

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Cristiano José de Farias Braz

***STRESS CRACKING* DE BLENDA DE POLICARBONATO/POLIBUTILENO
TEREFTALATO NA PRESENÇA DE ETANOL**

Campina Grande – PB

2017

Cristiano José de Farias Braz

**STRESS CRACKING DE BLENDA DE POLICARBONATO/POLIBUTILENO
TEREFTALATO NA PRESENÇA DE ETANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.

Orientadores: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello

Prof.^a Dr.^a Renate Maria Ramos Wellen

Agência Financiadora: CAPES

Campina Grande – PB

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

B827s Braz, Cristiano José de Farias.
Stress cracking de blendas de policarbonato/polibutileno tereftalato em presença de etanol / Cristiano José de Farias Braz. – Campina Grande, 2017.
100 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.

"Orientação: Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello, Profa. Dra. Renate Maria Ramos Wellen".

Referências.

1. *Stress Cracking*. 2. Blenda Polimérica. 3. Ensaio Mecânicos. I. Rabello, Marcelo Silveira. II. Wellen, Renate Maria Ramos. III. Título.

CDU 678.7(043)

CURRICULUM VITAE DO CANDIDADO

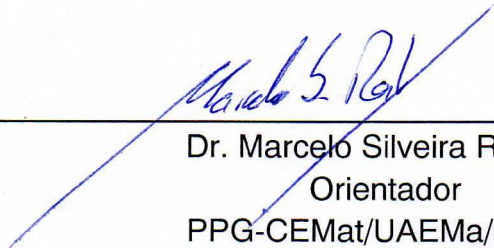
- Licenciado em Física (2014) pela Universidade Estadual da Paraíba (UEPB) em Campina Grande/PB.
- Engenheiro de Materiais (2008) pela Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) em Campina Grande/PB.
- Engenheiro de Operações Jr (2008 a 2013) na Chemtech Serviço de Engenharia e Software Ltda no Rio de Janeiro/RJ.

CRISTIANO JOSÉ DE FARIAS BRAZ

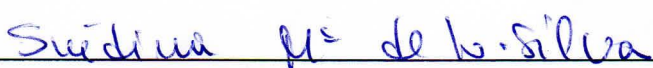
**STRESS CRACKING DE BLENDA DE POLICARBONATO/POLIBUTILENO
TEREFTALATO EM PRESENÇA DE ETANOL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de **Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais**.


Aprovado em: 29/08/2017



Dr. Marcelo Silveira Rabello
Orientador
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr.^a Suédina Maria de Lima Silva
Examinadora Interna
PPG-CEMat/UAEMa/UFCG



Dr. Carlos Thiago Cândido Cunha
Examinador Externo
UAEMa/UFCG

A minha avó (*in memoriam*)
Josefa Dario,
pelo exemplo e fé.

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente a todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, à elaboração deste trabalho. Especialmente agradeço,

a Deus, em sua infinita grandeza, que sempre iluminou meus caminhos.

aos meus orientadores, o Prof. Dr. Marcelo Rabello e a Prof.^a Dr.^a Renate Wellen pela efetivação e inúmeras contribuições.

a meus pais, Zeca e Ivete, e a meus irmãos, André e Bruna, por sempre estarem ao meu lado.

aos amigos de longas datas, Albaniza, Diego, Aracelle, Andersson, Tatianny, Keila, Raquel, Marina, Renata, Hewerton e Paulinelle, que me ajudaram nos momentos mais difíceis, me apoiando e confiando no meu potencial.

às amizades conquistadas durante esta jornada, Pedro, Bárbara, Matheus, Alecsandra, Julyane, Rillen, Rebecca, Jéssica, Mário, Rodolfo, Sandriely, Bruno, Camila, Amanda, Gabriela, Bianca, Jeane, Luciane, João Emídio, Eudes, Mykaell, Hannes e Ron, pelas conquistas compartilhadas.

aos amigos Danilo, Elieber, Danielle, Dayanne, Ruth e Rafaela, que se dispuseram nas etapas de processamento dos materiais.

às professoras, Dr.^a Laura Hecker e Dr.^a Suédina Maria, pelo suporte e disponibilidade.

aos professores, Dr.^a Edcleide Araújo e Dr. Thomas Jefferson, pela liberação dos equipamentos.

ao Prof. Eduardo Canedo, pelo suporte com o *software* INTEGRAL.

aos laboratórios, LabsMac/UFCG e LSR/UFPB (João Pessoa), pelas caracterizações realizadas.

