

ORESTES KAWA

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DA NANOENDENTAÇÃO NO
ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS
DE SUPERFÍCIE DE POLÍMEROS**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Paraná, como requisito à obtenção do grau de Mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Carlos M. Lepiński

CURITIBA

1999

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
COORDENAÇÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEFESA DE TESE

“APLICAÇÃO DA TÉCNICA DA NANOENDENTAÇÃO NO ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS SUPERFICIAIS DE POLÍMEROS”

Nome do Aluno(a): ORESTES KAVA

Data do Exame: 26 de julho de 1999

Banca Examinadora:

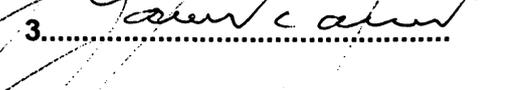
Professor:

1. Prof. Dr. Carlos Maurício Lepienski (Orientador/Presidente)
2. Prof. Dr. Luiz Carlos Carrera (DQ/UFPR)
3. Prof. Dr. Jair Scarmínio (DF/UEL)

CONCEITO

A
A
A

Conceito Global: A

1. 
2. 
3. 

Curitiba, 26 de julho de 1999

aos meus Pais

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi pela orientação profissional e paciente durante todo o período de duração desta.
- Ao Prof. Dr. Luís Carlos Marques Carrera pela colaboração salutar em partes importantes deste trabalho.
- Ao CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

A técnica da nanoindentação foi aplicada no estudo das propriedades mecânicas de superfície de polímeros. Tratando-se de uma técnica recente, buscou-se analisar os pontos principais da utilização da mesma tendo em vista o forte caráter viscoelástico dos polímeros. Através da utilização de diferentes taxas de carregamento e de tempos de aplicação de carga durante um procedimento de penetração, estudou-se a magnitude das variações provocadas pela viscoelasticidade na medida do módulo de elasticidade e da dureza em amostras de polipropileno e poliéster. Testes de fluência também foram realizados nos quais foi analisada a possibilidade de ajuste por um modelo de quatro parâmetros de Maxwell-Voigth. Com isto foram obtidos os parâmetros viscoelásticos com o objetivo de avaliar as amostras quanto a seu comportamento mecânico sob carregamentos de longa duração. Além disso buscou-se estudar modificações das propriedades mecânicas em função de efeitos de radiação, efeitos da inhomogeneidade decorrentes do crescimento esferulítico e efeitos sobre as propriedades mecânicas devido a diferentes pesos moleculares em filmes finos. Amostras de polipropileno irradiadas com radiação γ foram medidas quanto a suas propriedades mecânicas superficiais em função da dose recebida. Constatou-se um aumento dos valores do módulo de elasticidade de 1,8 para 2,6 GPa e da dureza de 0,10 para 0,15 GPa quando a amostra recebe $25 \cdot 10^4$ Gy de radiação γ . Foram mapeadas as propriedades mecânicas superficiais de superestruturas esferulíticas de PHB (poli-hidroxibutirato), não se observando diferenças expressivas entre valores medidos na estrutura e fora dela. Os valores médios para o módulo de elasticidade foram de 4,3 GPa e para a dureza de 0,2 GPa. Filmes de quitosana de pesos moleculares baixo, médio e alto foram avaliados quanto às propriedades mecânicas e à fluência indicando boa aplicabilidade da técnica da nanoindentação a filmes poliméricos relativamente finos (5-10 μm). Para quitosana mediu-se valores de 3,5 GPa para o módulo de elasticidade e de 0,2 GPa para a dureza. O ajuste da curva de fluência pelo método dos Quatro parâmetros mostrou-se útil na comparação de materiais indicando através da variação dos parâmetros as variações das propriedades mecânicas. Também mostrou boa aplicabilidade a polímeros termoplásticos, termorígidos, polímeros amorfos e semi-cristalinos.

ABSTRACT

The nanoindentation technique was applied to study the mechanical properties of polymer surfaces. Once it is a new technique it was tried to analyze the main topics of its use concerning the strong viscoelastic feature of polymers. Using many loading and unloading taxes during an indentation procedure the shift in modulus and hardness of polypropilene and polyester was quantified. Creep tests were also made in wich the possible ajusts of a viscoelastic four element model was studied. The viscoelastic parameters were obtained to study the sample behavior in long time loading. Diferent polymer samples were used to see the technique flexibility. Among them the degradation of polypropilene samples that were exposed to gamma radiation were measured. In this case de modulus was increased from 1.8 to 2.6 GPa and hardness from 0.10 to 0.15 GPa as the sample received $25 \cdot 10^4$ Gy radiation. The superficial mechanical properties were measured in spherulitical structures of PHB (Poly-hidroxybutyrate) without difference between values obtained within and without the structure. The mean values for the elastic modulus was 4.3 GPa and for hardness, 0.2 GPa. Quitosan films with low, medium and high molecular weighs were measured turned out the nanoindentation technique to be useful on thin films (5-10 μm). In quitosan de modulus was 3.5 GPa and hardness 0.26 GPa. The four element model for creep is good to compare materials properties showing their mechanical properties by variation of their parametres.

SUMÁRIO

Capítulo 1

INTRODUÇÃO.....	1
-----------------	---

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Polímeros.....	3
2.2 Aspectos estruturais de Polímeros.....	4
2.2.1 Peso Molecular.....	6
2.2.2 Configuração de Cadeia.....	8
2.2.3 Efeito da Radiação γ Sobre as Propriedades Mecânicas do Polipropileno.....	12
2.2.4 Comportamento Mecânico de Polímeros.....	16
2.2.4.1 Características Gerais.....	16
2.2.4.2 Análogos Mecânicos Como Modelo Para Fluência.....	17
2.3 Avaliação Mecânica por Nanoindentação.....	20
2.3.1 Conceito de Dureza e Tipos de Penetração....	20
2.3.2 Importância Atual da Nanoindentação.....	22
2.3.3 A Nanoindentação Aplicada a Polímeros.....	22
2.3.4 Descrição da Técnica da Nanoindentação.....	24
2.3.4.1 Análogos Mecânicos em Ensaio de Fluência Usando Nanoindentação.....	30

Capítulo 3

MÉTODOS EXPERIMENTAIS E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS.....35

3.1 Preparação de Amostras.....35

3.2 Descrição dos Ensaio Mecânicos.....39

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO.....42

4.1 Influência das Taxas de Carregamento, de Descarregamento e do Tempo de Manutenção em Carga Máxima sobre o Valor da Dureza e do Módulo de Elasticidade.....42

4.2 Parâmetros Viscoelásticos Determinados por Medidas de Fluência.....56

4.3 Aplicação da Nanoindentação na Determinação das Propriedades Mecânicas de PP Irradiado com Radiação γ63

4.4 Mapeamento Intraesferulítico das Propriedades Nanomecânicas de Filmes de PHB.....69

4.5 Medida das Propriedades Mecânicas de filmes de Quitosana Utilizando a Nanoindentação.....75

Capítulo 5

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS.....79

5.1 Conclusões.....79

5.2 Trabalhos Futuros.....81

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....82

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Dentre as técnicas empregadas para medidas de propriedades mecânicas de superfícies, a nanoindentação tem crescido em importância devido sua simplicidade de execução e facilidade de preparação de amostras que podem ser medidas *in situ*.

As propriedades mecânicas de superfície comumente medidas são a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E).

Uma medida de nanoindentação consiste em fazer penetrar uma ponta de prova de diamante, monitorando-se simultaneamente a profundidade atingida pela ponta, a carga aplicada e o tempo de duração dos segmentos do ensaio. Para a obtenção do módulo de elasticidade e da dureza é feito um ciclo de carregamento e descarregamento. Sendo então, possível a partir do formalismo desenvolvido no estudo de deformações plásticas e elásticas e da curva de carga x profundidade, obter os valores da dureza e do módulo de elasticidade. Pode-se também realizar testes de fluência que destinam-se à análise do comportamento mecânico dos materiais sob carregamentos de períodos longos. Neste caso, mantêm-se a ponta em contato com a amostra sob uma carga constante e monitora-se o tempo de manutenção desta e a profundidade na qual a ponta se encontra. A partir da curva profundidade x tempo pode-se obter os parâmetros viscoelásticos através do ajuste de modelos como o de quatro parâmetros.

Neste trabalho procura-se avaliar a aplicação dos testes acima descritos à polímeros. Entretanto, devido a natureza viscoelástica dos polímeros, surgem dificuldades quanto a aplicação do formalismo estabelecido, em função da escala de tempo do teste ser a mesma dos fenômenos viscoelásticos observados em polímeros. Portanto procurou-se, a partir da variação dos tempos de carregamento, de descarregamento e manutenção em carga máxima, encontrar uma condição em que o efeito viscoelástico sobre os resultados fosse minimizado.

No capítulo 2, seguinte a introdução, é apresentada uma revisão bibliográfica sobre a natureza estrutural de polímeros e as técnicas empregadas para medidas das propriedades mecânicas.

No capítulo 3 são apresentadas as características principais das amostras utilizadas, seu preparo e os ensaios realizados utilizando o nanoindentador.

O capítulo 4 é composto de cinco seções apresentando os resultados experimentais juntamente com a discussão.

Na seção 4.1 são apresentadas as medidas do efeito das taxas de carregamento, de descarregamento e manutenção em carga máxima, obtidas em testes de penetração em amostras de polipropileno (PP) e de poliéster insaturado (PI), com o objetivo de encontrar os melhores tempos para a execução dos testes em polímeros. Procurou-se evidenciar o diferente comportamento entre polímeros termorígidos e termoplásticos.

Na seção 4.2 são apresentadas medidas dos parâmetros viscoelásticos aos quais é proposta uma forma de correção às flutuações térmicas.

Na seção 4.3, amostras de polipropileno que foram irradiadas com radiação γ foram analisadas quanto a suas propriedades mecânicas por nanoindentação. Pôde-se avaliar as alterações das propriedades mecânicas em função da profundidade e da dose recebida.

Na seção 4.4 as variações das propriedades mecânicas superficiais de estruturas cristalinas esferulíticas em amostras de PHB (poli-hidroxibutirato) foram medidas como função da posição em relação ao centro de crescimento, indicando assim, ser possível a aplicação da técnica em medidas de microestruturas.

Na seção 4.5 foi avaliada pela técnica a dependência das propriedades mecânicas de amostras de quitosana com a massa molecular. Foi analisada como a técnica pode ser empregada a filmes finos de polímeros tendo em vista o efeito do substrato.

Em todas as amostras foram realizados testes de fluência e posteriormente aplicado o modelo de quatro parâmetros, utilizando uma associação de elementos mecânicos de Maxwell-Voight, com o objetivo de obter os parâmetros viscoelásticos.

Desta forma procurou-se aplicar a técnica da nanoindentação em diferentes condições a diferentes amostras poliméricas, buscando com isso verificar a abrangência e a confiabilidade do método.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

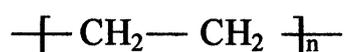
2.1 POLÍMEROS

Materiais poliméricos orgânicos estão presentes na natureza nas mais variadas formas como a celulose da madeira e fibras naturais como algodão, seda, linho, juta entre outros, que têm sido utilizados desde as épocas remotas das sociedades civilizadas. Desde o início deste século, graças ao reconhecimento da natureza macromolecular dos materiais orgânicos, (Staudinger, 1924) [6], uma enorme quantidade de novas moléculas poliméricas foram sintetizadas, cujos insumos de partida derivam em quase sua totalidade da indústria petrolífera. A partir da segunda guerra mundial o desenvolvimento da produção e consumo em larga escala de fibras, plásticos, elastômeros, adesivos e revestimentos poliméricos ocorre de maneira extraordinária. Já na década de 80 o uso de materiais poliméricos ultrapassou em base volumétrica os materiais cerâmicos e metálicos, substituindo estes parceiros tradicionais em inúmeras aplicações. Uma das explicações possíveis para o que muitos chamam de “era dos plásticos”, caracterizada pela ocorrência de sua enorme difusão tecnológica, está sem dúvida relacionada a alguns aspectos operacionais de suma importância para o setor produtivo. Polímeros têm versatilidade estrutural na cadeia principal, que associada a muitas configurações moleculares possíveis, fazem com que possuam uma gama de propriedades mecânicas muito ampla, estendendo-se desde comportamentos mecânicos equivalentes aos líquidos até os sólidos [4]. A possibilidade do uso conjugado e constituição de estruturas híbridas orgânicas/inorgânicas, a partir de materiais de natureza dissimilar como polímeros e cerâmicas (compósitos), com o objetivo de obter efeitos sinérgicos [5] e finalmente a facilidade e versatilidade dos processos de fabricação, conformação e moldagem com um menor consumo de energia, colocam os polímeros na vanguarda industrial.

Os polímeros apresentam certas semelhanças aos metais e cerâmicas, como por exemplo, a redução dos valores de suas propriedades mecânicas com o aumento da temperatura. Interessante porém é o fato dos materiais de natureza macromolecular, dado fundamentalmente a grande extensão das moléculas que o constituem, comportarem-se como sólidos viscoelásticos. Deste modo constitui-se uma classe de materiais bastante peculiar, uma vez que suas propriedades são profundamente dependentes não só da estrutura química da cadeia principal e da morfologia decorrente de sua cristalização parcial (no caso de polímeros semicristalinos), mas também da temperatura de ensaio e da velocidade na qual as solicitações mecânicas são aplicadas sobre os mesmos [4]. Este comportamento singular exige cuidados especiais em suas aplicações e por isso demanda estudos aprofundados a seu respeito, que correlacionem os parâmetros e elementos estruturais da amostra com suas propriedades mecânicas.

2.2 ASPECTOS ESTRUTURAIS DE POLÍMEROS

Um polímero é formado pela união através de ligações covalentes de várias unidades estruturais denominadas monômeros [1]. Em 1933 foi descoberto um processo de laboratório que produziu um polímero sintético de cadeia hidrocarbônica de comprimento muito maior que 38 átomos, a maior molécula polimérica conhecida até então, que era obtida por processo de destilação do petróleo. O produto era o polietileno (PE) [2], que é um polímero de adição feito pela polimerização radicalar do gás etileno, $CH_2 = CH_2$, para formar um polímero cuja cadeia principal pode ser representada por:



Outros exemplos de polímeros lineares obtidos por adição radicalar são o polipropileno (PP) o policloreto de vinila (PVC) e o poliestireno (PS).

Outra forma de polimerização ocorre por condensação, onde reagem moléculas difuncionais ou polifuncionais usualmente com a eliminação de subprodutos como a água. Por exemplo, isto ocorre com o poli etileno de tereftalato (PET) e as poliamidas,

como o nylon 6.6 [3]. Os polímeros lineares, sejam estes obtidos via adição ou condensação, constituem uma classe de materiais chamada de termoplásticos. Os termoplásticos são materiais que podem ser moldados e conformados muitas vezes, dado que suas cadeias, uma vez atingida a temperatura de fusão ou amolecimento, encontram-se livres para fluir de maneira independente uma das outras durante o processo de fabricação, comportando-se então como um líquido de alta viscosidade.

Polímeros lineares podem ter suas cadeias unidas a outras cadeias em pontos ao longo de seu comprimento através de ligações covalentes cruzadas, conduzindo a formação de estruturas reticuladas ou redes poliméricas (“crosslinked network”). Quando as ligações cruzadas são características do processo de formação, tem-se os polímeros chamados de termofixos, os quais uma vez moldados ou conformados adquirem sua forma definitiva não podendo ser reprocessados posteriormente. A figura 2.1 representa esquematicamente a formação de uma rede polimérica a partir do poliéster insaturado linear.

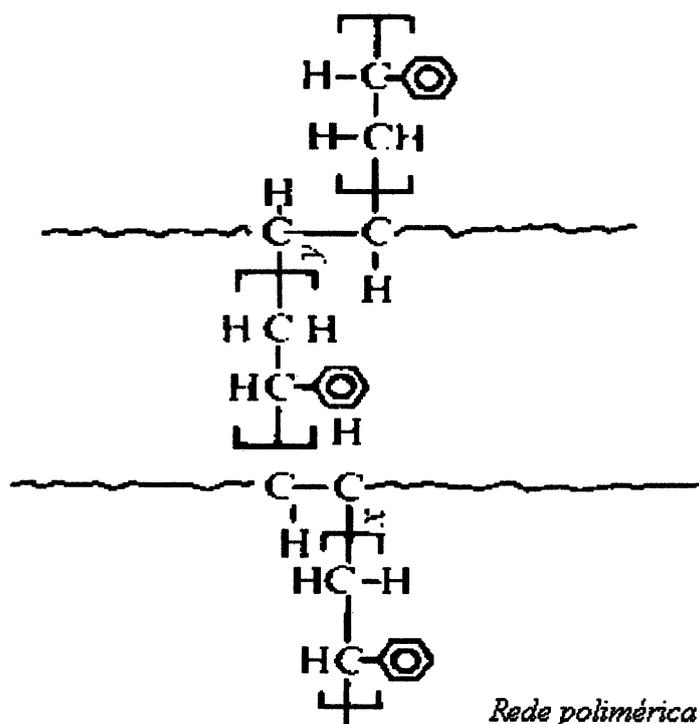


FIGURA 2.1 Rede polimérica de poliéster insaturado reticulado com estireno [6].

2.2.1 PESO MOLECULAR

Um dos elementos estruturais de maior importância e influência sobre as propriedades físico-químicas finais de um polímero é o comprimento médio de sua cadeia, avaliado através de seu peso molecular médio. De fato uma vez sintetizado, pode-se afirmar que cada amostra de um dado polímero contém cadeias de comprimentos diferentes, ou seja, massa molecular variável. Pode-se assim dizer que existe uma distribuição de massa molecular. Existem vários métodos físico-químicos capazes de caracterizar o peso molecular médio de uma amostra de material polimérico. Dentre os métodos mais utilizados pode-se citar o método de viscosimetria capilar e o método de cromatografia de permeação sobre gel (GPC). Uma curva de distribuição de peso molecular obtida por GPC em polímero vinílico é dada na figura 2.2, onde M é a massa molecular e $W(M)$ a fração do peso total [29].

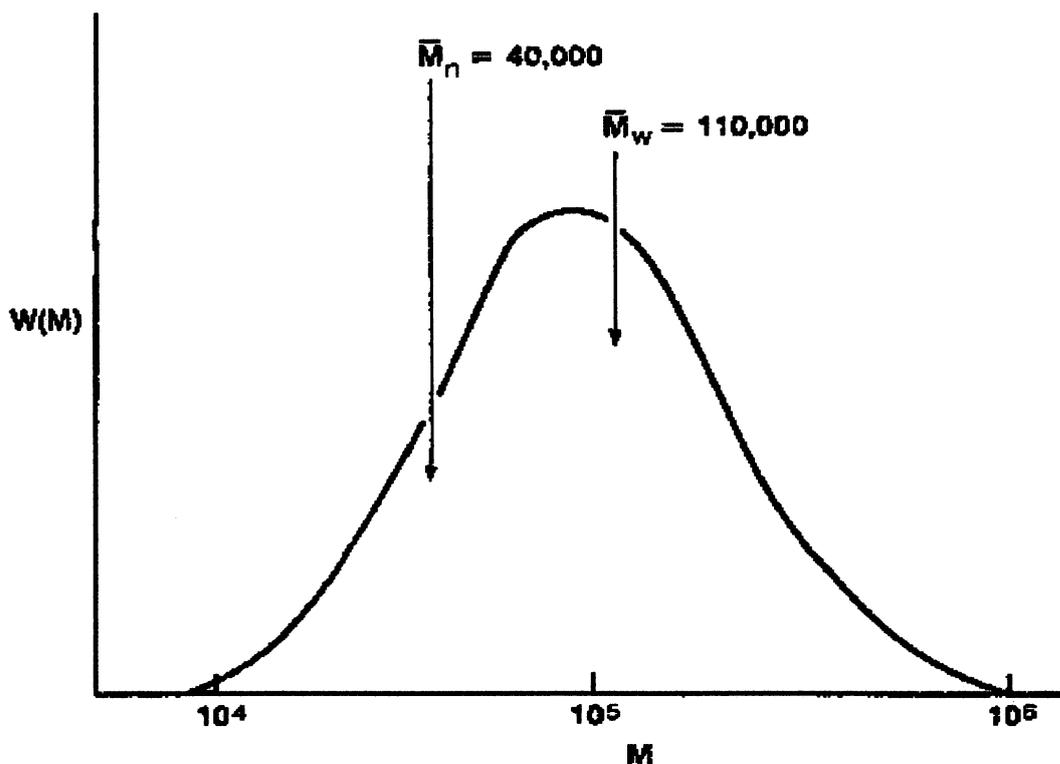


Figura 2.2 Distribuição de peso molecular por meio de GPC para um polímero vinílico.

Pode-se representar a massa molecular de um polímero de uma forma geral por: $M = n * m_i$, onde n é o grau de polimerização e m_i é a massa molecular de um monômero qualquer.

As formas mais comuns de relacionar a massa molecular média são: a massa molecular média em número (1) e a massa molecular média em peso (2), definidas como:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum M_i N_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

$$\overline{M}_w = \frac{\sum (N_i M_i) M_i}{\sum N_i M_i} \quad (2)$$

onde N_i é o número de moléculas de massa molecular M_i e a somatória inclui todas as massas moleculares.

A razão $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ é chamado de índice de polidispersividade, que representa uma medida da largura da curva de distribuição, fornecendo uma idéia da homogeneidade da amostra quanto a presença de frações de peso molecular mais elevado ou inferior.

O valor do peso molecular médio e da distribuição de massa molecular tem papel importante nas propriedades mecânicas e características de fluxo. A figura 2.3 mostra qualitativamente como o comportamento mecânico de um polímero varia com o aumento do peso molecular médio em um teste de fluência. O teste consiste em aplicar uma carga instantaneamente e mante-la constante por um tempo t_s , quando é completamente retirada. Este procedimento de aplicação de carga provoca as deformações expressas na figura 2.3, onde há uma deformação instantânea quando a carga é aplicada. Durante o tempo de manutenção em carga máxima, continua ocorrendo deformação, ou seja, a amostra flui sob a tensão aplicada. No instante t_s , quando a carga é retirada, ocorre a recuperação da deformação instantânea gerada no instante inicial, seguindo-se a esta uma recuperação parcial da deformação sofrida durante o período de fluxo sob carga constante.

A viscosidade tem relação direta com a massa molecular. Existe um peso molecular médio crítico (M_c) a partir do qual as propriedades mecânicas atingem seu nível ótimo. Deve-se observar porém, que polímeros com peso molecular muito

elevados, apesar de mecanicamente melhores, geram fundidos com viscosidade extremamente elevada, fato que pode inviabilizar seu processamento e moldagem, uma vez que estes processos dependem do fluxo do material no interior de canais estreitos e em cavidades do molde e matrizes.

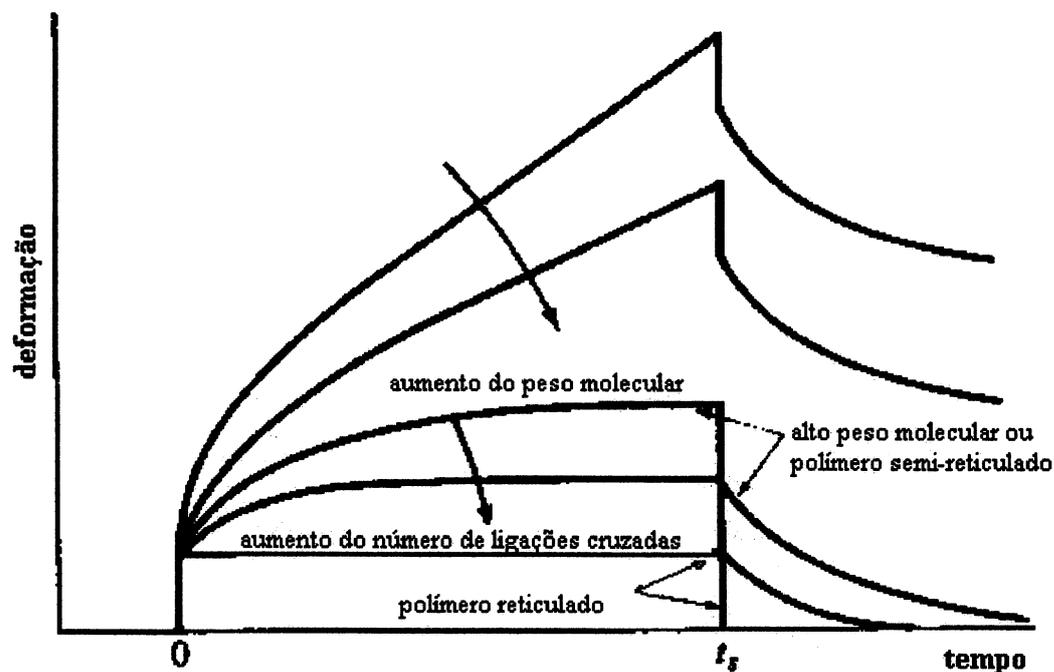


Figura 2.3 Gráfico qualitativo do efeito do aumento da massa molecular e do aumento do número de ligações cruzadas, sobre o comportamento mecânico de um polímero em teste de fluência sob tensão constante até o tempo t_s .

