formação do poliéster, após evento ocorrido milhares de vezes

Fonte: (CANEVAROLDO Jr., 2006)

- iii. **Polimerização por abertura de anel:** Um monômero em forma de anel se abre gerando uma molécula com 2 funcionalidades, que ao reagir consigo mesmo diversas vezes gera um polímero ilustrado na FIGURA 3 (CANEVAROLDO Jr., 2006). Nesta polimerização, não há formação de subproduto. Um exemplo deste tipo de polimerização é o nylon6.

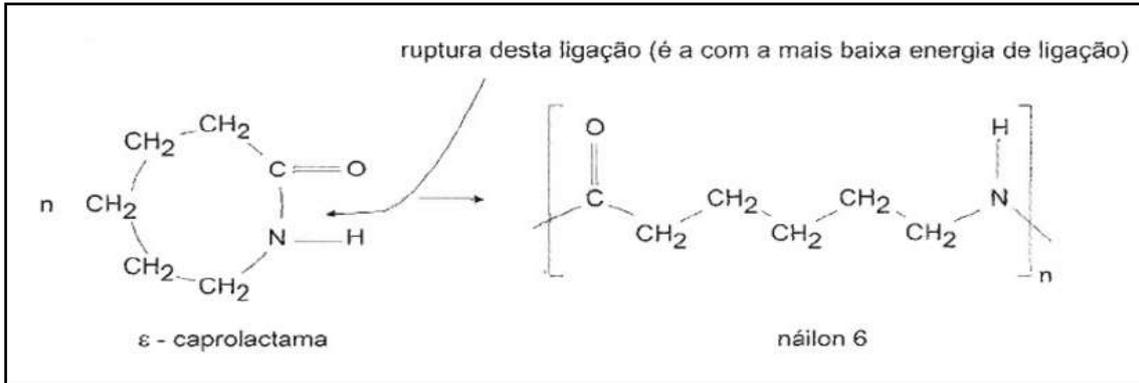


Figura 3 - Polimerização por abertura de anel

Fonte: (CANEVAROLDO Jr, 2006)

1.1.4. Quanto ao encadeamento da cadeia polimérica

A forma regular de encadeamento entre os monômeros é cabeça-cauda, mas podem ocorrer outros dois tipos de conformação das cadeias, cabeça-cabeça ou cauda-cauda, ou misto, conforme FIGURA 4 (MANO, MENDES, 2001).

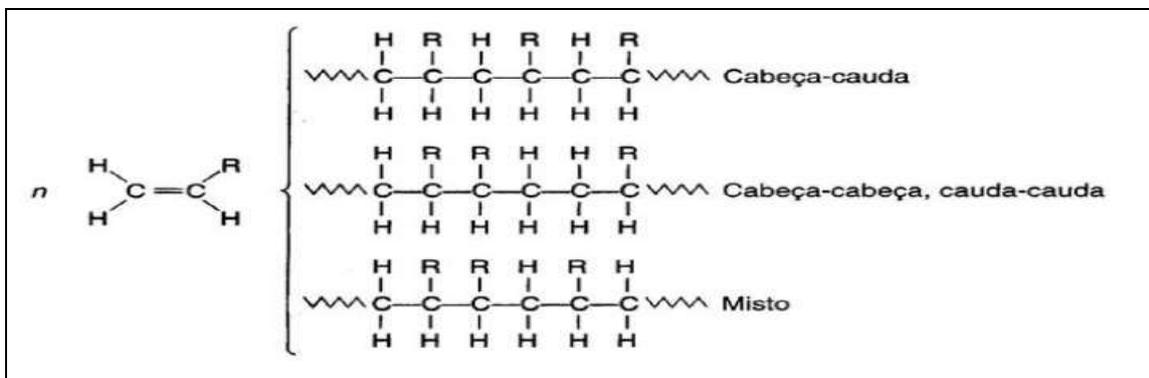


Figura 4 - Formas isoméricas de encadeamento molecular

Fonte: (MANO, MENDES, 2001)

1.1.5. Quanto à configuração dos átomos da cadeia polimérica

Isômeria cis/trans: são possíveis em unidades repetidas que possuem uma ligação dupla entre os átomos de carbono da cadeia. A ausência de rotação da ligação dupla carbono-carbono, tem como consequência química a formação de isômeros geométricos (cis e trans) sempre que ambos os carbonos da ligação dupla estiverem ligados a dois grupos diferentes. Se um dos carbonos da ligação dupla estiver unido a dois

grupos idênticos, a isomeria cis-trans desaparece. A FIGURA 5 (CANEVAROLDO Jr., 2006) representa esquematicamente esta isomeria geométrica.

- i. **Isomeria Cis:** onde os grupos laterais estão dispostos do mesmo lado da dupla ligação.
- ii. **Isomeria Trans:** onde os grupos laterais estão dispostos em lados opostos da dupla ligação.

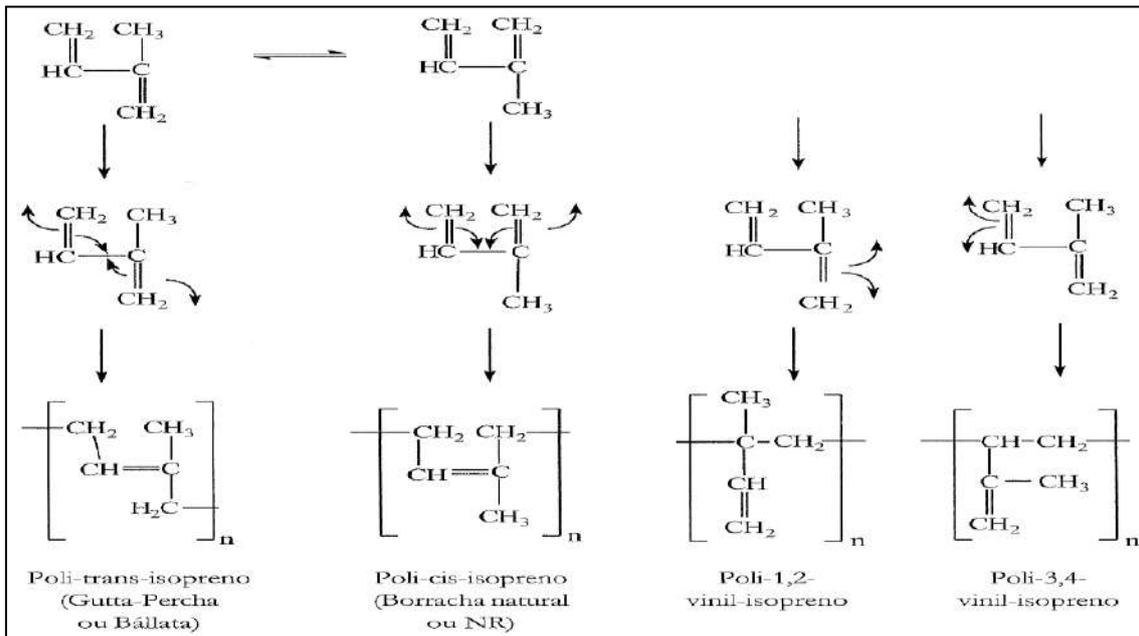


Figura 5 - Estruturas químicas espaciais em equilíbrio do isopreno líquido e seus respectivos polímeros isômeros

Fonte: (CANEVAROLDO Jr., 2006)

- **Taticidade:** representa a regularidade espacial com que grupos laterais são alocados na cadeia polimérica. Eles podem estar ligados na mesma ordem (cabeça-cauda), mas diferem nos seus arranjos espaciais, podendo ser isotático, atático ou sindiotático, conforme representado na FIGURA 6 (MANO, MENDES, 2001).
 - i. **Polímeros isotáticos:** as unidades monoméricas dispõem-se ao longo da cadeia polimérica de modo que seus grupos laterais estejam do mesmo lado do plano.
 - ii. **Polímeros sindiotáticos:** as unidades monoméricas dispõem-se ao longo da cadeia polimérica de forma que seus grupos laterais fiquem dispostos alternadamente em relação ao lado do plano.

- iii. **Polímero atático ou heteroatático** - Quando as unidades monoméricas dispõem-se ao longo da cadeia polimérica ao acaso, ou seja, de maneira desordenada.

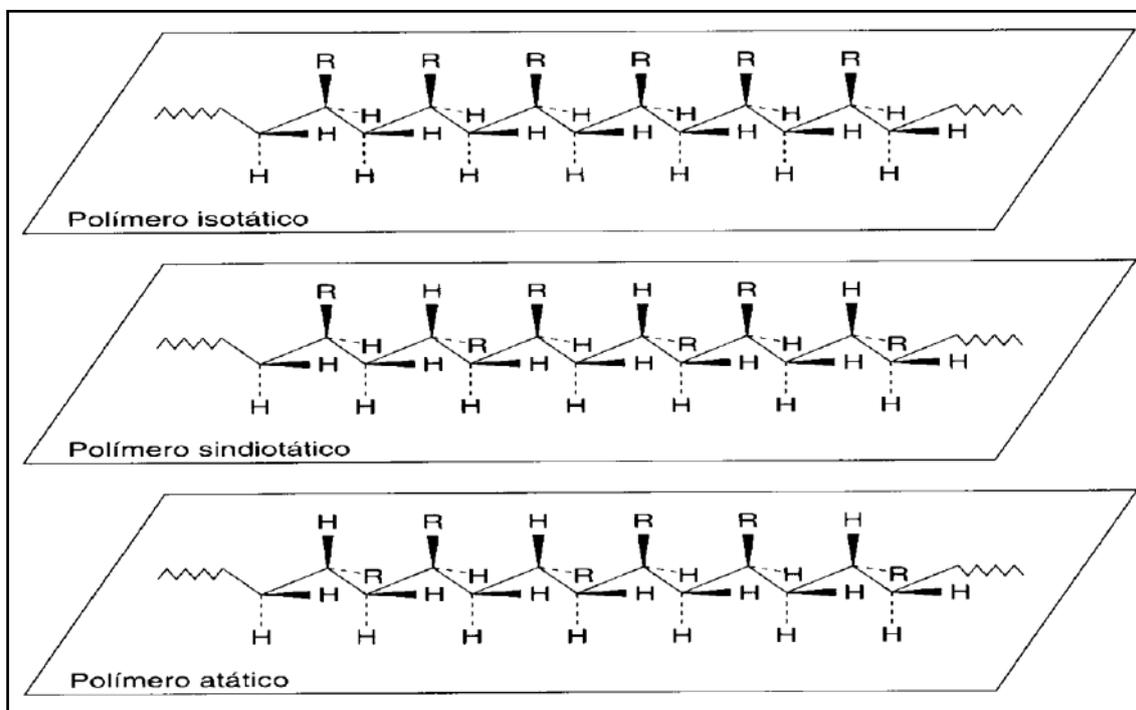


Figura 6 - Formas isoméricas configuracionais em reações de polimerização.

Fonte: (MANO, MENDES, 2001)

1.1.6. Quanto ao comportamento mecânico

- **Plástico** – material polimérico de elevada massa molar, polímero sólido forma acabada, capaz de ser moldado em várias formas (filamentos, películas e outras). Os plásticos podem ser termoplásticos (tem a capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão) ou termofixos (plástico que amolece uma vez com o aquecimento, sofre o processo de cura, com a formação de ligações cruzadas).
- **Elastômero** – polímero que, após cessar a aplicação de uma tensão, recupera rapidamente a sua forma e dimensões iniciais, podendo se deformar elasticamente até duas vezes o seu comprimento em temperaturas ambientes. O látex é um exemplo de elastômero.

- **Fibra** – termoplástico orientado na mesma direção das cadeias poliméricas posicionadas paralelas ao sentido longitudinal. As Fibras podem ser naturais, artificiais ou sintéticas.

1.1.7. Estrutura molecular no estado sólido

Conforme o modo como às cadeias poliméricas estejam empacotadas, elas podem ser cristalinas, quando apresenta ordenamento regular e repetitiva ou amorfa, quando estiver desordenada. Os arranjos atômicos são muito complexos, se devem pela formação de grandes cadeias moleculares. O grau de cristalinidade de um determinado polímero, quando resfriado da fusão, vai depender da taxa de resfriamento e da configuração da cadeia. Para se atingir uma situação de equilíbrio, onde os segmentos poliméricos assumam conformações favoráveis à obtenção de estruturas repetidas, ordenadas e regulares, é necessário certo tempo. Desta maneira é praticamente impossível a ocorrência de uma estrutura 100% cristalina; na realidade, regiões cristalinas convivem com regiões amorfas e, em consequência, os polímeros são semicristalinos. Em contrapartida existem polímeros inteiramente amorfos.

Diversas teorias têm sido propostas para descrever a morfologia de polímeros semicristalinos, entre elas dois modelos básicos são utilizados atualmente:

- a. **Modelo da micela franjada:** é o modelo mais antigo e mais simples, onde a estrutura semicristalina é considerada constituída de cristalitos pequenos dispersos em uma matriz amorfa. Utiliza-se para descrever a morfologia de polímeros com uma cristalinidade muito baixa.
- b. **Modelo das cadeias dobradas:** é o modelo que apresenta a maior aceitação atualmente. Neste modelo as cadeias moleculares estão dobradas sobre si mesmas, entre as lamelas e orientadas perpendicularmente às mesmas (MANO, 2001).

No resfriamento a partir do estado fundido de um polímero cristalizável ocorre a formação, na matriz, de vários pontos individuais de nucleação. De acordo com as condições de cristalização esses núcleos podem crescer de forma radial, formando os esferulitos, com vários tamanhos e perfeições, ou pode ser favorecido um crescimento axial dando origem aos axialitos (MANO, 2001, CANEVAROLO Jr., 2006).

Os polímeros formados por meros de estrutura quimicamente complexa apresentam baixa susceptibilidade para a formação de cristais, enquanto que, uma estrutura polimérica mais simples, como o polietileno, favorece a formação de cristais. Diversos outros fatores podem afetar a cristalinidade dos polímeros, dos quais podem ser destacados os seguintes: linearidade da cadeia, taticidade, polaridade e rigidez da cadeia (CANEVAROLO Jr., 2006).

1.2. Peso Molecular

Os polímeros são materiais que apresentam uma longa cadeia polimérica; quanto maior o tamanho da cadeia, maior é o peso molecular. O peso molecular influencia diretamente as propriedades do polímero. Quanto maior o peso molecular, maior será a resistência à tração e a temperatura de fusão deste polímero. Pesos moleculares elevados são observados em polímeros de cadeias muito longas.

O peso molecular final de um polímero depende do crescimento de suas cadeias poliméricas. Durante a polimerização, nem todas as cadeias do polímero atingem o mesmo tamanho, resultando numa distribuição de comprimentos de cadeias ou pesos moleculares.

O peso molecular médio de um polímero pode ser determinado pela medição de propriedades físicas, tais como a viscosidade e pressão osmótica. Pelo ensaio de viscosidade, temos que quanto maior a cadeia polimérica, maior será a viscosidade do polímero. Existem diversas formas de se calcular o peso molecular médio, dentre elas podemos citar o peso molecular numérico médio (baseado na fração numérica das cadeias dentro das várias faixas de tamanho das mesmas) e o peso molecular ponderal médio (baseado na fração em peso das moléculas nas várias faixas de tamanho).

De uma maneira geral, as propriedades dos polímeros são influenciadas pelo peso molecular, variando de uma maneira assintótica, como pode ser visto na FIGURA 7 (MANO, 1991). Quando possui baixos pesos moleculares ocorre uma significativa variação nas propriedades, mas, à medida que aumenta o peso molecular, ocorre uma menor variação.

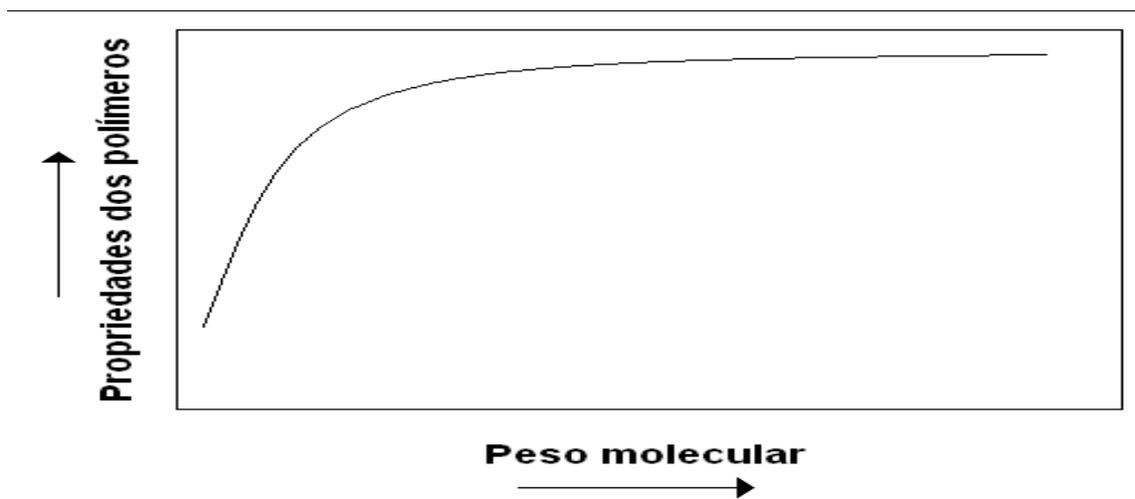


Figura 7 - Variação das propriedades dos polímeros em função do peso molecular

Fonte: (MANO, 1991)

Uma maneira alternativa para expressar o tamanho médio da cadeia de um polímero é pelo grau de polimerização, que é o número médio das unidades de repetição em uma cadeia. O grau de polimerização é obtido dividindo o peso molecular numérico médio pelo peso molecular do mero. Quanto maior o grau de polimerização, maior será o peso molecular do polímero.

1.3. Forças moleculares

As ligações existentes entre os meros da cadeia de um material polimérico são ligações primárias fortes ou intramoleculares, que podem ser de um dos seguintes tipos: iônica ou eletrovalente, coordenada, metálica e covalente.

As existentes entre as cadeias, ramificações e grupos laterais, são ligações secundárias fracas ou intermoleculares, podendo ser: dipolo-dipolo, dipolo-dipolo induzido e ponte de hidrogênio.

A FIGURA 8 (CANEVAROLDO Jr., 2006) apresenta a energia de ligação que alguns polímeros apresentam em sua estrutura.

Ligação	Energia de ligação (Kcal/mol)	Estabilidade da ligação com relação à ligação C-C	Distância de ligação (Å)	Exemplo de polímero	Posição da ligação (*)
C≡N	213	Mais estáveis ↑	1,16	PAN	GL
C=C	194		1,20		
C=O	171		1,23	Poliéster	GL
C=N	147		1,27		CP, GL
C=C	147		1,34	Polidienos	CP, GL
C-F	120		1,35	Polifluorados	GL
C=S	114		1,71		
O-H	111		0,96	Polióis	GL
C-H	99		1,09	PE	GL
N-H	93		1,01	Náilons	GL
Si-O	88		1,64	Siliconas	CP
C-O	84		1,43	Poliéter, Poliéster	CP, GL
C-C	83		1,54	Polietileno PE	CP
S-H	81		1,35		
C-Cl	79**	Mais instáveis ↓	1,77	PVC	GL
C-N	70		1,47	Náilons	CP
C-Si	69		1,87	Silicona	GL
C-S	62		1,81	Borracha vulcanizada com S	GL
S-S	51		2,04	Ponte de S	GL
O-O	33		1,48	Peróxidos	CP

*CP = cadeia principal; GL = grupo lateral; **depende da ligação vizinha, por exemplo, reduz para 70 Kcal/mol na presença de HCL

Figura 8 - Algumas ligações covalentes comuns em polímeros

Fonte: (CANEVAROLDO Jr., 2006)

1.4. Comportamento mecânico dos polímeros

A viscoelasticidade no polímero é uma característica muito importante, pois eles são viscosos como os líquidos e, ao mesmo tempo, elásticos como os sólidos Hookeanos. Esse comportamento viscoelástico depende da estrutura molecular; a porção elástica depende dos ângulos e distâncias interatômicas, enquanto que a fração viscosa ou plástica é influenciada pelo atrito e escoamento das moléculas (CANEVAROLO Jr., 2006).

Quando são solicitados elasticamente, ocorre um deslocamento dos ângulos e das distâncias entre os átomos, o que permite certa deformação elástica na direção da tensão aplicada. Pode existir um pequeno deslocamento das moléculas adjacentes, que será “freado” pelas ligações secundárias ou de Van de Waals. Na FIGURA 9 (CALISTER Jr., 2008) podem ser vistos os estágios de deformação plástica de um polímero semicristalino onde (a) temos duas lamelas adjacentes com cadeias dobradas e o material amorfo interlamelar após a deformação elástica, na (b) indicação das lamelas com cadeias dobradas, em (c) a separação de segmentos de blocos cristalinos e em (d) a orientação dos segmentos de blocos e das cadeias de ligação com o eixo de tração no estágio final de deformação plástica. (CALLISTER Jr., 2008).