à CAPES, pelo apoio financeiro, e à Sabic (Holanda), pela doação do policarbonato.

a todos os professores e funcionários do PPG-CEMat e da UAEMa, pelo conhecimento compartilhado e serviços atenciosamente prestados.

RESUMO

Este trabalho visou analisar a resistência ao *environmental stress cracking* (ESC) de uma blenda de policarbonato (PC) e polibutileno tereftalato (PBT) na presença de etanol por meio de dois ensaios mecânicos: (i) tração convencional e (ii) tração à tensão constante. Para isto, antes de ser extrudada, a blenda PC/PBT (55/45) foi analisada, por espectroscopia de infravermelho (FTIR), buscando-se presenciar reações de transesterificação, em seguida, ela preparada em uma extrusora, dupla rosca co-rotacional, e duas análises térmicas foram realizadas: calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG) para se classificar essa blenda. Posteriormente, corpos de prova de tração foram moldados por injeção, o comportamento de absorção de etanol foi avaliado e os ensaios mecânicos, na ausência e na presença de etanol, foram efetuados. Para o ensaio (i), analisaram-se três velocidades de deformação, e para o teste (ii), três cargas foram avaliadas. Em (i), o etanol foi aplicado a partir de um algodão umedecido, desde o início do ensaio, e em (ii), quando o equipamento atingiu a carga determinada até a ruptura, ou por 20 min. Após a avaliação mecânica, inspeções visuais das superfícies das amostras foram realizadas, as fissuras e fraturas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados de FTIR sugeriram que não houve reação de transesterificação, o DSC indicou que a blenda apresentou cristalinidade relativamente superior ao PBT, e associado à TG, sugeriram que a blenda era parcialmente imiscível. O etanol foi continuamente absorvido pelo PC e pela blenda por sete dias e atuou como agente ESC, durante o ensaio (i), levando a falha prematura do PC e da blenda, no ensaio (ii), a carga máxima aplicada constantemente afetou, principalmente, o PC e a blenda. O PBT mostrou-se resistência ao ESC superior ao etanol nos dois testes. Na inspeção visual, teve-se que o PC foi o mais afetado, seguido da blenda e do PBT. Por fim, as micrografias eletrônicas indicaram que a intensidade das microfissuras variou em função do material, com a formação de fratura frágil prematura nos materiais. Pode-se concluir que o etanol reduziu energia de deformação crítica destes materiais, faturando-os apenas em determinadas condições. A localização, a densidade e a intensidade das microfissuras foram dependentes da velocidade, da carga e do material.

Palavras-chave: *Stress cracking*, blenda polimérica, ensaios mecânicos.

ABSTRACT

The aim of this work was to analyze the *environmental stress cracking* (ESC) resistance of a polycarbonate (PC) and polybutylene terephthalate (PBT) blend in contact with ethanol by means of two mechanical tests: (i) tensile test and (ii) constant tension (ii). For this, prior to being extruded, the PC/PBT (55/45) blend was previously analyzed by infrared spectroscopy (FTIR), it searching for presence of the transesterification reactions, and two thermal analyzes: differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), were carried out to classify this polymer blend. Subsequently, bar samples for tensile test were injected, the ethanol absorption behavior was evaluated and the mechanical tests, in the absence and presence of ethanol, were executed. For test (i), three deformation rates were applied, and for test (ii), three loads were evaluated. In (i), the ethanol was applied from a damp cotton, from the beginning of the test, and in (ii), when the equipment reached out the determined load until rupture, or for 20 min. After the mechanical analysis, visual inspections of the samples surfaces were performed, the cracks and fractures were characterized by scanning electron microscopy (SEM). The FTIR results suggested that there was no transesterification reaction, the DSC indicated that the blends exhibited relatively higher crystallinity than PBT, and associated with TG, suggested that the polymer blend was partially immiscible. The ethanol was continuously absorbed by the PC and the polymer blend for seven days and it acted as ESC agent, during the test (i), leading to the premature failure of PC and blend, in test (ii), the maximum applied load constantly affected mainly, the PC and the blend. The PBT showed superior ESC resistance to ethanol in both tests. On visual inspection, the PC was significantly affected, followed by the blend and the PBT. Finally, the micrographs indicated that the intensity of the crazes varied according to the material, with the formation of brittle fracture premature in the materials. It can be concluded that ethanol reduced the critical deformation energy of these materials, only under certain conditions. The location, density, and intensity of crazes were dependent on velocity, charge and material.