2.2.2 CONFIGURAÇÃO DE CADEIA

Polímeros como o polipropileno em cuja cadeia principal estão presentes grupos metil (CH_3) substituintes ou carbonos assimétricos ao longo da cadeia, apresentam o fenômeno de estereoisomeria de posição no espaço. No caso do PP, o grupo metil pode aparecer em posições definidas durante a construção da cadeia no processo de polimerização. A determinação deste arranjo é chamado, em polímeros, de taticidade. Desta maneira, o grupo metil no PP pode aparecer distribuído aleatoriamente ou estatisticamente gerando uma configuração chamada de atática. Uma configuração mais regular ocorre quando os grupos metil encontram-se distribuídos no espaço de maneira alternada, originando a configuração chamada de mesotática ou sindiotática.

Finalmente, pode-se imaginar em um caso onde os grupos metil, ao longo de toda extensão da cadeia estariam ocupando no espaço sempre a mesma posição, sendo esta configuração chamada de isotática [1]. As configurações atática, isotática e sindiotática são ilustradas para o polipropileno na Figura 2.4.

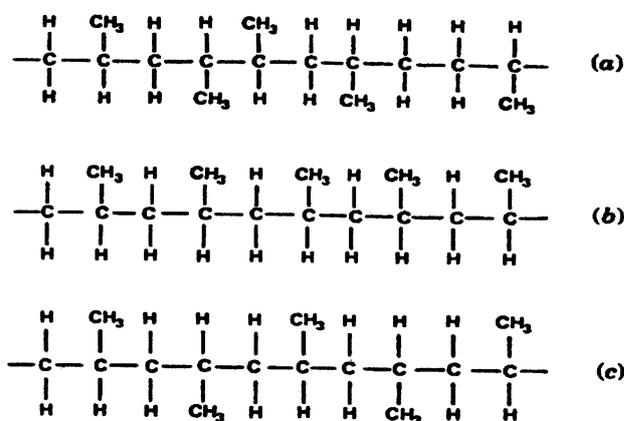


Figura 2.4 Cadeias de polipropileno atático (a), isotático (b) e sindiotático (c) [1].

A influência da taticidade nas propriedades finais do polipropileno são extraordinárias. Cadeias poliméricas com maior regularidade possibilitam ao material adquirir alto nível de aproximação, ordenamento morfológico e cristalinidade, enquanto a ausência total de regularidade conduz a sistemas poliméricos com alto grau de desordem e amorfismo. O PP atático, a-PP, é na verdade um material com total ausência de cristalinidade, constituindo uma massa pastosa e pegajosa, sendo seu uso frequente como adesivo para substratos celulósicos. Por outro lado, o PP isotático (i-PP), é um termoplástico de alto grau de cristalinidade utilizado na fabricação de filmes, fibras e peças estruturais de engenharia, sobretudo quando reforçado com fibras e cargas minerais [6].

O comportamento mecânico exibido por um polímero depende da temperatura relativa à temperatura de transição vítrea (T_g), que é dependente do material e do método de teste empregado [29] [3].

Em temperaturas acima da transição vítrea, no mínimo em baixas ou moderadas taxas de deformação, um polímero amorfo é mole ou flexível e é ou um elastômero ou um líquido muito viscoso. As propriedades mecânicas mostram profundas mudanças na

região de transição vítrea. Por exemplo, o módulo de elasticidade pode decrescer por um fator de 1000 vezes, quando a temperatura é aumentada além da temperatura de transição vítrea. Por esta razão, T_g pode ser considerada a característica mais importante de um polímero. Muitas outras propriedades mudam rapidamente com a temperatura de transição vítrea. Estas propriedades incluem coeficientes de expansão térmica, índice de refração, amortecimento mecânico, comportamento da ressonância nuclear magnética, propriedades elétricas, tensão de escoamento e de ruptura [4].

Uma propriedade termodinâmica, como o volume específico, v , exibe no ponto de fusão cristalina uma descontinuidade com a temperatura, tanto em polímeros como em outros materiais. Na transição vítrea há descontinuidade apenas na derivada desta propriedade e por isso esta transição é conhecida como transição termodinâmica de segunda ordem (v versus T contínuo, dv/dT versus T descontínuo), em contraste à transição de primeira ordem, como o ponto de fusão (v versus T descontínuo). Todos os polímeros têm uma transição vítrea, mas nem todos têm ponto de fusão, devido a ausência de cristalinidade nos polímeros amorfos [6].

No caso de polímeros amorfos medidas de Raios-X em baixo ângulo apresentam um máximo difuso largo (o halo amorfo) que indica uma distância preferencial de separação entre as cadeias moleculares. Às regiões de um polímero que apresentam uma certa ordem cristalina tridimensional chamamos de cristalitos. Estas regiões são subdivididas em: região cristalina, região interfacial e região interlamelar.

A região cristalina é uma região ordenada tridimensional lamelar, ou seja, formada pelo dobramento da cadeia sobre si mesma várias vezes. A região interfacial é difusa tendo uma superfície suave porém irregular apresentando alta energia livre. A região interlamelar é isotrópica e forma a maior parte da fração não cristalina da amostra [30]. A estrutura supermolecular, lamelar ou esferulítica, é o arranjo de cristalitos lamelares individuais em uma estrutura macroscópica. Sua formação depende da massa molecular, das condições de cristalização (tais como temperatura de cristalização e taxa de resfriamento), da constituição molecular, e da distribuição de massa molecular [30]. Uma representação esquemática de um esferulito é apresentada na figura 2.5. Assim, a fração cristalina da amostra é dependente das condições de cristalização.

Além do efeito nas propriedades ópticas, nenhuma influência definida da superestrutura tem sido estabelecida [30]. Porém é sabido que grandes esferulitos

contribuem para a fragilização dos polímeros [6], e que a deformação plástica (“drawing”) destrói a estrutura esferulítica [30].

A estrutura supermolecular de polímeros é formada na cristalização durante o processo de fabricação e depende das condições térmicas e mecânicas na cavidade do molde. Estas condições variam localmente conforme a geometria do molde. Consequentemente, há formação de estruturas anisotrópicas não homogêneas. No caso de produtos moldados por injeção, por exemplo, as superfícies próximas à parede do molde sofrem tensões de tração enquanto camadas mais internas sofrem tensões cisalhantes, resultando em uma orientação molecular na direção do fluxo. No centro existe menor orientação relativa das moléculas que na superfície, permitindo assim a cristalização. Pode ser constatado por microscopia óptica [35] que a parte central, longe da parede do molde, tem estrutura esferulítica. O tamanho dos esferulitos decrescem em direção a parede do molde. As moléculas próximas à superfície do molde são altamente orientadas perpendicularmente a ela e portanto sem cristalização esferulítica. Dependendo das condições de fabricação a espessura da camada superficial varia entre 100 e 350 μm [35].

Polímeros que apresentam esferulitos grandes são mais cristalinos, porém são mais frágeis. Imagina-se que isto é devido a maior concentração de defeitos, incluindo vacâncias, nas bordas dos esferulitos grandes, que tiveram mais tempo para se ordenar. [36].

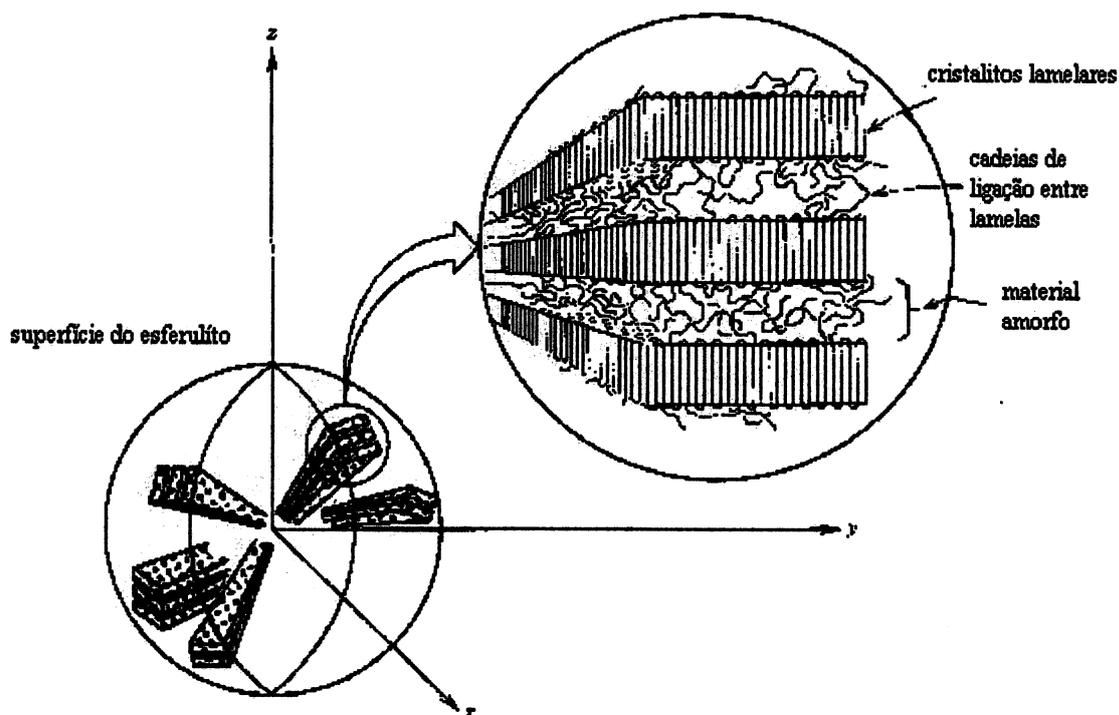


Figura 2.5 Representação esquemática de um esferulito [1].

2.2.3 EFEITO DA RADIAÇÃO γ SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLIPROPILENO

A importância do estudo da radiação ionizante sobre polímeros está na sua avaliação quanto a possíveis aplicações em usinas nucleares, indústria aeronáutica, desinfecção hospitalar entre outros.

Para minimizar custos, tem sido crescente a substituição no meio hospitalar de produtos cerâmicos e metálicos por poliméricos. Dentre os materiais poliméricos empregados, destaca-se o polipropileno devido seu baixo custo, excelente resistência a solventes, alta temperatura de distorção, baixo peso específico e por ser relativamente inerte do ponto de vista químico [28].

Porém, um problema surge do fato de que para as doses necessárias para a desinfecção hospitalar, $2,5 \cdot 10^4 \text{ Gy}$, a degradação do polímero já é importante. Neste caso, a degradação é entendida como um aumento do módulo de elasticidade e da dureza. Em termos práticos, significa perda de flexibilidade do produto e tendência

maior a desenvolvimento de microtrincas superficiais [26]; que por sua vez, podem funcionar como sítios de contaminação por microorganismos.

Como fontes de radiação gama usadas em processos de desinfecção tem-se as fontes de ^{60}Co . Este radioisótopo tem longa meia vida (~6 anos) e alta energia da radiação (~1 MeV). A dose de radiação recebida por uma amostra pode ser medida em Gray, Gy, (SI), sendo que um Gy corresponde à absorção de $6,24 \cdot 10^{18} \text{eV/kg}$ [25]. (1Gy equivale a 100rad)

O efeito da radiação sobre polímeros é levá-los a um estado excitado, sendo o efeito Compton predominante para estas energias [2]. Os efeitos comumente observados nos polímeros são descoloração e alteração das propriedades mecânicas, como o módulo elástico e a dureza [27]. A energia ganha pode ser dissipada em forma de calor ou levar a uma quebra de ligação, a chamada radiólise [2].

Três processos básicos ocorrem a partir da cisão de ligações:

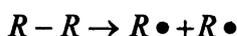
- A formação de insaturações com a liberação de subprodutos
- formação de ligações cruzadas entre cadeias ionizadas vizinhas
- formação de cadeias menores por cisão

Portanto ocorrem alterações na massa molecular, levando dessa forma a alterações das propriedades mecânicas após a irradiação.

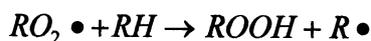
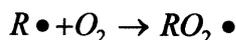
A estrutura da cadeia polimérica é determinante para o processo de degradação. O tipo de radical presente pode favorecer ou a formação de cadeias menores ou a ligação cruzada entre elas. A presença de ligação insaturada favorece a ligação cruzada (“crosslink”). Já a presença de radicais halogêneos provoca a liberação de gases ácidos [25]. Por sua vez, a presença de anel benzênico funciona como uma blindagem à radiação devido sua capacidade de dissipar a energia por ressonância do anel [25].

De modo geral o processo de degradação segue o esquema indicado abaixo, onde as setas representam a exposição à radiação e os pontos os radicais formados:

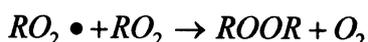
Início



Propagação



Término



(ligações cruzadas)

Após a ionização da cadeia, um fator altamente importante na formação de subprodutos é o ambiente. Entre os fatores que são determinantes dos processos de degradação em polipropileno estão a taxa da dose de radiação e a difusão de oxigênio em sua estrutura. Sabe-se que o processo de reticulação (formação de ligações cruzadas) ocorre preferencialmente na região amorfa do material [25] e portanto, dependente da mobilidade dos radicais nesta região. Com isto é esperada uma variação maior nos valores das propriedades mecânicas logo após cessada a irradiação. Com o envelhecimento, radicais que estavam presos nas regiões cristalinas migram para a região amorfa, onde podem também reticular, levando a um aumento progressivo do módulo de elasticidade. Porém, se o meio em que os radicais são formados possuir oxigênio, haverá formação de peróxidos [25] preferencialmente à reticulação, o que levará a uma diminuição do módulo de elasticidade e da dureza

A oxidação e a fotooxidação ocorrem preferencialmente na superfície da amostra [26] devido ao contato com o oxigênio da atmosfera. Assim, o processo de degradação fica determinado pela taxa da dose de radiação e pela taxa de difusão de oxigênio e de radicais no polímero.

Uma taxa elevada produz radicais em abundância que tenderão a reticular, aumentando o módulo de elasticidade, uma taxa reduzida produzirá menos radicais que

tenderão a oxidar, reduzindo o módulo de elasticidade. O mesmo raciocínio é válido para o caso da dureza.

Na tabela 2.1 são apresentados alguns valores de propriedades mecânica, obtidos por teste de tração, feitos por Dawes et al. [25] em função da dose recebida.

Tabela 2.1 Propriedades mecânicas do polipropileno em função da dose de radiação gama [25].

Dose (10^4 Gy)	0	10	28	80	120	160
Tensão esc.(GPa)	37.5	35.1	30.0	17.1	17.9	16.5
E (GPa)	1.45	1.35	1.29	1.20	1.15	
Elongação (%)	≈900	≈200	≈90	≈50	≈40	≈20

Porém, Bettini [28] observou aumento do módulo de elasticidade mais acentuado para doses de radiação iniciais de até $2,5 \cdot 10^4$ Gy, prosseguindo com taxas menores até $10 \cdot 10^4$ Gy . O mesmo comportamento foi observado por Williams et. al. (1978) [28].

Bittencourt [27] realizou testes de tração encontrando constância do valor do módulo de elasticidade em 1,57 GPa para doses de 1,5 a $20 \cdot 10^4$ Gy. Nas referências utilizadas neste trabalho não foram encontradas hipóteses para explicar os valores contraditórios no módulo de elasticidade.

2.2.4 COMPORTAMENTO MECÂNICO DE POLÍMEROS

2.2.4.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS

As propriedades mecânicas de um material estrutural são sem nenhuma dúvida as mais importantes na especificação de um projeto industrial. No caso de polímeros, ocorre uma grande dependência das respostas mecânicas com o tempo de aplicação do campo tensional e com a temperatura, quando comparadas a outros materiais. A dependência com a temperatura e com a taxa com que o material é deformado, são decorrentes da natureza viscoelástica dos polímeros. Viscoelasticidade implica em um comportamento intermediário entre um líquido viscoso, no qual a taxa temporal de deformação é proporcional a força aplicada, e um sólido puramente elástico, onde a deformação é proporcional a força aplicada. [4].

O efeito da viscoelasticidade é mais pronunciado quando a temperatura de teste encontra-se próxima ou acima da transição vítrea do polímero. Para pequenas taxas de deformação (0,1/s) e pequenas deformações (1 a 2%), os efeitos elástico e viscoso são lineares e portanto aditivos [1].

Existem diversos testes destinados a avaliação mecânica que podem ser empregados em polímeros. De forma geral pode-se separá-los em dois grandes grupos: os testes dinâmicos nos quais a força aplicada e a deformação oscilam com o tempo, e os testes transientes, nos quais há apenas um ciclo de carregamento e descarregamento.

Dentre os testes transientes destacam-se os de tração e de penetração. Em ambos, pode-se realizar experimentos específicos visando determinar o comportamento mecânico de longo prazo, tais como testes de fluência e de relaxação da tensão [4].

O teste de fluência (“creep”) mede a deformação de uma amostra sob tensão constante, em modo de compressão ou tração. A razão entre a deformação e a tensão aplicada fornece uma quantidade conhecida como compliância (“creep compliance”) que é o recíproco do módulo de elasticidade representando assim a tendência da amostra em fluir.

Se após algum tempo a carga aplicada é removida, há uma tendência para a amostra recuperar sua forma original. Uma curva de recuperação (“creep recovery”) é assim obtida do gráfico da deformação em função do tempo após a remoção da carga.

No teste de relaxação da tensão, a amostra é submetida a uma certa deformação e então mede-se a tensão necessária para manter esta deformação. A razão entre a tensão e a deformação constante fornece o módulo de relaxação [4].

Em testes de tensão-deformação, mede-se a deformação da amostra quando submetida a uma taxa de carregamento constante. Ou alternativamente, a variação da tensão quando a amostra é submetida a uma taxa de deformação constante. A razão entre a tensão de tração e a deformação fornece o módulo de elasticidade ou módulo de Young [4].

O teste de tensão-deformação fornece também o módulo de Poisson, que é definido para pequenas elongações, como o decréscimo do diâmetro da seção transversal da amostra em relação ao diâmetro da seção transversal original, dividida pelo aumento do comprimento em relação ao comprimento original [4].

2.2.4.2 ANÁLOGOS MECÂNICOS COMO MODELO PARA FLUÊNCIA

Quando um material exibe viscoelasticidade linear, as propriedades mecânicas podem ser estimadas a partir de um modelo consistindo de uma combinação de molas, que obedecem a Lei de Hooke, e amortecedores, constituídos de um pistão imerso em líquido newtoniano de viscosidade conhecida e constante η [7]. A figura 2.6 mostra os elementos e conjuntos úteis na representação do comportamento puramente elástico, puramente viscoso e viscoelástico para materiais poliméricos. Por exemplo, um material totalmente elástico submetido a carga constante pode ter sua resposta mecânica simplesmente representada por uma mola de constante elástica G (figura 2.6.a). Neste caso, uma vez aplicada a solicitação ocorreria uma deformação proporcional a mesma, e o material continuaria neste nível de deformação até que fosse retirada ou aplicada uma deformação adicional. Retirada a fonte de estímulo mecânico o material retorna às suas dimensões iniciais, uma vez que toda energia foi armazenada elasticamente. Este é o caso típico de resposta encontrada para metais e cerâmicas a baixos níveis de

simples. Neste caso toda energia aplicada ao material é utilizada para causar um fluxo permanente, sendo assim, esta energia é totalmente dissipada na forma de calor. Este comportamento representa a resposta a deformação dos líquidos simples newtonianos como a água. Para os sistemas poliméricos verifica-se um comportamento intermediário entre os dois casos citados anteriormente. Sendo assim, a simulação para polímeros pode ser feita combinando-se em série uma mola e um amortecedor (elemento de Maxwell) ou em paralelo (elemento de Voigth-Kelvin).

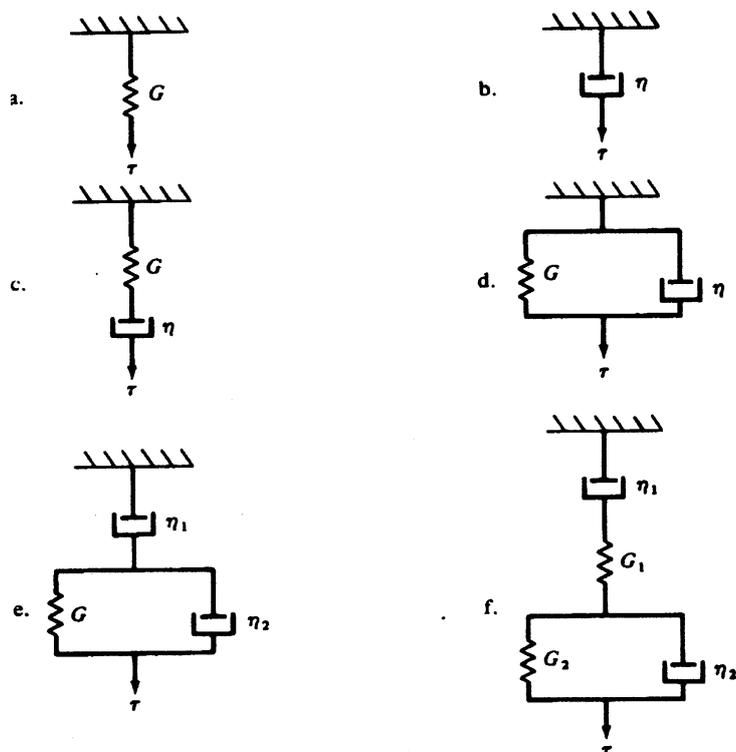


Figura 2.6 (a) elemento puramente elástico, (b) elemento puramente viscoso, (c) elemento de Maxwell, (d) elemento de Voigth Kelvin, (e) modelo de três parâmetros e (f) modelo de quatro parâmetros.

A combinação capaz de ilustrar com maior precisão os regimes de deformação seqüenciais observados em polímeros é aquela composta de quatro elementos. A figura 2.6.f ilustra o chamado modelo de viscoelasticidade linear de quatro parâmetros [4]. Neste modelo, a deformação total através do tempo, $\epsilon(t)$, é igual a soma das deformações individuais dos elementos que o constituem. Assim, pode-se escrever:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t \quad (3)$$

onde σ_0 é a tensão aplicada e τ , o tempo de relaxação, é definido por:

$$\tau = \frac{\eta_2}{E_2} \quad (4)$$

E_1 e E_2 são os módulos de elasticidade e η_1 e η_2 são os coeficientes de viscosidade.

Os parâmetros E_1 , E_2 , η_1 e η_2 do modelo podem ser identificados com os vários mecanismos de resposta molecular das cadeias poliméricas. Assim o modelo pode ser usado para prever a influência que mudanças na estrutura molecular terão sobre as propriedades mecânicas. As seguintes analogias entre as estruturas moleculares e cada um dos parâmetros viscoelásticos do modelo de quatro elementos podem ser feitas [6]:

- 1- A viscosidade do amortecedor 1, η_1 , representa o deslizamento e portanto o movimento relativo entre as macromoléculas. As moléculas escorregam umas sobre as outras estabelecendo um fluxo contínuo.
- 2- A constante da mola 1, E_1 , representa a deformação elástica dos ângulos e distâncias das ligações atômicas carbono-carbono que constituem a cadeia principal do polímero. A resposta deste elemento deve ser considerada instantânea, originando uma deformação elástica inicial.
- 3- A viscosidade do amortecedor 2, η_2 , representa a resistência das cadeias ao desemaranhamento dos pontos de contacto físico ou pontos de ancoramento inter/intracadeia. Esta resistência é causada pelo entrelaçamento temporário e pelo atrito entre cadeias.
- 4- A constante da mola 2, E_2 , representa a força de restauração que surge da agitação térmica que faz com as cadeias retornem ao estado de maior entropia. É a chamada elasticidade entrópica.