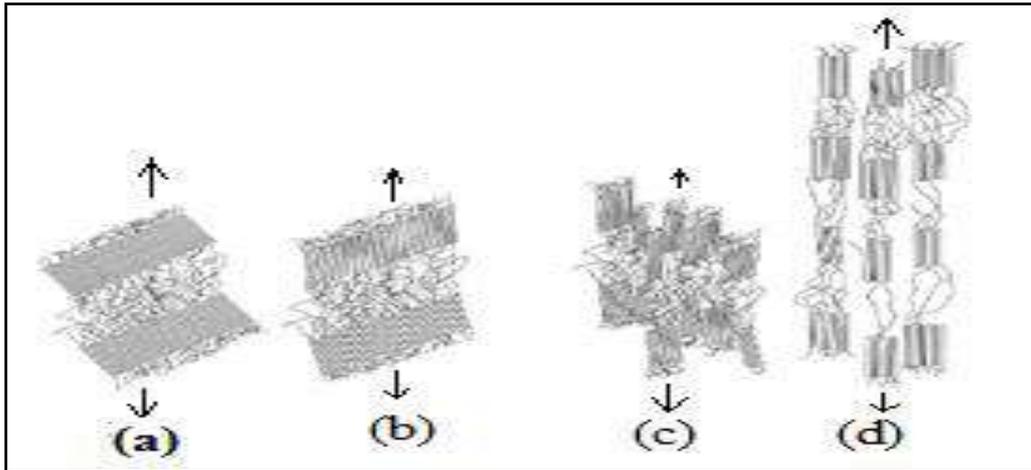


Figura 9 - Mecanismo de deformação plástica

Fonte: (CALLISTER, 2008)

Caracteriza-se o comportamento mecânico dos materiais poliméricos pelas suas propriedades mecânicas como: o módulo de elasticidade, resistência à tração, resistência à flexão, ao impacto, alongamento etc. A abaixo estão mostrados os comportamentos típicos dos polímeros pelas curvas tensão-deformação. Na curva **A** da FIGURA 10, o material fratura quando ainda está se deformando elasticamente, curva de um polímero frágil. A curva **B**, onde o material apresenta deformação elástica seguida de deformação plástica, representa o comportamento de um material plástico. Na curva **C** observa-se o comportamento característico dos elastômeros, que apresentam um elevado alongamento até atingirem a ruptura.

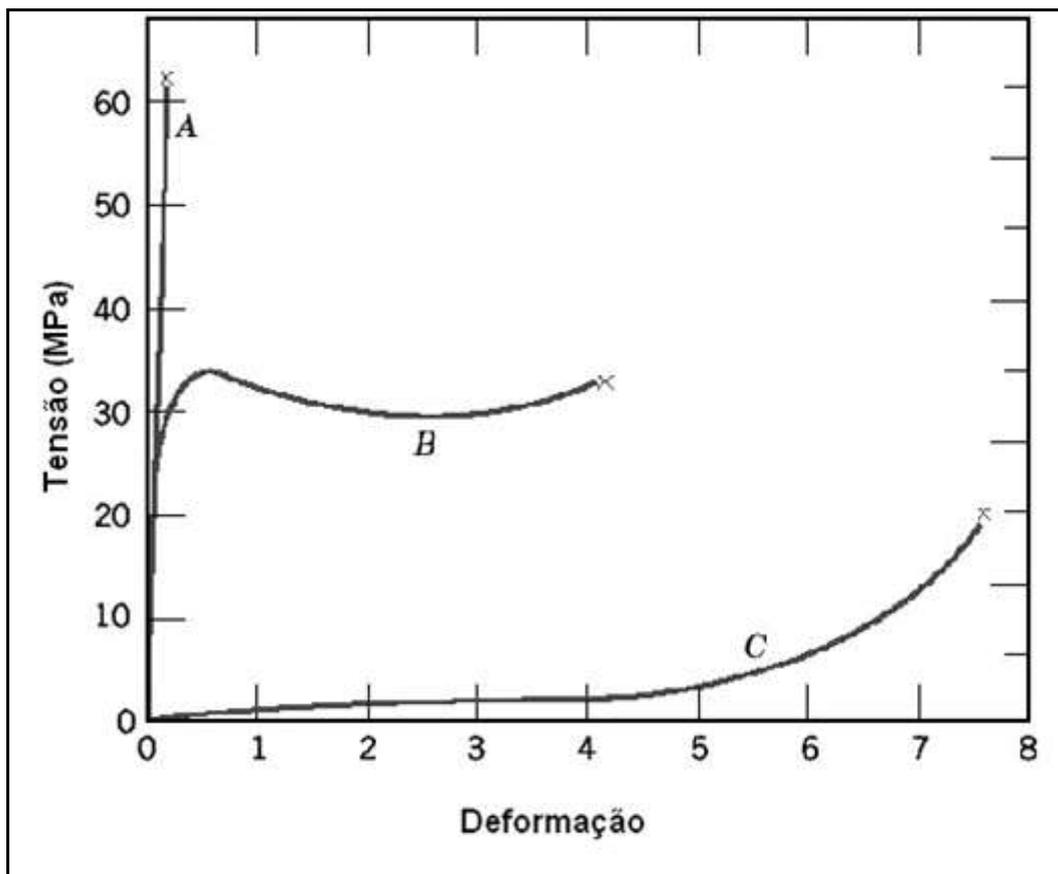


Figura 10 - Curvas tensão x deformação

Fonte: (CALISTER Jr., 2008)

1.5. Temperaturas de transição características

A mobilidade da cadeia de um polímero depende da agitação dos átomos nas moléculas, que dependem da temperatura, pois a agitação varia diretamente com a temperatura do material. Essa mobilidade determina as características físicas do material. As temperaturas de transição mais importantes nos polímeros são as temperaturas: de transição vítrea, de fusão cristalina e de cristalização.

A temperatura de transição vítrea (T_g) é aquela em que as cadeias da fase amorfa adquirem mobilidade (mudança de conformação). Abaixo da T_g , o polímero não possui energia interna suficiente para o deslocamento das cadeias, estando no estado vítreo, apresentando-se duro, rígido e quebradiço (CANEVAROLO Jr., 2006).

A temperatura de fusão cristalina (T_m), na realidade um valor médio, é onde, no aquecimento, desaparecem as regiões cristalinas com a fusão dos cristalitos. Em

consequência, esta transição só deve ser considerada para os polímeros semicristalinos, pois os polímeros amorfos não possuem fase cristalina.

Existem os fatores que interferem nas transições T_g e T_m dentre os quais podem ser citados: rigidez da cadeia principal, polaridade, grupo lateral, simetria e massa molecular. A variação do volume específico, que mede o volume total das cadeias poliméricas, é uma maneira conveniente para de determinar praticamente estas duas temperaturas. A FIGURA 11 mostra a variação do volume considerando a divisão dos polímeros em apenas dois grandes grupos, amorfos e cristalinos (CANEVAROLO Jr., 2006).

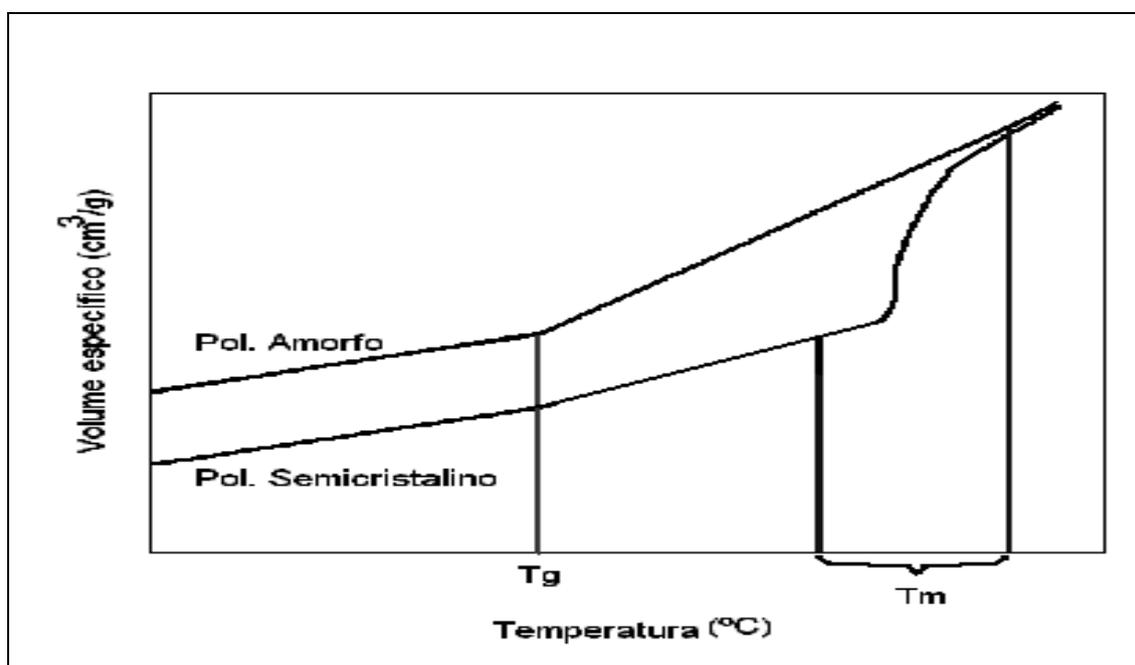


Figura 11 - Variação do volume com a temperatura, com indicação da T_g e da T_m

Fonte: (CANEVAROLO Jr., 2004)

1.6. Degradação em polímeros

As deteriorações nos materiais poliméricos apresentam diferentes mecanismos de exteriorização, são diferentes em relação aos materiais metálicos, pois os metais a deterioração é normalmente de natureza eletroquímica, enquanto que nos polímeros é devida, principalmente, a fenômenos físico-químicos. Assim, a deterioração nos metais é designada como corrosão, enquanto que nos polímeros é conhecida como degradação (MANO et al, 2005; TAVARES, 2007).

A degradação em polímeros está associada a mudanças que ocorrem nas propriedades desses materiais causadas, normalmente, por reações químicas que produzem cisões da cadeia macromolecular dos mesmos. Essas reações podem ser iniciadas pela presença de diversos agentes ambientais, podendo ocorrer no processamento, na estocagem, sua utilização etc. Os tipos de degradação podem ser classificados de acordo com o agente responsável pela modificação do polímero conforme apresentado na TABELA 3 (MANO et al, 2005; TAVARES, 2007).

Tabela 3 - Tipos de degradação em polímeros

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

Fonte: (MANO et al, 2005)

Vejamos a definição dos tipos de degradação citados na TABELA 3 (acima).

1.6.1. Fotodegradação.

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

O policarbonato, por exemplo, após sua exposição à fotodegradação, pode produzir mudança de coloração, redução de tenacidade e fragilização. Essa degradação pode ser resultante de dois diferentes mecanismos, o de rearranjo fotoFries e

fotooxidação. O tipo de mecanismo depende do comprimento de onda da radiação incidente sobre o PC. Todavia, face os estudos terem sido realizados em diferentes condições de exposição, isto é, com diferentes fontes de luz e intensidades, verifica-se que as faixas de comprimento de onda para cada mecanismo não estão perfeitamente definidos (DIEPENS, 2008; PICKETT, 2008).

1.6.2. Termodegradação ou degradação térmica:

Quando o polímero é exposto elevadas temperaturas ocorrem mudanças químicas. Este tipo de degradação pode ocorrer durante o uso do polímero, porém é mais comum ocorrer durante seu processamento (CARROCCIO, 2002). Pode ocorrer, dependendo da temperatura, a reação do polímero com impurezas ou aditivos presentes.

As energias de ligação das ligações químicas mais frequentes em polímeros comerciais estão listadas na FIGURA 1. Estas ligações poderão ser quebradas se uma energia igual ou superior for fornecida ao polímero na forma de aquecimento em um período de tempo curto ou longo (DE PAOLI, 2008).

Interações intermoleculares e as intramoleculares podem afetar fortemente a temperatura de início de decomposição térmica de um polímero. Isso relaciona-se à forma como o calor é transportado na massa polimérica, ou seja, à sua condutividade térmica. O transporte de calor mais eficiente favorecerá a degradação térmica mais homogênea em todo o material, o inverso causará uma degradação superficial ou localizada. A mobilidade das macromoléculas a uma determinada temperatura também afetará a sua estabilidade térmica naquela temperatura. Ou seja, também é necessário levar em consideração as temperaturas de transição de fase de primeira e segunda ordens do polímero. A mobilidade das macromoléculas será afetada também pelo grau de cristalinidade e pela forma como a fase cristalina se localiza no material polimérico depois de processado (DE PAOLI, 2008).

O enovelamento ou também conhecido grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas é um fator que afeta a dissipação de energia térmica. Espera-se que um polímero com baixo grau de cristalinidade tenha um maior grau de enovelamento com o aumento da massa molar ou com o aumento do número de ramificações na cadeia. Maior enovelamento levará a uma maior restrição aos movimentos macromoleculares e uma menor dissipação da energia térmica, com maior probabilidade de quebra de ligações químicas. (DE PAOLI, 2008).

Assim a temperatura de degradação térmica dependerá da energia das ligações químicas que constituem os polímeros, mesmo que as ligações sejam somente covalentes. A energia de ligação é influenciada pelos substituintes ao longo da cadeia, pelo número de ramificações da cadeia do polímero e pela presença ou não de mais de dois tipos de meros diferentes (DE PAOLI, 2008).

Os polímeros, geralmente, são bons isolantes térmicos (ou seja, tem baixa condutividade térmica), o tempo de exposição a uma determinada temperatura e a velocidade de aquecimento também exercerão um efeito marcante na sua estabilidade térmica. Assim, por exemplo, a exposição de filmes de polietileno a 50°C durante períodos da ordem de minutos não causará nenhuma reação química de degradação, porém se eles forem expostos a essa temperatura durante horas se observará um amarelecimento típico de processos de termo-oxidação. Quando o polímero estiver no estado fundido, durante o processamento, o tempo de residência será uma variável importante para definir se haverá ou não degradação térmica durante o processamento (DE PAOLI, 2008).

Podem ocorrer quebras nas ligações com energia térmica inferiores a 200°C devido a "sistemas condensados" onde a energia vibracional é rapidamente dissipada por todas as moléculas e ligações. No entanto, se a distribuição de energias é "Maxweliana", certa fração de ligações em algumas macromoléculas poderão estar em um estado vibracional excitado correspondendo a uma energia mais alta que a média. Como a fração de ligações em um estado vibracional alto aumenta com a temperatura, pode ocorrer que um nível de energia repulsiva seja atingido, isto é, ocorrer o rompimento de uma ligação com um pequeno aumento de temperatura. No entanto, ocorrerá uma propagação muito rápida das reações químicas radiculares depois que elas forem iniciadas. Como, por exemplo, a reação de oxidação que ocorre como uma reação em cadeia. Assim, podem ocorrer modificações químicas significativas à temperaturas relativamente baixas, especialmente se ocorrer uma reação em cadeia.

A outra explicação para a ocorrência de rompimentos de ligações na cadeia principal à temperatura ambiente, está associada à probabilidade de ocorrer uma interação construtiva entre os movimentos vibracionais das ligações C-C ao longo da cadeia. Se os movimentos vibracionais estiverem fora de fase, a sua interação será destrutiva. E, caso contrário, os movimentos vibracionais estiverem em fase ocorrerá uma amplificação do efeito por interação construtiva. Desta forma há uma determinada probabilidade que

ocorra o efeito construtivo em certo número de ligações químicas ao longo da cadeia principal, ao ponto de termos uma probabilidade para a acumulação de energia em uma única ligação. Se esta energia for maior que a energia da ligação, então, estatisticamente é possível ocorrer o rompimento desta ligação a temperaturas muito mais baixas do que aquelas onde se atinge a energia da ligação química envolvida. Resumindo, em polímeros lineares compostos de unidades repetitivas idênticas com a mesma energia de ligação, as quebras de ligação ocorrerão, mesmo a temperatura ambiente, com uma distribuição estatística ao longo da cadeia e em todas as macromoléculas do sistema. Neste caso a quebra de ligações é um processo puramente estocástico (teoria matemática das probabilidades) e depende da massa molar (DE PAOLI, 2008).

1.6.3. Degradação química:

Ocorre em processos induzidos por agentes químicos (ácidos, bases, solventes, gases etc.) colocados em contato com o polímero (SCHNABEL, 1982).

A degradação oxidativa no policarbonato pode ser caracterizada por meio da espectroscopia no infravermelho, analisando-se as bandas referentes aos produtos de oxidação. Na análise utiliza-se, geralmente a banda da carbonila, cujo comportamento indica a tendência do processo de degradação. Todavia o processo de oxidação não pode ser explicado simplesmente pela formação e/ou modificação destes radicais (WEBER, 2010).

1.6.4. Biodegradação:

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

1.6.5. Degradação mecânica:

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

1.6.6. Degradação induzida por radiação de alta energia:

São radiações ionizantes, como radiação eletromagnética (raios X e) ou radiação corpuscular (elétrons rápidos, nêutrons, produtos de fissão nuclear etc.) não é específica com relação à absorção (WEBER, 2010).

Na exposição à radiação gama pode ocorrer, basicamente, um dos seguintes efeitos (SEGUCHI, 2002; RAMANI, 2003):

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

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

Em consequência os polímeros irradiados são agrupados em duas categorias: os que apresentam reticulação e os que sofrem cisão. De uma maneira geral, as principais modificações decorrentes da irradiação observados nos materiais poliméricos estão apresentadas na TABELA 4.

Tabela 4 - Efeitos nas propriedades de materiais poliméricos em função da irradiação gama produzindo reticulação ou cisão

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

Fonte: (MIGUEZ SUAREZ, 1999)

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

O polímero apresenta uma degradação devido ao processamento e a sua utilização que depende da estrutura química, do ambiente, da presença de defeitos estruturais, de impurezas oriundas da polimerização e de estabilizadores. O tipo de

degradação esperada ocorrer no polímero irá determinar o ensaio de caracterização a ser utilizado em seu estudo. (CARROCCIO, 2002; TURTON, 2001; WEBER, 2010).

Dependendo do seu tipo e do ambiente onde está exposto o polímero, a degradação pode, em certos casos, ocorrer em tempos muito longos como por ser visto na TABELA 5. Assim verifica-se que o estudo da degradação polimérica, para algumas áreas de aplicação, se torna demorado e dispendioso (WEBER, 2010).

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

Tabela 5 - Tempo de vida útil requerido para polímeros em função da área de aplicação

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

Fonte: (GIJSMAN, 2008)

1. CONCEITOS SOBRE O POLICARBONATO (PC)

1.1. Definições e aplicações

O policarbonato pertence à família dos poliésteres, que resultam da condensação de poliácidos com poliálcoois. Devido à presença do grupo carbonila (-O-CO-C-) na cadeia principal, esse polímero recebe o nome de policarbonato. Podendo ainda ser aromático ou alifático (PAKULL, 1991).

Entre os policarbonatos, temos os aromáticos que podem ser preparados a partir de vários bisfenóis, sendo o de Bisfenol-A o mais importante entre outros, devido à combinação de propriedades obtida. O policarbonato de Bisfenol-A ou difenil carbonato contém anéis benzênicos e grupos carbonato na cadeia principal e grupos metila ligados à cadeia, onde o grupo funcional cromóforo é o carbonato, destacado na cor preta, apresentando estrutura básica mostrada na FIGURA 12 abaixo (WIEBECK; HARADA, 2005).