Keywords: Stress cracking, polymer blend, mechanical tests.

PUBLICAÇÕES

Stress Cracking do Policarbonato na presença de etanol. Revista Eletrônica de Materiais e Processos (REMAP). ISSN 1809-8797. (ACEITE)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fórmula estrutural do policarbonato.....	19
Figura 2 - Fórmula estrutural do polibutileno tereftalato.	20
Figura 3 - Reação de alcoólise entre o PBT e o PC.....	24
Figura 4 - Reação de acidólise entre o PBT e o PC.....	24
Figura 5 - Transesterificação direta entre o PBT e o PC.....	24
Figura 6 - Grânulos da blenda PC/PBT.....	33
Figura 7 - Corpos de prova injetados: (a) PC, (b) PBT e (c) blenda PC/PBT.....	34
Figura 8 - Espectros de FTIR para o PC e PBT puros e da blenda PC/PBT.....	37
Figura 9 - Curvas de DSC para o segundo aquecimento das amostras de PC e PBT puros e da blenda PC/PBT.....	39
Figura 10 - Termogramas das amostras puras (PC e PBT) e da blenda (PC/PBT): (a) TG e (b) DTG.	43
Figura 11 - Curva de ganho de massa do PC, do PBT e PC/PBT devido à absorção de etanol.....	46
Figura 12 – Curvas representativas dos ensaios tensão-deformação do PC na ausência (SE) (a) e na presença (CE) (b) de etanol.	47
Figura 13 - Curvas dos tempos de deformação e ruptura do PC na ausência (SE) (a) e na presença (CE) (b) de etanol nos testes de tração.	47
Figura 14 - Curvas representativas dos ensaios tensão-deformação do PBT na ausência (SE) (a) e na presença (CE) (b) de etanol.	49
Figura 15 - Curvas dos tempos de deformação e ruptura do PBT na ausência (SE) (a) e na presença (CE) (b) de etanol nos testes de tração.....	49
Figura 16 - Curvas representativas dos ensaios tensão-deformação da blenda PC/PBT na ausência (SE) (a) e na presença (CE) (b) de etanol.....	52
Figura 17 - Curvas dos tempos de deformação e ruptura da blenda PC/PBT na ausência (SE) (a) e na presença (CE) (b) de etanol nos testes de tração.	52
Figura 18 - Curvas representativas da força em função do tempo, respectivamente, (a) na ausência (SE) e (b) na presença (CE) de etanol para o PC sob as cargas de 1800, 1200 e 600N.....	54
Figura 19 - Curvas da deformação em função do tempo, respectivamente, (a) na ausência (SE) e (b) na presença (CE) de etanol para o PC sob as cargas de 1800, 1200 e 600N.....	54

Figura 20 - Curvas representativas da força em função do tempo, respectivamente, (a) na ausência (SE) e (b) na presença (CE) de etanol para o PBT sob as cargas de 1500, 1000 e 500N.....	56
Figura 21- Curvas da deformação em função do tempo, respectivamente, (a) na ausência (SE) e (b) na presença (CE) de etanol para o PBT sob as cargas de 1500, 1000 e 500N.....	56
Figura 22 - Curvas representativas da força em função do tempo, respectivamente, (a) na ausência (SE) e (b) na presença (CE) de etanol para o PBT sob as cargas de 1875, 1250 e 625N.....	58
Figura 23 - Curvas da deformação em função do tempo, respectivamente, (a) na ausência (SE) e (b) na presença (CE) de etanol para o PBT sob as cargas de 1875, 1250 e 625N.....	58
Figura 24 - Aspectos visuais das amostras de PC após <i>stress cracking</i> sob tração: (a) 10 mm/min, (b) 1 mm/min e (c) 0,1 mm/min.	59
Figura 25 - Aspectos visuais das amostras de PBT após <i>stress cracking</i> sob tração: (a) 10 mm/min, (b) 1 mm/min e (c) 0,1 mm/min.	60
Figura 26 - Aspectos visuais das amostras da blenda PC/PBT após <i>stress cracking</i> sob tração: (a) 10 mm/min, (b) 1 mm/min e (c) 0,1 mm/min.....	62
Figura 27 - Aspectos visuais das amostras de PC após <i>stress cracking</i> à tensão constante: (a) 1800N, (b) 1200N e (c) 600N.	63
Figura 28 - Aspectos visuais das amostras de PBT após <i>stress cracking</i> à tensão constante: (a) 1500N, (b) 1000N e (c) 500N.	64
Figura 29 - Aspectos visuais das amostras de PC/PBT após <i>stress cracking</i> à tensão constante: (a) 1875N, (b) 1250N e (c) 625N.	65
Figura 30 - Micrografia eletrônica da região de fratura da amostra selecionada de PC testada a 10 mm/min na presença de etanol.....	66
Figura 31 - Micrografias eletrônicas da superfície de fratura, na região onde se iniciou a fissura (seta branca na Figura 30) da amostra selecionada de PC selecionada em quatro ampliações: (a) 30x, (b) 40x, (c) 130x e (d) 300x.....	67
Figura 32 - Micrografias eletrônicas da superfície de fratura, na região onde se iniciou a fissura, (seta branca na Figura 30), da amostra selecionada de PC.	68
Figura 33 - Micrografias eletrônicas da superfície lateral da amostra de PC testada a 10 mm/min na presença de etanol em diferentes ampliações.....	69
Figura 34 - Micrografias eletrônicas da superfície lateral da amostra selecionada de PBT testada a 10 mm/min na presença de etanol. (a) visão geral da superfície examinada (ampliação 17x). A seta branca indica a direção do esforço durante o ensaio. (b) ampliação 40x, (c) ampliação 80x, (d) ampliação 150x, (e) ampliação 400x e (f) ampliação 3.000x.	70