Após a fluência, quando a carga é retirada, a deformação é recuperada (“creep recovery”) a menos da que ocorreu no amortecedor com viscosidade η_1 . No primeiro instante, (t_1) há uma recuperação elástica, e no momento seguinte tem-se [4]:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_2 e^{-\frac{(t-t_1)}{\tau}} + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t_1 \quad (5)$$

onde

$$\varepsilon_2 = \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t_1}{\tau}} \right) \quad (6)$$

O princípio de superposição de Boltzmann afirma que a resposta de um material a uma dada carga é independente da resposta do material a qualquer outra carga anterior [4].

No caso de fluência, se houver várias cargas aplicadas pode-se usar o princípio de Boltzmann e escrever [4]:

$$J(t) = J(t)\sigma_0 + J(t-t_1)(\sigma_1 - \sigma_0) + \dots + J(t-t_i)(\sigma_i - \sigma_{i-1}) \quad (7)$$

onde $J(t)$ é a compliância.

2.3 AVALIAÇÃO MECÂNICA POR NANOENDENTAÇÃO

2.3.1 CONCEITO DE DUREZA E TIPOS DE PENETRAÇÃO

A dureza é uma propriedade mecânica utilizada na especificação de materiais. Está relacionada a resistência à deformação plástica [10]. Não é uma quantidade física de primeiros princípios, haja vista depender do método empregado para sua medida [8].

Dentre as técnicas de medida da dureza destacam-se os métodos de: Brinell, Rockwell, Knoop, Vickers e a nanoendentação. A idéia básica destes testes consiste em medir a deformação plástica residual deixada pela penetração de uma ponta de prova

geralmente de material de grande módulo de elasticidade e dureza, que pode ter várias formas como cones, esferas ou formas piramidais.

Num teste de dureza Brinell o penetrador é uma esfera de aço ou de carbetto de tungstênio de 10 mm de diâmetro. As cargas utilizadas podem variar de 500 a 3000 kg aplicadas progressivamente de 500 em 500 kg, sendo mantida constante a carga máxima por tempos de 10 e 30 s [1].

No método Rockwell o penetrador é cônico, de diamante, e a dureza é obtida pela profundidade de penetração. Para a dureza Rockwell temos escalas aplicáveis a cada grupo de materiais [9].

Para o teste Knoop o penetrador é de diamante piramidal, com cargas aplicadas entre 1 e 1000 g. Interessante aqui é que uma das diagonais da pirâmide é sete vezes maior que a outra [11], possibilitando com isso medidas em profundidades menores.

Já no teste Vickers o penetrador é piramidal mas de base quadrada com ângulo de 136° entre as faces. Normalmente a forma da penetração é um losango regular e através da média do comprimento das suas diagonais é obtido o valor da dureza pela relação:

$$H_v = \frac{P}{A} = 1,8544 \frac{P}{d^2} \quad (13)$$

onde A é a área projetada do contato, d o comprimento médio das diagonais da impressão em metros e P é a carga utilizada em Newtons [11].

O teste de nanoindentação consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante em um material com controle simultâneo da carga aplicada e da profundidade de penetração. A dureza e o módulo de elasticidade podem ser determinados a partir de uma curva de carga x penetração da ponta.

A nanoindentação em especial destaca-se pela simplicidade, versatilidade e por ser praticamente a única técnica para medidas em filmes finos, em que pode-se minimizar a influência do substrato [14]. A simplicidade deve-se ao fato de se poder medir as amostras tal como são produzidas. A versatilidade advém dos vários tipos de testes que podem ser feitos no mesmo equipamento como o de carregamento-descarregamento e o teste de fluência.

2.3.2 IMPORTÂNCIA ATUAL DA NANOENDENTAÇÃO

O desenvolvimento de novos revestimentos, de tratamentos superficiais e de materiais compósitos, visando melhorar o desempenho e os custos de produção, trouxe a necessidade de técnicas para caracterização de propriedades mecânicas em escala nanométrica.

Dentre as técnicas mais usadas atualmente podem ser citadas a análise termo-mecânica (TMA), a nanoendentação, e penetração acoplada à microscopia de força atômica (AFM) [20].

W.C. Oliver e G.M. Pharr [13] mediram por nanoendentação seis substâncias de comportamento mecânico bastante diferentes, encontrando uma variação da ordem de 5% para valores de módulo de elasticidade e dureza, quando comparadas com outras técnicas. E, dentro do formalismo desenvolvido, mostra a importância da fluência na curva de descarregamento.

W.H. Poisl, W.C. Oliver e B.D. Fobes [16] afirmam que a relação entre a taxa de deformação em nanoendentação e a taxa de deformação em teste de tração não estão completamente estabelecidas e encontrando que, para longos tempos, a curva de deformação é independente da história do carregamento em teste de fluência.

2.3.3 A NANOENDENTAÇÃO APLICADA A POLÍMEROS

Y. Fuqian, S. Zhang e J.C.M. Li [21] realizaram testes de nanoendentação em poli (metil metacrilato)(PMMA) e policarbonato (PC), verificando que a recuperação elástica destes polímeros amorfos obedece uma cinética de segunda ordem.

B.J. Briscoe e K.S. Sebastian [15] analisaram a penetração em PMMA usando vários tipos de pontas. Dificuldades experimentais foram avaliadas quanto ao fenômeno de deformação plástica da superfície penetrada com a formação de bordas adjacentes a impressão devido ao acúmulo de material (“pile-up”). Afirmam ainda que,

no processo de carregamento e descarregamento, a fluência surge como uma pequena discrepância. Os valores de módulo de elasticidade e tensão de escoamento obtidos mostraram-se coerentes e concordam satisfatoriamente com medidas de tração indicadas na literatura.

N.S. Lawson e colaboradores [20], analisando por penetração polietileno de tereftalato (PET), verificaram que quanto maior a taxa de carregamento, maior é a dureza aparente e determinaram também que este efeito é mais relevante para pequenas profundidades de penetração.

W.R. Newson e colaboradores [22] analisaram a resposta termodinâmica a penetração do LLDPE, polietileno linear de baixa densidade e alta cristalinidade. Foi avaliado neste estudo o efeito da variação da taxa de deformação sobre os valores de dureza. A partir dos resultados preliminares, sugere que a estrutura de vários materiais pode ser caracterizada usando o volume de ativação aparente, por teste de micro penetração, com carregamento efetuado variando-se a taxa de deformação.

E.H. Lee e colaboradores [14] também analisaram o efeito das taxas de carregamento em poliimida exposta ao efeito de espécies iônicas de alta energia. Este estudo sugere que o processo de deformação durante a penetração é dependente da velocidade com que o penetrador é aplicado e retirado da superfície e também que um longo tempo de manutenção em carga máxima ou em elevada carga podem permitir uma maior relaxação e portanto fornecer um valor mais baixo da dureza devido ao efeito da fluência. Neste trabalho, medidas utilizando cinco taxas diferentes de carregamento e descarregamento sobre Kapton irradiado mostrou uma variação restrita de 5 a 7% sobre valor médio de dureza. Os resultados de Lee indicam, como esperado, que para polímeros cuja temperatura de transição vítrea é próxima a temperatura ambiente, o efeito da fluência deve ser maior.

P. Grau et al. [17] realizou experimentos de nanoindentação em vidros e em polímeros feitos com diferentes taxas de carregamento, de descarregamento e tempos de manutenção em carga máxima. Estes modelos foram comparados com modelos baseados em princípios reológicos. A melhor combinação obtida foi a soma dos quadrados dos elementos representantes da elasticidade, da plasticidade e viscosidade em série, igualados à profundidade atingida. Afirma que o modelo de Oliver e Pharr [13], de carregamento-descarregamento para obtenção do módulo de elasticidade e dureza, falha quando aplicado a polímeros com baixas velocidades de deformação

devido à fluência.

A. Stojny e W.W. Gerberich [18] afirmam que a análise baseada na porção de descarregamento não é adequada e verifica um modelo de três elementos em teste de fluência e de relaxação da tensão para materiais compressíveis e incompressíveis na forma de filmes devido à fluência.

M.V. Proijen e S. Saimoto [37] utilizaram microendentação com controle de taxa de deformação para determinar o volume de ativação de revestimentos poliméricos. Separa a deformação em provocada térmicamente e por outros processos relacionando esta última ao volume de ativação. Assim consegue relacionar o aumento da dureza devido a aditivos ou a diminuição dela devido ao envelhecimento ao aumento ou diminuição do volume de ativação respectivamente.

L. Cheng et al. [19] desenvolveram um modelo de três parâmetros para materiais viscoelásticos compressíveis e incompressíveis para pontas planas e esféricas e aplicaram-no ao poliestireno e ao poliuretano.

X. Xia et al. [38] mediram a tensão de escoamento e o módulo de elasticidade de filmes poliméricos sobre substrato de polietileno tereftalato (PET) pelo método nanomecânico. Das medidas de fluência e de relaxação da tensão obtiveram o módulo viscoelástico com a ajuda do modelo de 3 parâmetros.

K.B. Yoder et al. [39] mediram as propriedades mecânicas de 4 filmes poliméricos diferentes sobre substrato de alumínio usando nanoendentação e as equações baseadas no modelo de 3 elementos de Zener e no modelo de 3 elementos obtidas por Cheng. Encontrou que o valor do módulo de elasticidade medido pelo processo proposto por Oliver e Pharr é 1,5 vezes maior que os obtidos pelo método de Zener e de 3 a 6 vezes maior que os obtidos pelo modelo de 3 elementos de Cheng.

2.3.4 DESCRIÇÃO DA TÉCNICA DA NANOENDENTAÇÃO

Para medir propriedades mecânicas em profundidades menores que micrometros é preciso aplicar cargas da ordem de microgramas sendo difícil observar as penetrações opticamente. Como solução a este problema existe a técnica da nanoendentação na qual as propriedades são medidas a partir do monitoramento da carga aplicada, do tempo e

da profundidade de penetração. O cálculo da área de contato é feita pela geometria da ponta. Como a resolução teórica para medidas de deslocamentos do penetrador é superior à 0,04 nm pode-se usar o nanoindentador em amostras de volumes muito pequenos como filmes finos e na medida das propriedades de fases diferentes em materiais multifásicos. Em compósitos é possível analisar as fases separadamente e suas interações.

Portanto a nanoindentação é uma técnica não destrutiva, em que não se faz necessário a preparação de amostras padronizadas.

O nanoindentador (NanoIndenter IIs) é composto de 3 partes: o cabeçote do penetrador, o microscópio óptico e a mesa móvel como mostrado de forma esquemática na Figura 2.8.

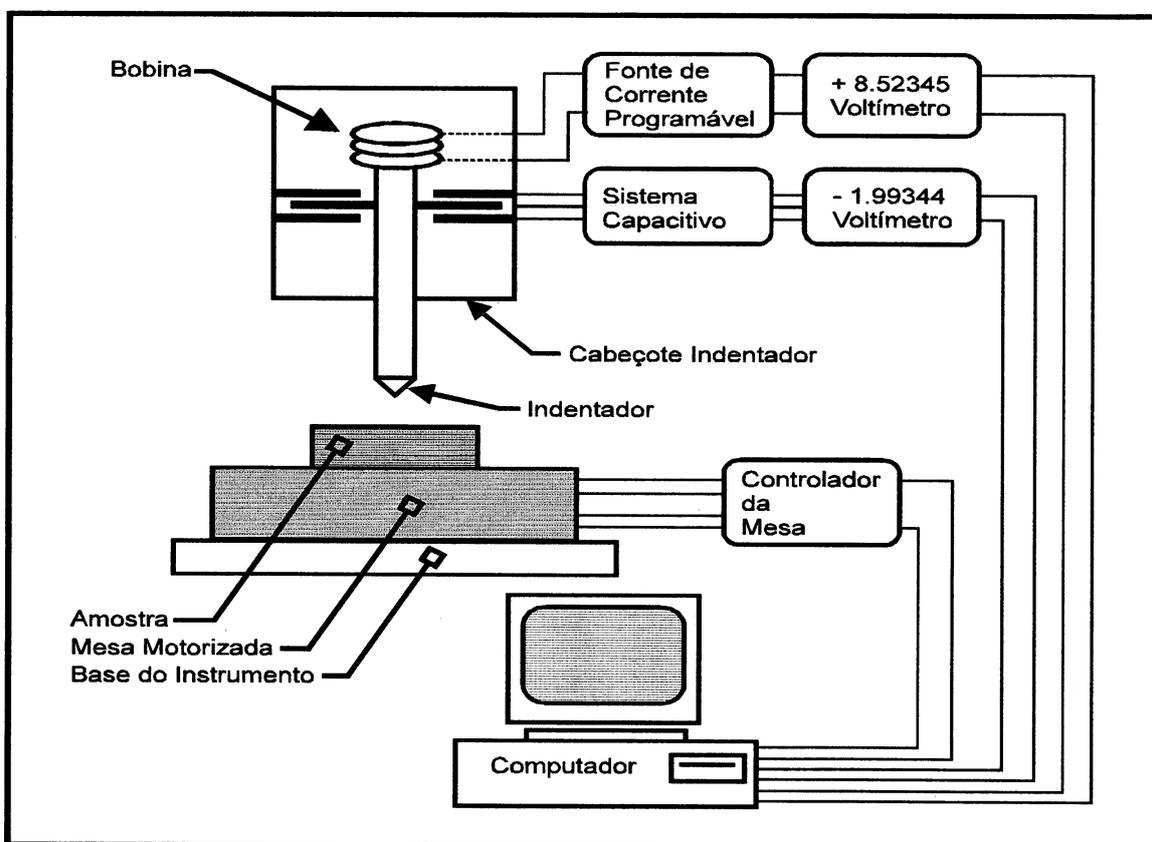


Fig. 2.7 Esquema das partes principais do nanoindentador (NanoIndenter IIs)

Estas três partes estão montadas em uma cabina isolada de vibrações e oscilações térmicas por sistemas de plataforma pneumática e ar condicionado respectivamente.

O cabeçote do penetrador é composto de uma haste metálica suspensa por molas especiais. Em uma de suas extremidades há uma bobina imersa em um campo magnético e na outra um penetrador de diamante. Variando-se a intensidade de corrente elétrica na bobina varia-se a intensidade da força aplicada ao penetrador.

A medição dos deslocamentos é feita por um sistema capacitivo. A ponta de penetração padrão é de diamante do tipo Berkovich na qual as faces fazem um ângulo de $65,3^\circ$ com a normal à base. Assim, as penetrações aparecem como triângulos equiláteros e o comprimento do lado da penetração é de aproximadamente 7,4 vezes sua profundidade.

O microscópio é usado para selecionar posições para penetração nas amostras e está acoplado a uma câmara de TV. As ampliações possíveis pelo sistema óptico são de 50, 200, 800 e 1500 vezes.

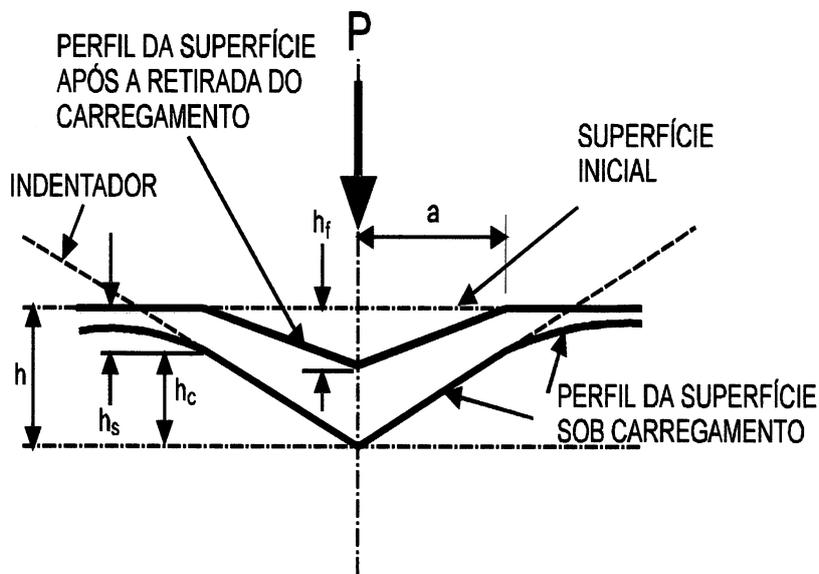
A mesa móvel possui 3 graus de liberdade controlados por meio de um joystick ou automaticamente, conforme requerido pela programação do experimento. O movimento do eixo z é usado para focalizar a amostra e no procedimento de determinação da superfície que precede a penetração.

Sobre a mesa móvel está o porta amostras as quais podem ser montadas metalograficamente ou fixadas em cilindros metálicos especiais.

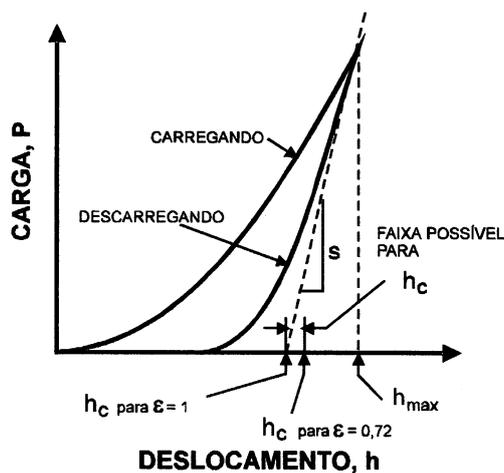
As principais características do equipamento são:

- Aplicação de cargas de $10 \mu N$ até 400 mN ($40,7 \text{ g}$), com resolução, para pequenas cargas, da ordem de 50 nN ($5,1 \mu g$).
- Taxa de carregamento mínima $< 1 \frac{\mu N}{s}$, e máxima $> 7 \times 10^{10} \frac{\mu N}{s}$
- Força de contato = $1,0 \mu N$
- Resolução do deslocamento do penetrador = $0,04 \text{ nm}$
- Profundidade máxima de penetração da ponta $> 40 \mu m$

As propriedades freqüentemente medidas utilizando-se a técnica de nanoindentação são o módulo de elasticidade (E) e a dureza (H). Para a obtenção destes faz-se um ciclo de carregamento e descarregamento [10].



(a)



(b)

Figura 2.8 (a) Parâmetros obtidos da nanoindentação

(b) Ciclo de carregamento e descarregamento[13].

Em qualquer instante durante o carregamento, o deslocamento total do penetrador (h) é dado por:

$$h = h_c + h_s \quad (14)$$

onde h_c é a profundidade de contato e h_s é o deslocamento da superfície no perímetro de contato. A carga e o deslocamento máximos são chamados de P_{max} e h_{max} respectivamente. Durante o descarregamento, as deformações elásticas, h_e , são recuperadas, e quando o penetrador está totalmente fora da amostra, a profundidade da impressão residual é h_f .

Portanto tem-se:

$$h_{max} = h_c + h_s = h_f + h_e \quad (15)$$

As relações entre a carga e o deslocamento do penetrador, durante uma fase de descarregamento para penetradores de geometria simples, podem ser convenientemente dadas por [13]:

$$P = \alpha h_e^m \quad (16)$$

onde α e m são constantes que dependem do material.

Os dados do descarregamento são analisados com o auxílio da teoria dos contatos elásticos, mediante um modelo de deformação de um semi-espaço elástico por um penetrador elástico. Definindo a rigidez S , dada pela derivada da curva de descarregamento em relação à profundidade no ponto de carga máxima, tem-se:

$$S = \frac{dP_{máx}}{dh} \quad (18)$$

A profundidade de contato h_c é dada por:

$$h_c = h_{max} - h_s \quad (22)$$

O deslocamento do perímetro de contato por sua vez é dado por:

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (23)$$

onde ε assume valores iguais a 1,0 , 0,75 ou 0,72 conforme a geometria da ponta do penetrador seja respectivamente plana, um parabolóide de revolução ou cônica

Admitindo-se que o penetrador não se deforma significativamente pode-se expressar a área de contato projetada, área de contato real da superfície do penetrador com a amostra, como:

$$A = F(h_c) \quad (20)$$

onde $F(h_c)$ é uma função matemática obtida durante a calibragem da área do penetrador.

Para um penetrador Berkovich ideal,

$$A = 24,5h_c^2 \quad (21)$$

foi demonstrado que [23] a rigidez pode ser relacionada com o módulo de elasticidade por:

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A} \quad (19)$$

onde A é a área projetada de contato para a carga máxima.

Os efeitos de penetradores não rígidos no comportamento da curva força versus deslocamento podem ser considerados pela definição de um módulo de elasticidade reduzido, E_r , mediante a expressão [7] [8]:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i} \quad (17)$$

onde E e ν são os módulos de elasticidade e de Poisson da amostra e E_i e ν_i os do penetrador respectivamente. Portanto determina-se o módulo de elasticidade do material a partir da medida da sua rigidez, S .

A dureza (H), neste tipo de ensaio, é definida como a pressão média que o

material suporta sob carga máxima e é dada por:

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (24)$$

onde A corresponde a área de contato projetada para carga máxima e obtida a partir da determinação da profundidade de contato h_c .

No uso do nanoindentador o microscópio e o posterior tratamento de dados no programa H Médio possibilitam um grande refinamento dos dados. Observando as penetrações após seu término, quando visíveis, por meio do microscópio pode-se identificar quais penetrações incidiram em riscos, defeitos ou divisas de grãos nas amostras. Tendo anotado estas penetrações o posterior tratamento dos dados no H Médio pode mostrar que tais penetrações produzem dados incorretos (com grande dispersão da média) sobre o módulo de elasticidade e dureza e portanto podem ser excluídos.

Também para os dados de fluência pode-se através do coeficiente linear da parte de fluxo contínuo detectar erros e conferi-los com as observações anotadas.

2.3.4.1 ANÁLOGOS MECÂNICOS EM ENSAIO DE FLUÊNCIA USANDO NANOENDENTAÇÃO

Quando uma medida de dureza é feita, deve-se mencionar a taxa de descarregamento e informações sobre a temperatura durante a realização do teste[14]. Isso porque além dos fatores moleculares já mencionados estes fatores afetam o comportamento mecânico [2].

Alguns autores [15,13] mencionam o possível efeito da fluência no ciclo de carregamento e descarregamento, mas devido a grande variedade de polímeros, é necessária uma análise em cada conjunto que tenha características comuns. A melhor forma de considerar a viscoelasticidade na medida das propriedades mecânicas é obtê-las através de um teste de fluência, já que elas dependem do tempo.

Os mecanismos de deformação em polímeros são muito diferentes aos de outros

materiais. Acredita-se que o fluxo viscoso pode ocorrer por movimento localizado de segmentos de um sólido, o que é restringido pela estrutura física e química do material. Durante a penetração de materiais poliméricos, a deformação é produzida por estiramento, curvatura e rotação das ligações interatômicas covalentes primárias, e das ligações intermoleculares mais fracas. A aplicação de uma tensão elevada pode induzir processos irreversíveis, através do deslizamento de cadeias, entrelaçamento, cristalização induzida por deformação, redução do volume livre e quebra ou formação de ligações [14].

Em um teste de fluência à carga constante, usando nanoindentação, a tensão em determinada profundidade decresce com o tempo, a menos que sejam usadas pontas planas. Entretanto uma tensão constante pode ser assumida se houver grandes deformações onde a taxa de deformação é baixa [16].

Esta taxa de deformação pode ser representada por:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \quad (25)$$

onde h é a profundidade em um dado tempo.

O tempo para atingir o fluxo contínuo é chamado de tempo de relaxação do material e depende fortemente da viscosidade. Porém uma alta tensão aplicada pode induzir fluxo não newtoniano.

O modelo de quatro parâmetros (“elemento de Voigth-Kelvin + elemento de Maxwell”) para fluência foi ajustado à nanoindentação de forma que fosse possível o ajuste de uma curva a partir dos dados da penetração em função do tempo.