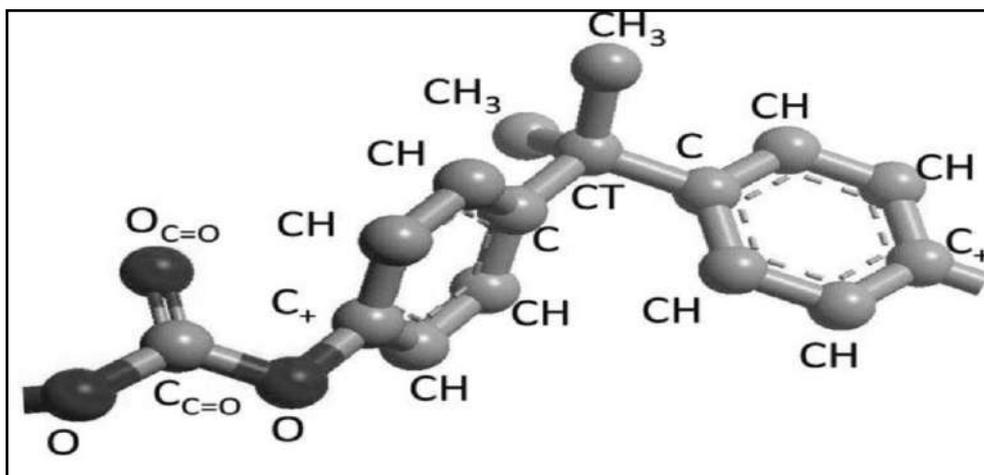


Figura 12 - Estrutura básica do policarbonato de Bisfenol-A

Fonte: (VORSELAARS, 2009)

Esse PC é um termoplástico de engenharia obtido da Policondensação do fosgênio e do Bisfenol-A (CANEVAROLDO Jr., 2006). E o PC de Bisfenol – A apresenta, além das características citadas anteriormente, ser transparente, com elevada resistência mecânica de tração e ao impacto e apresenta estabilidade dimensional ao calor, boa resistência ao fogo e estabilidade química (HAGENAARS, 2002; OKUYAMA, 2003; OTHMAN, 2006).

Ele apresenta a temperatura de fusão cristalina da ordem de 275°C e a de transição vítrea de 150°C, sendo considerada elevada em consideração ao poliestireno que é de 100°C. Isso pode ser atribuído a restrição de movimento dos segmentos da cadeia, como o anel aromático e às grandes unidades repetitivas (MELO, 2004).

Este polímero é utilizado para fabricação de placas e chapas transparentes para a substituição do vidro, onde se necessita uma boa transparência a presença de ductilidade no material, como no caso de janelas de avião, tetos solares transparentes em edificações, entre outras aplicações como na fabricação de CDs (CANEVAROLDO Jr., 2006). Ele tem aplicações na área médica, indústria automotiva, indústria de construção, produção de artefatos para instalações elétricas, produção de embalagens diversas, indústria de equipamentos óticos e fotográficos, indústria nuclear, indústria de material bélico, etc. (CALLISTER, 2008).

1.2. Sintetização do policarbonato

A sinterização do policarbonato pode ocorrer por meio de reações de Policondensação do Bisfenol-A (4,4'- difenilol-propano). Os dois processos de obtenção mais conhecidos são:

1.2.1. Policondensação do líquido ou esterificação:

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

1.2.2. Policondensação interfacial:

Nesse tipo de Policondensação o PC de Bisfenol – A é mais sintetizado, na maioria das vezes, por meio de reações de Policondensação interfacial entre o Bisfenol-A e o fosgênio (GROSS, 2001). Ver FIGURA 13.

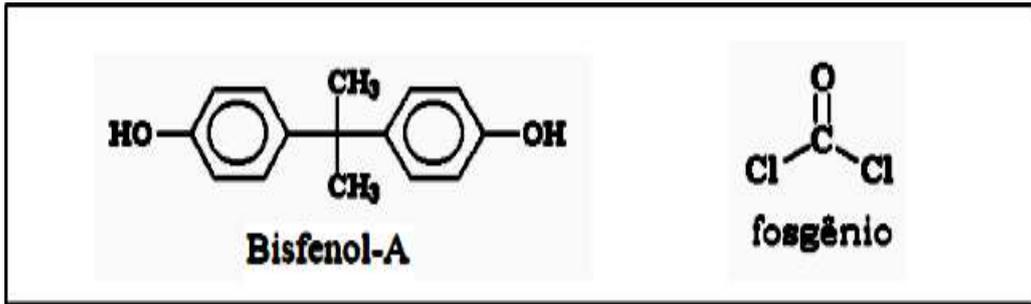


Figura 13 - Bisfenol – A e do fosgênio

Fonte: (GROSS, 2001)

Na primeira etapa da reação o Bisfenol-A é dissolvido em soda cáustica (NaOH) para formar um sal Bisfenol – A, com a liberação de duas moléculas de água, como mostrado na FIGURA 14.

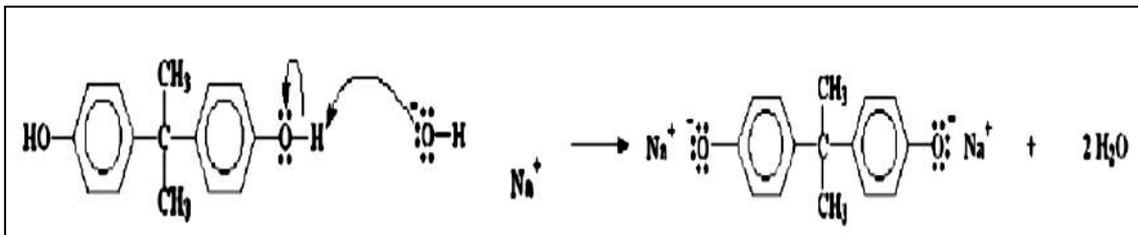


Figura 14 - Primeira etapa da reação do Bisfenol – A sendo dissolvido em soda cáustica (NaOH) para formar um sal Bisfenol.

Fonte: (GROSS, 2001)

Por seguinte, o fosgênio reage com o sal de Bisfenol-A, ocorrendo à formação de um clorofornato e a liberação de cloreto de sódio (NaCl). Ver FIGURA 15.

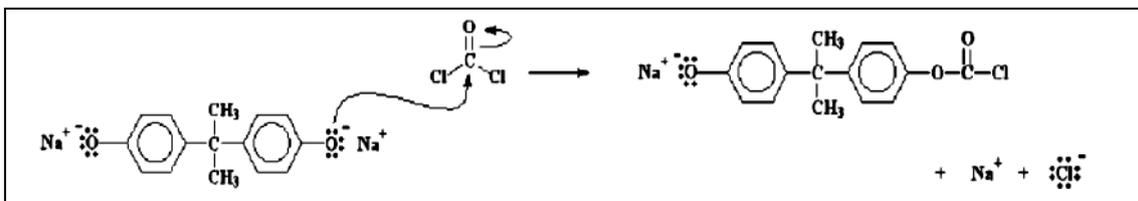


Figura 15 - Reação do fosgênio com o sal de Bisfenol – A

Fonte: (GROSS, 2001)

Assim o cloroformato reage com outra molécula de sal de Bisfenol-A dando origem a outro cloroformato de cadeia maior. Ver FIGURA 16.

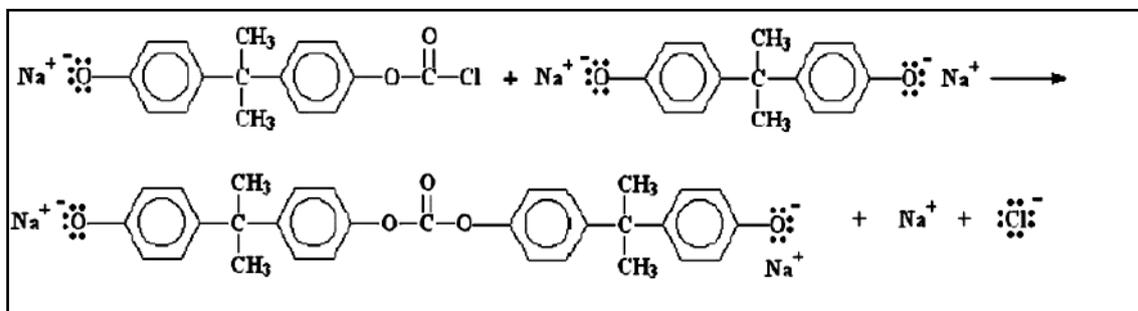


Figura 16 - Cloroformato reagindo com outra molécula de sal de Bisfenol-A

Fonte: (GROSS, 2001)

O processo continua até o momento em que não haja mais cloroformatos, dando origem ao policarbonato de Bisfenol-A.

Esta síntese de polímero possui desvantagens ambientais e de segurança a saúde, pois apresenta alta toxicidade do fosgênio e as propriedades cancerígenas do diclorometano usadas como solvente na policondensação interfacial do Bisfenol-A, bem como a produção de sais (SAJIKI, 2002, FUKUOKA, 2003). A atual preocupação por um processo de produção do PC, sem a presença de fosgênio tem produzido resultados satisfatórios. Um destes processos é a transesterificação do Bisfenol A e do difenil carbonato, que ocorre em três etapas. Ver FIGURA 17.

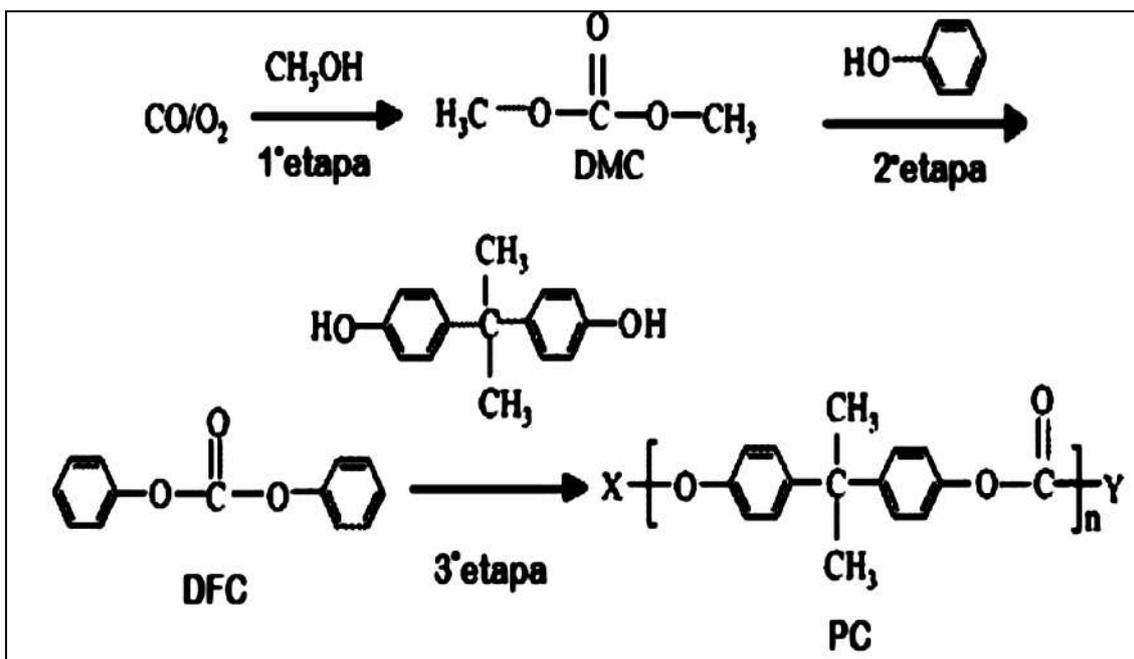


Figura 17 - Processo de polimerização do PC aromático por transesterificação do Bisfenol A com o difenil carbonato

Fonte: (KIM, 2004).

Este processo consiste, na primeira etapa, na síntese do dimetil carbonato via carbonilação oxidativa do metanol. Na segunda etapa, a transesterificação do dimetil carbonato e fenol, produz o difenil carbonato. A terceira e última etapa consiste na transesterificação do difenil carbonato, na fase fundida, com o Bisfenol-A para a produção do PC (KIM, 2004).

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

O policarbonato é um polímero que apresenta temperatura de transição vítrea em torno da temperatura de 150⁰ Celsius e temperatura de relaxação secundária $\beta = 80^0$ Celsius e relaxação secundária $\gamma = -97^0$ Celsius. A relaxação β depende do processamento térmico do polímero que e reduzido por tratamento térmico do material e

é atribuída a tensão causada pela orientação interna dos grupos laterais ou por defeitos que ocorrem durante o empacotamento no estado vítreo. Autores relacionam ao dipolo formado por moléculas de água encapsulada (MULLIKEN, 2006; WEBER, 2010).

A relaxação γ pode ser representada por modelos, entre eles temos que esta relaxação combina movimentos intramoleculares com acoplamento intermolecular (CASSU, 2005). Ver FIGURA 18.

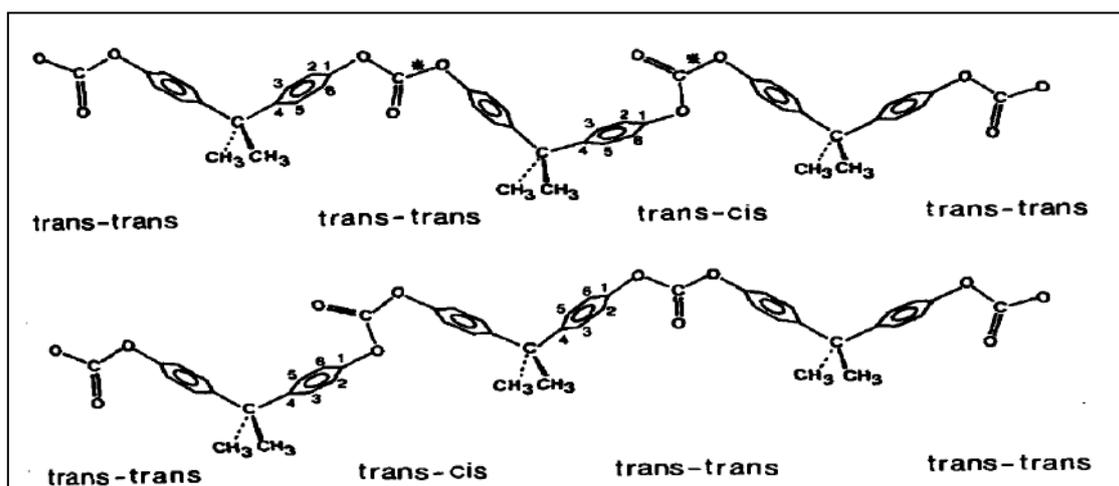


Figura 18 - Modelo representativo da relaxação do policarbonato

Fonte: (CASSU, 2005)

Este modelo propõe o movimento rotacional de dois grupos carbonatos vizinhos, em torno da ligação (C-O), que muda a conformação trans-cis para uma conformação trans-trans, com uma inversão do grupo fenila em torno do eixo C1C4 do anel aromático, resultando em uma flutuação de volume livre como consequência da translação do grupo Bisfenol A. Este processo de relaxação se difunde pela cadeia macromolecular, com sucessiva mudança conformacional, constituindo um mecanismo de rápida dissipação de tensão e, portanto, rápida absorção de energia durante o impacto. Em consequência, a alta resistência ao impacto apresentada pelo PC tem sido associada à relaxação (WEBER, 2009).

O PC vem sendo utilizado em diversas aplicações, nas indústrias de informática, de artefatos médicos, automotiva, de construção civil, de dosímetros nucleares, de material bélico etc. (STEPHEN, 2000; SIVALINGAM, 2004; KALSI, 2004).

1.3. Degradação térmica no policarbonato

Ocorre a degradação térmica em altas temperaturas durante o processamento ou em aplicações específicas e na temperatura ambiente em processos degradativos em longo prazo, que pode ser influenciada pela estrutura da cadeia polimérica, pela presença de impurezas no material, como, por exemplo: resíduos de catalisadores e resíduos metálicos, e por aditivos incorporados ao material para modificar as suas propriedades (WU; MEURE, SOLOMON; 2008).

Corantes são um tipo de aditivos que compreende os pigmentos. Estes aditivos são empregados em larga escala em materiais poliméricos podendo ser para melhorar características estéticas, requisitadas em aplicações comerciais. Porém, a presença destes aditivos pode afetar de maneira drástica a estabilidade térmica ou fotoquímica do material, retardando ou acelerando a degradação do polímero (POSPÍŠIL; NEŠPUREK; 2000).

Possíveis mecanismos são propostos para explicar a ação dos colorantes nos processos degradativos. Estes mecanismos prevêem que o oxigênio e a água podem participar diretamente da degradação, por meio da formação de espécies oxidantes com a participação do colorante ou participar de reações subsequentes de oxidação após o colorante ter sensibilizado a formação de espécies reativas no polímero (TANIELIAN, C., MECHIN, R., SHAKIRULLAH; 1992).

A ação dos colorantes na estabilidade degradativa de polímeros pode ser verificada por meio da avaliação da cinética de degradação. A termogravimetria (TG) é uma técnica muito usada para a determinação de parâmetros cinéticos, devido a sua simplicidade e inúmeras informações que podem ser obtidas das análises como energia de ativação e ordem de reação (FRAGA, F., NÚÑEZ, E.R.; 2001).

Atualmente utilizam-se três métodos termogravimétricos para a determinar parâmetros cinéticos: termogravimetria isotérmica, na qual a perda de massa é analisada em função do tempo a uma temperatura constante; termogravimetria semi-isotérmica, na qual a amostra é aquecida em uma série de temperaturas diferentes e termogravimetria dinâmica, na qual a amostra é submetida a uma rampa de aquecimento em diferentes taxas (FRAGA; NUNEZ; 2002)

Métodos de determinação de parâmetros cinéticos, como o desenvolvido por FLYNN e WALL (1996) que utilizam análise termogravimétrica isotérmica ou em taxas

de aquecimento constante, são os preferidos por requererem menor tempo de experimento. Entretanto, o método de FLYNN e WALL é limitado para decomposições de estágios simples e de cinéticas de primeira ordem (RIGOLI; CAVALHEIRO, NEUMANN; 2007)

O método de FLYNN e WALL requer três ou mais análises em diferentes taxas de aquecimento, usualmente entre 0,5 e 50 °C/min. O modelo assume como base a equação geral de cinética química (RIGOLI; CAVALHEIRO, NEUMANN; 2007).

O cálculo da energia de ativação a partir de dados obtidos por termogravimetria servem para, avaliar se os aditivos incorporados ao polímero são capazes de sensibilizar ou estabilizar o processo de degradação do polímero durante o processamento e trazer indícios sobre a estabilidade do polímero em processos de degradação térmica em longo prazo. Mesmo que o processo degradativo em longo prazo ocorra por mecanismos diferentes, muitas vezes o efeito do aditivo na degradação é similar em ambos os casos. O método de FLYNN e WALL se baseia no modelo isoconversional: a uma dada conversão o mecanismo de reação é o mesmo, independente da temperatura em que ocorra (SARON I, FELISBERTI; 2009).

É importante determinar a temperatura em que se verifica uma dada conversão em condições experimentais de diferentes taxas de aquecimento. Assim, o cálculo de energia de ativação a uma determinada conversão pode ser feito (SARON I, FELISBERTI; 2009).

Devemos ressaltar que em condições de processamento do polímero no estado fundido, a incorporação dos colorantes e a formação da massa polimérica tornam o contato dos colorantes com o oxigênio menor do que nas condições de ensaio realizadas por TG, além de que o tempo de exposição às temperaturas elevadas é pequeno. Assim, assume-se que a degradação térmica dos colorantes induzida pelas condições de incorporação ao policarbonato seja mínima (SARON I, FELISBERTI; 2009).

Acima de 400°C a decomposição térmica ou termo-oxidativa do policarbonato tem início com o rearranjo do grupo carbonato, originando produtos como ácidos fenoxibenzóicos e fenilsalicilatos. Reações subsequentes envolvendo a perda de CO ou CO₂ podem levar à formação de diversos éteres e fenóis ou então à reticulação e formação de compostos como xantonas, fenil-fenoxibenzoatos e dibenzofuranos. Em atmosfera oxidante, estes produtos podem se decompor, gerando inúmeros compostos voláteis. Já na ausência de oxigênio a decomposição do policarbonato resulta na formação de resíduos

de material reticulado. O mecanismo de decomposição térmica do policarbonato é representado na FIGURA 19 (SARON I, FELISBERTI; 2009).