- Figura 35 - Micrografia eletrônica da região de fratura da amostra da blenda PC/PBT testada a 10 mm/min na presença de etanol.71
- Figura 36 - Micrografias eletrônicas da superfície de fratura, na região onde se iniciou a fissura (seta branca na Figura 35) da amostra da blenda PC/PBT selecionada em quatro ampliações: (a) 30x, a seta branca indica a localização do início da fratura, (b) 40x, (c) 130x e (d) 300x.72
- Figura 37 - Micrografias eletrônicas da superfície de fratura da amostra selecionada da blenda PC/PBT (Figura 35): (a) visão geral da amostra: as linhas tracejadas indicam a região a ser examinada, (b) a seta azul indica a presença dos “lábios de cisalhamento” (*shear lips*) e a seta branca indica a presença de uma microfissura (c) ampliação na fissura (300x) e (d) as setas brancas revelam os microfibrilamento presentes na fissura e a seta amarela apresenta algumas microfissuras menores. .73
- Figura 38 - Micrografia eletrônica da superfície de uma amostra de PC, após ensaio ESC sob tensão constante de 1800N na presença de etanol.74
- Figura 39 - Micrografia eletrônica da superfície de uma amostra de PC selecionada, após ensaio ESC sob tensão constante de 1800N na presença de etanol (região à esquerda da Figura 38 (a)). Em (a) e (b), as setas indicam o local que houve a difusão preferencial do etanol na amostra; (c) mostra a fissura formada; (d), (e) e (f) destacam a cavidade formada.75
- Figura 40 - Micrografias eletrônicas da superfície da amostra selecionada da blenda PC/PBT após ESC à tensão constante a 1875N na presença de etanol em quatro ampliações.76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PC Lexan 102L da Sabic.	30
Tabela 2 - Propriedades do PBT Crastin da DuPont.	31
Tabela 3 - Informações do etanol PA da Synth.	31
Tabela 4 - Condições de processamento da injeção dos corpos de prova.	35
Tabela 5 - Transições térmicas e cristalinidades dos materiais no 2º aquecimento. .	40
Tabela 6 - Perda de massa (Δm), temperatura de decomposição média ($T_{1/2}$) e taxa de perda de massa (R) para o PC, o PBT e a blenda PC/PBT obtidas pela TG.	44
Tabela 7 - Propriedades mecânicas e tempo de ruptura do PC na ausência (SE) e na presença (CE) de etanol nas diferentes velocidades após ensaio de tração	48
Tabela 8 - Propriedades mecânicas e tempo de ruptura do PBT na ausência (SE) e na presença (CE) de etanol nas diferentes velocidades após ensaio de tração.	50
Tabela 9 - Propriedades mecânicas e tempo de ruptura da blenda PC/PBT na ausência (SE) e na presença (CE) de etanol nas diferentes velocidades após ensaio de tração.	52