A equação inicial é da seguinte forma:

$$\varepsilon(t) = \frac{\sigma_0}{E_1} + \frac{\sigma_0}{E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + \frac{\sigma_0}{\eta_1} t \quad (3)$$

onde,

$$\tau = \frac{\eta_2}{E_2} \quad (4)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta h}{h_0} = \frac{h - h_0}{h_0} \quad (27)$$

$$e \quad \sigma = \frac{P}{\alpha h^2} \quad (28)$$

onde $\alpha = 24,5$ para ponta tipo Berkovich.

Substituindo (27) e (28) em (3) fica:

$$\frac{h-h_0}{h_0} = \frac{P}{\alpha h^2 E_1} + \frac{P}{\alpha h^2 E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) + \frac{P}{\alpha h^2 \eta_1} t \quad (29)$$

Para um tempo maior que o tempo de relaxação pode-se escrever:

$$\frac{dh/dt}{h} = \frac{P}{\alpha h^2 \eta_1} \quad (30)$$

$$\text{logo:} \quad \eta_1 = \frac{P}{\alpha h \frac{dh}{dt}} \quad (31)$$

Por outro lado quando t tende a zero fica:

$$\frac{\Delta h}{h_0} = \frac{\Delta P}{\alpha h^2 E_1} \quad (32)$$

$$\text{ou} \quad E_1 = \frac{\Delta P}{\Delta h \alpha h} \quad (33)$$

Fazendo a escolha de valor para h onde o elemento tem efeito, a equação (29) fica:

$$h(t) = h_{mi} + \frac{P}{\alpha h_0 E_1} + \frac{P}{\alpha h_1 E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) + \frac{P}{\alpha h_2 \eta_1} t \quad (34)$$

$$\eta_1 = \frac{P}{\alpha h_2 \frac{dh}{dt}} \quad (35) \quad E_1 = \frac{P}{\alpha h_{max} \Delta h} \quad (36) \quad \eta_2 = E_2 \tau \quad (4)$$

onde :

h_0 é o primeiro ponto em carga máxima.

h_{mi} é um parâmetro de ajuste da curva ao primeiro ponto, que corresponde aos efeitos elásticos e plásticos de curta duração.

h_1 é a profundidade na região de máxima curvatura

$h_2 = h_{max}$ é a máxima profundidade atingida

$\frac{dh}{dt}$ é a derivada da terça parte final do segmento de carga constante, correspondendo a região de fluxo contínuo.

Δh é a diferença entre a profundidade máxima atingida e o primeiro ponto da recuperação elástica instantânea. Esta diferença deve ser tomada na retirada da carga e não em sua aplicação, devido a possibilidade de contabilização de efeitos plásticos de curta duração se for usado este último.

É preciso portanto ajustar a viscosidade e o módulo elástico na equação $\eta_2 = E_2 \tau$.

Devido a diferentes efeitos na curva, a variação dos parâmetros não é aleatória, existindo apenas um valor de E_2 e um de τ . Desta forma a partir dos parâmetros da curva experimental obtêm-se o ajuste da curva do modelo de quatro parâmetros bem como os parâmetros viscoelásticos.

Na figura 2.9 é apresentado um gráfico de fluência, penetração x tempo, no qual estão indicadas os parâmetros experimentais que são utilizados no ajuste pelo modelo de quatro parâmetros.

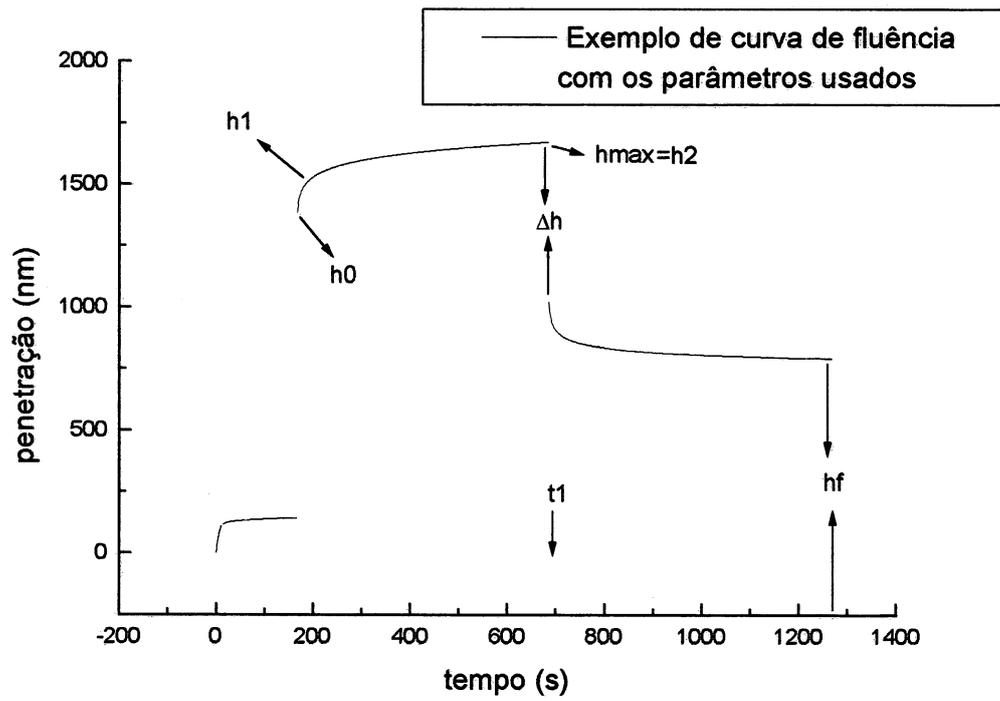


Figura 2.9 Exemplo de curva de fluência

CAPÍTULO 3

MÉTODOS EXPERIMENTAIS E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

3.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS

Nesta seção estão apresentadas as principais características das amostras utilizadas nas medidas de nanoindentação. Tem-se portanto informações a respeito de 4 amostras: polipropileno homopolímero H-503 (PP), poliéster insaturado (PI), quitosana e polihidroxibutirato (PHB).

As amostras de polipropileno e poliéster foram utilizadas para o estudo do efeito de taxas de carregamento e descarregamento e tempo de manutenção em carga máxima.

O polipropileno isotático, usado neste trabalho, é obtido do propeno polimerizado pelo uso de catalisador de coordenação como o $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$, sendo o polipropileno atático um subproduto [28]. O grau de cristalinidade do PP raramente excede 65 a 75%, mesmo que a isotaticidade seja de mais de 90%, devido a presença do grupo metila que dificulta a organização molecular [28]. Este polímero semicristalino apresenta temperatura de fusão cristalina (T_m) na faixa de 160-170 °C, temperatura de transição vítrea entre -20 e 0 °C e densidade em torno de 0,91 g/cm³. Durante a síntese as cadeias do PP dificilmente atingem a forma 100% isotática. Este fato implica a existência de cadeias com diferentes estereoregularidades, o que impossibilita sua cristalização total, daí o PP ser termoplástico semi-cristalino.

Os homopolímeros, como o PP, são caracterizados por apresentarem baixa densidade, excelente rigidez, boa resistência à distorção em altas temperaturas, excelente resistência química e ótima processabilidade. São empregados na maioria dos processos de transformação. Na moldagem por injeção são empregados na fabricação de tampas em geral, utilidades domésticas, eletrodomésticos, embalagens para alimentos,

Na tabela abaixo tem-se algumas das principais características mecânicas do PP fornecidas pelo fabricante [31]:

Moldagem por injeção

<i>H503</i> -	<i>Homopolímero</i>
Densidade a 23°C	0,9 g/cm ³
Módulo de flexão 1% secante	1,3 GPa
Resistência à tração no ponto de escoamento	33 MPa
Alongamento no ponto de escoamento	18%
Dureza Rockwell	101 <i>EscalaR</i>
Temperatura de amolecimento VICAT-1kg	144°C

A amostra de polipropileno usada foi da forma retangular de dimensões aproximadas de (12 x 10 x 4 mm). Assim havia duas possibilidades para as penetrações: a parte de área maior chamada de “superfície” e a parte de área menor chamada de “seção transversal”.

As amostras do tipo seção transversal foram embutidas em suportes de resina de poliéster insaturado (PI) e as amostras tipo superfície foram afixadas a suportes de alumínio próprios do porta-amostras, por meio de adesivo térmico.

Poliésteres são polímeros orgânicos de cadeia heterogênea, resultantes da policondensação de alcoóis bi ou polifuncionais (glicóis) e ácidos carboxílicos bifuncionais. Os chamados poliésteres insaturados (PI) possuem ligações duplas não aromáticas em sua cadeia principal (figura 2.1), o que possibilita ao polímero através de ligações cruzadas, formar um retículo tridimensional sendo portanto um polímero termorígido [32].

O PI pode ser obtido a partir da hidratação do ácido anidrido formando o ácido maléico. Este diácido é então condensado com um diól para formar o poliéster com uma dupla ligação por unidade monomérica. A ligação dupla do ácido maléico é inerte para a policondensação. O poliéster linear insaturado (molecular médio 1000-5000 g/mol) [32]. é então diluído com um monômero vinílico líquido, usualmente o estireno. Após o que, um iniciador que promove a polimerização adicional é empregado, causando a copolimerização do estireno com a ligação dupla do poliéster formando assim um grande número de ligações cruzadas [6].

Para as medidas de propriedades nanomecânicas é necessário um bom acabamento superficial pois se supõem o contato com uma superfície plana. Para isto foi realizado o polimento nas amostras.

No processo de polimento foram utilizadas inicialmente lixas metalográficas tipo 600 passando para 800, 1000 e 1200. Houve um grande desgaste das amostras nas fases iniciais deixando-as um pouco facetada dificultando o polimento com granaturas menores. Posteriormente foi feito um polimento com pasta de alumina diâmetro 1 μm .

Observou-se que há dificuldade de obter bom acabamento superficial em PP provavelmente pela sua baixa dureza impedindo a remoção de riscos. No caso do poliéster com este polimento foram retirados além dos riscos superficiais também a camada externa que apresenta variações em sua composição devido ao diferente ambiente de reação quando comparado ao do interior da amostra [32].

Foram utilizadas amostras de polipropileno expostas a radiação γ , em ar, a uma taxa da dose de $0,12 \cdot 10^4 \text{Gy/h}$, formando um conjunto de amostras com 2,5 e $25 \cdot 10^4 \text{Gy}$ e de material puro que não foi irradiado.

As amostras de PHB e quitosana utilizadas neste trabalho foram em forma de filme obtidos por “casting” e “spin coating”, sobre lamínulas de vidro.

Os filmes de PHB foram obtidos por “casting” e possuíam espessura estimada de 3 a 10 μm . A figura 3.1 representa a estrutura do PHB.

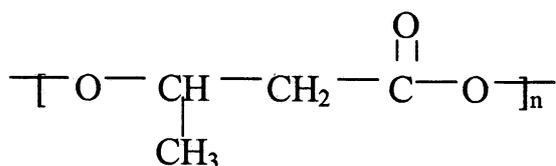


Figura 3.1 Estrutura da cadeia mostrando a unidade repetitiva constitucional do PHB.

Na figura 3.2 são apresentadas as características térmicas do PHB avaliadas através de ensaios de Calorimetria De Varredura Diferencial (DSC) e Termogravimetria (TG).

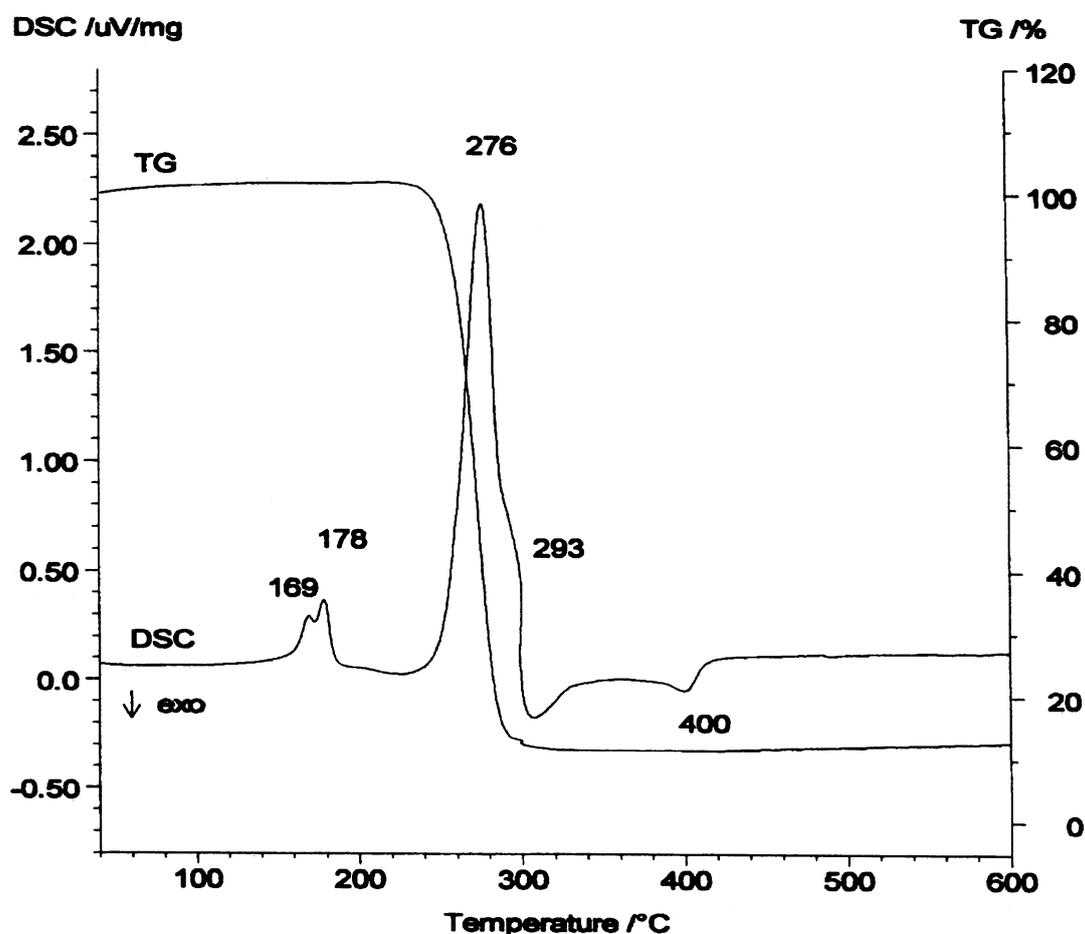


Figura 3.2 Medida de DSC e TG de amostra de PHB.

As amostras de quitosana utilizadas neste trabalho são de alta pureza (Fluka, Suíça) com peso molecular viscosimétrico médio de 70.000, 750.000 e 2.000.000. Os ensaios mecânicos foram realizados sobre filmes finos depositados sobre lamínulas de vidro a partir de soluções aquosas de quitosana (1%) em ácido acético (1%) pelo método de revestimento rotacional (“spin coating”).

A maneira mais comum de se obter a quitosana é a partir da deacetilação da quitina em meio básico a 100°C por 12h.

A quitosana é formada por várias unidades beta(1-4)2-amino-2-deoxi-D-glucose repetidas, como mostra a figura 3.3:

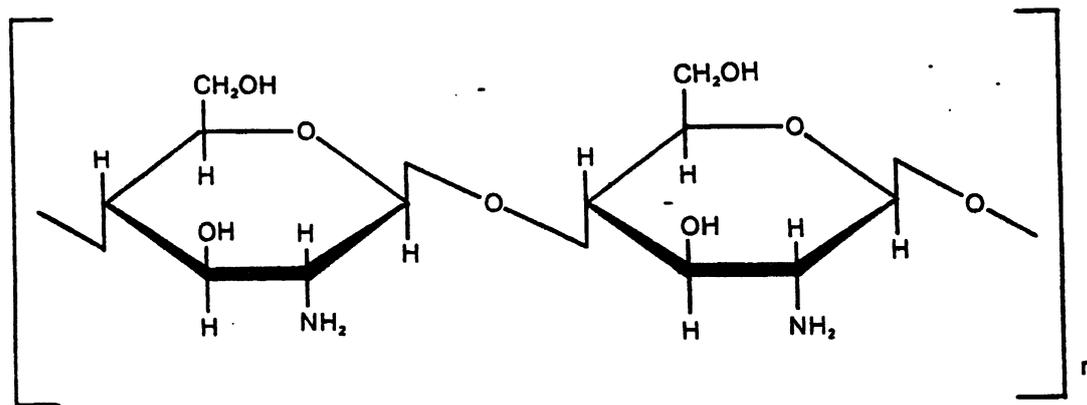


Figura 3.3 Estrutura química da quitosana.

Geralmente, 80% das unidades são deacetiladas restando portanto, 20% acetiladas. Estes valores variam com a fonte de quitina e com o método de processamento. A quitosana é insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e em água a PH neutro; Contudo, se dissolve em soluções ácidas.

A presença do grupo amino dá a quitosana carga positiva, o que a faz diferente da maioria dos polissacarídeos. Esta característica possibilita a quitosana formar filmes em superfícies negativamente carregadas, tais como cabelo, pele, de onde pode-se tirar uma de suas aplicações, a indústria de cosméticos. Esta característica da quitosana pode ainda ser aproveitada em outras aplicações como: no tratamento da água, na retirada de componentes negativamente carregados do sangue, etc.

3.2 DESCRIÇÃO DOS ENSAIOS MECÂNICOS

O NanoIndenter IIs foi utilizado para dois objetivos principais: Medida do módulo de elasticidade, dureza e análise de efeitos viscoelásticos.

Para tanto foram utilizados dois procedimentos gerais, conforme discutido na seção 2.3.4, que distinguem-se pela forma de aplicação da carga: o procedimento carga/descarga e o carregamento instantâneo seguido da manutenção de carga constante.

A flexibilidade do equipamento foi utilizada para programar o processo da penetração, sendo o tempo, a carga máxima aplicada e a taxa de aplicação da carga os parâmetros de controle.

Para o estudo da influência das taxas de carregamento e descarregamento e do tempo de manutenção em carga máxima na medida do módulo e dureza, foram usadas uma amostra de polipropileno e uma de poliéster. A escolha das amostras obedeceu três critérios: A primeira, de ser um material simples, ou seja, de estrutura molecular bem conhecida, a segunda de ser do tipo seção transversal para eliminar problemas de superfície e a terceira a disponibilidade das amostras.

Em todas as amostras utilizadas as dimensões em todas as direções foram bem maiores que as profundidades de penetração da ponta, de forma que não houve efeitos devido a esse problema, comum quando se mede filmes finos.

Foram utilizados 26 procedimentos diferentes variando o tempo de carregamento de 0; 5; 10 e 50 s e tempos de descarregamento de 5; 10 e 100 s. Estes tempos são obtidos por meio da escolha da taxa de carregamento e descarregamento adequadas para a máxima carga aplicada. Destes 26 procedimentos, 6 foram com o objetivo de verificar o efeito da variação do tempo de manutenção em carga máxima nas medidas, os quais foram de 10, 30 e 100 s.

As cargas máximas foram de 5000 e 16000 μN para polipropileno e 5000 μN para poliéster, sendo escolhidos para minimizar o efeito da rugosidade e para permitir a análise de possíveis variações dos resultados com a profundidade de penetração na amostra.

Nas amostras de PHB, foram realizadas medidas com o objetivo de testar a técnica da nanoindentação de regiões pequenas, tais como em um esferulito. Para tanto, foram construídas matrizes que mapeassem o esferulito e a região adjacente.

Com as medidas em quitosana, objetivou-se verificar as variações das propriedades mecânicas com a massa molecular. Assim, foram empregadas amostras de três pesos moleculares diferentes.

Testes de fluência foram realizados em todas as amostras. De forma geral, foi usado um carregamento instantâneo e tempos de manutenção da carga constante de 300 ou 500 s. Para as curvas obtidas procurou-se ajustar um modelo de análogos mecânicos a fim de obter os parâmetros viscoelásticos, tendo como início o modelo de quatro parâmetros ou de Maxwell-Voigth ou de Brugger.

No teste de fluência foi utilizada a ponta Berkovich embora não seja a ideal para este caso, frente a pontas de geometria plana. Suas desvantagens em testes de penetração são basicamente duas: dificuldade em manter a tensão constante. uma vez

outra desvantagem é o fato de produzir grandes deformações plásticas, relativamente a deformações elásticas, já na fase inicial da penetração, ou seja, sempre ultrapassando a tensão de escoamento do material [13].

A alternativa seria a utilização de uma ponta plana onde a área de contato com a amostra seria constante. Não foi utilizada esse tipo de ponta devido a sua indisponibilidade no período de execução das medidas.

Todas as medidas foram em sala com temperatura controlada ($23,5^{\circ} \pm 0,5^{\circ}$) e além disso houve um controle das oscilações térmicas para todas as penetrações via “software”. Esta correção era mais efetiva quando não havia tempo suficiente para atingir o equilíbrio térmico, que se estabelecia em aproximadamente 12 horas. A máquina não permite realizar medidas em temperaturas diferentes da temperatura ambiente. Outra exigência ao bom funcionamento do equipamento é o controle da umidade relativa do ar que no caso foi mantida em torno de 40%.

As medidas de microdureza Vickers foram realizadas num microdurômetro Carl Zeiss (Jena) com possibilidade de aplicação de cargas de 1 a 160g.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 INFLUÊNCIA DAS TAXAS DE CARREGAMENTO, DE DESCARREGAMENTO E DO TEMPO DE MANUTENÇÃO EM CARGA MÁXIMA SOBRE O VALOR DA DUREZA E DO MÓDULO DE ELASTICIDADE

O objetivo desta parte do trabalho foi analisar o efeito da viscoelasticidade durante o processo de medida do módulo de elasticidade e da dureza de polímeros. O processo básico de medida constitui-se em um carregamento seguido de um descarregamento, usando para tanto o nanoindentador com ponta Berkovich. As medidas de módulo de elasticidade e de dureza são obtidas a partir das curvas de descarregamento conforme mostrado no capítulo 2. O ponto importante para a obtenção do módulo de elasticidade e da dureza é a determinação da rigidez (eq. 18) para as regiões de início do descarregamento.

Para verificar as possíveis alterações nas medidas em função do tempo de ensaio, foram variadas as taxas de aplicação da carga para atingir a carga máxima desejada no segmento de carregamento. Da mesma forma, foi variada a taxa de retirada da carga a partir da carga máxima no segmento de descarregamento. Pode-se então, a partir da escolha de taxas adequadas, obter-se tempos totais de carregamento e descarregamento diferentes, e então avaliar o seu efeito nas medidas, devido à maior ou menor influência da viscoelasticidade nos segmentos de carregamento ou descarregamento.

Na figura 4.1.1 são apresentados alguns exemplos de procedimentos de nanoindentação onde foram usadas diferentes taxas de carregamento e

descarregamento. Onde t_c é o tempo de carregamento e t_d é o tempo de descarregamento.

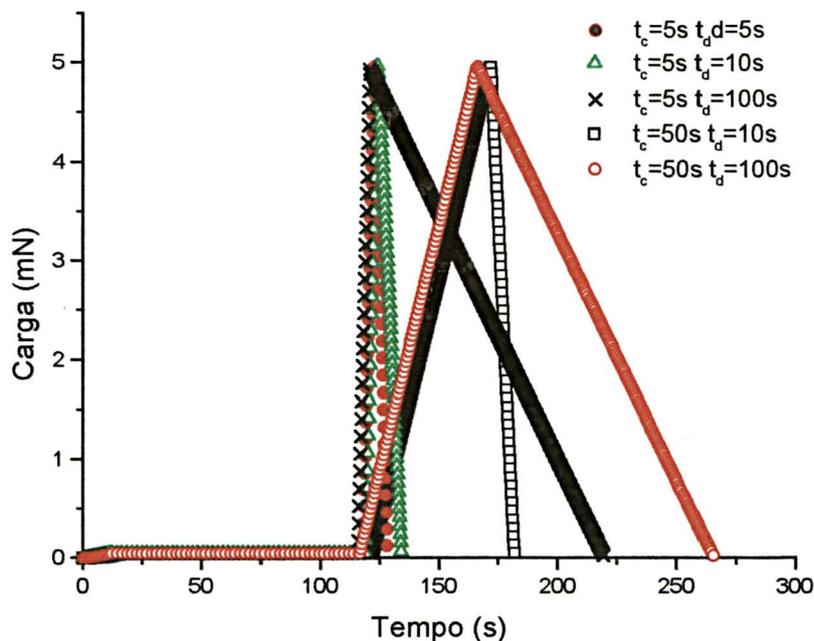


Figura 4.1.1 Aspecto de algumas curvas de carregamento e descarregamento utilizadas nos procedimentos de medida de módulo de elasticidade e de dureza.