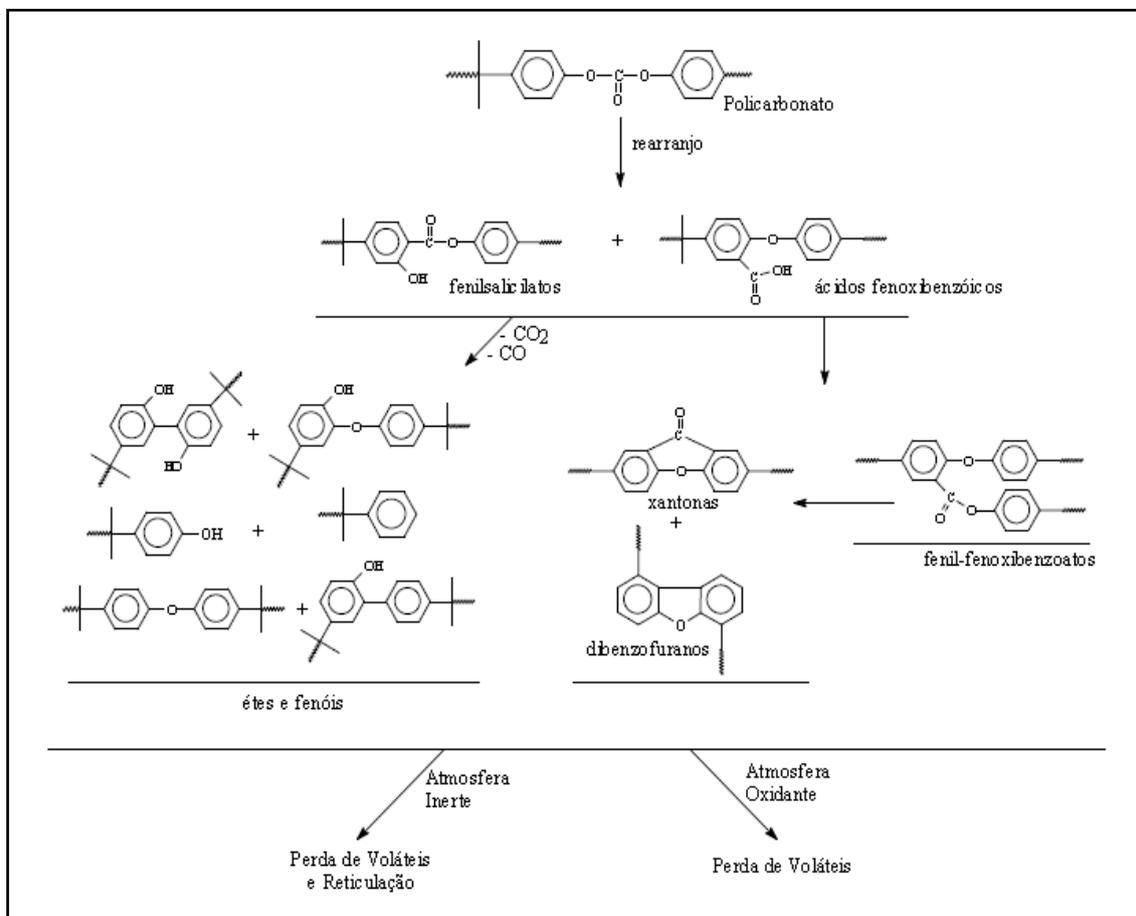


Figura 19 - Mecanismo de decomposição térmica do policarbonato

Fonte: (SARON I, FELISBERTI; 2009)

A formação de compostos voláteis é acompanhada por um decaimento na curva de TG que corresponde à perda de massa do material. O aumento da taxa de aquecimento nas análises causa o deslocamento do perfil da curva de TG para temperaturas mais altas e este efeito constitui a base do método de FLYNN e WALL para a determinação de parâmetros cinéticos (SARON I, FELISBERTI; 2009).

A taxa de conversão em um determinado valor de conversão reflete diretamente a velocidade de decomposição do material naquela conversão. Ou seja, um aumento da taxa de conversão nas amostras contendo um determinado colorante com relação ao policarbonato sem aditivos significa que este colorante acelera a decomposição térmica do material. (SARON I, FELISBERTI; 2009).

Embora as diferenças nas taxas de decomposição sejam pequenas e insuficientes para causar danos significativos ao material durante o processamento, é clara a influência da incorporação de colorantes em concentração de 1% na degradação do polímero. Estes resultados podem ser um indicativo de que em processos de degradação térmica em longo prazo também possa haver influência dos colorantes na estabilidade do polímero. Porém, nenhuma afirmação contundente a este respeito pode ser feita sem a realização de experimentos voltados a este propósito (SARON I, FELISBERTI; 2009).

A decomposição do policarbonato envolve múltiplas etapas (SARON I, FELISBERTI; 2009).

O policarbonato após submetido a temperatura de 200°C por longas horas, apresenta variação na massa molecular e uma variação na sua polidispersão, o que provoca alteração no comprimento das cadeiras do material. A cima da sua temperatura vítrea ele amolece. Para valores de temperatura muito superiores, filmes de policarbonato ficam com aspecto gelatinoso e com formação de microvazios (BARTOSIEWIC, BOOTH, 1974).

Estudo de SEKHON e colaboradores (2008) informa que devido à energia térmica a partir de recozimento do polímero, em uma determinada temperatura, faz com que ocorra o aumento da mobilidade das moléculas

1.4. Propriedade física e comportamento mecânico do policarbonato

O comportamento mecânico do PC Bisfenol-A quando submetido ao ensaio de tração apresenta ductilidade, distinguindo-o de outros polímeros termoplásticos amorfos, como o poliestireno e o poli(metacrilato de metila), que apresentam resistência a tração e modulo de elasticidade similares aos do policarbonato, mas com tenacidade inferior (CLOUGH, 1988).

O PC Bisfenol-A é amorfo com elevado índice de refração devido a grande quantidade de anéis aromáticos. É transparente e transmitem quase 90% da luz visível, mas a luz UV é quase que totalmente absorvida, causando um amarelamento, uma redução na força de impacto e há degradação de propriedades durante a exposição à luz solar. A adição de estabilizadores de UV devem ser usados para evitar a decomposição como (4-methoxy-2-hydroxybenzophenone e 2,2'-dihydroxybenzophenone) (PAKULL, 1991).

Conforme estudo de INBERG e colaboradores (2002) o policarbonato pode se apresentar dúctil (com extensivo escoamento e contração lateral) ou frágil (com pequena deformação e sem contração lateral).

O modo dúctil, a propagação da trinca é estável, formando-se uma zona plástica macroscópica com zonas de cisalhamento que se propagam através do polímero. A superfície de fratura mostra linhas de deformação claramente visíveis na superfície de fratura. Porém no modo frágil, a propagação de trinca macroscópica é instável, a zona plástica não se forma, e o estado de tensões na ponta da trinca provoca o surgimento de microcavidades ou microfissuramentos. Assim a superfície de fratura é caracterizada por uma zona espelhada próxima à ponta do entalhe, seguida por uma superfície mais rugosa, onde aspectos topográficos tipo “marca de pena” (“hackle”) e “espinha de peixe” (“mackerel”) podem ser observados (INBERG e colaboradores, 2002).

Segundo PARVIN (1981) a tenacidade a fratura do policarbonato diminui com o recozimento abaixo da Tg. Os corpos de prova com menos do que 3mm de espessura apresentam fratura dúctil com extensivo escoamento e contração lateral. Porém após o recozimento ele apresenta fratura frágil.

Estudo de CHANG (1992) informa que a tenacidade à fratura do policarbonato a -30 °C diminui com a redução do peso molecular.

PASSAGLIA (1987) pesquisou a fratura em corpos de prova de tração e verificou que a mesma possui três zonas, a primeira com trincas radiais, a segunda com leve aumento na rugosidade superficial e a terceira com linhas circunferenciais que terminam em uma região plana. Assim a fratura se inicia na quina do corpo de prova e se espalha simetricamente até a quina mais próxima, formando uma região côncava. Verificou ainda que a região inicial é de crescimento lento, de forma que várias trincas similares podem ser encontradas emanando, radialmente, da quina do corpo de prova antes de ocorrer a transição. A região de crescimento rápido da trinca apresenta uma aparência mais lisa que a região inicial, onde podem ser observadas finas linhas se espalhando ao longo do comprimento do corpo de prova. Quando o regime de crescimento rápido é atingido, o material falha. Ver FIGURA 20.

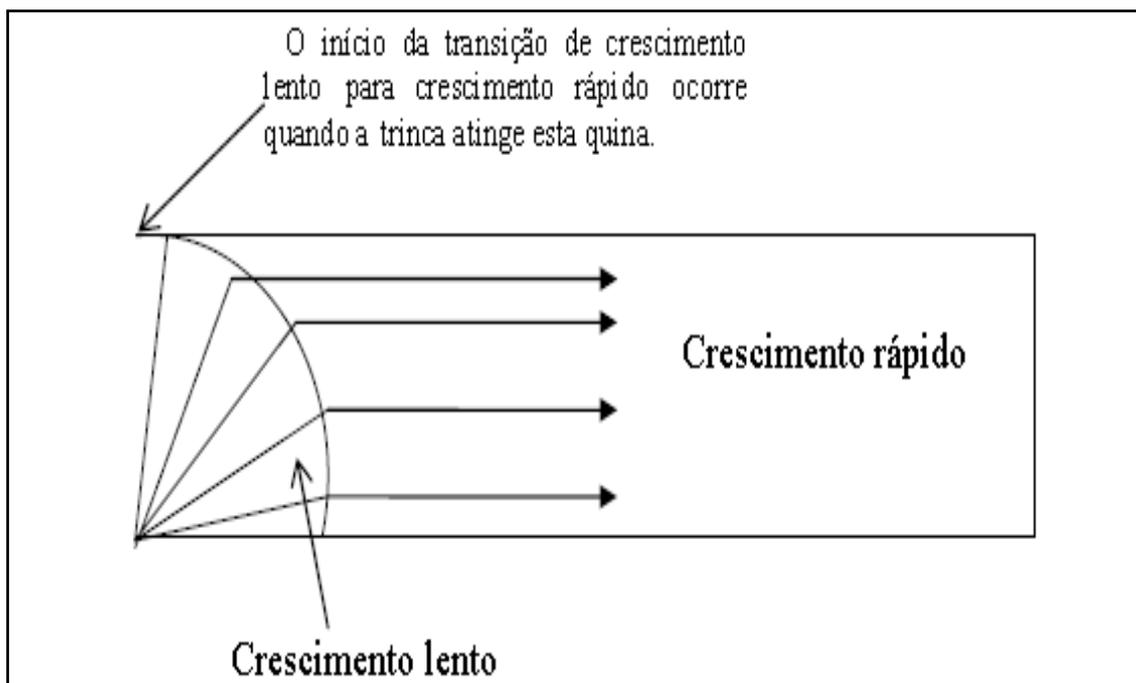


Figura 20 - Esquema da superfície da fratura em corpo de prova de tração de policarbonato

Fonte: (MELO, 2004).

Em aplicações externas, a estabilização UV é essencial. Entre os absorventes de UV comerciais, os benzotriazóis são utilizados em formulações de policarbonato. Assim as propriedades ópticas são melhoradas e volatilidade é reduzida (WILEY).

Os estabilizadores de UV em concentrações inferiores a 0,5% provocam a diminuição mais gradual na transmissão de luz com o tempo, menos de amarelecimento, e menos deterioração de certas propriedades mecânicas após exposição em uv em testes de desgaste ou de armazenamento ao ar livre (WILEY).

Na TABELA 6, são mostradas algumas propriedades deste polímero.

Tabela 6 - Propriedades típicas do policarbonato de Bisfenol-A

Propriedade	Norma	Valor
Transmitância em 220nm[%/mm]	ASTM D1003	88
Densidade [g/cm ³]	ASTM D792	1,2
Absorção de água – equilíbrio [%]	ASTM D570	0,35
Absorção de água – 24 horas [%]	ASTM D570	0,1
Resistência a tração [MPa]	ASTM D638	55-75

Resistência ao escoamento, em tração [MPa]	ASTM D638	50-65
Alongamento na ruptura [%]	ASTM D638	2-120
Módulo de elasticidade, em tração [MPa]	ASTM D638	2,4
Dureza Rockwell [R]	ASTM D785	108-122
Razão de Poisson	ASTM D638	0,37
Tenacidade à fratura, K_{Ic} [MPa m ^{1/2}]	ASTM D5045	2,2
Resistência à abrasão [mg/1000 ciclos]	ASTM D1044	10-15
Calor específico [kJ/kgK]	-	1.17

Fonte: (PAKULL e colaboradores, 1991)

2. OBJETIVO

Este trabalho teve por objetivo estudar o comportamento mecânico policarbonato avaliado por ensaios mecânicos antes e após degradação térmica.

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Equipamentos

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

Analisador térmico marca Ta Instruments, série Q500, controlado por computador ⁽²⁾.

Forno tipo mufla ⁽¹⁾.

Máquina de ensaios mecânicos, marca EMIC DL 500⁽²⁾.

Máquina de ensaios universal marca EMIC DL 20000⁽¹⁾.

Máquina de impacto, marca Ceast, modelo Resil Impactor com martelo de 7,5J ⁽²⁾.

Microscópio Estéreo, marca Olympus e modelo SZ61⁽¹⁾.

(1) Tecmetal Soluções Tecnológicas em Materiais Ltda

(2) Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial – SENAI/RS

3.2. Material

Uma amostra comercial de policarbonato de Bisfenol - A (PC) sob a forma de chapa com dimensões de 2050 mm por 1000 mm e espessura de 6mm do, fabricada por extrusão. A TABELA 7 apresenta algumas características do material estudado (PCLIGHT, 2004). O PCLIGHT é produzido industrialmente pela empresa Policarbonatos do Brasil S.A.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas comerciais da Chapa PCLIGHT

Propriedade	Norma ASTM	Valor
Tensão de escoamento	D 638	62,2 MPa
Alongamento no escoamento		5,99%
Tensão de ruptura		58,5 MPa
Alongamento na ruptura		95%
Tensão de flexão	D790	93,4 MPa

Fonte: (PCLIGHT, 2004)

3.3. Preparo do material para os ensaios

3.3.1. Confeção dos corpos de prova

Foram fabricados corpos de prova (CP's), a partir de chapa “como recebida” de PC, por usinagem mecânica, para os ensaios mecânicos segundo as normas da ASTM. Parte dos CP's permaneceram “como recebida”, enquanto que os demais foram realizados testes de tração, impacto e flexão.

3.3.2. Degradação térmica

A degradação térmica foi realizada em forno mufla, conforme FIGURA 21, da temperatura ambiente até a temperatura de 50°C, 100°C, 150°C e 200°C. Após chegar na temperatura desejada, a mesma foi mantida por um período de 5 horas. Em seguida o

forno foi desligado esperando a amostra resfriar durante 12 horas sem abrir o forno. Após o período de resfriamento era aberto o forno e retirada a amostra.

Foram utilizadas 05 amostras da chapa que foram previamente usinadas para ficarem com dimensões de 600 mm x600 mmX6 mm. A taxa de aquecimento do forno de 3,33°C/min e valores na literatura (BARTOSIEWIC, BOOTH, 1974).



Figura 21 - Forno mufla utilizado para degradação térmica.

3.4. Métodos de caracterização

A caracterização da chapa de PC foi realizada utilizando-se, como amostras, os corpos de prova dos ensaios mecânicos fabricados com o material “como recebido”. O material foi caracterizado, antes e após a degradação térmica por ensaios mecânicos e análise fractográfica.

3.4.1. Grupos de avaliação

As amostras foram separadas em 5 (cinco) grupos de avaliação, designados por letras, de acordo com o tipo e a condição do material, “como recebido” ou degradado termicamente, conforme apresentado na TABELA 8.

Em seguida foram retirados os corpos de prova de cada amostra para a realização dos ensaios e análises.

Tabela 8 - Grupos de avaliação

Grupo de avaliação	Condições de ensaio
a	Policarbonato “como recebido”
b	Policarbonato após degradação térmica de 50°C por 5 horas
c	Policarbonato após degradação térmica de 100°C por 5 horas
d	Policarbonato após degradação térmica de 150°C por 5 horas
e	Policarbonato após degradação térmica de 200°C por 5 horas

3.4.2. Caracterização mecânica

A caracterização mecânica foi realizada, antes e após carregamento, por meio de ensaios de tração, flexão e impacto. A variação observada nas características mecânicas do PC foi analisada em função da degradação produzido pelo calor.

3.4.2.1. Ensaio de tração

Foi realizado a temperatura ambiente em uma máquina universal de ensaios, como a de marca EMIC, modelo DL 20.000, segundo a norma ASTM D-638, com a velocidade de ensaio de 5 mm/min. Foram testados, 5 corpos de prova, para cada condição (como recebido e exposto a agentes de degradação), determinando-se, para cada um, através da curva tensão-deformação de engenharia, a tensão de escoamento, o alongamento na ruptura e o módulo de elasticidade. Por exemplo, a dificuldade, de se levantar a curva tensão-deformação verdadeira para o PC, é devido a propagação da deformação localizada (estricção) pela amostra, antes da ruptura (STOKES, 1995). Como representado o CP na FIGURA 22.

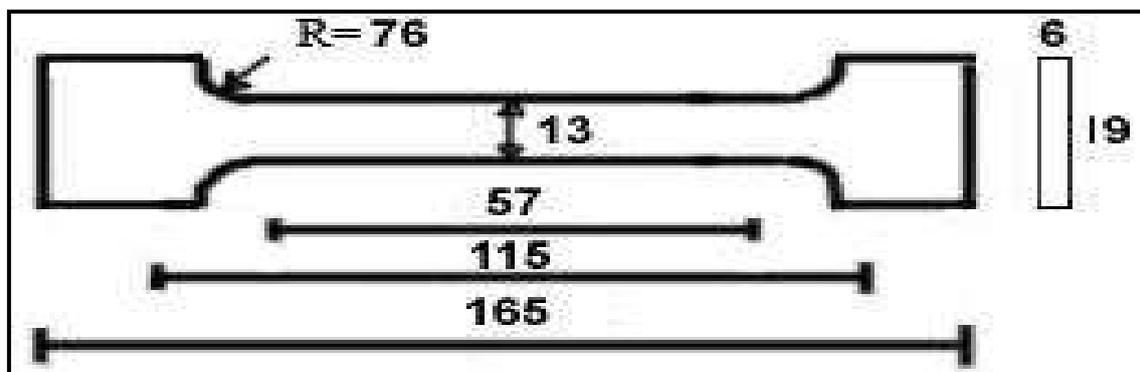


Figura 22 - Dimensões em milímetro do corpo de prova de tração.

3.4.2.2. Ensaio de Flexão em três pontos

O ensaio de flexão em três pontos foi realizado na temperatura ambiente, segundo a norma ASTM D 790-10 – Método A. em uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL 500N. Foram, testados 05 (três) corpos de (como recebido e degradado), determinando-se, para cada um, através da curva tensão-deformação verdadeira, a resistência à flexão e o módulo de elasticidade. A FIGURA .23 apresenta as dimensões do corpo de prova de flexão.

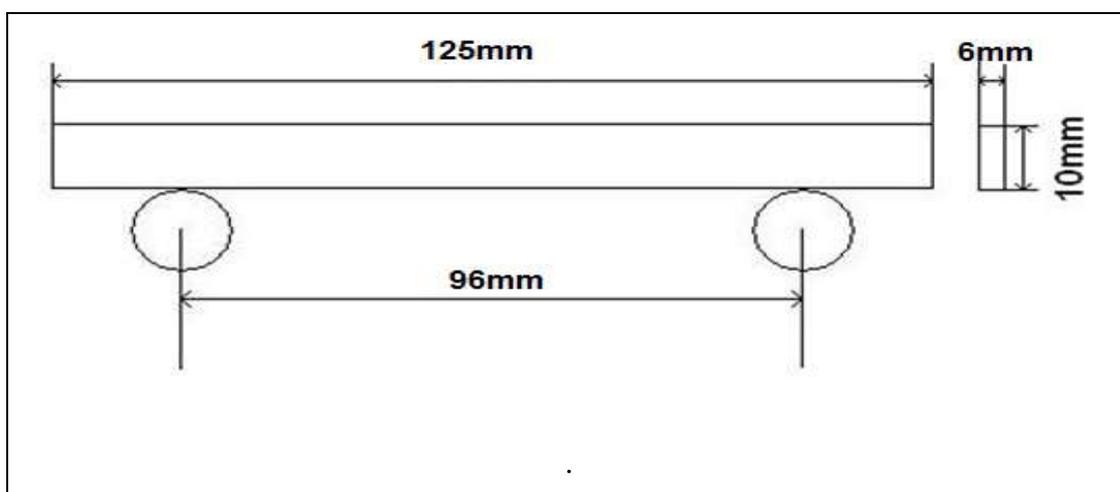


Figura 23 - Configuração do corpo de prova de flexão em três pontos.

3.4.2.3. Ensaio de impacto Izod

O ensaio de impacto Izod foi realizado, à temperatura ambiente, segundo a norma ASTM D 256-10 - Método A em uma máquina de ensaio Ceast (Resil Impactor), martelo com energia máxima de 7,5J. Foram utilizados corpos de prova tipo Charpy V com dimensões de 80 mm x 10 mm x 6 mm e entalhe em V de 45° e 2 mm de profundidade fabricados por usinagem mecânica com o entalhe produzido em brochadeira. A FIGURA 24 apresenta as dimensões do corpo de prova de impacto.