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABS	Copolímero acrilonitrila-butadieno-estireno
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de Testes e Materiais)
C	Carbono
cm	Centímetro
Δm	Perda de massa
ΔH_m	Entalpia de fusão para o polímero 100% cristalino
ΔH_{cc}	Entalpia de cristalização a frio
DIN	<i>Deutsches Institut für Normung</i> (Instituto Alemão de Normalização)
DMA	Análise dinâmico-mecânica
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
ESC	<i>Environmental stress cracking</i>
ESCR	Resistência ao <i>environmental stress cracking</i>
EVA	Copolímero etileno-acetato de vinila
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
h	Hora
H	Hidrogênio
HCl	Ácido clorídrico
HIPS	Poliestireno de alto impacto
ISO	<i>International Organization for Standardization</i> (Organização Internacional de Normalização).
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
min	Minuto
ml	Mililitro
mm	Milímetros
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MO	Microscopia ótica
m_{onset}	Massa no início da decomposição
m_{offset}	Massa no final da decomposição
m_0	Massa inicial à análise de TG
N	Newton

NMR	Ressonância magnética nuclear
NaOH	Hidróxido de sódio
O	Oxigênio
°C	Graus Celsius
PBT	Polibutileno tereftalato
PC	Policarbonato
PE	Poetileno
PEEK	Poli (éter-éter-cetona)
PEI	Polietilenimina
PES	Poli (éter sulfona)
PET	Polietileno tereftalato
PHB	Polihidroxibutirato
PMMA	Poli (metacrilato de metila)
PPO	Poli (óxido de fenileno)
PPS	Poli (sulfeto de fenileno)
PS	Poliestireno
PVDF	Poli (fluoreto de vinilideno)
R	Taxa de perda de massa
rpm	Rotação por minuto
s	Segundo
SiO ₂	Óxido de silício (sílica)
T _{cc}	Temperatura de cristalização a frio
T _d	Temperatura de decomposição
TG	Termogravimetria
T _g	Temperatura de transição vítrea
T _m	Temperatura de fusão cristalina
T _{onset}	Temperatura no início da decomposição
T _{offset}	Temperatura no final da decomposição
X _c	Grau de cristalinidade
X _{cc}	Grau de cristalinidade a frio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Policarbonato.....	19
2.2	Polibutileno tereftalato	20
2.3	Blendas poliméricas.....	21
2.3.1	Reação de transesterificação em blendas de PC/PBT.....	23
2.4	<i>Environmental stress cracking (ESC)</i>	25
3	REVISÃO ESPECÍFICA.....	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	30
4.1	Materiais	30
4.1.1	Policarbonato (PC).....	30
4.1.2	Polibutileno tereftalato (PBT).....	30
4.1.3	Etanol	31
4.2	Metodologia	32
4.2.1	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	32
4.2.2	Preparação da blenda PC/PBT	32
4.2.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	33
4.2.4	Termogravimetria (TG).....	33
4.2.5	Confecção dos corpos de prova.....	34
4.2.6	Absorção de etanol	35
4.2.7	<i>Stress cracking</i> sob tração convencional	35
4.2.8	<i>Stress cracking</i> à tensão constante.....	36
4.2.9	Inspeção visual.....	36
4.2.10	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	37
5.1	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	37
5.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	39
5.3	Termogravimetria (TG)	42
5.4	Absorção de etanol.....	45
5.5	<i>Stress cracking</i> sob tração convencional.....	46
5.6	<i>Stress cracking</i> à tensão constante	53
5.7	Inspeções Visuais.....	58
5.7.1	<i>Stress cracking</i> sob tração convencional	58
5.7.2	<i>Stress cracking</i> à tensão constante.....	62
5.8	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	66
5.8.1	<i>Stress cracking</i> sob tração convencional	66
5.8.2	<i>Stress cracking</i> à tensão constante.....	74
6	CONCLUSÕES	78
	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	79
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	80
	APÊNDICES.....	89
	ANEXOS	94

1 INTRODUÇÃO

O *Environmental Stress Cracking* (ESC) é um fenômeno em que um material polimérico, sob tensão, é deteriorado por um agente químico (Altstädt, 2005). É um modo de falha induzida por solvente, que em sinergia com tensões mecânicas resultam em fissuras (Jansen, 2004a). Este fenômeno compromete e limita a aplicação dos materiais poliméricos (Neogi e Zahedi, 2014).