O segmento inicial, onde uma pequena carga de $50 \mu N$ foi aplicada durante 100 s, foi utilizado para posterior correção das oscilações térmicas. Esta correção é usada nos pontos da curva de carga aplicada em função da penetração.

A aplicação de carregamentos e descarregamentos com as taxas indicadas na figura 4.1.1 para uma carga máxima de $5000 \mu N$, produziram diferentes efeitos sobre a penetração da ponta na amostra de polipropileno como pode ser visto nas figuras 4.1.2; 4.1.3 e 4.1.4

Na figura 4.1.2 é apresentada a curva de carga x penetração para $t_c=5s$ e $t_d=5s$, não se observando alterações em relação à curva padrão, figura 2.8(a), usada para obtenção das equações para E e H.

Na figura 4.1.3 são apresentadas as curvas de carga x penetração para $t_c=5s$ com $t_d=10s$ e $t_c=50s$ com $t_d=10s$. Neste caso é possível observar um deslocamento

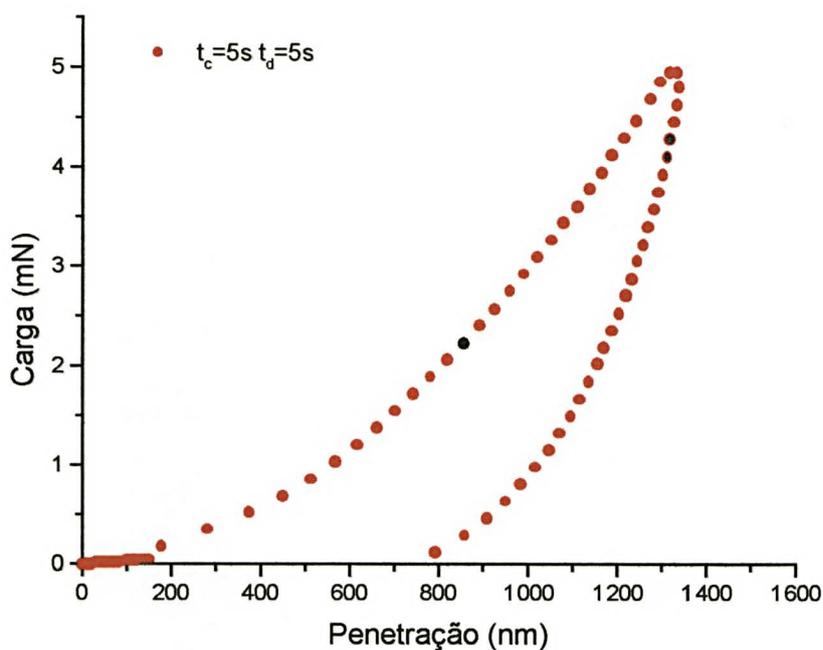


Figura 4.1.2 Curva de carga/descarga para PP com $t_c=5s$ e $t_d=5s$

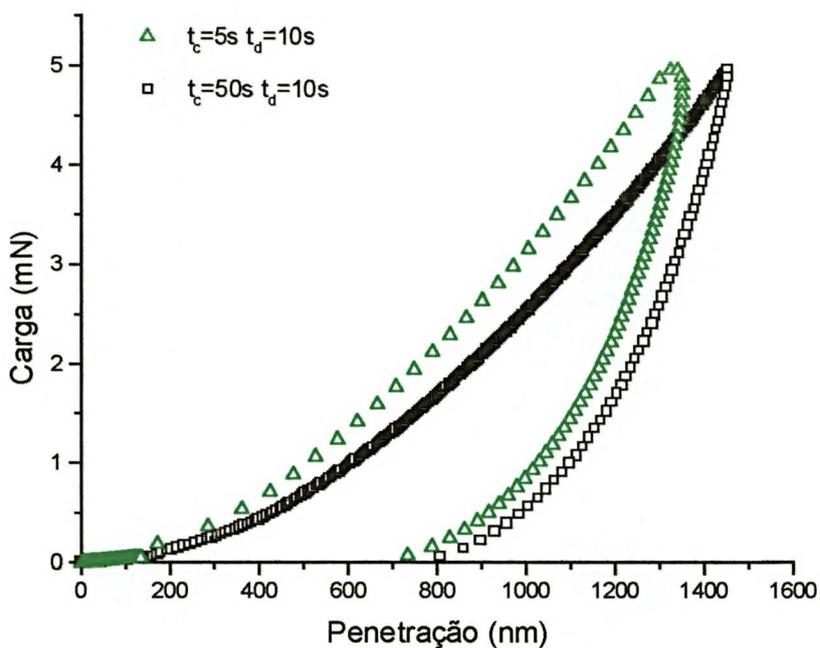


Figura 4.1.3 Curva de carga/descarga para $t_c=5s$ com $t_d=10s$ e $t_c=50s$ com $t_d=10s$ em PP.

Na figura 4.1.4 são apresentadas as curvas carga x penetração para $t_c=5s$ com $t_d=100s$ e $t_c=50s$ com $t_d=100s$. Novamente é observado um deslocamento para valores

maiores de penetração para $t_c=50s$. As curvas apresentadas mostram em sua parte inicial do descarregamento diferentes inclinações.

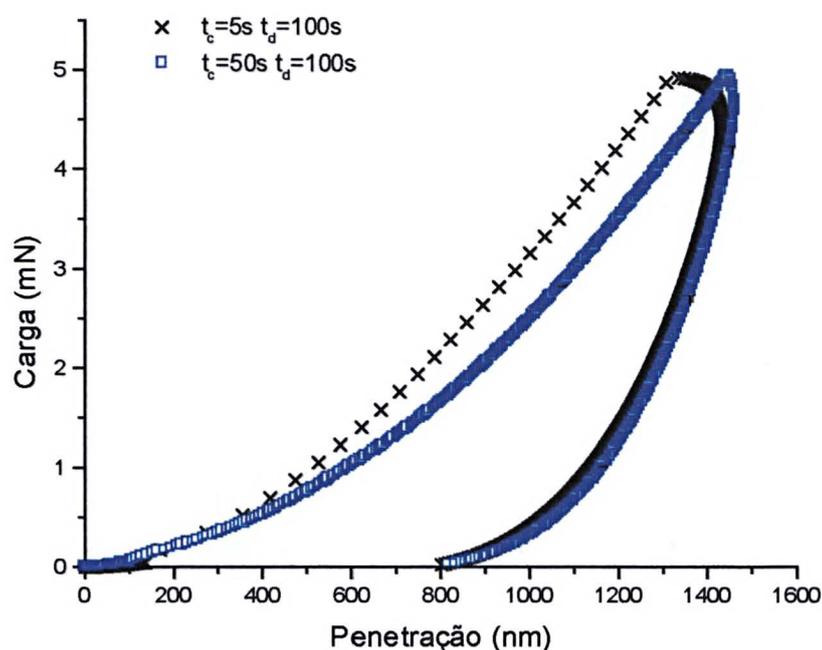


Figura 4.1.4 Curva de carga/descarga para $t_c=5s$ com $t_d=100s$ e $t_c=50s$ com $t_d=100s$ em PP.

Como descrito no capítulo 2 a medida do módulo de elasticidade e da dureza são feitos a partir do segmento de descarregamento ao qual ajusta-se um polinômio de ordem 6 e calcula-se sua derivada aplicada ao ponto de carga máxima. Determina-se assim a profundidade de contato, h_c , e a rigidez, S , elementos fundamentais para as medidas desejadas. Com base nas figuras 4.1.2, 4.1.3 e 4.1.4 são observadas diferenças nas curvas carga x penetração devido ao deslocamento e à inclinação da curva. Objetivou-se com isso quantificar o efeito viscoelástico sobre os valores de E e H em PP e PI.

Foram feitas medidas para 3 tempos de carregamento diferentes e 3 tempos de descarregamento. A escolha desses tempos procurou abranger a escala de tempo típica dos ensaios de penetração sobre polímeros relatados na literatura, sem no entanto inviabilizar a técnica pela escolha de tempos muito curtos.

As cargas utilizadas foram de 5000 e 16000 μN escolhidas para minimizar efeitos de rugosidade da superfície e também analisar algum efeito devido a profundidade de penetração já que para o polipropileno não é esperada nenhuma variação das propriedades mecânicas com a profundidade. Todavia a superfície está sempre em contato com a atmosfera o que pode ocasionar alterações em pequenas profundidades. Para comparação do comportamento mecânico entre polímeros diferentes foram feitas medidas em uma amostra de poliéster que é um polímero termorrígido.

Os valores médios das profundidades máximas atingidas foram de 1420 nm com carga máxima de 5000 μN , de 2540 nm para PP com carga máxima de 16000 μN e de 830 nm para poliéster com carga máxima de 5000 μN .

Os resultados das medidas realizadas estão sumariadas na tabela 4.1.1.

Cada valor da tabela corresponde a média aritmética de 20 penetrações nos conjuntos de 5000 μN e de 10 penetrações no conjunto 16000 μN .

Da tabela 4.1.1 pode-se observar que para a amostra de polipropileno, com tempo de carregamento instantâneo ou 5 s, há uma tendência de diminuição do módulo de elasticidade e uma tendência de aumento da dureza com o aumento do tempo de descarregamento de 5 para 100 s. Para a amostra de poliéster não há variações expressivas do módulo de elasticidade e da dureza, neste tipo de carregamento.

Para tempo de carregamento de 10 s tem-se o mesmo comportamento, mas com a dureza mostrando uma tendência a diminuição no polipropileno para carga de 16000 μN e mantendo-se constante, para carga de 5000 μN , sendo que para o poliéster as variações são relativamente menores.

Para tempo de carregamento 50 s tem-se a tendência a aumento do módulo de elasticidade com o aumento do tempo de descarregamento de 10 para 100 s, tanto em polipropileno quanto em poliéster e a dureza mantêm-se constante para o polipropileno e diminui no poliéster. Vê-se que não há diferença significativa entre aplicar 5 ou 10 s no descarregamento.

Tabela 4.1.1 Efeito do tempo de carregamento e descarregamento na medida do módulo de elasticidade e dureza de polímeros PP e PI.

Material	carga (μN)	t_c (s)	t_d (s)	E (GPa)	H (GPa)
PP	5000	5	5	$2,168 \pm 0,161$	$0,138 \pm 0,016$
		5	10	$2,096 \pm 0,140$	$0,131 \pm 0,012$
		5	100	$1,717 \pm 0,189$	$0,157 \pm 0,022$
		10	5	$2,022 \pm 0,181$	$0,131 \pm 0,023$
		10	10	$2,048 \pm 0,180$	$0,122 \pm 0,016$
		10	100	$1,792 \pm 0,166$	$0,131 \pm 0,018$
		50	10	$1,814 \pm 0,124$	$0,111 \pm 0,013$
		50	100	$1,955 \pm 0,160$	$0,117 \pm 0,015$
		16000	<1	10	$2,079 \pm 0,104$
	<1		100	$1,514 \pm 0,100$	$0,145 \pm 0,020$
	5		5	$2,159 \pm 0,101$	$0,135 \pm 0,012$
	5		10	$2,007 \pm 0,079$	$0,125 \pm 0,010$
	5		100	$1,602 \pm 0,084$	$0,140 \pm 0,017$
	10		5	$2,065 \pm 0,119$	$0,130 \pm 0,016$
	10		10	$2,015 \pm 0,063$	$0,124 \pm 0,008$
10	100		$1,501 \pm 0,051$	$0,115 \pm 0,007$	
Poliéster	5000	5	5	$5,128 \pm 0,128$	$0,387 \pm 0,018$
		5	10	$5,268 \pm 0,174$	$0,415 \pm 0,023$
		5	100	$5,114 \pm 0,149$	$0,399 \pm 0,020$
		10	5	$5,032 \pm 0,089$	$0,387 \pm 0,013$
		10	10	$5,018 \pm 0,105$	$0,382 \pm 0,014$
		10	100	$4,974 \pm 0,086$	$0,375 \pm 0,011$
		50	10	$4,838 \pm 0,048$	$0,380 \pm 0,007$
		50	100	$4,950 \pm 0,081$	$0,357 \pm 0,013$

Os diferentes valores encontrados estão relacionados aos diferentes mecanismos de resposta da cadeia polimérica. Em uma estrutura polimérica há respostas elásticas de três tipos básicos [6]:

- respostas elásticas instantâneas devido a distensões e rotações das ligações primárias e secundárias da própria cadeia
- repostas elásticas instantâneas mais fracas devido a cadeias laterais e ligações fracas entre cadeias
- respostas viscoelásticas (elásticas dependentes do tempo e recuperáveis) que podem ser: elasticidade entrópica ou elasticidade retardada.

Para as cargas de $5000 \mu N$ em polipropileno pode-se verificar o efeito da fluência pela variação da penetração total. Porém para tempos de carregamento iguais a 50 s os valores de módulo de elasticidade e dureza são menores do que para tempos de carregamento de 5 e 10 s.

Pode ser verificado que para o polipropileno os valores de E e H são independentes do valor da carga máxima aplicada e da penetração final.

Para tempo de carregamento de 50 s seguido por descarregamentos de 10 e 100 s foi observada uma inversão do comportamento, ou seja, uma tendência de aumento do módulo de elasticidade nas amostras com o aumento do tempo de descarregamento.

De forma geral, foi observada uma tendência à diminuição do módulo de elasticidade para o PP quando o tempo de descarregamento foi aumentado. Para a dureza da amostra de PP observa-se um comportamento indefinido para $t_d=100s$, indicando assim dificuldades na determinação da dureza, devido à dispersão, se forem usados tempos de descarregamento desta ordem.

O PI, mostra como comportamento geral, um valor constante do módulo de elasticidade, de aproximadamente 5,0 GPa, quando o tempo de descarregamento é aumentado de 5 para 100s. Os valores da dureza para o PI também mostram valores constantes, em torno de 0,38 GPa, quando t_d é aumentado de 5 para 100 s.

Para a dureza, deve-se fazer uma análise mais cuidadosa, haja vista esta depender de vários fatores de naturezas diferentes, como a tensão de escoamento, tendência a ramificação das cadeias, etc. Todos estes fatores interferem na fluência e portanto na deformação plástica permanente.

As medidas em poliéster mostraram variações muito menores que em polipropileno. Tal variação deve-se à diferente estrutura de cada polímero. Enquanto o

polipropileno é um sólido viscoelástico à temperatura ambiente o poliéster é vítreo pois sua temperatura vítrea é $>25^{\circ}\text{C}$. Assim suas viscosidades são diferentes e variam diferentemente com o tempo e pesos moleculares. Pode-se verificar que os valores respectivos do módulo de elasticidade e da dureza são bastante diferentes.

Também objetivando a análise do efeito do tempo de manutenção em carga máxima, sobre a determinação das propriedades mecânicas, foram feitos 3 experimentos utilizando tempos de manutenção de 10, 30 e 100 s, onde os tempos de carregamento e descarregamento foram de 10s. Com tais medidas procura-se esclarecer a necessidade ou não deste tempo de manutenção que é recomendado quando mede-se outros materiais como metais e cerâmicas. Naqueles casos usa-se o tempo de manutenção em carga máxima para assegurar que a tensão máxima foi atingida possibilitando com isso que as discordâncias presentes no material atinjam uma situação de equilíbrio.

Os resultados estão na tabela 4.1.2, na qual t_m é o tempo de manutenção em carga máxima e h_{max} é a máxima profundidade atingida pela ponta:

Tabela 4.1.2 Efeito da variação do tempo de manutenção em carga máxima na medida do módulo de elasticidade e da dureza, com $t_c=10\text{s}$ e $t_d=10\text{s}$.

Material	carga (μN)	t_m (s)	E (GPa)	H (GPa)	h_{max} (nm)
PP	5000	10	$1,929 \pm 0,156$	$0,121 \pm 0,019$	1454 ± 100
		30	$1,927 \pm 0,157$	$0,112 \pm 0,018$	1495 ± 105
		100	$1,919 \pm 0,145$	$0,098 \pm 0,014$	1574 ± 101
PP	16000	10	$1,818 \pm 0,104$	$0,111 \pm 0,011$	2700 ± 122
		30	$1,768 \pm 0,099$	$0,104 \pm 0,010$	2780 ± 119
		100	$1,833 \pm 0,071$	$0,093 \pm 0,006$	2879 ± 81
poliéster	5000	10	$4,694 \pm 0,119$	$0,344 \pm 0,015$	874 ± 16
		30	$4,762 \pm 0,069$	$0,325 \pm 0,010$	889 ± 11
		100	$4,967 \pm 0,091$	$0,305 \pm 0,011$	905 ± 13

Da tabela 4.1.2 observa-se valores aproximadamente constantes, de 1,9 GPa, para o módulo de elasticidade do PP e de 4,7 GPa para o PI, para tempos de manutenção em carga máxima de 10; 30 e 100 s. Os valores da dureza mostraram uma tendência a diminuição no PP tanto para carga de $5000 \mu N$ quanto para $16000 \mu N$. No caso do PI a dureza teve uma tendência menos pronunciada de queda.

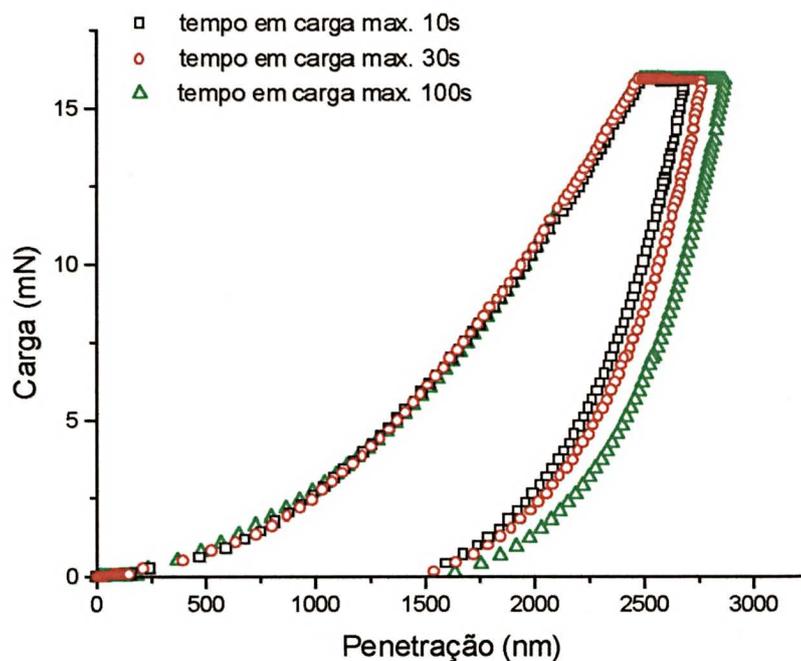


Figura 4.1.5 Aspecto das curvas de carregamento e descarregamento para tempos de manutenção em carga máxima diferentes em amostra de PP.

Para analisar porque os valores de dureza apresentaram uma tendência a diminuição, ao passo que os valores do módulo de elasticidade permaneceram razoavelmente constantes, foram construídos gráficos de penetração em função do tempo para o segmento em que a carga foi mantida constante.

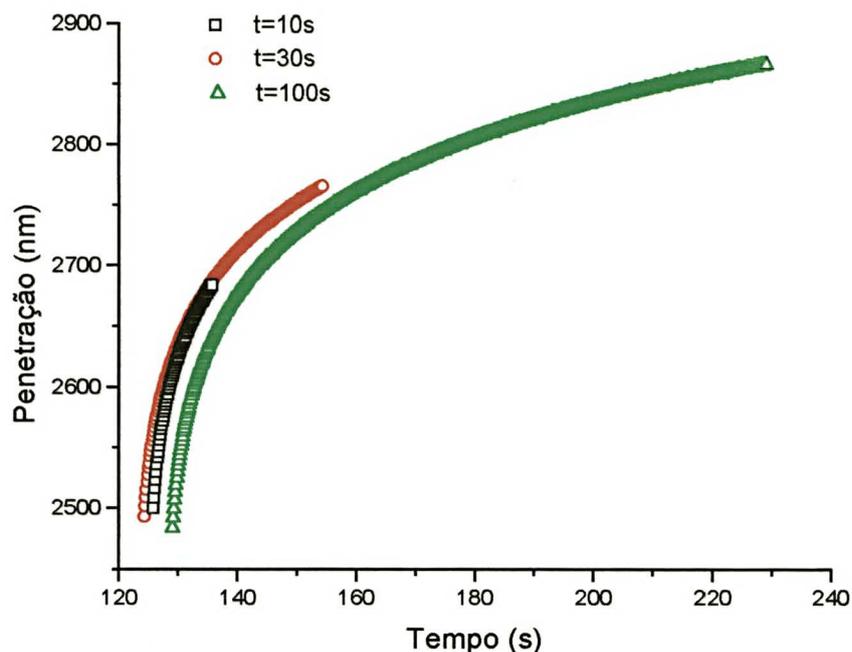


Figura 4.1.6 Variação da profundidade atingida pelo penetrador, enquanto a carga era mantida constante no segmento anterior ao descarregamento, em amostra de polipropileno.

A pequena diminuição da dureza é devida principalmente a fluência durante o período de manutenção da carga constante. Esta fluência pode ser verificada na figura 4.1.6. Se for utilizado $t_m=10s$ a deformação resultante durante o tempo de manutenção pode ser recuperada em um segmento posterior. Se for utilizado um $t_m=30s$ já ocorre deformação permanente e no caso $t_m=100s$ uma fração importante da deformação ocorrida é permanente; correspondente à região de fluxo contínuo. Desta forma, aumentando t_m , a área de contato é aumentada reduzindo o valor medido da dureza.

O módulo de elasticidade sofre menos influência de t_m porque sua determinação depende da inclinação da curva de descarregamento, S , que como pode ser visto na figura 4.1.5 são muito semelhantes entre si, e da raiz quadrada da área de contato, tendo assim reduzido o efeito da deformação permanente ocorrida durante o tempo de manutenção em carga máxima.

O aumento do módulo de elasticidade do poliéster e a não variação para o caso do polipropileno é uma indicação que os processos de deformação são ativados

Também vê-se que as taxas de carregamento e descarregamento são mais importantes no caso do polipropileno que para o poliéster como era esperado, devido à menor temperatura de transição vítrea do primeiro o que implica em um material de comportamento mais viscoelástico.

As variações nos valores de E e H para as diferentes taxas são pequenas, sendo mais importantes quando o tempo de ensaio (tempo de carregamento + tempo de descarregamento) é da ordem de 100 s quando a variação da dureza e do módulo de elasticidade atingem cerca de 15% para o polipropileno.

Também foram feitas medidas de dureza Vickers nas mesmas amostras de polipropileno e poliéster. Foram utilizadas cargas de 10 g (≈ 100 mN) e tempos de manutenção de carga constante da ordem de 30 s, sendo que a observação da penetração ocorreu cerca de 60 s logo após a retirada da carga. A dureza medida foi $H_V=74,98 \pm 5,15$ MPa para o polipropileno, sendo o resultado da média aritmética de 65 penetrações e $H_V=210,0 \pm 10,0$ MPa para o poliéster, sendo a média de 20 penetrações.

A diferença de resultados entre os métodos deve-se a vários fatores que diferenciam a técnica da microdureza Vickers da nanoindentação. Na microdureza, por ser uma técnica simples, não é possível o controle da taxa de aplicação da carga e de sua retirada, bem como não é possível monitorar de forma adequada o tempo de observação e medida da penetração. Desta forma torna-se difícil contabilizar os efeitos viscoelásticos sobre a medida realizada.

Se no teste de nanoindentação o cálculo da dureza for feito considerando a área de contato para a penetração máxima, obtêm-se $H=296$ MPa para o PI com carga máxima aplicada de 5mN e $H=101$ MPa para o PP com carga de 16mN. Desta forma observa-se da tabela 4.1.2 que os valores são semelhantes aos obtidos por nanoindentação utilizando $t_c=10$ s, $t_d=10$ s e $t_m=100$ s. Assim, quando uma medida de dureza Vickers é realizada é a profundidade máxima que está sendo considerada, já que não há a recuperação das diagonais da impressão.