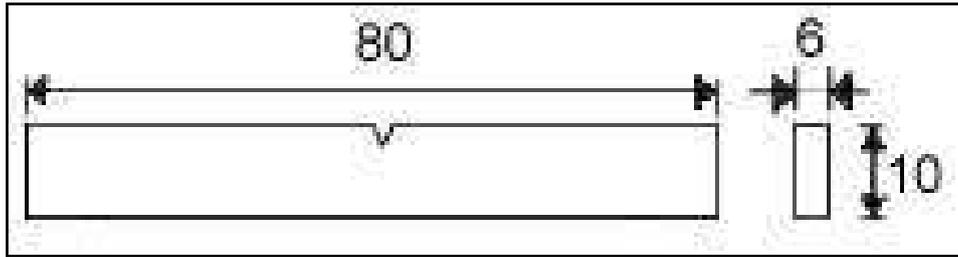


Figura 24 - Dimensões, em mm, do corpo de prova de impacto.

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

3.4.3. Caracterização visual e fractográfica

Esta caracterização teve como objetivo determinar os mecanismos de fratura, dúctil ou frágil, atuantes nos ensaios mecânicos. O PC antes e após degradação térmica, foram caracterizados por meio de exame visual da fratura dos corpos de prova de tração utilizando um microscópio estereó, marca Olympus e modelo SZ61.

3.4.4. Análise Termogravimétrica (TGA)

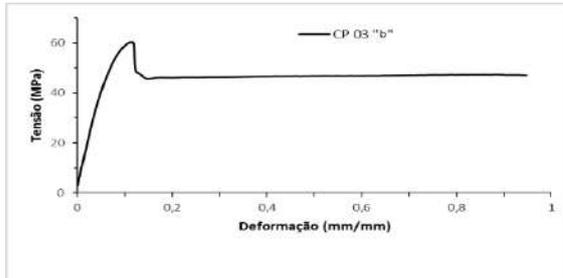
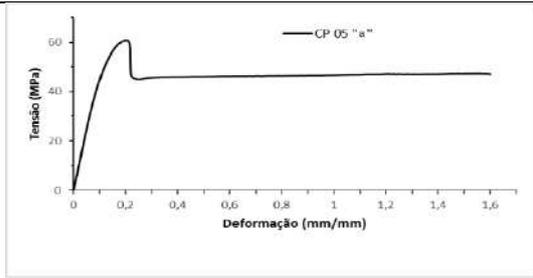
A análise termogravimétrica (TGA) do policarbonato como recebido, foi realizado em um equipamento EGA modelo TA Q500 em cadinho de platina. As amostras foram raspadas de uma amostra da chapa de PC na condição “como recebido”. Foi submetido a um fluxo de nitrogênio constante, a um ciclo de aquecimento com a temperatura variando de 27,13°C até 790°C. na velocidade de 10°C/min. Foi determinada a temperatura de início da degradação (perda de massa) apenas para a condição de como recebido do polímero na curva TGA.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aqui serão apresentados e discutidos os resultados obtidos neste trabalho, considerando a ação do calor nas propriedades mecânicas do policarbonato.

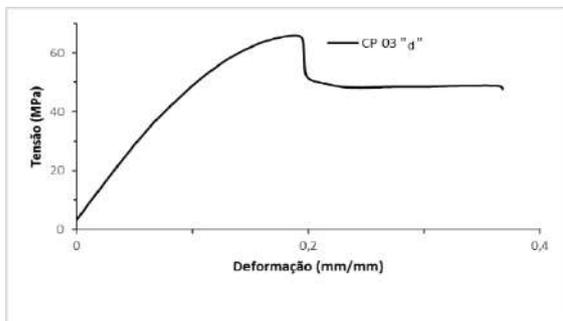
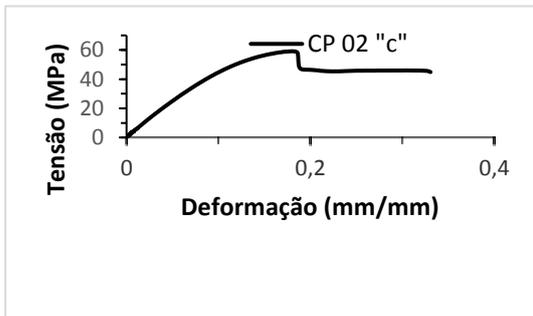
4.1. Ensaio de tração

As curvas tensão-deformação em tração do PC, antes e após a degradação térmica, estão apresentadas na FIGURA 25, que mostra curvas tensão-deformação de engenharia típicas, selecionadas entre as dos corpos de prova ensaiados em tração, para cada condição do PC. Observa-se que estas curvas são similares às curvas tensão-deformação características dos materiais poliméricos que apresentam estrição e encruamento; uma estrição localizada, que tem início no limite superior de escoamento, se propaga, após alcançar o limite inferior de escoamento, ao longo do comprimento da seção útil do corpo de prova a uma tensão praticante constante.



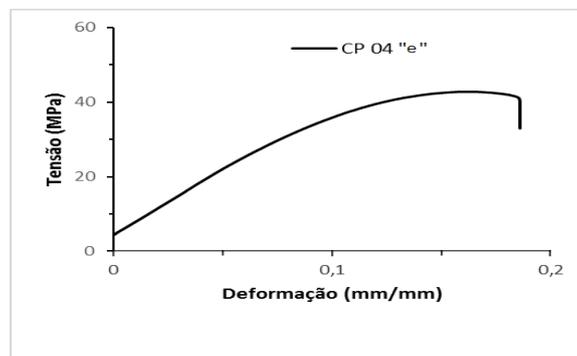
(a)

(b)



(c)

(d)



(e)

Figura 25 - Curvas tensão-deformação de engenharia típicas obtidas no ensaio de tração para cada condição do policarbonato: (a) como recebido, (b) degradado a 50°C, (c) degradado a 100°C, (d) degradado a 150°C e (e) degradado a 200°C.

Resultados das propriedades dos corpos de prova ensaiados em tração, tensão de escoamento, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, referentes ao policarbonato, antes e após degradação térmica, estão apresentados no apêndice. As médias destas propriedades em tração, para cada condição estão descritas na TABELA 9.

Tabela 9 - Propriedades em tração do policarbonato, antes e após degradação térmica

Condição	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (mm/mm)
“a”	963	60	0,8
“b”	919	57	0,4
“c”	913	59	0,3
“d”	846	68	0,3
“e”	874	45	0,1

A FIGURA 26 apresenta o aspecto macroscópico de corpos de prova de PC fraturados em tração, confirmando que a degradação térmica produziu mudanças no comportamento em tração.



Figura 26 - Figura dos corpos de prova após os ensaios (a) Corpo de prova degradado a 200°C, (b) Corpo de prova degradado a 150°C), (c) Corpo de prova degradado a 100°C, (d) Corpo de prova degradado a 50°C e (e) CP como recebido.

Observa-se que o policarbonato apresentou fratura normal com contração lateral, porém no corpo de prova degradado a 200°C apresentou uma pequena contração lateral. Verifica-se que todas as amostras de PC degradado termicamente tiveram, em relação ao como recebido, menor alongamento na ruptura. Estas diferenças nos aspectos nos corpos de prova indicam que os materiais degradados apresentam uma redução na plasticidade, confirmando os resultados numéricos obtidos no ensaio de tração.

4.2. Ensaio de flexão em três pontos

A FIGURA 27 mostra que o policarbonato não fraturou sob flexão, confirmando a sua boa resistência a este tipo de sollicitação.

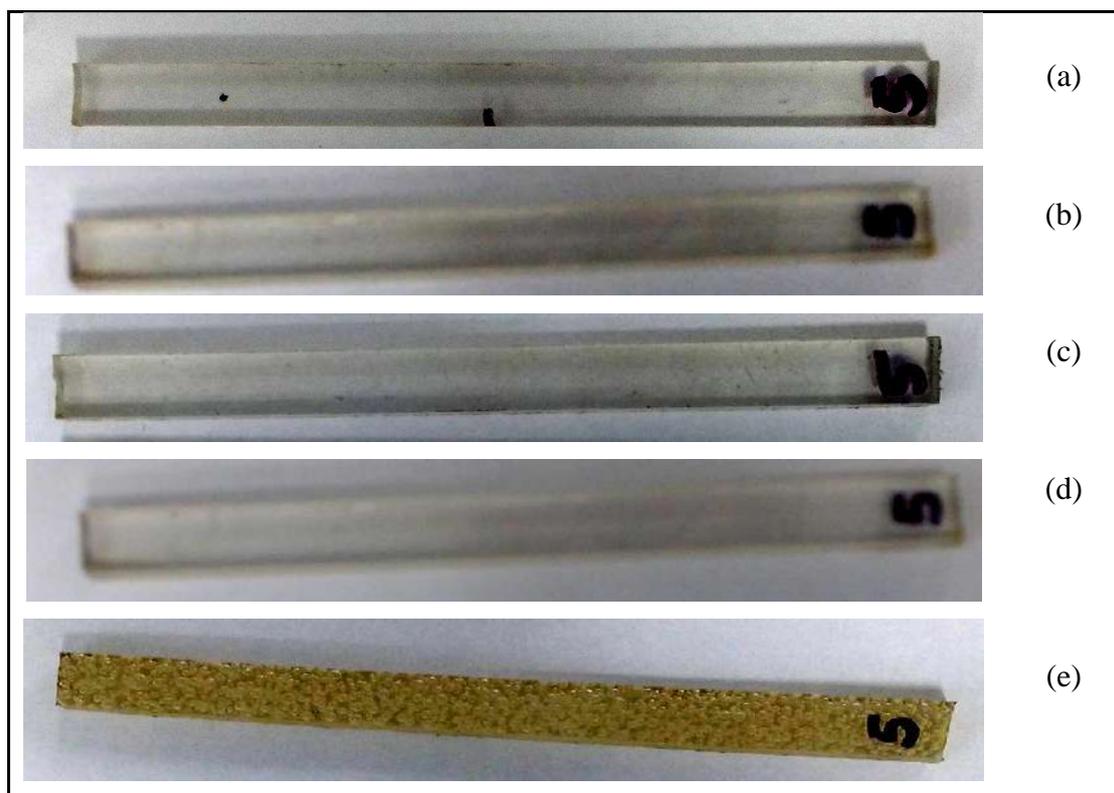


Figura 27 – Aspecto macroscópico de corpos de prova de policarbonato após o ensaio de flexão: (a) “ como recebido”; (b) “ degradado a 50°C”; (c) “degradado a 100°C”; (d) “degradado a 50°C” e (e) “degradado a 50°C”.

As médias destas propriedades em flexão, foram determinadas para cada condição do PC, estão mostradas na TABELA 10.

Tabela 10 - Propriedades em flexão do policarbonato, antes e após degradação térmica

Condição	Tensão de escoamento (MPa)	Módulo de elasticidade (MPa)
a	89	2237
b	89	2247
c	87	2145
d	93	2199
e	73	1818

4.3. Ensaio de impacto Izod

As médias dos resultados das propriedades dos corpos de prova ensaiados em impacto, energia absorvida e resistência ao impacto, referentes ao PC, antes e após degradação térmica estão apresentados na TABELA 11.

Tabela 11 - Propriedades em impacto do policarbonato, antes e após degradação térmica

Condição	Resistência ao impacto (J/M)
Como recebido	626,34
Degradado a 50°C	365,37
Degradado a 100°C	274,92
Degradado a 150°C	215,82
Degradado a 200°C	192,26

4.4. Análise termogravimétrica (TGA)

A FIGURA 28 mostra curvas típicas da análise gravimétrica do policarbonato como recebido.

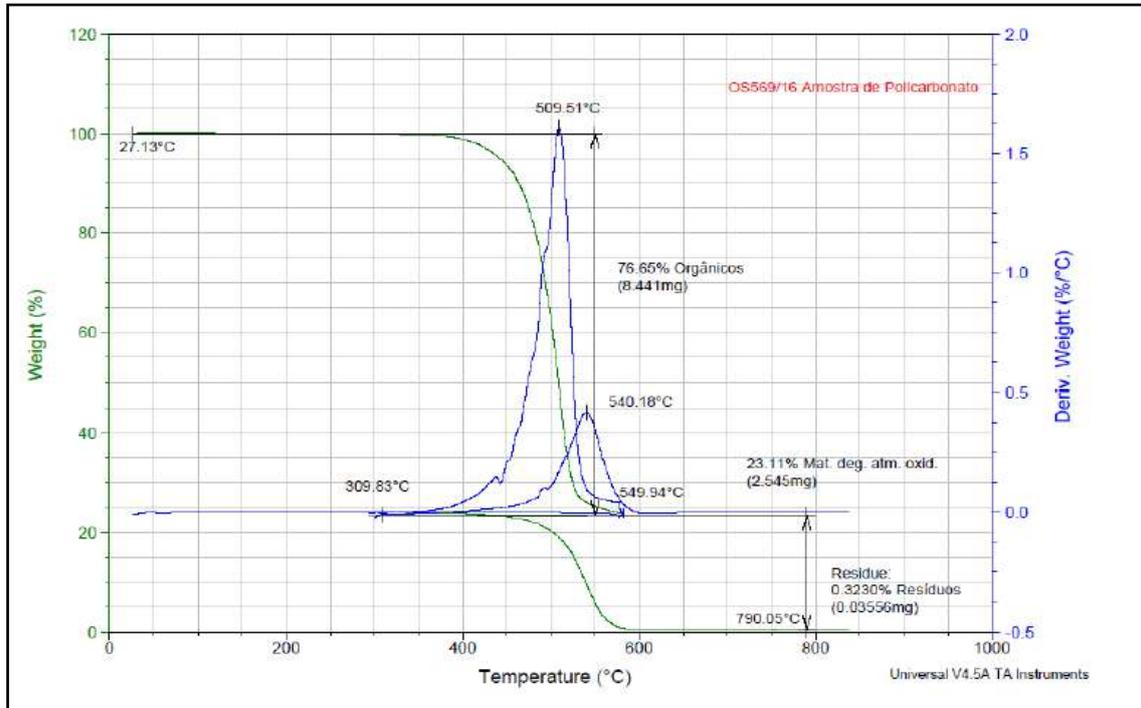


Figura 28 - Curva típica de TGA do policarbonato como recebido.

A TABELA 13 apresenta a temperatura de início da decomposição do policarbonato que foi determinada das curvas de TGA para a condição como recebido.

Tabela 12 - Temperatura de início da decomposição da amostra como recebida

Condição	Temperatura de início da decomposição(°C)
a	360,97

Nenhuma alteração significativa na temperatura de início da decomposição ocorreu, confirmando os resultados obtidos por (SHAMSHAD e colaboradores, 1997)

4.5. Análise dos resultados dos ensaios mecânicos

Na TABELA 14 estão relatadas as médias dos resultados das propriedades determinadas em todos os ensaios mecânicos realizados.

Os resultados dos ensaios mostraram que a exposição do PC à energia térmica em trânsito, o calor, a diferentes temperaturas produziu modificações no comportamento mecânico do mesmo. Verifica-se que boa parte das propriedades foram reduzidas após a exposição do polímero ao calor.

Tabela 13 - Propriedades típicas do policarbonato antes e após degradação térmica

Propriedade	Condição				
	a	b	c	d	e
Tensão de escoamento em tração (MPa)	60	57	59	68	45
Alongamento na ruptura (mm/mm)	0,8	0,4	0,3	0,3	0,1
Módulo de elasticidade em tração (MPa)	963	919	913	846	874
Tensão de escoamento em flexão (MPa)	89	89	87	93	73
Módulo de elasticidade em flexão (MPa)	2237	2247	2145	2199	1818
Resistência ao impacto (J/m)	626,34	365,37	274,92	215,82	192,26

Observamos a redução da tensão de escoamento nos ensaios de tração e no alongamento da ruptura está provavelmente associada a cisão de cadeias do PC. O escoamento depende do deslizamento das cadeias poliméricas, ou seja, quanto menor o tamanho da cadeia molecular, mais será fácil a cadeia deslizar, o que pode ter acontecido para a redução do escoamento do material. O alongamento na ruptura também depende do peso molecular, ou seja, quanto menor mais fácil ocorre o seu completo estiramento e ruptura, reduzindo a deformação na fratura (TURTON, 2001).

Os resultados dos ensaios de tração do policarbonato de Bisfenol-A na condição como recebido obtiveram resultados de alongamento e tensão de escoamento inferior ao de trabalhos da literatura como o de MELO (2004) que apresentou 63,3MPa em tensão e 1,0 no alongamento na ruptura.

Comparando o resultado da condição “d” em relação a literatura, podemos verificar que após o recozimento a temperatura próxima a de transição vítrea a tensão de escoamento aumenta e o alongamento diminui (CHAITONGRAT, SIWADAMRONGPONG, 2011). Ou seja, aumentando a mobilidade das moléculas conforme SEKHON e colaboradores (2008).

O módulo de elasticidade do PC, apresentou, nas amostras da condição “b” e “c” uma diminuição e já na amostra “d” um leve aumento e já na “e” uma redução. Esse leve

aumento parece ser dependente apenas da rigidez da cadeia polimérica e não dependente do comprimento da mesma (GOLDEN, 1964).

Os valores do corpo de prova de flexão do material como recebido apresentou tensão de escoamento 96,73% em relação ao encontrado pela literatura, porém o módulo de elasticidade foi de 1,0085 vezes superior à literatura (WEBER, 2010).

Os resultados do ensaio de impacto, mostraram que o policarbonato como recebido apresenta uma elevada tenacidade (CHO, 2003) e que a degradação térmica reduziu a tenacidade do policarbonato, tornando-o mais frágil; a redução da condição “e” em relação a “a”, e essa redução foi menor cerca de 0,307 vezes o valor da condição “a”.

4.6. Análise fractográfica

A FIGURA 29 apresenta o aspecto macrográfico de amostras do policarbonato nas condições como recebido “a”, degradado a 50°C “b”, degradado a 100°C “c”, degradado a 150°C “d” e degradado a 200°C “e”.

A amostra “e”, que foi degradada a 200°C apresentou a formação de microvazios e um aumento na rugosidade em relação a amostra como recebida. Característica esta já prevista na literatura segundo BARTOSIEWIC e BOOTH (1974).

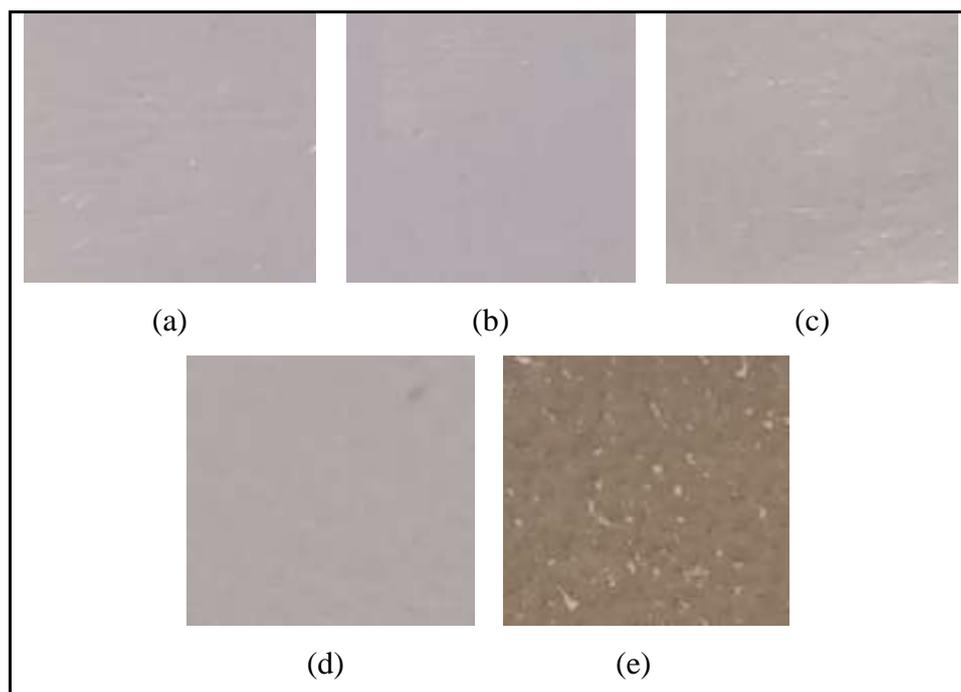


Figura 29 - Aspecto macroscópico de amostras de policarbonato nas condições: como recebido "a", degradado a 50°C "b", degradado a 100°C "c", degradado a 150°C "d", degradado a 200°C "e".

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

Microscopia típicas, por microscópio estéreo, das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados em tração, como recebido (a), degradado a 50°C (b), degradado a 100°C (c), degradado a 150°C (d) e degradado a 200°C (e), mostram aspectos característicos dos mecanismos de fratura, de acordo com os critérios clássicos para a sua identificação e classificação. Os aspectos macroscópicos destas superfícies de fratura observados estão mostrados na FIGURA 30.