Segundo I.M. Low [33] a ausência de recuperação elástica ao longo das diagonais da impressão justifica o uso da Microdureza Vickers como uma ferramenta adequada para a avaliação da dureza, viscoelasticidade e outras respostas de polímeros rígidos como o epóxi e o acrílico. Porém os efeitos são sobrepostos e não podem ser

considerados separadamente neste caso. Constatou também para estas amostras que a dureza era independente da carga.

Com base nas afirmações acima pode-se verificar da tabela 4.1.1 que a dureza é praticamente independente da carga para o PP, o que pode ser válida também para outros termoplásticos. E o fato das diagonais não sofrerem recuperação elástica explica os valores menores de dureza Vickers quando comparados aos de nanoindentação.

Assim, a dureza Vickers sofre maior influência da porção da amostra que sofreu intensa concentração de tensão na região das diagonais e que foram deformadas plasticamente de forma permanente. Logo, a nanoindentação pode caracterizar mecanicamente o material de uma forma mais completa.

A recomendação de tempos de carregamento e descarregamento da ordem de 5 a 10 s pode ser considerada com base no tempo de relaxação.

Relembrando a eq. 34, que advém do modelo de quatro parâmetros para o comportamento viscoelástico sob carga constante:

$$h(t) = h_{ini} + \frac{P}{\alpha h_0 E_1} + \frac{P}{\alpha h_1 E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) + \frac{P}{\alpha h_2 \eta_1} t$$

Vê-se que para tempos de ensaio menores que o tempo de relaxação obter-se-ia contribuições pequenas do termo exponencial e $\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$ seria grande. Como $E_2 > \eta_1 \cdot t$ para esses tempos, o termo de elasticidade retardada, $\frac{P}{\alpha h E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$, é

predominante. Já para tempos maiores do que τ a contribuição do termo exponencial seria grande diminuindo a influência de $\frac{P}{\alpha h E_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$. Isto poderia ser interpretado

como o predomínio do desentrelaçamento sobre a elasticidade retardada.

Se houver predomínio do desentrelaçamento haverá aumento da deformação permanente e num processo de carregamento/descarregamento a curva seria estendida para valores maiores de penetração durante o ensaio. Isto terá como efeito a obtenção de valores maiores para a profundidade de contato e portanto um valor incorreto do módulo de elasticidade e da dureza. Portanto a utilização de tempos de ensaio maiores

que o tempo de relaxação em um teste de carregamento/descarregamento em polímeros causa dificuldades na medida do módulo de elasticidade e da dureza.

Logo, é possível a partir de um teste de fluência, ter uma indicação do tempo correto para um teste de carregamento/descarregamento.

Pode-se ainda analisar a dureza como a soma de uma dureza inicial (H_0) com a variação temporal desta ($H(t)$). Considerando $H_0 = \frac{P}{\alpha h_0^2}$, pode-se verificar que

$$H(t) = \frac{H_0}{1 + 2H_0 \frac{t}{\eta}}$$

Aplicando esta equação aos dados obtidos para o PP e o PI têm-

se como resultado uma diminuição da dureza da ordem de 3% a cada 100s.

Para os tempos de 10 e 30 s existe um erro devido ao fato de que a elasticidade retardada não é totalmente recuperada e neste caso é uma fração importante na determinação de $h_{\text{máx}}$. Para tempos maiores que 100s a fração devido a deformação retardada inicial é menos importante sendo então predominante a variação uniforme devida ao deslizamento entre cadeias representada pelo elemento puramente viscoso.

Desta forma, algumas conclusões a respeito da nanoindentação em polímeros podem ser obtidas:

- Para o processo de aplicação da carga foi verificado que não há diferença expressiva entre a aplicação de tempos de carregamento de 5 ou 10 s, para um mesmo tempo de descarregamento. No entanto, em t_c de 50 s pode-se constatar a presença do efeito viscoelástico. Assim um tempo de carregamento da ordem de 5 a 10s é recomendável.

- A variação do tempo de manutenção em carga máxima, prescrito para outros materiais, mostrou não provocar mudanças no módulo de elasticidade. Mas seu uso provoca diminuição do valor da dureza devido à fluência. Logo, para polímeros, não há sentido na utilização deste segmento durante um procedimento de nanoindentação.

- No segmento de descarregamento, que é o mais importante para as medidas, ficou evidenciada a forte influência viscoelástica nos resultados. Novamente a utilização de tempo de descarregamento igual a 5 ou 10 s. para

ficou constatada que para tempos menores que 10 s no descarregamento a influência viscoelástica fica minimizada tanto para módulo de elasticidade quanto para dureza.

- Quanto à preparação de amostras constata-se a dificuldade de aplicação do processo de polimento usual a polímeros termoplásticos. A amostra final apresenta riscos que aliados à própria natureza do polímero contribuem para a grande dispersão dos dados. Entretanto tal dispersão pode ser minimizada realizando-se um número maior de penetrações possibilitando uma melhor estatística final.

- Tendo em vista a ordem de grandeza dos efeitos medidos e a dispersão dos dados, foi verificado que é de extrema importância o controle das oscilações térmicas do sistema. Foram realizadas medidas onde o valor medido foi modificado pela variação da temperatura durante o processo de medida. Esta variação pôde ser constatado através de meios como a comparação de resultados, obtidos por diferentes procedimentos e a análise dos dados do segmento de carga constante.

4.2 PARÂMETROS VISCOELÁSTICOS DETERMINADOS POR MEDIDAS DE FLUÊNCIA

Os testes de fluência são realizados considerando segmentos de carga constante de cerca de 300 a 400 s. Estes tempos foram escolhidos tendo em vista o tempo de relaxação dos processos recuperáveis que são de cerca de 30 s. Desta forma, após 300 ou 400 s já se obtêm curvas onde são predominantes os processos que ocorrem a taxas de deformação constantes no tempo. Nestes testes, verificou-se que as taxas de deformação constante obtidas foram da ordem de 0,05 a 0,3 nm/s para as cargas utilizadas.

Um problema no estudo da fluência por penetração dos polímeros é a separação entre os efeitos viscoelásticos que resultam em deformação da amostra e efeitos de dilatação das partes da máquina face as oscilações térmicas, as quais provocam um deslocamento da ponta de prova em uma direção.

Se não forem tomadas as devidas precauções os efeitos térmicos podem alterar significativamente os valores obtidos para a fluência e mascarar os parâmetros viscoelásticos obtidos.

As especificações do equipamento permitem que se imponha que os ensaios possam ser realizados quando as variações térmicas indiquem um deslocamento da ponta inferior a 0,05 nm/s. Em nosso laboratório, normalmente para amostras não poliméricas, verifica-se que o deslocamento da ponta devido a variações térmicas é da ordem de 0,01 a 0,02 nm/s. Porém existem casos, onde não é necessário aguardar o equilíbrio térmico, em que taxas maiores de 0,05 nm/s são observadas, principalmente nas primeiras penetrações de uma série.

A correção de flutuações térmicas em testes de nanoindentação é feita no final do teste após o descarregamento quase completo. Uma pequena carga é mantida constante, com a ponta em contato com a amostra. A partir de um ajuste linear da curva penetração x tempo para este segmento obtêm-se um fator de correção que é

então aplicado a todos os pontos da curva carga x penetração. Em um teste de carregamento/descarregamento o segmento de correção é normalmente realizado seguinte ao último descarregamento, quando apenas uma pequena carga é mantida (5%). Um fator para esta escolha seria a possibilidade de modificações na superfície no caso de estudos em pequenas profundidades (100 nm), se o segmento para correção for anterior aos carregamentos principais.

No caso de polímeros a correção de flutuações térmicas enfrenta dificuldades devido ao comportamento viscoelástico. Desta forma, quando mantida qualquer carga constante obtêm-se uma curva típica de fluência. O ajuste linear desta curva produz um parâmetro de correção com grande desvio porque inclui a parte elástica dependente do tempo e a parte de fluxo contínuo, sendo que todas apresentam variação de penetração, mesmo à temperatura constante, devido a aplicação da carga. Portanto o segmento de manutenção de pequena carga para a correção de flutuações térmicas em polímeros pode ser inadequado se não forem tomados os devidos cuidados.

Para o caso de teste de carregamento/descarregamento para a medida de E e H o segmento para correção foi feito antes dos carregamentos principais, porque neste caso, a aplicação da correção não afeta os dados significativamente, já que o segmento mais importante para a determinação das propriedades apresenta grande variação de profundidade em pequeno intervalo de tempo. Desta forma, a correção seria efetiva apenas em caso de variação drástica de temperatura

Na figura 4.2.1 são apresentadas as curvas de fluência para o PP com cargas máximas de 5000 e 10000 μN e para PI com carga máxima de 5000 μN .

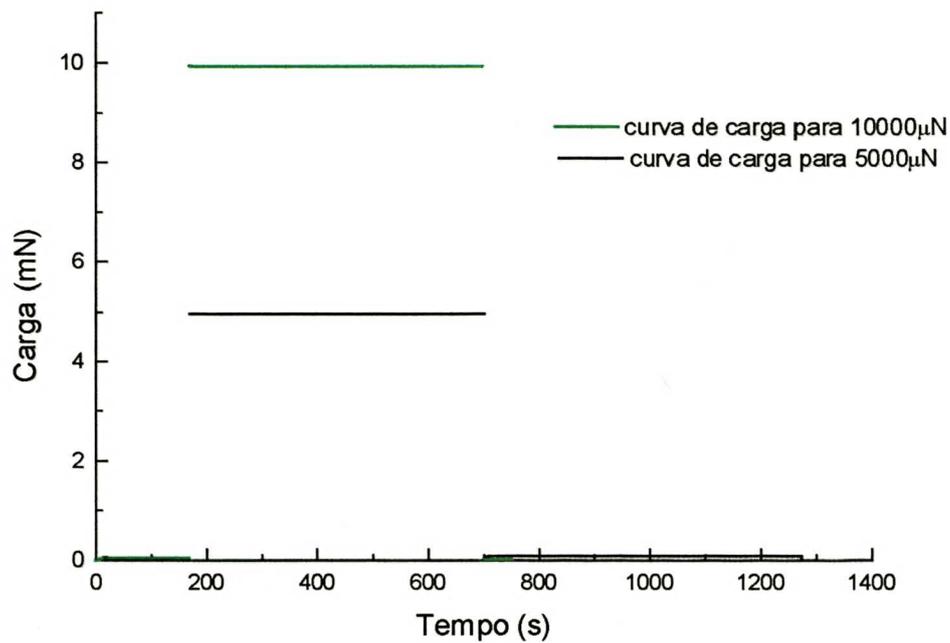


Figura 4.2.1 Procedimentos de carga x tempo utilizados nos testes de fluência.

Na figura 4.2.2 são apresentados os procedimentos de carregamento e descarregamento para todo o processo de nanoindentação em função do tempo.

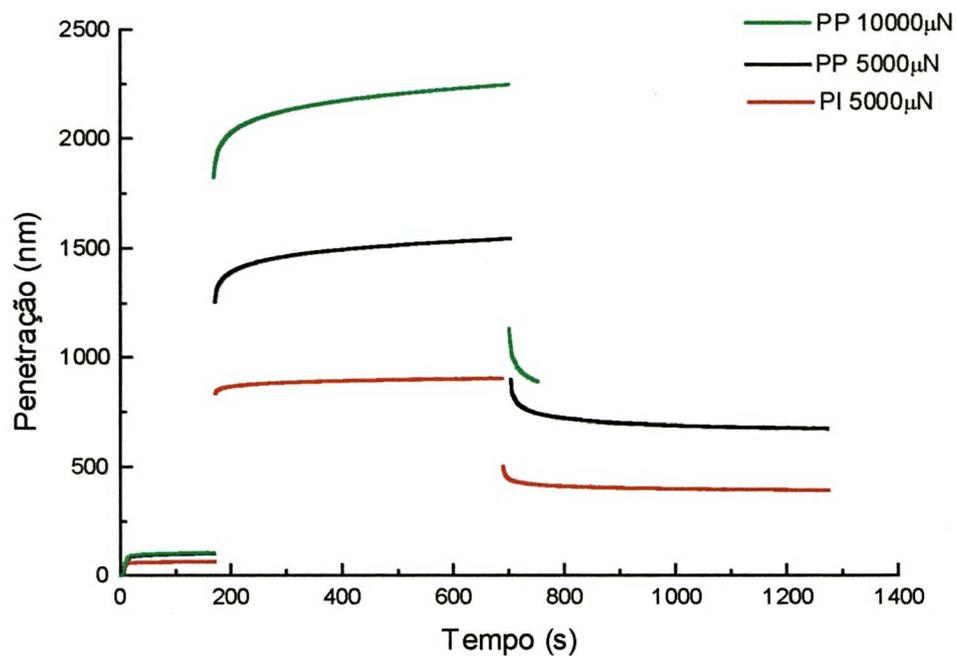


Figura 4.2.2 Fluências em amostras de PP e PI para cargas máximas aplicadas de 5000 e 10000 μN

O ajuste pelo modelo de quatro parâmetros foi aplicado obtendo-se os valores da tabela 4.2.1.

Tabela 4.2.1 Parâmetros viscoelásticos para amostras de PP e PI

	Carga (μN)	Δh (nm)	dh/dt (nm/s)	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	η_1 (GPa.s)	η_2 (GPa.s)	τ (s)
PP	5000	648	0,182	0,199	0,675	713	30	44
PP	10000*	1149	0,195	0,158	0,623	932	28	45
PI	5000	400	0,0576	0,554	4,64	3864	176	38

*valor não corrigido

Da tabela 4.2.1 os valores de Δh são obtidos pela subtração do primeiro ponto após o descarregamento, da penetração do último ponto em carga máxima. Os valores de dh/dt correspondem ao coeficiente angular do ajuste linear do terço final da curva de fluência (parte de fluxo contínuo).

Comparando os resultados para o PP e para o PI observa-se que as características de material termorígido do PI ficam evidenciadas, principalmente pelos valores maiores dos coeficientes de viscosidade indicando menor tendência de fluxo sob carga.

Os valores para o PP com cargas de 5000 e 10000 μN podem ser usados na avaliação quanto ao Princípio de Superposição de Boltzmann. De acordo com o princípio, sendo os efeitos lineares, deformações sucessivas são independentes. Como foram aplicadas duas cargas múltiplas no PP deveria-se obter parâmetros Δh e dh/dt também múltiplos pelo mesmo fator. Porém a utilização de ponta Berkovich produz uma dependência da tensão aplicada sob a ponta com a penetração dada

por, $\sigma = \frac{P}{ah_c^2}$, de forma que para um mesmo instante, tendo dobrado a carga, a

amostra não está sob o dobro da tensão devido à relação com a área de contato.

No ajuste pelo modelo de 4 parâmetros a penetração utilizada para o cálculo de σ é pertencente à parte da curva onde o elemento do modelo é predominante. Com isso pode-se dizer que uma tensão média é utilizada para cada fase da curva de fluência.

Dos resultados apresentados na tabela 4.2.1 vê-se que os parâmetros viscoelásticos indicam a observação do princípio da superposição para o PP.

Outra forma de correção de variações térmicas proposta consiste no uso de derivadas de segmentos consecutivos de manutenção de carga constante. Baseando-se na equação(34), para a penetração no modelo de 4 parâmetros, tem-se que a deformação para a parte de fluxo contínuo é dada por: $h(t) = \frac{P}{\alpha h_2 \eta_1} t$. Considerando

P, α, η_1 constantes pode-se observar que a deformação devido à fluência será

dependente da razão carga-penetração ou $\frac{\Delta h}{\Delta t} \propto \sqrt{P}$. No segmento principal a carga

constante aplicada foi de $5000 \mu N$. Após 400s a carga foi subitamente diminuída para $100 \mu N$ e mantida constante nesse valor por mais 400s. As penetrações passaram de 1500 nm para 700 nm no caso do PP e de 900 nm para 400 nm no caso do PI. Assim, a fluência na parte de fluxo contínuo do segundo segmento de carga constante deveria ser da ordem de 20 vezes menor que no primeiro. Desta forma, pode-se dizer que o efeito de deformação devido a fluência sob carga no segundo segmento é desprezível. No entanto, algumas vezes observa-se por meio de ajuste linear da região final do segmento que existe uma inclinação muito maior que a esperada. Conclui-se que esta deformação deve ser causada pela variação térmica. Assim, uma correção de flutuações térmicas pode ser empregada baseando-se na flutuação média de penetrações no último segmento de carga constante de $100 \mu N$. Se a derivada no segundo segmento for negativa deve-se somar à derivada do primeiro segmento e se a derivada for positiva no segundo segmento deve-se então diminuí-la da primeira. A escolha do segundo segmento posterior à carga principal é preferida devido à menor tensão média sob o penetrador. O primeiro segmento constante de $50 \mu N$, foi também utilizado mas os resultados não foram adequados.

Na figura 4.2.3 é apresentada a correção do efeito térmico utilizando o procedimento acima, para uma amostra de PP com carga máxima de $5000 \mu N$.

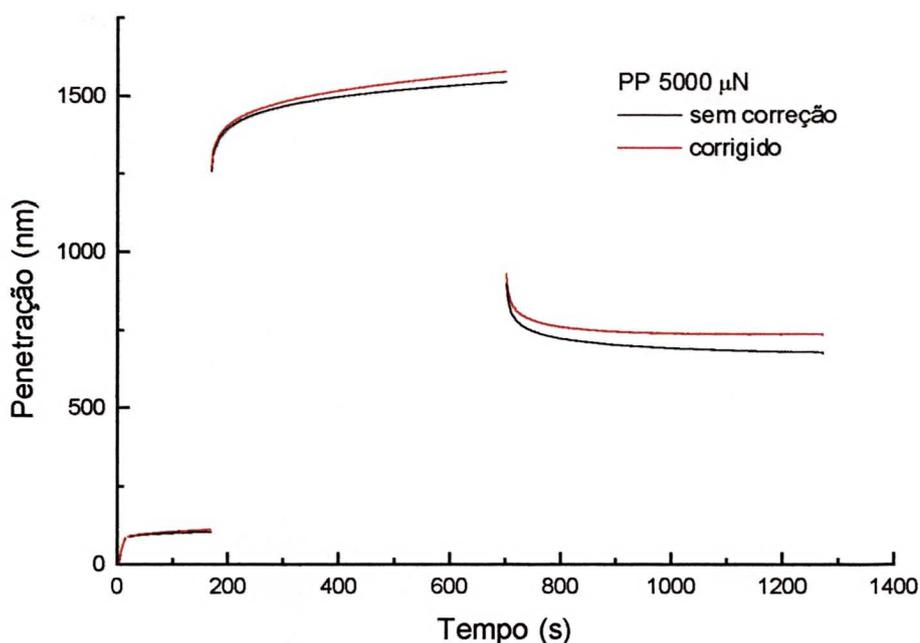


Figura 4.2.3 Exemplo de correção de variações térmicas usando derivadas de segmentos consecutivos em PP.

Na tabela 4.2.2 são apresentados os valores dos parâmetros viscoelásticos considerando a correção das variações térmicas por meio das derivadas de segmentos consecutivos.

Tabela 4.2.2 Parâmetros viscoelásticos corrigidos e não corrigidos para PI com carga máxima de 5000 μN .

	Δh (nm)	dh/dt (nm/s)	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	η_1 (GPa.s)	η_2 (GPa.s)	τ (s)
PI sem correção	433	0,0356	0,562	4,61	6348	175	38
PI corrigido	400	0,0576	0,554	4,64	3864	176	38

Como pode ser observado da tabela 4.2.2 a correção de flutuações térmicas praticamente não altera os parâmetros viscoelásticos com exceção do parâmetro η_1 .

No caso do PP houve uma diminuição da ordem de 37% do valor do coeficiente η_1 .

Indicando portanto uma menor fluência real das amostras quando a correção das oscilações térmicas pelas derivadas é aplicada. Desta forma pode-se concluir que quanto menor o efeito de fluência da amostra mais importante é a correção das flutuações térmicas face ao possível erro demonstrado no caso do PI. Como existe a dependência de dh/dt com a raiz quadrada da carga aplicada recomenda-se a utilização de cargas maiores em amostras que apresentem pouca fluência possibilitando assim que a fluência devido à carga aplicada seja distinguível das deformações provocadas por flutuações térmicas.

4.3 APLICAÇÃO DA NANOENDENTAÇÃO NA DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE PP IRRADIADO COM RADIAÇÃO γ

Nas figuras 4.3.1 e 4.3.2 são apresentados resultados obtidos por nanoendentação utilizando procedimento padrão de carga/descarga em amostras de polipropileno irradiadas com três doses diferentes, em função da profundidade de contato atingida. Nestes procedimentos foram empregadas taxas de carregamento e descarregamento de modo que os tempos para atingir as cargas máximas de 4, 12 e 36 mN, de manutenção em carga máxima, e de retirada da carga fossem iguais a 10 s. Nestas figuras são apresentados as variações do módulo de elasticidade e da dureza como função da profundidade de contato para as diferentes doses de radiação.

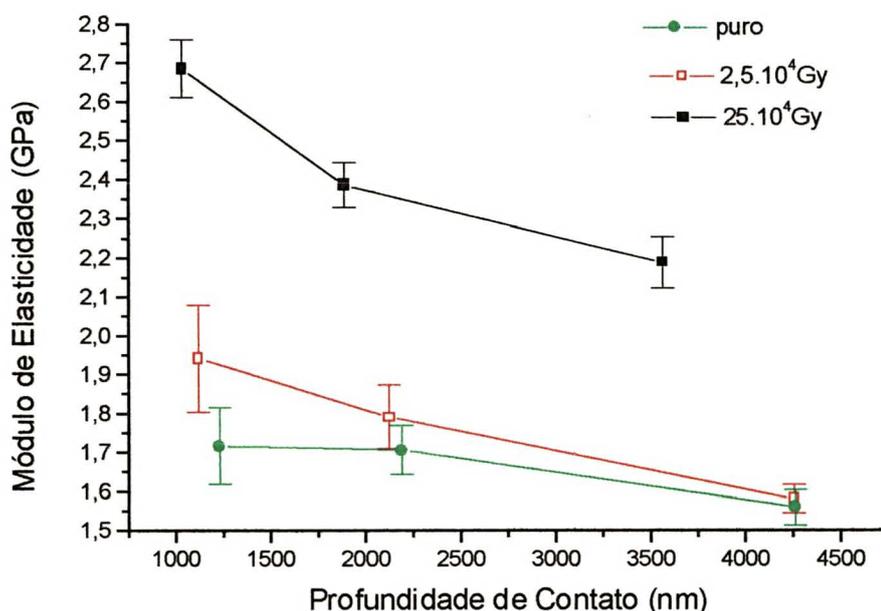


Figura 4.3.1 Módulo de Elasticidade em função da profundidade de contato para amostras de PP com superfície irradiadas com radiação γ .

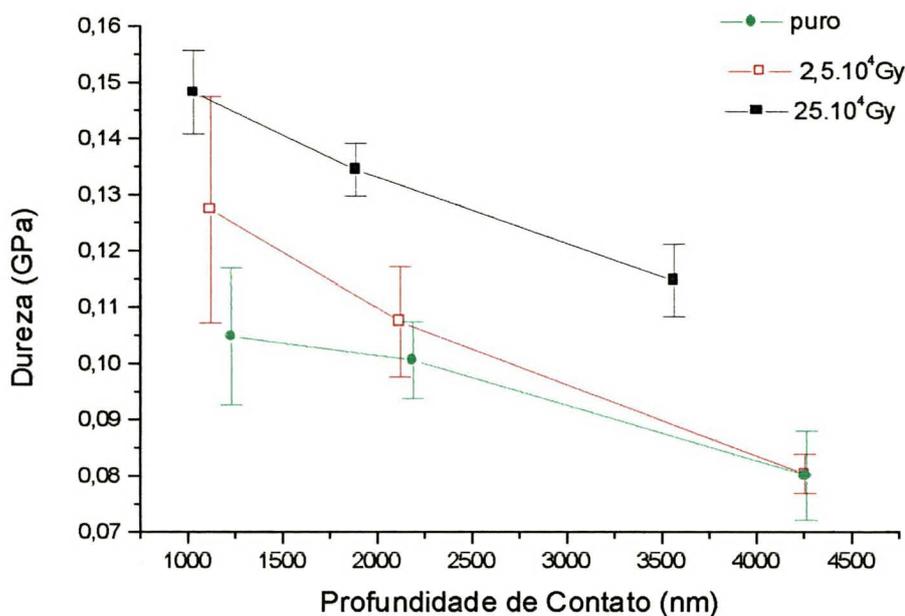


Figura 4.3.2 Dureza em função da profundidade de contato para amostras de PP com superfície irradiadas com radiação γ .

Cada ponto em cada um dos gráficos das figuras acima corresponde a uma média aritmética de 10 penetrações.

Dos resultados mostrados nas figuras 4.2.1 e 4.2.2 pode-se observar que a dureza e o módulo de elasticidade diminuem com o aumento da profundidade de contato, sendo que para cargas maiores há uma diminuição da diferença desta grandeza entre as amostras irradiadas com $2,5 \cdot 10^4 \text{Gy}$ e a amostra não irradiada. É possível portanto, através da técnica da nanoindentação mostrar que as propriedades mecânicas são diferentes para essas amostras e variam com a profundidade.

Porém, se forem analisados os resultados com base na dose de radiação recebida há um aumento do módulo de elasticidade e um aumento da dureza com o aumento da dose recebida.

Pode-se justificar os valores maiores de módulo de elasticidade e dureza obtidos pela nanoindentação em amostras irradiadas, em razão das medidas serem superficiais, onde o material completa o processo de degradação rapidamente. Ou seja, o aumento do módulo de elasticidade e da dureza são resultados da ocorrência de ligações cruzadas na superfície da amostra devido à predominância da reticulação sobre a oxidação para doses

compreendido no caso do PP. Isto porque o processo de transferência de energia, com conseqüente ionização, deveria ter seu efeito máximo para o PP em aproximadamente 5mm (processo de “build-up”), e a amostra utilizada possuía 4mm de espessura. Contudo o processo de degradação é verificado, indicando assim ser provocado por um processo diferente daqueles esperados para profundidades maiores. Ou seja, pode existir um processo promotor de ligações cruzadas como a dehidrogenação [42].

Comparando-se com os dados da tabela 2.1, do capítulo 2, deve-se ressaltar o fato que nos dados obtidos por nanoindentação tem-se a possibilidade de avaliar tanto as mudanças com a profundidade quanto com a dose recebida, ao passo que em testes convencionais é possível apenas monitorar as mudanças com a dose recebida e não com a profundidade. Assim, efeitos apenas superficiais podem ser monitorados adequadamente por nanoindentação.

Nas amostras onde as medidas foram feitas na seção transversal o módulo de elasticidade e a dureza apresentaram pouca variação como pode ser constatado na tabela 4.3.2. Os valores maiores do módulo de elasticidade da seção transversal em relação aos medidos na superfície, para a amostra que não recebeu radiação, podem ser relacionados à formação de cristalitos na parte interna da amostra durante o processo de injeção, como apresentado no capítulo 2, [35].

Tabela 4.3.2 Efeito da radiação gama sobre o PP em sua seção transversal

Carga (μ N)	PP puro		PP $2,5 \cdot 10^4$ Gy		PP $25 \cdot 10^4$ Gy	
	H (GPa)	E (GPa)	H (Gpa)	E (GPa)	H (Gpa)	E (GPa)
4000	0,12	2,16	0,12	2,06	0,13	2,05
12000	0,12	2,03	0,12	1,95	0,12	1,94
36000	0,12	2,11	0,11	1,98	0,12	1,98

Na amostra que recebeu $25 \cdot 10^4$ Gy foi observada uma região de coloração esbranquiçada na parte central. Medidas de nanoindentação foram realizadas nas laterais e no centro desta região não revelando diferenças na dureza e no módulo de elasticidade quando comparadas com regiões transparentes do material.

Foram feitas medidas de fluência nas seções transversais das amostras irradiadas com o objetivo de avaliar as modificações sofridas em testes com escala de tempo expandida. Para a obtenção dos parâmetros viscoelásticos foram realizadas medidas onde a carga foi mantida constante por períodos de 300s e foi ajustado o modelo de quatro parâmetros, apresentado no capítulo 2. Não há disponibilidade de medidas de fluência para as regiões da superfície das amostras. Alterações que foram introduzidas nos procedimentos inviabilizaram a sua utilização. Posteriormente não foi possível refazer essas medidas de forma adequada. As medidas feitas nas seções transversais apresentaram resultados bastante semelhantes.

Deve-se salientar que o modelo de quatro parâmetros é o mais simples disponível e portanto seus resultados devem ser analisados considerando-o somente para comparar diferenças de comportamento em polímeros, mas não sendo válido para obter valores absolutos de módulos de elasticidade ou coeficientes de viscosidade comparáveis a outros métodos de medida desses parâmetros.

A seguir apresenta-se os valores médios obtidos para os parâmetros ajustados pelo modelo, para medidas em seção transversal. Os resultados correspondem às médias aritméticas dos parâmetros obtidos dos ajustes realizados para todas as amostras em sua seção transversal, uma vez que não apresentaram dependência com a dose de radiação recebida.

$$E_1 = 0,2 \pm 0,01 GPa$$

$$E_2 = 0,58 \pm 0,01 GPa$$

$$\eta_1 = 836 \pm 235 GPa.s$$

$$\eta_2 = 15,6 \pm 0,01 GPa.s$$

Ainda resta interpretar qual seria a correspondência entre os valores dos módulos de elasticidade obtidos pelo método de carga e descarga com os obtidos pelo ajuste do modelo de quatro parâmetros.

Na figura 4.3.4 são apresentadas as curvas de carga x tempo e penetração x tempo completas. Estas curvas representam o comportamento típico dos testes realizados nas seções transversais das amostras.

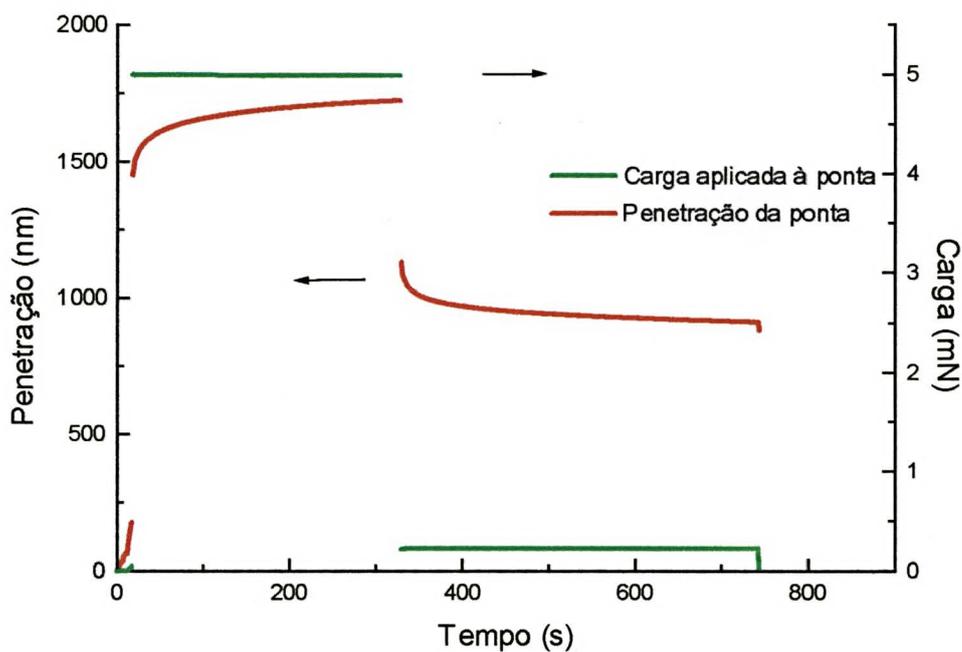


Figura 4.3.4 Curvas típicas de carga e penetração completas para um teste de fluência em PP seção transversal.

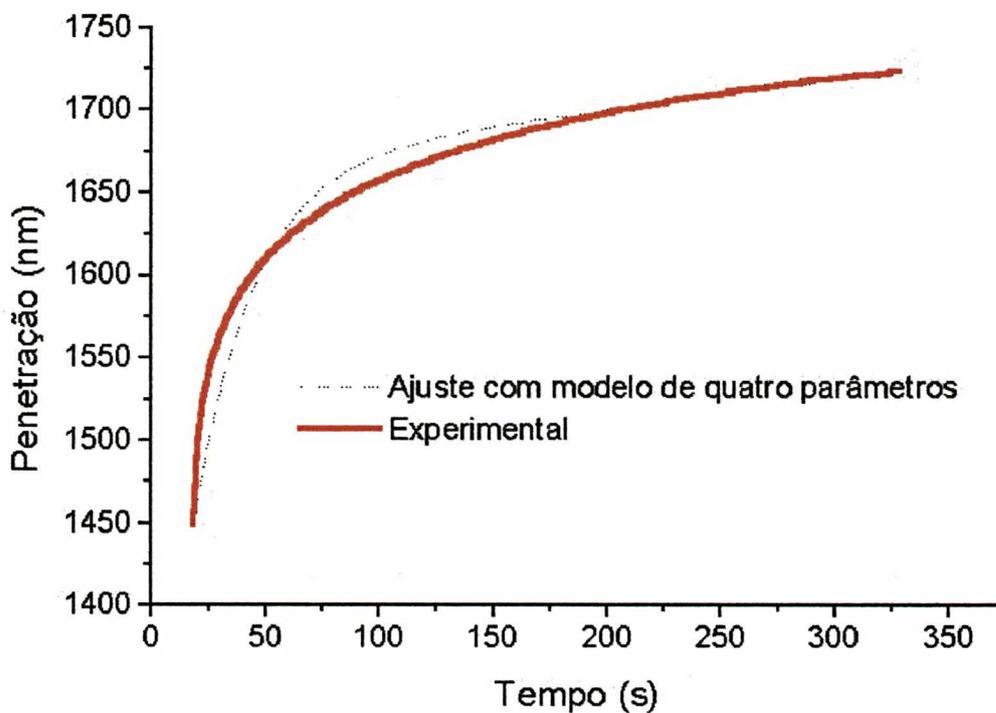


Figura 4.3.5 Exemplo de ajuste de curva utilizando o modelo de quatro parâmetros em amostra de PP em sua seção transversal.

Quanto a diferenças encontradas entre os valores do módulo de elasticidade, obtidos a partir do processo de carga/descarga e a partir da curva de fluência, é possível levantar algumas hipóteses:

- Do exemplo apresentado de ajuste da curva pelo modelo de quatro parâmetros é notória a inadequação da curva ajustada à parte inicial dos dados. Esta inadequação pode ser causada por efeitos não lineares devido a alta tensão sob o penetrador ou pela inadequação de um modelo linear para modelar tais efeitos.
- A solução para o caso da alta tensão aplicada seria a utilização de ponta plana sem deixar de aplicar a pré-carga, para garantir que a ponta estaria realmente em contato com a amostra, haja vista que no caso de ponta plana isto torna-se crítico.
- Talvez o fator mais importante para explicar o valor obtido para o módulo de elasticidade seja a simplicidade do modelo empregado. Assim, embora de simples interpretação e fácil aplicação aos dados obtidos, pode-se estar ignorando vários modos de deslocamento do polímero que teriam seus parâmetros viscoelásticos próprios. Portanto, mesmo para o polipropileno que é um material simples do ponto de vista estrutural a aplicação do modelo de quatro parâmetros mostra-se insuficiente para descrever o comportamento de fluência sob ação de um penetrador piramidal em carga constante.

4.4 MAPEAMENTO INTRAESFERULÍTICO DAS PROPRIEDADES NANOMECÂNICAS DE FILMES DE PHB (POLI- β -HIDROXIBUTIRATO)

Devido às novas demandas preservacionistas e por motivos estratégicos tem crescido o interesse por materiais biodegradáveis. Tal desenvolvimento teve seu primeiro impulso na década de 70 com a crise do petróleo que é a matéria prima da maioria dos polímeros orgânicos. Neste contexto obteve destaque o poli-hidroxibutirato pelo fato de suas propriedades mecânicas serem semelhantes às do polipropileno. O Poli- β -hidroxibutirato (PHB) é um poliéster termoplástico semicristalino que pode formar estruturas do tipo esférulíticas, cujas dimensões podem ser controladas durante sua síntese. Pode-se obtê-lo por biosíntese bacteriana ou por quimiosíntese [40].

Os esférulitos formados apresentam dimensões consideráveis, da ordem de centenas de micrometros, como pode ser visto na figura 4.4.1. Estas estruturas supramoleculares têm regiões de aspecto próprio, o que levanta a questão sobre uma possível dependência das propriedades mecânicas com a posição nestas estruturas [34].

Para elucidar esta questão foram realizados ensaios de caracterização nanomecânica destas estruturas supramoleculares semicristalinas, construindo-se uma matriz de penetrações sobre a estrutura a fim de mapear todas as regiões adjacentes ao centro de nucleação, como indicado no esquema da figura 4.4.1. Além disso outra matriz foi construída em região externa à esta estrutura com o intuito de verificar a hipótese de que, se essa região fosse amorfa, teria propriedades mecânicas bastante diferentes das da estrutura.

A amostra utilizada nos ensaios consistiu de um filme de PHB preparados por "casting" em m-cresol a temperatura controlada. Isto porque o PHB é termicamente instável degradando-se com o aumento da temperatura. Outro fator importante no caso da degradação, é a presença ou não de outras fases e o grau de cristalinidade da amostra. As amostras utilizadas foram medidas logo após preparadas, de maneira que o envelhecimento não deve ser expressivo, haja vista a escala de tempo necessária para perda considerável de suas propriedades (30%) ser da ordem de 100 dias [41].

Imagens dos esferulitos foram obtidas por microscopia óptica.

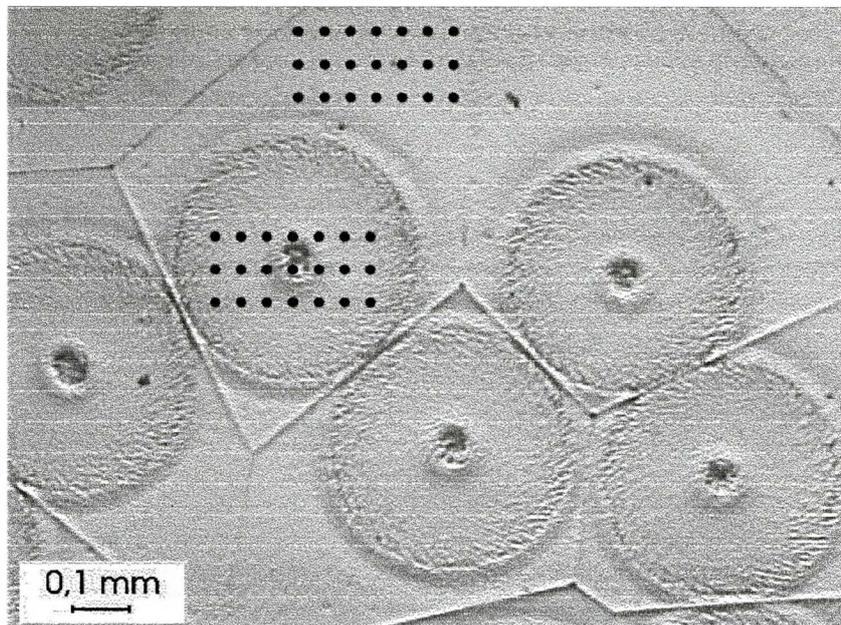


Figura 4.4.1 Microscopia óptica de amostra de PHB revelando a estrutura esferulítica e contornos de grãos.

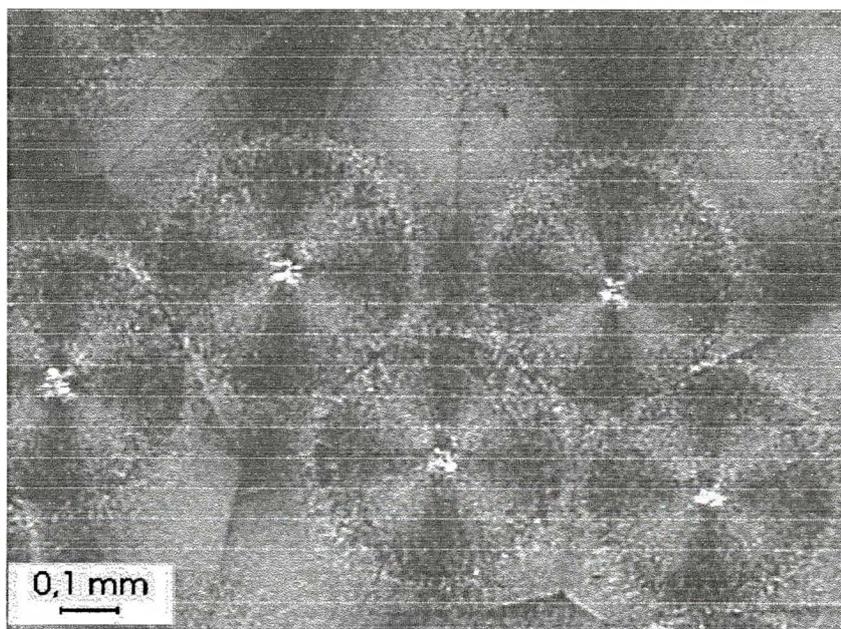


Figura 4.4.2 Estruturas esferulíticas de PHB quando vistas sob polarizadores cruzados.

Das figuras 4.4.1 e 4.4.2 vê-se que as esferulítas possuem estruturas radiais, ou seja, as cadeias originam-se em um centro de nucleação e orientam-se radialmente a ele. Através do mapeamento mecânico superficial intraesferulítico foram avaliados os valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E). Para tanto, foram empregados procedimentos de carga e descarga já discutidos. As distâncias foram medidas tomando como referência o ponto central da estrutura e assim construído o gráfico da figura 4.4.3. As cargas utilizadas nos procedimentos foram de $50 \mu N$, obtendo-se nas proximidades do núcleo esferulítico valores médios de $0,20 \pm 0,02 GPa$ para a dureza e de $4,4 \pm 1,0 GPa$ para o módulo de elasticidade.

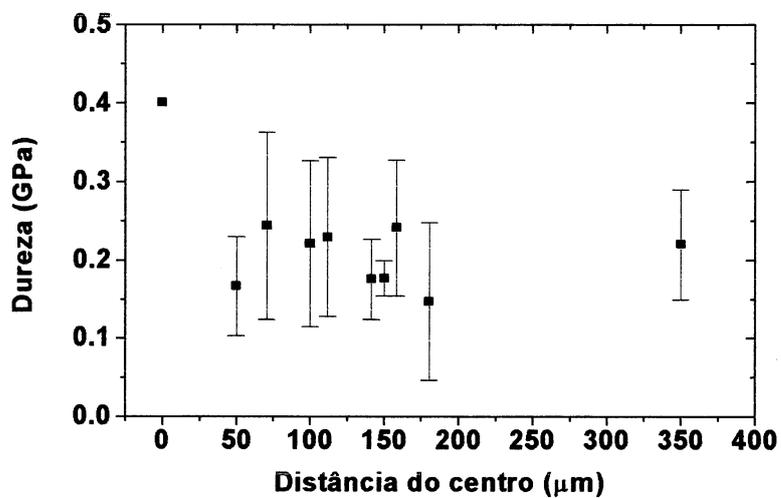


Figura 4.4.3 Dureza em função da distância do centro de um esferulito de PHB.

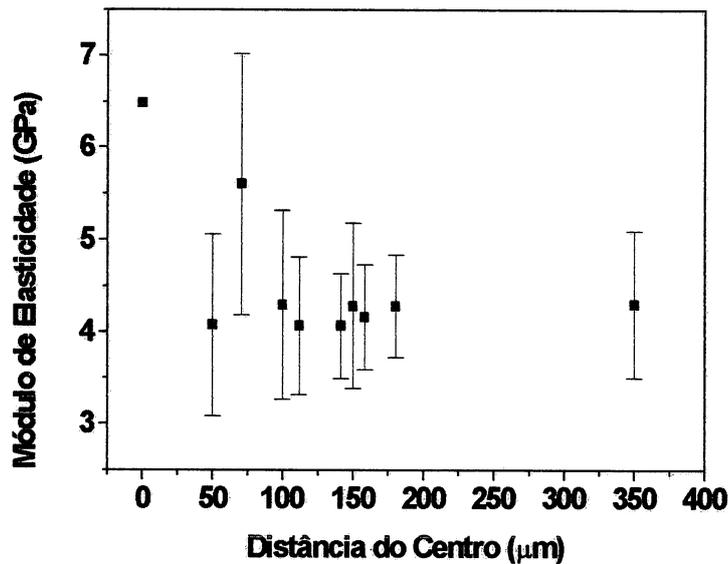


Figura 4.4.4 Módulo de elasticidade em função da distância do centro de um esferulito de PHB.

Nas regiões que se poderia considerar como fora do contorno esferulítico, conforme esquema da figura 4.4.1, a dureza média obtida foi de $0,22 \pm 0,07$ GPa e o módulo de elasticidade determinado de $4,3 \pm 0,8$ GPa.

Analisando-se as curvas de dureza e módulo elástico, pode-se afirmar que os valores próximos e distantes ao núcleo de crescimento esferulítico são semelhantes. Na região interfacial a dispersão é pequena se comparada à dispersão dos valores próximos ao núcleo. A dispersão dos valores está relacionada com a existência de regiões heterogêneas próximas ao núcleo do esferulito.

Nos ensaios de fluência a carga utilizada foi de $400 \mu N$, obtendo-se valores de taxa de penetração, à carga constante, iguais a $0,22$ nm/s para regiões próximas ao núcleo e $0,20$ nm/s na região interfacial. Estas taxas são os coeficientes lineares obtidos na região de fluxo contínuo.

Na figura 4.4.5 são apresentadas as curvas carga x tempo e penetração x tempo realizadas na amostra de PHB.

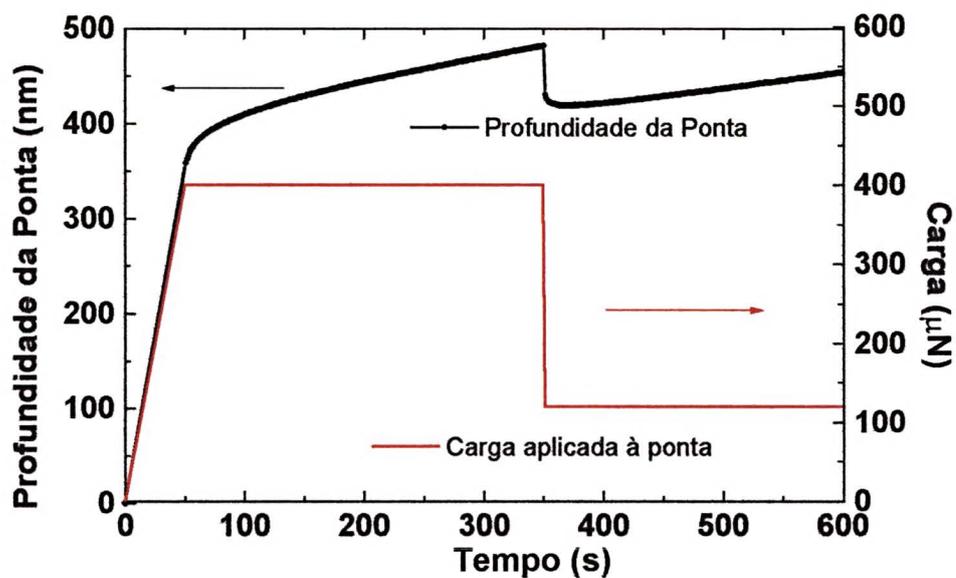


Figura 4.4.5. Curva típica de fluência em uma amostra de PHB

O modelo de quatro parâmetros foi ajustado às curvas de penetração x tempo, que está representado na figura 4.4.6.