Em todas as condições, com exceção ao degradado a 200°C que possui micro vazios, ele apresenta, próximo a sua superfície início da trinca, uma zona espelhada semicircular com uma tonalidade mais clara. Este aspecto, indicativo da existência de uma microfissura. Cada condição apresentou superfícies de fratura com distintos elementos topográficos. Indicando que o comportamento da fratura sob tração foi afetado pela exposição ao calor.

A condição “a” se mostra, ao longo da seção resistente do material, uma superfície de fratura plana com pequena rugosidade na superfície, aspecto característico da fratura sob tração em termoplásticos amorfos (BEAHAN, 1973; PASSAGLIA, 1987).

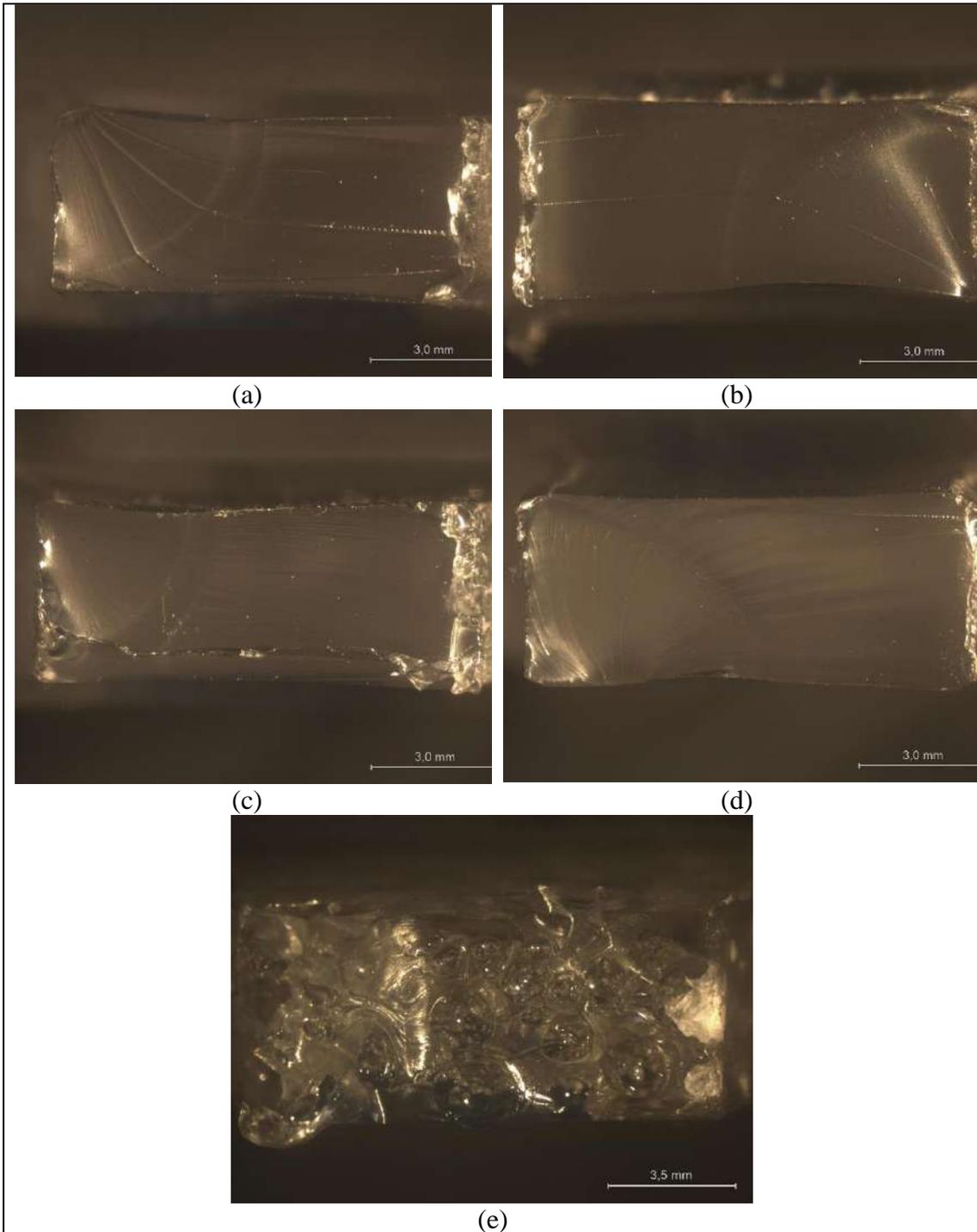


Figura 30 - Aspecto microscópico das fraturas dos corpos de prova com ampliação de 1x: (a) Corpo de prova degradado a 200°C, (b) Corpo de prova degradado a 150°C), (c) Corpo de prova degradado a 100°C, (d) Corpo de prova degradado a 50°C e (e) CP como recebido.

5. CONCLUSÃO

Podemos concluir, relacionando os resultados dos experimentos deste trabalho com as informações na literatura, que:

O comportamento mecânico do policarbonato é influenciado pela sua exposição ao calor, pois comparando a amostra do PC como recebido com as amostras expostas ao calor, ocorreu diminuição na tensão de escoamento em tração, assim como no alongamento na ruptura do material.

A resistência ao impacto após exposição ao calor, reduz a tenacidade do policarbonato tornando-o mais frágil. Esta maior fragilidade pode estar associada a cisão das cadeias poliméricas, reduzindo a massa molecular, o que reduz a resistência a propagação da trinca no material.

A análise fractográfica dos corpos de prova de tração caracterizou as fraturas atuantes no policarbonato, confirmando os resultados numéricos obtidos.

6. SUGESTÕES

Devido aos resultados e conclusões deste trabalho faço as seguintes sugestões:

Determinar a variação da massa molecular para cada condição para verificar se a exposição altera a polidispersão do policarbonato.

Determinar por meio de testes químicos se ocorreu reticulação do policarbonato após degradado termicamente.

Determinar por meio de difração de raio x se ocorre variação na cristalinidade do policarbonato.

Realizar análises por espectroscopia na região do infravermelho, FTIR e calorimetria diferencial de varredura para identificar se houve formação ou não de novos compostos, bem como avaliar se as temperaturas características do policarbonato foram alteradas.

7. REFERÊNCIAS

- ALLEN, G. MORLEY, D. C. W. WILLIAMS T. **The Impact Strength of Polycarbonate**, Journal of Materials Science, v8, p1449-1452, 1973.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D 256-10. **Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics, Standard Test Methods for**. PA, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D 790-10. **Flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials, Standard Test Methods for**. Philadelphia, PA, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D 2240-15. **Rubber Property—Durometer Hardness, Standard Test Method for**. PA, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Norma ASTM D 638-10. **Tensile properties of plastics, Standard Test Methods for**. Philadelphia, PA, 2010.
- ANDRADY, A. L. et al. **Effects of increased solar ultraviolet radiation on materials. Photochemistry and Photobiology**, v. 1344, n. 98, 1998.
- ANNAND, L., GEARING, B.P., **Notch-Sensitive Fracture of Polycarbonate**, International Journal of Solids and Structures, v41, p827-845, 2004.
- BACKMAN, M. E. e GOLDSMITH, W. **The mechanics of penetration of projectiles into targets**. International Journal of Engineering Science, v. 16, n. 1, p. 1-99, doi:10.1016/0020-7225(78)90002-2, 1978.
- BARTOSIEWICZ, R. L. e BOOTH, C. **Thermal degradation of bisphenol a polycarbonate**. Department of Chemistry, University of Manchester, Manchester. 1974.
- BARRY, C. M. F. e ORROTH, S. A. **Processing of Thermoplastics**. In: **MCGRAW-HILL (Ed.)**. Modern Plastics Handbook. [S.l.: s.n.], 1999.
- BAILEY, J. V., HAAG, E., **Gamma Radiation Sterilization of Polycarbonate**, Technical Paper, ANTEC, 1983.
- BASTIAN, F.L. e colaboradores, **Mecânica da Fratura**, Rio de Janeiro: Curso da ABM, 1987.
- BHATNAGAR, A. **Lightweight ballistic composites: military and law-enforcement applications**. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2006.
- BEAHAN, P. ; BEVIS, M; HULL, D., **Electron microscopy studies of fracture process in amorphous thermoplastics**, Polymer, V.14, p. 96-102, 1973.
- BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons,

1984.

CALLISTER JR, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução**. 7. ed. [S.l.]: LTC, 2008. v. 478.

CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Editora Artliber, 2006. p. 280.

CARROCCIO, S.; PUGLISI, C., Mechanism of thermal oxidation of poly(bisphenol A carbonates), **Macromolecules**, v.35, p.4297-4305, 2002.

CHAE, H. G. e KUMAR, S. **Rigid-rod polymeric fibers**. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 100, n. 1, p. 791-802, doi:10.1002/app.22680, 2006.

CHAE, H. G. e KUMAR, S. **Making strong fibers**. **American Association for the Advancement of Science**, v. 319, n. 5865, p. 908-909, 2008.

CHAITONGRAT,C. e SIWADAMRONGPONG, S. **Heat and Time Effect on Properties of Polycarbonate Composites**, The Second TSME International Conference on Mechanical Engineering. Thailand 2011.

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

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

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

CHO, K.; YANG, J.; KANG, B., PARK, C.E., **Notch sensitivity of polycarbonate and toughened polycarbonate**, **Journal of Applied Polymer Science**. 2003.

CORDEBELLO, F. S. **Polímeros do Futuro – Tendências e Oportunidades**. v. 12, n. 4, 2002.

DE PAOLI.M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. v2. 2008.

DIEPENS, M.; GIJSMAN, P., Photodegradation of bisphenol A polycarbonate, **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, p. 397-406, 2007.

FECHINE, G. J. M.; SANTOS, J. A. B. Dos e RABELLO, M. S. Avaliação da fotodegradação de poliolefinas através de exposição natural e artificial. **Quimica Nova**, v. 29, n. 4, p. 674-680, 2006.

GORNI; A. A.; **A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo**, Revista plástica Industrial.

GUPTA, A.; **Improving UV resistance of high strength fibers**, Master's of science at

- the department of Textile Engineering Chemistry & Science, College of Textiles, North Carolina State University, NC, USA 2005.
- HAGE JUNIOR, E. **Aspectos Históricos sobre o Desenvolvimento da Ciência e da Tecnologia de Polímeros**. Polímeros: Ciência e Tecnologia, p. 6-9, 1998.
- ISLABÃO, G. I. De. **Blendas de Polietileno de Ultra Alto Peso Molar (PEUAPM) com polietileno Linear de Média Densidade (PELMD) para Rotomoldagem**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química. 2005.
- KELEN, T. **Polymer degradation**. New York: Van Nostrand Reinhold Co., 1983.
- INBERG, J.P.F., **Fracture of polycarbonate/ABS blends**, Tese de Doutorado, University of Twente, Enschede, The Netherlands, 2001.
- KURTZ, S. M. **The UHMWPE handbook: ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement**. San Diego: Academic Press, 2004.
- LIMA, F. A. F.; SANTOS, O. A. A.; PINHEIRO, N. **Impregnação de filmes do composto de polycarbonato (PC) e sílicagel (Si) com corante fotocromico em fluido supercrítico**. DEQ. UEM.
- LUCAS, E F., SOARES B. G., MONTEIRO E. **Caracterização de polímeros – Determinação de Peso e Análise Térmica**, Rio de Janeiro: E-papers, 2001.
- MANO, E. B.; **Introdução a polímeros**, Editora Edgard Blücher Ltda., 2001.
- MANO, E. B.; **Polímeros como materiais de engenharia**, Editora Edgard Blücher Ltda., 2000.
- MEIJER, H. E. H. e GOVAERT, L. E. **Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties**. Progress in Polymer Science, v. 30, n. 8-9, p. 915-938, doi:10.1016/j.progpolymsci.2005.06.009, 2005.
- MELO, N.S. **Comportamento mecânico do polycarbonato exposto à radiação gama**. Dissertação de mestrado, IME, 2004.
- MIGUEZ SUAREZ, J.C., **Influência da radiação gama no comportamento na fratura de mistura de polietilenos reciclados**. Tese de doutorado, IMA/UFRJ, 1999.
- PARVIN, M., **The Effect of Annealing on Fracture Behaviour of Polycarbonate**, Journal of Materials Science, v16, p1796-1800, 1981.
- PASSAGLIA, E., **Crazes and Fracture in Polymers**, J. Phys. Chem. So/ds Vol. 48, No. 11, pp. 107-1100, 1987.
- PAKULL, R., GRIGO, U., FREITAG, D., **Rapra Review Reports-Current Developments in Materials Technology and Engineering, Report 42, Polycarbonates**, Pergamon Press, 1991.

- ROCHA, M. F. G. **Análise e caracterização do polietileno de ultra-elevado peso molecular para aplicação em prótese total de joelho.** Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Universidade Federal de Minas Gerais. 2005.
- ROXO, G.; CALUMBY, R. e ROCHA, E. **Development of a pe500 designed for compression molding.** The polymer processing society 23rd annual meeting. 2007.
- SCHOUTERDEN, P. et al. **Fractionation and thermal behaviour of linear low density polyethylene.** Wild, v. 28, p. 2099-2104, 1987.
- SUITS, L. D. e HSUAN, Y. G. **Assessing the photo-degradation of geosynthetics by outdoor exposure and laboratory weatherometer.** Geotextiles and Geomembranes, v. 21, n. 2, p. 111-122, 2003.
- SAID, M. A.; DINGWALL, BRENDA; GUPTA, A.; SEYAM, A. M.; MOCK, G.; THEYSON, T; **Investigation of ultra violet (UV) resistance for high strength fibers,** Advances in Space Research, V.37, Issue 11, p. 2052-2058,2006.
- SEKHON, G.S.; SUNIL KUMAR; CHARANJIT KAUR, VERMA, N.K.; CHAKARVARTI, S.K. **Effect of thermal annealing on pore density, pore size and pore homogeneity of polycarbonate NTFs.** Radiation Measurements. 43, 1357-1359. (2008).
- SHAMSHAD, A., RASHID, M., HUSAIN, A., **High Gamma Dose Dosimetry, by Polycarbonate,** Radiation Physics and Chemistry. 1997
- TAVARES, F.F.C. **Influência da irradiação gama no comportamento mecânico e estrutural de chapa de poliéster.** Dissertação de Mestrado, IME, 2007.
- TURTON, T.J.; WHITE, J.R., Degradation depth profiles and fracture of UV exposed polycarbonate, **Plastics, Rubber and Composite**, v.30, n.4, p.175- , 2001.
- VAN VLACK, L. H.; **Principio de ciência dos Materiais,** Editora Edgard Blücher, 13ª Ed., 2000.
- YANG, H. H.; **Aromatic High Strength Fibers;** John Wiley & Sons, p.873 1989.
- WEBER, R.P.; MIGUEZ SUAREZ, J.C. Behavior of polycarbonate armor: Influence of gamma irradiation. **Journal of Physique IV**, v. 134, p. 941-947, 2006.
- WILLIAMS J.G., **Fracture Mechanics of Polymers,** John Wiley & Sons, New York, 1987.
- WHITE, J. R. e TURNBULL, A. **Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling.** Journal of Materials Science, v. 29, n. 3, p. 584-613, doi:10.1007/BF00445969, 1994.
- XIAO, M. et al. **Effect of UHMWPE concentration on the extracting, drawing, and crystallizing properties of gel fibers.** Journal of Materials Science, v. 46, n. 17, p. 5690-

5697, doi:10.1007/s10853-011-5520-x, 2011.

ZHAO, Y.;; LUO, Y. e JIANG, B. **Effect of irradiation on crystallinity and mechanical properties of ultrahigh molecular weight polyethylene.** Journal of Applied Polymer Science, v. 50, n. 10, p. 1797-1801, doi:10.1002/app.1993.070501015, 1993.

WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de engenharia: tecnologia e aplicações.** 1. ed. São Paulo: Artliber, 2005.

APÊNDICES

APENDICE – ENSAIO DE TRAÇÃO

Tabela 14 – Média dos resultados em tração do policarbonato, antes e após degradação térmica (média)

Condição	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (mm/mm)
“a”	963	60	0,8
“b”	919	57	0,4
“c”	913	59	0,3
“d”	846	68	0,3
“e”	874	45	0,1

Tabela 15 - Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração ensaiados como recebidos “a”

PC “a”			
Identificação	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (mm/mm)
CP 01	963	60,3	0,54
CP 02 *	-	-	-
CP 03 *	-	-	-
CP 04	922	60,9	0,53
CP 05	1006	60,6	1,61

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

Tabela 16 - Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração ensaiados degradados a 50°C por 5 horas “b”

PC “b”			
Identificação	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (mm/mm)
CP 01 *	-	-	-
CP 02	961	49,4	0,19
CP 03	957	60,1	0,94
CP 04	866	60,2	0,30
CP 05	894	61,7	0,30

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

Tabela 17 - Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração ensaiados degradados a 100°C por 5 horas “c”

PC “c”			
Identificação	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (mm/mm)
CP 01	948	59,1	0,31
CP 02	948	59,0	0,32
CP 03	845	60,9	0,44
CP 04 *	-	-	-
CP 05 *	-	-	-

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

Tabela 18 - Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração ensaiados degradados a 150°C por 5 horas “d”

PC “d”			
Identificação	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (mm/mm)
CP 01 *	-	-	-
CP 02	762	69,0	0,33
CP 03	1015	65,8	0,36
CP 04	762	68,9	0,32
CP 05 *	-	-	-

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

Tabela 19 - Propriedades individuais dos corpos de prova ensaiados em tração ensaiados degradados a 200°C por 5 horas “e”

PC “e”			
Identificação	Módulo de escoamento (MPa)	Tensão de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (mm/mm)
CP 01	943	47,6	0,17
CP 02	916	46,7	0,15
CP 03*	-	-	-
CP 04	764	42,7	0,18
CP 05*	-	-	-

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

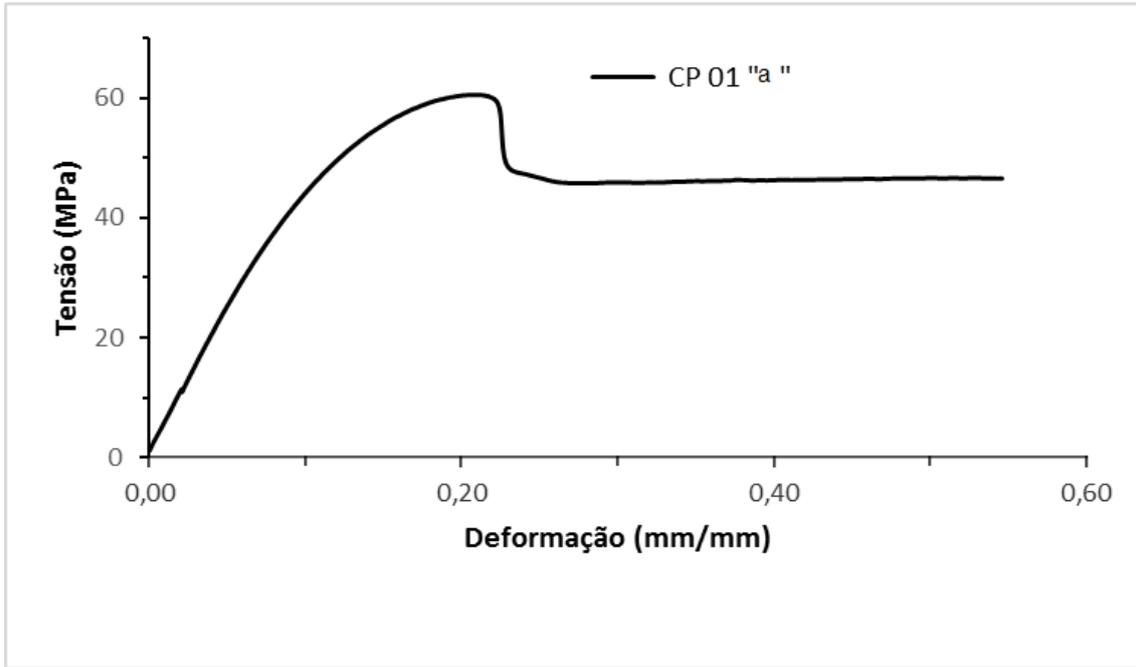


Figura 31- Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 01 de PC “a”

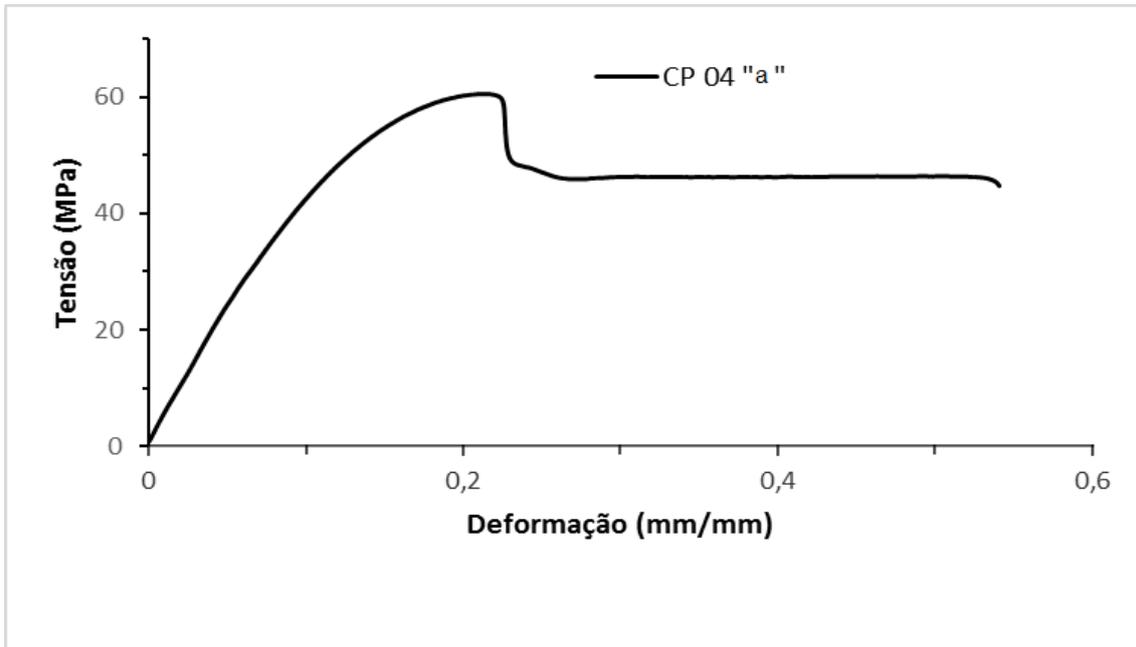


Figura 32 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 04 de PC “a”

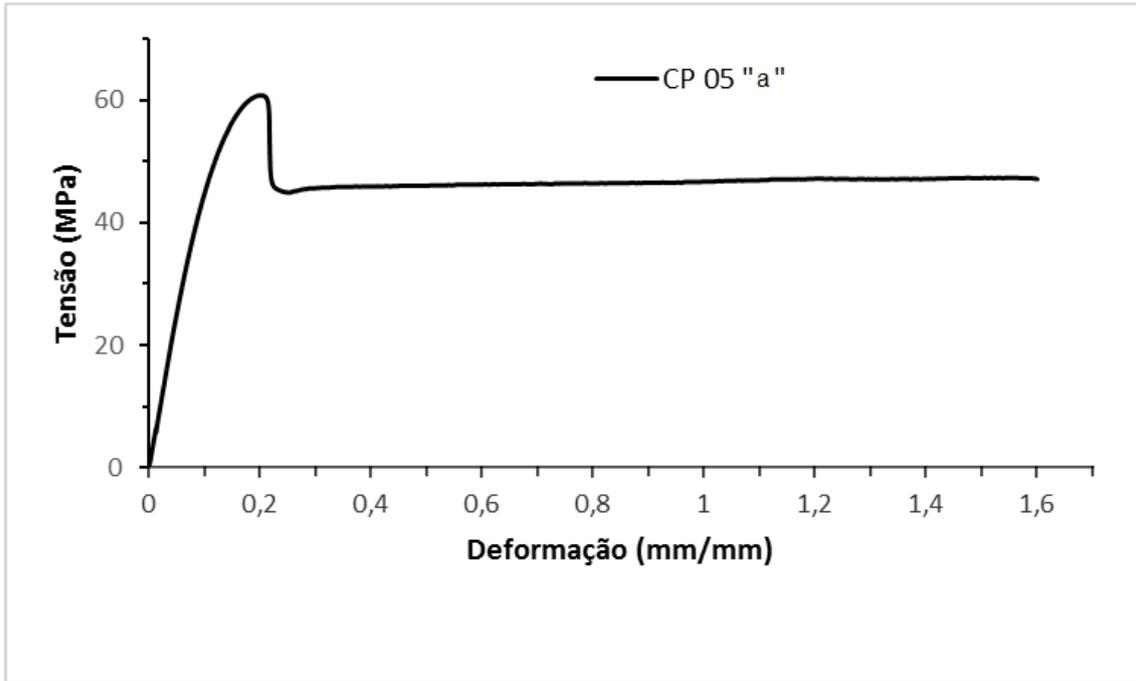


Figura 33 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 05 de PC “a”.

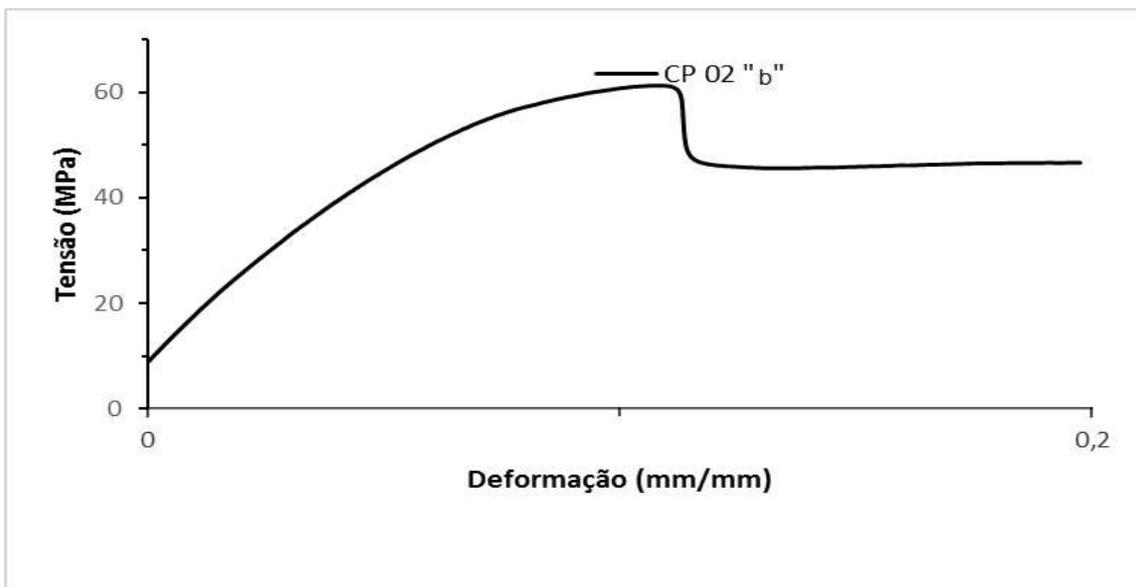


Figura 34 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 02 de PC “b”

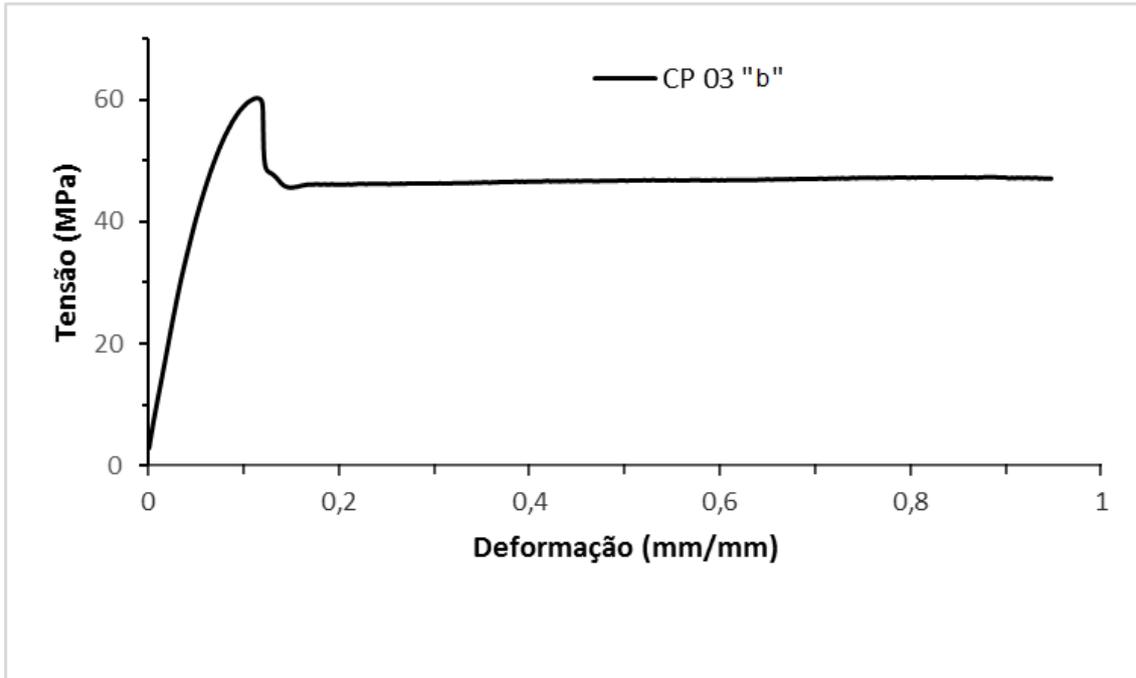


Figura 35 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 03 de PC “b”

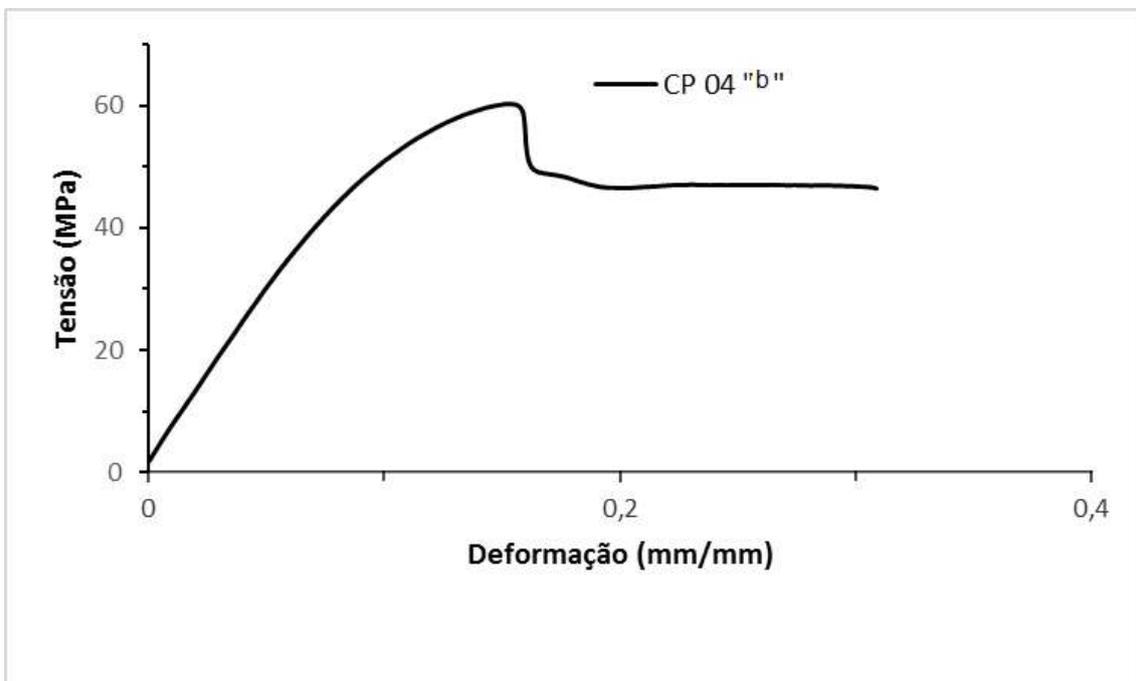


Figura 36 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 04 de PC “b”

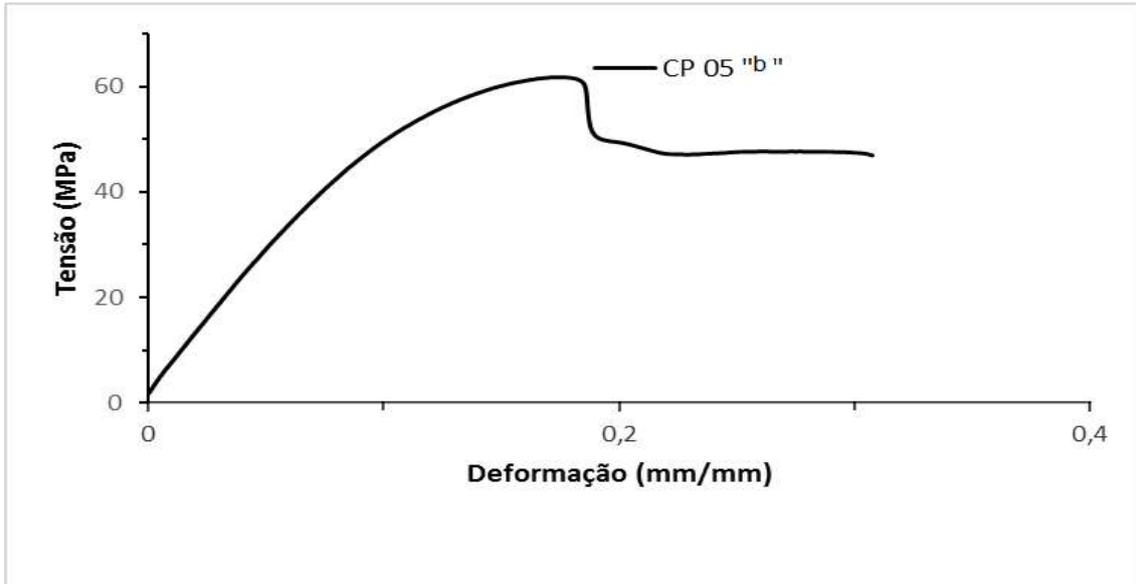


Figura 37 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 05 de PC “b”

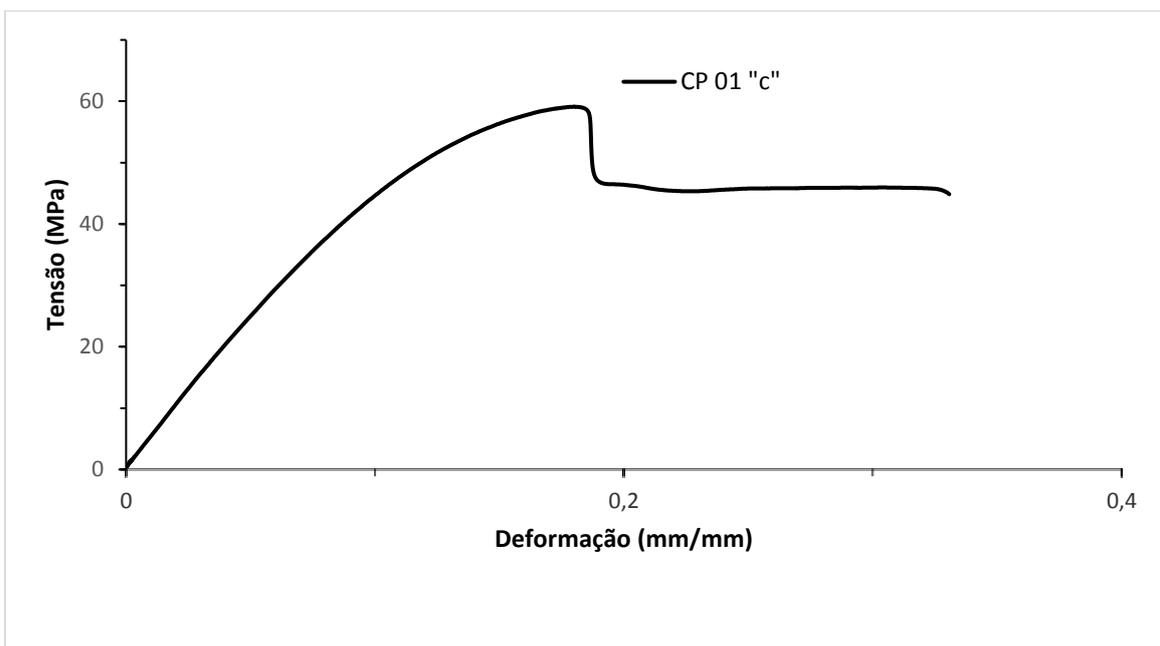


Figura 38 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 01 de PC “c”

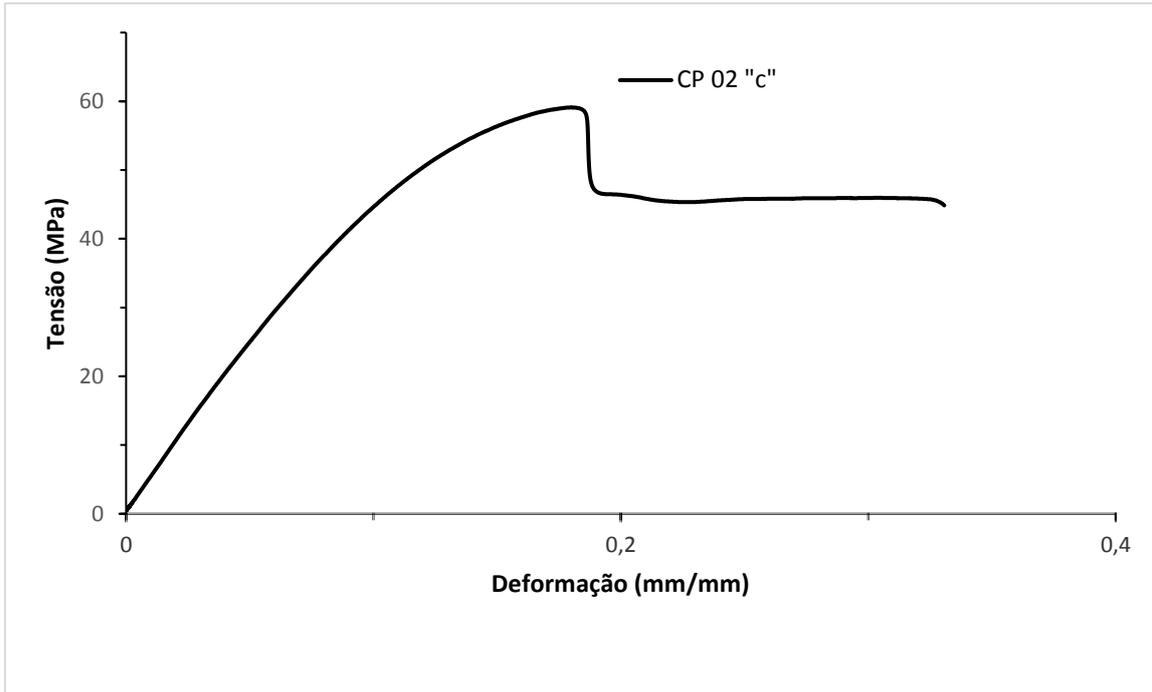


Figura 39 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 02 de PC “c”

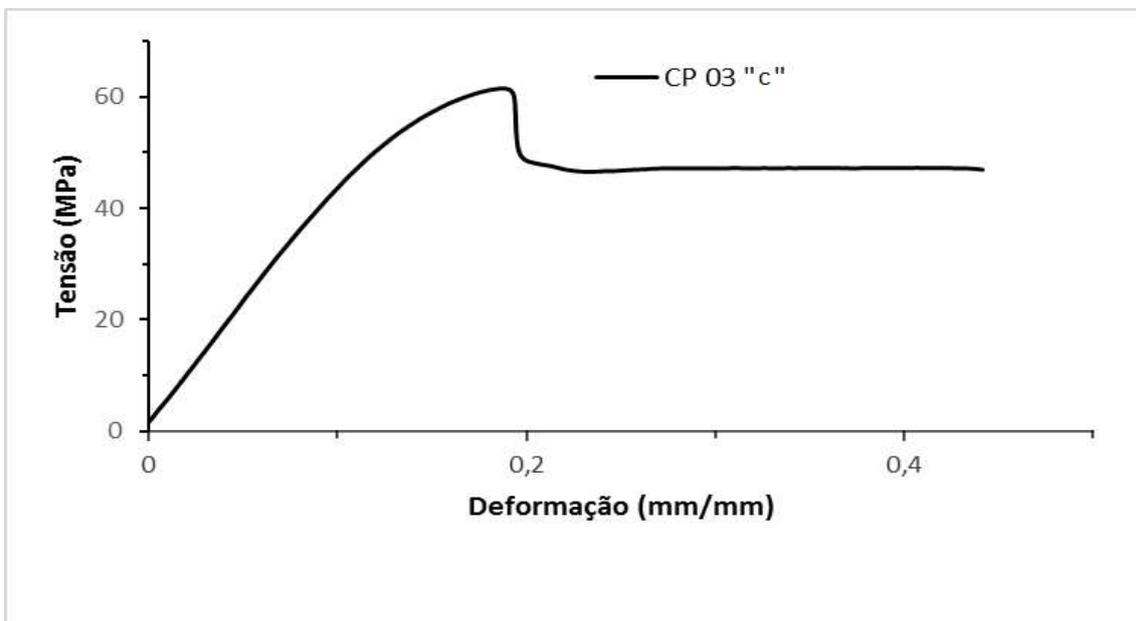


Figura 40 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 03 de PC “c”