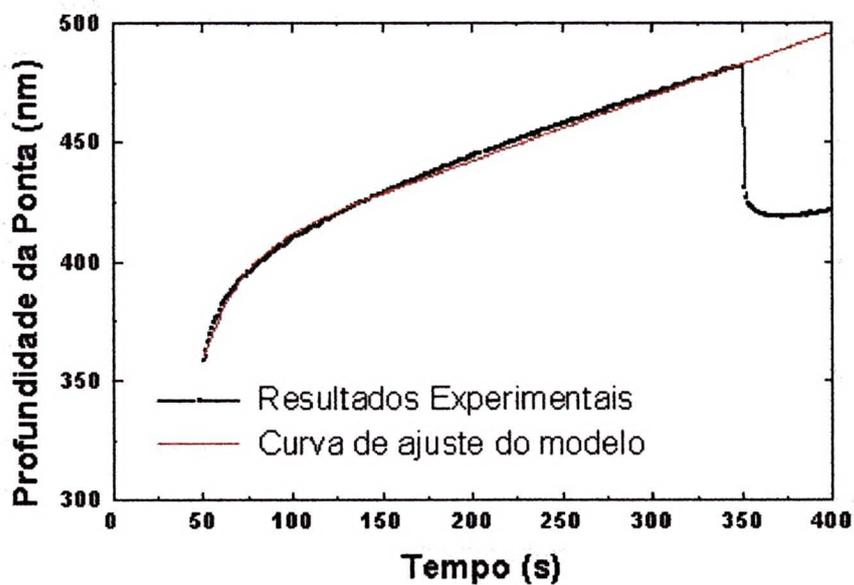


Figura 4.4.6. Ajuste pelo modelo de quatro parâmetros

Utilizando as equações desenvolvidas no capítulo 2 e tomando os parâmetros da curva experimental, obtêm-se os seguintes parâmetros viscoelásticos:

$$\tau = 20 \text{ s}$$

$$\eta_1 = 131 \text{ GPa.s}$$

$$\eta_2 = 20 \text{ GPa.s}$$

$$E_1 = 0.43 \text{ GPa}$$

$$E_2 = 0.99 \text{ GPa}$$

Desta forma é possível comparar o comportamento viscoelástico do PHB em relação ao PP obtido nas seções 4.1; 4.2 e 4.3. Pode-se verificar, portanto que o PHB apresenta um baixo valor para η_1 , que corresponde a uma alta fluência por deslizamento de cadeias. O valor de E_1 é duas vezes maior para o PHB em relação ao PP. Já os demais parâmetros mostram valores mais próximos aos do PP. Evidentemente este estudo é apenas uma demonstração de capacitação da técnica devendo ser melhor explorado no futuro.

Assim pode-se concluir que ensaios que permitem monitorar a deformação a carga constante, com resolução próxima a monocamada molecular, podem ser realizados com a técnica de nanoindentação e têm grande utilidade no estudo de propriedades viscoelásticas de materiais poliméricos na forma de filmes finos.

A tabela 4.4.1 apresenta os valores dos parâmetros viscoelásticos para o PP e o PHB.

Tabela 4.4.1 Parâmetros viscoelásticos para a amostra de PHB e de PP seção transversal.

	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	η_1 (GPa.s)	η_2 (GPa.s)	τ (s)
PHB	0,43	0,99	131	20	20
PP	0,2	0,58	836	15,6	27

4.5 MEDIDA DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE QUITOSANA UTILIZANDO A NANOENDENTAÇÃO

Nesta parte do trabalho apresenta-se a determinação das propriedades nanomecânicas superficiais de filmes de quitosana as quais não foram ainda reportadas na literatura.

Para determinar as propriedades mecânicas de filmes de quitosana foram feitos experimentos para medida do módulo de elasticidade e da dureza onde foram utilizadas cargas de 50, 200 e 1000 μN . Os tempos de carregamento, manutenção em carga máxima e descarregamento foram iguais a 10 s. Com a escolha destes tempos procurou-se trabalhar em uma escala de tempo ótima para o caso dos polímeros, tentando minimizar o efeito da viscoelasticidade. A obtenção dos valores de dureza e módulo de elasticidade foi feita a partir da curva de descarregamento como explicado anteriormente.

Nas figuras 4.5.1 e 4.5.2 são apresentados os resultados das variações da dureza e do módulo de elasticidade com a profundidade de penetração. Cada um dos pontos indicados nos gráficos abaixo corresponde a média aritmética de 10 penetrações.

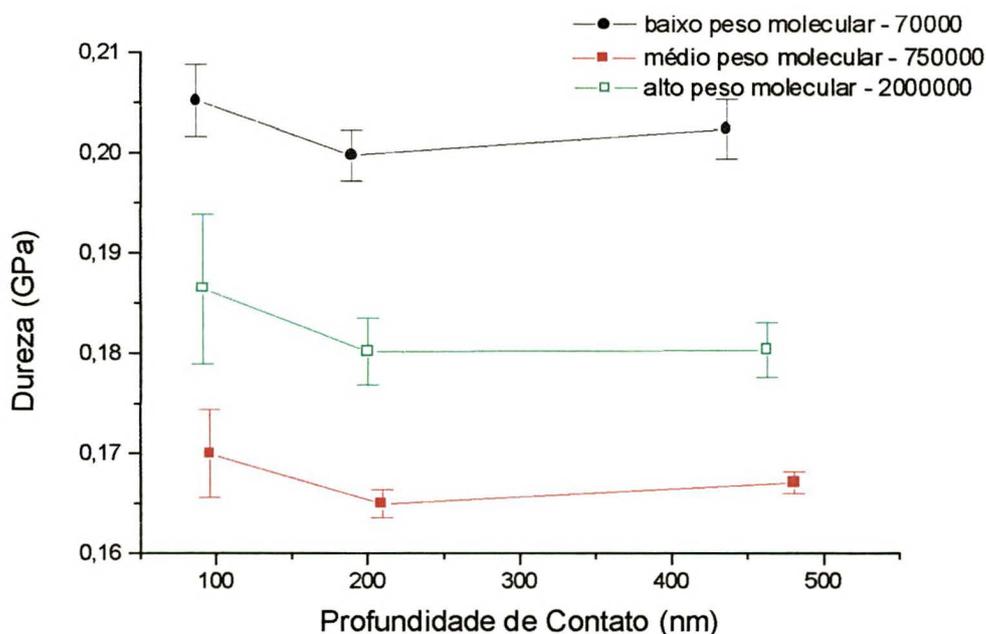


Figura 4.5.1 Variação da dureza em função da profundidade de contato para 3 amostras de quitosana

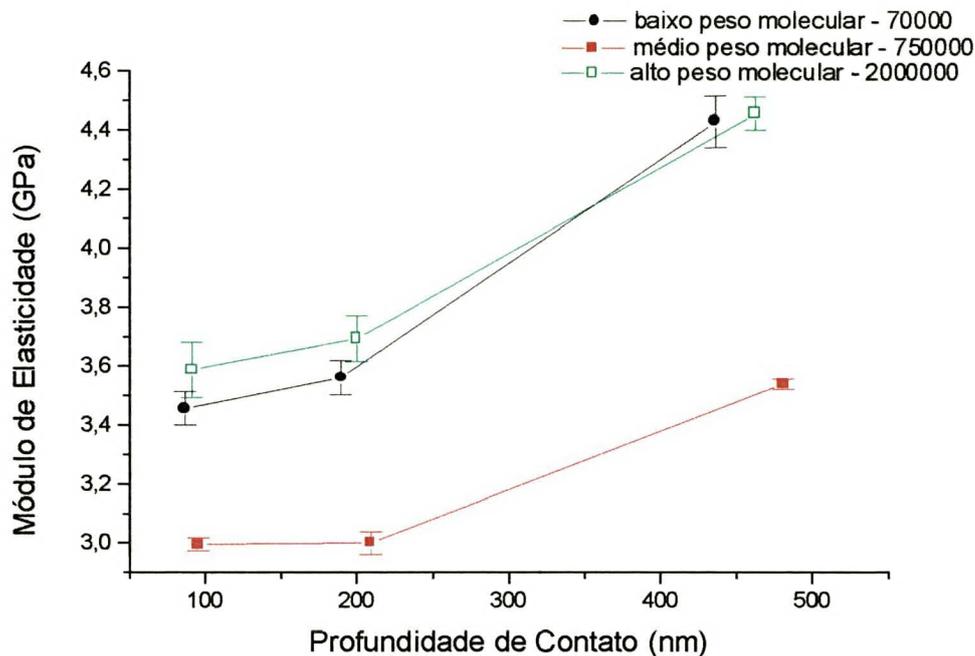


Figura 4.5.2 Variação do módulo de elasticidade em função da profundidade de contato para 3 amostras de quitosana.

Das figuras 4.5.1 e 4.5.2 pode-se observar um comportamento diferenciado da amostra de peso molecular médio em relação às outras amostras. Seria esperado que as variações das propriedades fossem diretamente proporcionais ao aumento do peso molecular o que não foi constatado, indicando um comportamento anômalo da amostra de peso molecular médio. Como esta amostra mostrou resultados diversos para todas as propriedades medidas pode-se atribuir a sua anomalia a características particulares que não estão esclarecidas quanto a seus efeitos mecânicos. A influência do substrato, lamínula de vidro de $100\ \mu\text{m}$, com dureza de 6 GPa e módulo de elasticidade de 70 GPa, é percebida pela variação dos valores de módulo de elasticidade com o aumento da profundidade de contato, embora não haja a mesma dependência no caso da dureza. Isto comprova que o módulo de elasticidade é mais sensível aos efeitos do substrato que a dureza. Para verificar-se para que relação penetração/espessura do filme esse efeito começa a ocorrer foram feitas medidas de espessura dos filmes de quitosana em vários pontos da amostra. Foi utilizado um perfilômetro digital Panasonic Dektak 3, com precisão de 0.5 nm. Observou-se uma espessura razoavelmente uniforme para as três

amostras. Assim, uma média aritmética das medidas foi obtida e está apresentada na tabela 4.5.1.

Tabela 4.5.1 Espessuras dos filmes de quitosana

Amostra	Espessura (nm)
70000	1789 ± 417
750000	1733 ± 258
2000000	2190 ± 362

Dos dados da tabela 4.5.1 e das figuras 4.5.1 e 4.5.2 pode-se observar que as profundidades atingidas correspondem a cerca de 10% da espessura do filme para a carga de $200 \mu N$ e a 25% da espessura para a carga de $1000 \mu N$. O módulo de elasticidade medido para a carga máxima de $200 \mu N$ apresenta pequena influência do substrato, já as medidas realizadas com $1000 \mu N$ estão certamente influenciadas pelo substrato.

Também para as amostras de quitosana foram realizados experimentos de fluência procurando-se obter os parâmetros viscoelásticos a partir de um ajuste de curva usando o modelo de quatro parâmetros. A aplicação da carga constante foi imediatamente seguinte a aplicação da pré-carga. Com este procedimento procurou-se minimizar os efeitos viscoelásticos anteriores ao procedimento principal. Tais efeitos de “história mecânica” tornam difícil a interpretação dos resultados provocando assim erros na aplicação de modelos simplificados para o estudo da fluência. A carga utilizada para tanto foi de $1000 \mu N$ escolhida para tornar mais fácil a comparação com os dados obtidos do processo de carga/descarga. As profundidades máximas atingidas durante o teste de fluência foram da ordem de 600nm.

Tabela 4.5.2 Parâmetros viscoelásticos para amostras de quitosana obtidos de ajuste da curva de fluência pelo modelo de 4 parâmetros.

Amostra	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	η_1 (GPa.s)	η_2 (GPa.s)	τ (s)
70000	$0,71 \pm 0,01$	$0,69 \pm 0,02$	$775,9 \pm 20,6$	$16,97 \pm 0,28$	$24,6 \pm 0,5$
750000	$1,07 \pm 0,04$	$0,72 \pm 0,06$	$719,1 \pm 27,1$	$17,22 \pm 0,21$	$24 \pm 0,1$
2000000	$0,53 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,02$	$1029,6 \pm 30,2$	$21,75 \pm 0,11$	$25,4 \pm 0,9$

Dos resultados da tabela 4.5.1 pode-se notar a validade da técnica da nanoindentação para a caracterização de propriedades mecânicas de filmes relativamente finos de polímeros. No entanto, a precisão obtida para pequenas cargas aplicadas sugere a possibilidade de medida de filmes ainda mais finos, desde que estes tenham superfície adequada, ou seja, de baixa rugosidade.

Com as informações obtidas sobre o comportamento mecânico da quitosana pode-se verificar que apresenta valores das propriedades mecânicas semelhantes às dos termoplásticos usados atualmente, o que indica uma possível utilização como substituto biodegradável para os mesmos.

Na tabela 4.5.2 são apresentados os valores dos parâmetros viscoelásticos dos materiais estudados neste trabalho obtidos pelo ajuste do modelo de quatro parâmetros. No caso da quitosana apenas a de peso molecular alto é apresentada devido ao fato de ser a mais semelhante dentre elas, quando comparada com o PHB e o PP.

Tabela 4.5.3 Parâmetros viscoelásticos para o PP, PHB e quitosana

Amostra	E_1 (GPa)	E_2 (GPa)	η_1 (Gpa.s)	η_2 (GPa.s)	τ (s)
Quitosana (alto)	0,53	0,85	1029,6	21,75	25,4
PP	0,2	0,58	836	15,6	26,8
PHB	0,43	0,99	131	20	20

Assim os parâmetros E_1 são semelhantes para o PHB e a quitosana. O coeficiente η_1 tem valor próximo ao do PP. O coeficiente η_2 e o tempo de relaxação da quitosana, do PHB e do PP são semelhantes

Desta forma observa-se que é possível utilizar a técnica da nanoindentação em teste de fluência para comparar amostras, e através dos parâmetros obtidos ter uma indicação a respeito de modificações a nível estrutural.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

5.1 CONCLUSÕES

1. As medidas de nanoindentação em polímeros apresentaram dificuldades devido à natureza estrutural destes. A origem principal da dispersão dos resultados está na inhomogeneidade da amostra e na grande resolução espacial que a nanoindentação possibilita quando se utiliza a ponta Berkovich. Aliado a esta, existe o efeito da viscoelasticidade que impede a obtenção de valores absolutos para o módulo de elasticidade e dureza. Desta forma, para especificar uma medida em polímeros deve-se sempre mencionar a escala de tempo em que o teste foi realizado.
2. No procedimento de carregamento/descarregamento, em testes de nanoindentação em polímeros, é recomendável a aplicação de taxas de carregamento e de descarregamento com duração de cada segmento da ordem de 10 s.
3. A utilização de tempos de manutenção em carga máxima, seguinte ao segmento de carregamento, mostrou ser um fator que afeta o valor medido da dureza. Quando o tempo de manutenção foi aumentado de 10 para 100 s, seu efeito sobre o valor da dureza foi diminuí-la de 0,12 para 0,09 GPa para o polipropileno e de 0,34 para 0,30 GPa para o poliéster. Esta diminuição está relacionada com a fluência. O módulo de elasticidade manteve-se constante em 1,9 GPa para o PP e em 4,7 GPa para o poliéster.
4. Medidas de dureza Vickers forneceram valores de dureza cerca de 50% menores que os de nanoindentação. A diferença é creditada ao menor controle da viscoelasticidade na técnica Vickers, indicando assim a superioridade da nanoindentação por avaliar o comportamento do material de forma mais detalhada.

5. Amostras de polipropileno, que foram irradiadas com radiação γ , tiveram seu módulo de elasticidade aumentado de 1,8 para 2,6 GPa na região da superfície, para profundidades de até 1100 nm, quando a amostra recebeu a $25 \cdot 10^4$ Gy de radiação. A dureza destas amostras mostrou aumento de 0,10 para 0,15 GPa para as mesmas profundidades. Com o aumento da carga aplicada de 4000 para 36000 μN a penetração da ponta passou para cerca de 4000 nm e verificou-se uma diminuição da diferença entre as durezas. Portanto pode-se monitorar até que profundidade a amostra está sofrendo alterações em suas propriedades mecânicas devido a radiação.
6. As medidas em amostras de PP em sua seção transversal mostraram uma constância para o módulo de elasticidade em torno de 2,0 GPa e para a dureza em torno de 0,12 GPa. Foram observados valores menores para as propriedades mecânicas na superfície em relação a seção transversal na amostra de polipropileno que não foi irradiada. Propõe-se que estas variações estão relacionadas à sua microestrutura decorrente do processo de fabricação.
7. O mapeamento das propriedades mecânicas de superestrutura esferulítica em PHB mostrou que não existem diferenças expressivas dos valores quando comparados aos obtidos na região exterior à superestrutura. Os resultados obtidos para medidas no esferulíto foram de 0,2 GPa para a dureza e 4,4 GPa para o módulo de elasticidade. Para medidas fora do esferulíto os resultados foram 0,22 GPa para a dureza e 4,3 GPa para o módulo de elasticidade.
8. Para a quitosana o módulo de elasticidade medido pelo processo de carregamento/descarregamento foi de 3,5 GPa para pesos alto e baixo e a dureza de 0,20 GPa para alto peso e 0,18 GPa para baixo peso molecular.
9. Um modelo de quatro parâmetros foi adaptado para fornecer parâmetros viscoelásticos a partir de uma curva de fluência obtida por nanoindentação. Este mostrou-se adequado para descrever o comportamento viscoelástico de polímeros. A utilização de ponta Berkovich não é adequada pois a tensão sob o penetrador é sempre próxima a tensão de escoamento produzindo assim efeitos não lineares que não são considerados pelo modelo. Entretanto este fornece parâmetros que são úteis para a comparação entre amostras.

10. Para o PHB o ajuste da curva de fluência pelo modelo de quatro parâmetros forneceu um parâmetro η_1 cerca de seis vezes menor para o PHB em relação ao PP. Os demais parâmetros do ajuste foram da ordem de 25% maiores em relação aos do PP.
11. A complexidade da estrutura da quitosana e o desconhecimento de suas propriedades frustraram as perspectivas iniciais de verificar as variações das propriedades mecânicas em função do peso molecular. Isto leva a necessidade de escolha futura de polímeros mais simples para o estudo deste efeito. Os resultados para os parâmetros viscoelásticos mostraram semelhança entre os obtidos para a quitosana de alto peso molecular e os obtidos para o polipropileno
12. Testes de fluência em PP e PI comprovaram a importância do controle de flutuações térmicas através do ajuste do modelo de quatro parâmetros. O uso de segmento com manutenção de pequena carga constante para a correção de oscilações térmicas mostrou-se inadequado devido ao efeito viscoelástico expressivo em polímeros. Foi proposta então uma forma de correção baseada nas derivadas das partes finais de segmentos consecutivos de carga constante. Os resultados indicaram que esta correção é mais importante quando a amostra apresenta pouca fluência como no caso do PI.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

- Determinar as propriedades mecânicas de materiais polifásicos com o objetivo de avaliar o efeito da formação de domínios sobre as propriedades mecânicas da amostra.
- Comparar o modelo de quatro parâmetros com outros modelos propostos para o estudo da fluência sob penetração em polímeros.
- Realizar medidas com pontas de geometria plana com o objetivo de utilizar baixas tensões e verificar o comportamento do modelo de quatro parâmetros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Callister, J. and William, D.: *Materials Science and Engineering: an Introduction*, 2th ed. New York: J. Wiley, 1996.
- [2] Hall, L.: *Polymer Materials*, Macmillan Education (1989) 2nd edition.
- [3] Ward, I.M. and Hadley, D.W.: *An Introduction to Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons (1997)
- [4] Nielsen, L.E. and Landel, R.F.: *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, Inc. (1994) 2nd edition
- [5] Sheldon, R.P.: *Composite Polimeric Materials*, Aplied Science Publishers (1992)
- [6] Rosen, S.L.: *Fundamental Principles of Polymeric Materials* John Wiley & Sons (1982).
- [7] Ferry, J.: *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons (1960)
- [8] Muller, K.: *The Science of Hardness Testing and Its Research Applications*, American Society for Metals, (1971) 291-299
- [9] Vlack, V. and Hall, L.: *Princípio de Ciência e Tecnologia dos Materiais*, Campus (1984) 32-33
- [10] Marshall, D.B. and Lawn, B.R.: *Amer. Society for Testing Materials* (1986) 26-46
- [11] Antis, G.R.; Chantikul, P.; Lawn, B.R. and Marshall, D.B.: *J. Amer. Ceramic Society*, **64**, 9 (1981) 533-538
- [12] *Manual do NanoIndenter IIs*, Nano Instruments, Inc., Oak Ridge Tennessee 37830t
- [13] Oliver, W.C. and Pharr, G.M.: *J. Mater. Res.* **7**, 6 (1992) 1564-1583
- [14] Lee, E.H.; Lee, Y.; Oliver, W.C. and Mansur, L.K.: *J. Mater. Res.* **8**, 2 (1993) 377-387
- [15] Briscoe, B.J. and Sebastian, K.S.: *Proc. R. Soc. Lon. A* (1996) 439-457
- [16] Poisl, W.H.; Oliver, W.C. and Fobes, B.D.: *J. Mater. Res.* **10**, 8 (1995) 2024-2032

- [17] Grau, P.; Meinhard, H. and Mosch, S.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **552** (1998) 153-158
- [18] Strojny, A. And Gerberich, W.W.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **552** (1998) 159-154
- [19] Cheng, L.; Scriven, L.E. and Gerberich, W.W.: Submitted to WCCMIV Argentina (1998).
- [20] Lawson, N.S.; Ion, R.H.; Pollock, H.M.; Hourston, D.J. and Reading, M.: *Physica Scripta*, **T55** (1994) 199-205
- [21] Fuqian, Y.; Zhang, S. And Li, J.C.M.: *J. Eletr. Mater.* **26**, 7 (1997) 859-862
- [22] Newson, W.R.; Diak, B.J. and Saimoto, S.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **436** (1997)
- [23] Doerner, M.F. and Nix, W.D.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **356** (1995) 809-814
- [24] Tjong, S.C.; Li, R.K.Y. and Meng, Y.Z.: *Journal of Applied Polymer Science*, **67** (1998) 521-530
- [25] Dawes, J. and Glower, L.C.: *Physical Properties of Polymers Handbook*, edited by James E. Mark Chap. 41 pg. 557
- [26] Ranby, B. and Rabek, J.F.: *Photodegradation, Photo-oxidation and Photoestabilization of Polymers*, John Wiley & Sons (1975)
- [27] Bittencourt, E.: Relatório sobre projeto de estabilização de sistemas poliméricos submetidos a radiação ionizante em doses esterilizantes. UNICAMP
- [28] Bettini, S.H.P.: Tese de mestrado UNICAMP (1992)
- [29] Eisenberg, A.: *Physical Properties of Polymers*, ACS, Chap. 2 (1993)
- [30] Mandelkern, L.: *Physical Properties of Polymers*, ACS, Chap. 3 (1993)
- [31] Catálogo de Resinas. OPP Petroquímica
- [32] Carrera, L.C.M.: Tese de Mestrado. São Carlos (1988)
- [33] Low, I.M.; Paglia, G. and Shi, G.: *Journal of Applied Polymer Sciences* Vol. **70** 2349-2352 (1988)
- [34] Marchessault, R.H.: *TRIP* Vol. 4, no 5, May (1997)
- [35] Varga, J.: *Journal of Material Science* **27** 2557-2579 (1992)
- [36] Saville, B.P.: *Applied Polymer Light Microscopy* Chap. 4 edited by D. A. H

- [37] Proijen, M.V. and Saimoto, S.: MRS Symp. Proc. Vol. 522 (1998)
- [38] Xia, X.; Strojny, A.; Scriven, L.E.; Gerberich, W.W.; Tsou, A. and Anderson, C.C.: MRS Symp. Proc. Vol. 522 (1998)
- [39] Yoder, K.B.; Ahuja, S.; Dihn, K.T.; Crowson, D.A.; Corcoran, S.G.; Cheng, L. and Gerberich, W.W.: MRS Symp. Proc. Vol. 522 (1998)
- [40] Verna, R.K. and Hisao, B.S.: TRIP Vol. 4, No 9, September 1996
- [41] Hobbs, J.K.: Journal of Materials Science 33 (1998) 2509-2510
- [42] Lee, E.H.; Rao, G.R.; Lewis, M.B. and Mansur, L.K.: J. Mater. Res., Vol. 9, No. 4, Apr. 1994