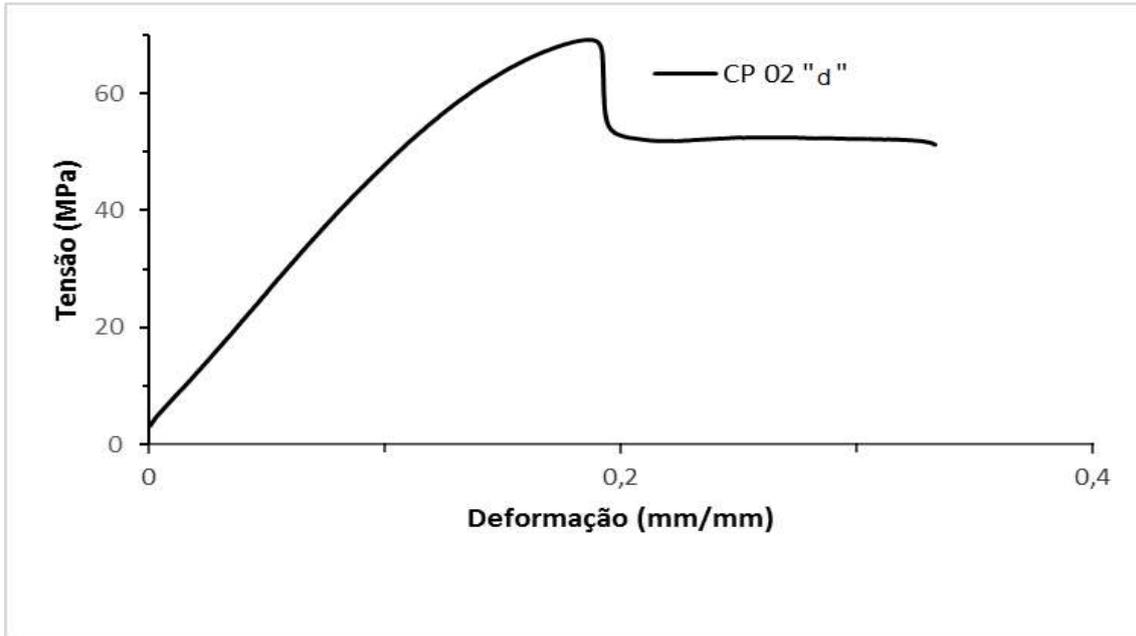


Figura 41 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 02 de PC “d”

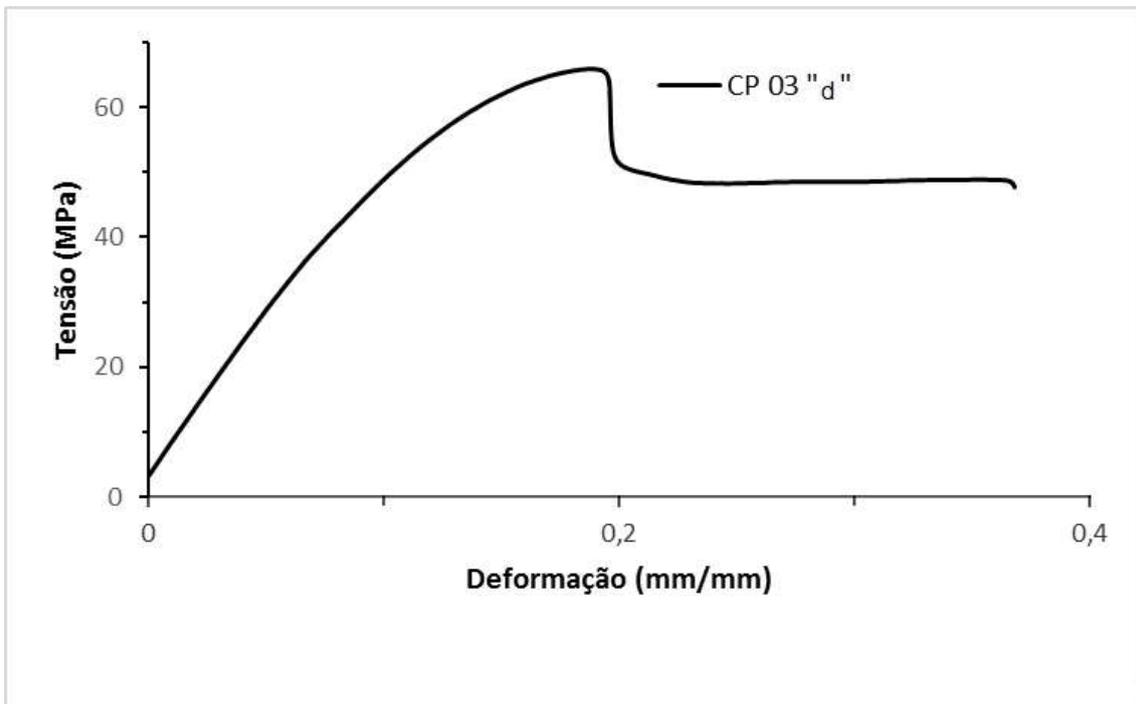


Figura 42 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 03 de PC “d”

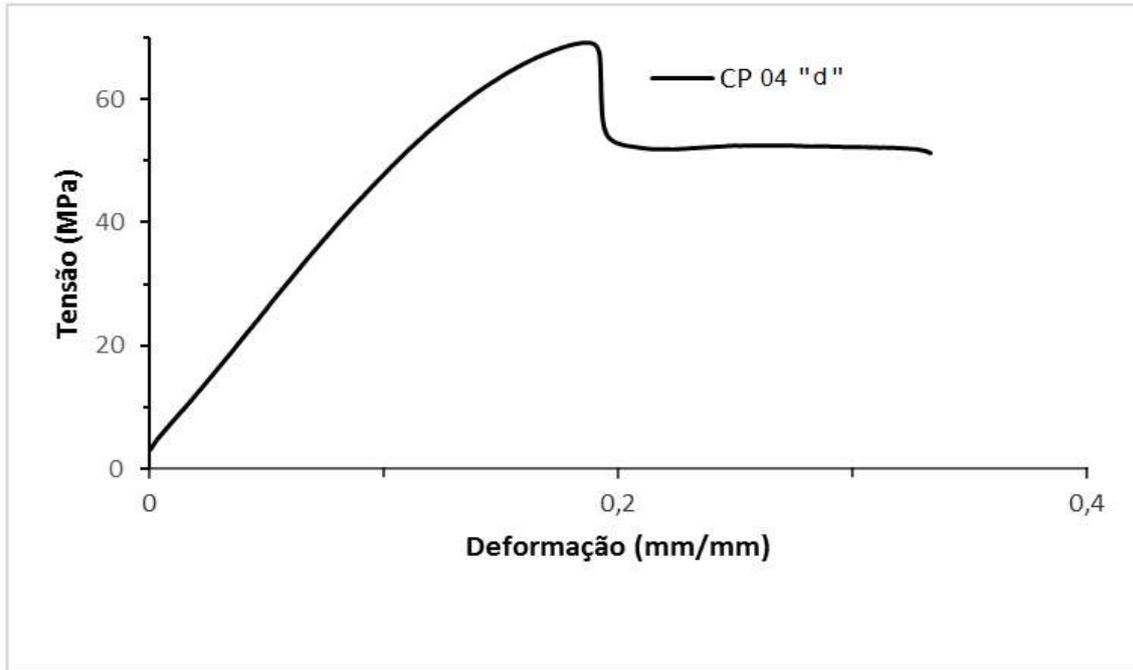


Figura 43 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 04 de PC “d”

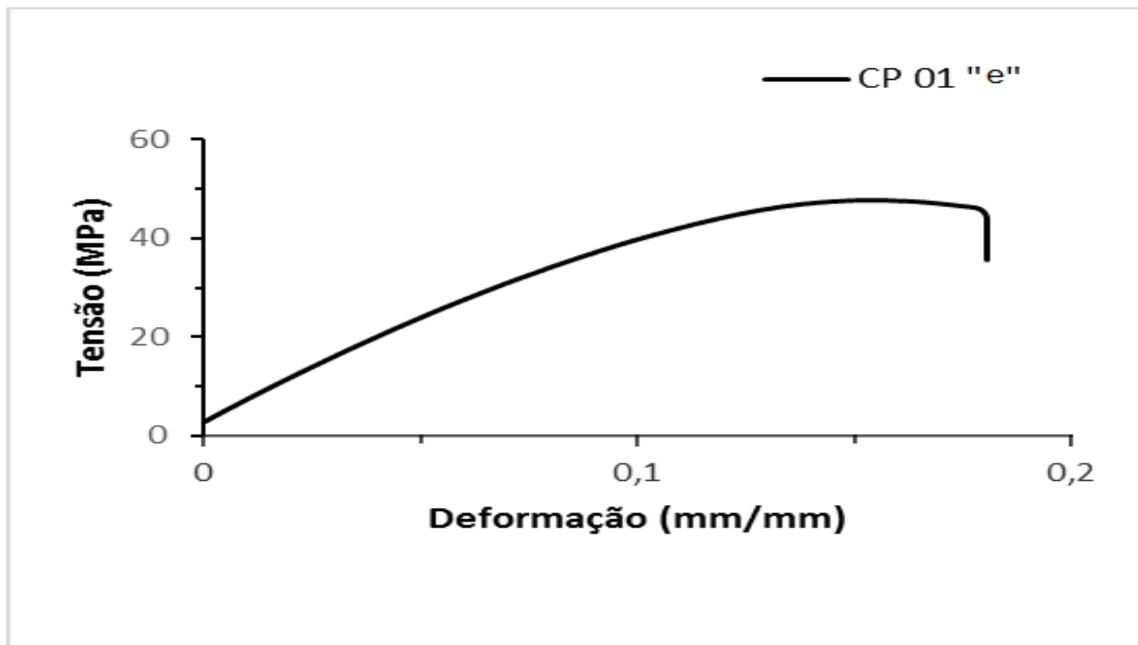


Figura 44 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 01 de PC “e”

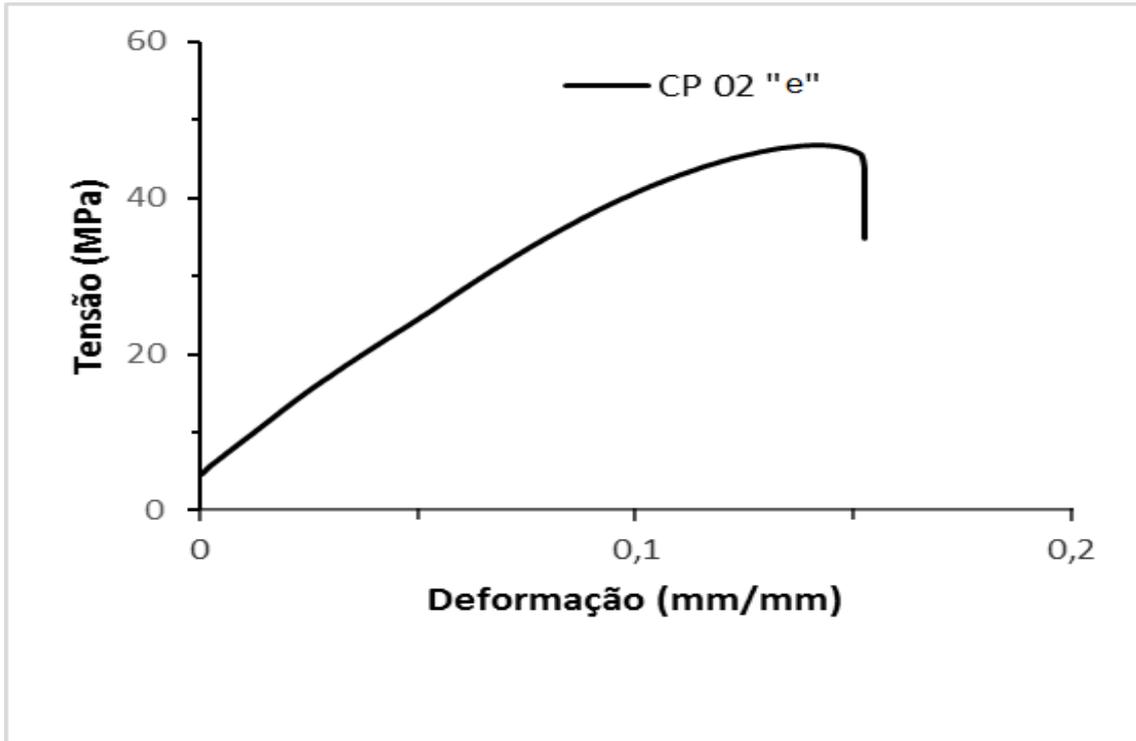


Figura 45 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 02 de PC “e”

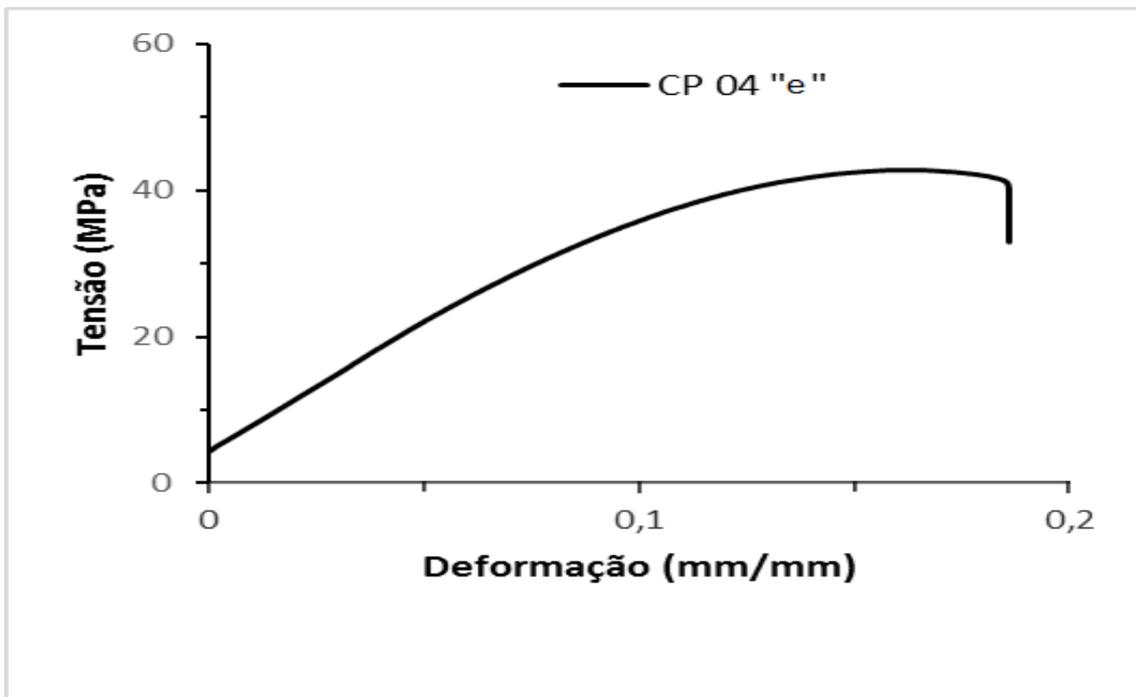


Figura 46 - Curva tensão—deformação de energia obtida no ensaio de tração do CP 04 de PC “e”

APENDICE – ENSAIO DE FLEXÃO

Tabela 20 - Ensaio de flexão em amostra "a"

Resistência à Flexão em Plástico		
Amostra: CR		
Corpo de prova	Tensão Máxima na Flexão, MPa	Módulo de Elasticidade, MPa
1	89,5	2186
2	89,1	2264
3	88,5	2238
4	88,7	2232
5	89,1	2266
Média	89,0	2237

Tabela 21 - - Ensaio de flexão em amostra "b"

Resistência à Flexão em Plástico		
Amostra: 50°C (5HRS)		
Corpo de prova	Tensão Máxima na Flexão, MPa	Módulo de Elasticidade, MPa
1	90,5	2253
2	90,3	2197
3	89,2	2232
4	88,7	2291
5	90,8	2260
Média	89,9	2247

Tabela 22 - - Ensaio de flexão em amostra "c"

Resistência à Flexão em Plástico		
Amostra: 100°C (5HRS)		
Corpo de prova	Tensão Máxima na Flexão, MPa	Módulo de Elasticidade, MPa
1	88,9	2150
2	88,3	2147
3	87,6	2132
4	86,5	2141
5	87,5	2155
Média	87,8	2145

Tabela 23 - - Ensaio de flexão em amostra "d"

Resistência à Flexão em Plástico		
Amostra: 150°C (5HRS)		
Corpo de prova	Tensão Máxima na Flexão, MPa	Módulo de Elasticidade, MPa
1	93,3	2222
2	93,8	2223
3	92,2	2170
4	92,9	2188
5	94,7	2191
Média	93,4	2199

Tabela 24 - - Ensaio de flexão em amostra "e"

Resistência à Flexão em Plástico		
Amostra: 200°C (5HRS)		
Corpo de prova	Tensão Máxima na Flexão, MPa	Módulo de Elasticidade, MPa
1	72,8	1812
2	75,4	1897
3	73,1	1797
4	72,3	1767
Média	73,4	1818

APENDICE – ENSAIO DE IMPACTO

Tabela 25 - Resultados de ensaio de impacto IZOD

Condição	CP	Largura (mm)	Altura (mm)	Resistência ao impacto (J/m)
a	01	10,0	5,9	562,14
	02	10,0	5,9	682,60
	03	09,9	5,9	634,28
	04*	10,0	5,9	-
	05*	09,9	5,8	-
b	01	10,0	5,9	614,48
	02	09,9	5,9	173,34
	03	10,0	5,8	638,88
	04	09,9	5,9	34,80
	05*	10,0	5,9	-
c	01	10,0	5,9	188,20
	02	09,9	5,8	156,20
	03	10,0	5,8	207,59
	04*	09,9	5,9	190,76
	05	10,0	5,9	631,87
d	01	10,0	5,9	143.46
	02	09,9	5,9	604.60
	03	10,0	5,9	125.25
	04	09,9	5,8	142.69
	05	10,0	5,8	140.94
	06	10,0	5,9	137.98
e	01	09,8	5,9	88,87
	02	09,8	5,7	110,21
	03	10,0	5,8	148,84
	04	09,9	5,8	397,88
	05	09,8	5,7	215,54

Nota: * corpo de prova falhou

**Cleyson Santos de Paiva
Carlos Alberto Martins Ferreira
Alisson Clay Rios da Silva**

**ESTUDO SOBRE O
COMPORTAMENTO
MECÂNICO DO
POLÍMERO
POLICARBONATO-
PC APÓS
DEGRADAÇÃO
TÉRMICA**



Prezados(as) leitores(as),

Neste livro foi estudado o comportamento mecânico de uma amostra de policarbonato de marca PCLIGHT após a sua degradação térmica em diferentes temperaturas apresentou resultados interessantes.

As variações nas propriedades do policarbonato após degradação térmica foram avaliadas através ensaios mecânicos de tração, flexão e impacto. Os ensaios mecânicos mostraram que após degradação térmica nas temperaturas de 50°C, 100°C, 150°C e 200°C afetam as propriedades mecânicas do policarbonato que apresentou redução na tensão de escoamento em tração, em flexão e no alongamento na ruptura. Foi observada, também, uma redução na tenacidade medida pela energia absorvida por impacto no ensaio Izod. Esta variação nas propriedades está associada, provavelmente, ao menor peso molecular. Foi verificado, entretanto, que o PC exposto a 200°C por 5 horas apresenta uma grande redução das propriedades mecânicas.



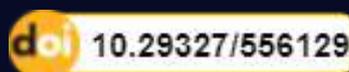
Editora Enterprising

www.editoraenterprising.net

E-mail: contacto@editoraenterprising.net

Tel. : +55 61 98229-0750

CNPJ: 40.035.746/0001-55



ISBN 978-65-845-4608-0



9 786584 546080 >