O ESC é um problema frequente dos polímeros vítreos, podendo ocorrer também nos semicristalinos, nos quais líquidos orgânicos específicos podem resultar em fissuras na região tensionada (Robeson, 2013). A complexidade do fenômeno do ESC deve-se aos muitos aspectos, tais como a compatibilidade química (Mai, 1986), a taxa de difusão do líquido, formação e crescimento de fissuras (Breen, 1995; Altstädt, 2005), nível de tensão (Sousa *et al.*, 2006), comportamento viscoelástico, temperatura e massa molar (Wright, 1996). Até que todos estes aspectos sejam totalmente compreendidos, a capacidade de prever e evitar as falhas causadas por ESC ainda ficará pendente para a ciência dos polímeros (Arnold, 1995a). Estima-se que 25% das falhas de peças de plástico estão relacionadas com o ESC (Jansen, 2004a). A dificuldade em prever a possibilidade de ocorrência também é consequência da escala de tempo, uma vez que a falha catastrófica pode ocorrer em anos ou em segundos (Hansen, 2004).

O ESC é um fenômeno já analisado no policarbonato (PC) e em suas blendas (Faulkner, 1986; Li, 2005; Timóteo *et al.*, 2008), bem como, em misturas poliméricas contendo polietileno (PE) (Cheng *et al.*, 2011; Heng *et al.*, 2015), poliestireno (Andena *et al.*, 2013) (Nielsen e Hansen, 2005; Andena *et al.*, 2013) ou poli (metacrilato de metila) (PMMA) (Sousa *et al.*, 2007; Neogi e Zahedi, 2014).

O interesse nos estudos de ESC em blendas decorre da importância prática, uma vez que a produção de blendas representa um dos procedimentos mais atraentes para produzir novos materiais poliméricos (De Paoli, 2009; Robeson, 2013). Ela possibilita uma alternativa econômica e rápida em substituição a síntese de novos monômeros e/ou polímeros (Bai *et al.*, 2005). Dentre as misturas poliméricas comumente utilizadas, a blenda de PC e polibuteno tereftalato (PBT) são de grande interesse comercial por causa do seu potencial em complementaridade (Aravind *et al.*, 2009). O PC amorfo fornece resistência ao

impacto e resistência mecânica, enquanto o PBT cristalino proporciona resistência química melhorada e estabilidade térmica (Lin *et al.*, 2015).

Embora o PBT não tenha sido muito estudado quanto ao comportamento de ESC, diversos estudos foram realizados com o PC. Por exemplo, Raman *et al.* (2003) comprovaram que a orientação polimérica de filmes de PC influencia significativamente na resistência ao ESC na presença de ácido oleico, de modo que as fissuras foram sempre formadas paralelamente à orientação do filme e não aleatoriamente, como deve ocorrer em polímeros com estrutura não orientada. Li (2005) verificou que o benzeno, o tolueno e o xileno, por apresentarem alta densidade de energia coesiva de interação dispersiva, são propícios a causarem ESC do PC. Por outro lado, Timóteo *et al.* (2008) observaram que a fotodegradação combinada com o contato de etanol intensificava a ação do *stress cracking* no PC, e Lewis (2009) indicou que hidróxidos de potássio ou sódio, bem como, acetona e éteres orgânicos podem atuar como agentes ESC do PC. Por fim, Lin e Schlarb (2012) sugeriram que as nanocargas de SiO₂ induziram a formação de microdeformações localizadas a matriz de PC, que resultam na dissipação de energia e melhoram a resistência ao ESC desse material.

Verifica-se que o ESC já foi muito estudado para muitos polímeros, suas blendas e inúmeros fatores puderam ser analisados. No entanto, verifica-se uma literatura científica escassa a cerca do comportamento de blendas PC/PBT. Dada à importância industrial dessa blenda, considera-se esta uma lacuna nessa área do conhecimento.

Este trabalho objetiva examinar o ESC da blenda de PC/PBT (55/45) na presença de etanol por meio de dois ensaios mecânicos: (i) tração convencional e (ii) tração à tensão constante. A blenda foi obtidas pela mistura em fusão através de uma extrusora dupla rosca co-rotacional. Os materiais foram inicialmente caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimetria (TG). Corpos de prova foram moldados por injeção e as suas propriedades mecânicas, na ausência e na presença de etanol, foram avaliadas. Após submissão ao ESC, inspeções visuais das superfícies dos corpos de prova foram registradas e, por fim, as superfícies e as fraturas das amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Policarbonato

O policarbonato (PC) é um polímero de alto grau de transparência, pertencente à classe dos poliésteres, de composição química $C_{16}H_{14}O_3$ da unidade estrutural repetitiva, como se observa na fórmula estrutural apresentada na Figura 1.

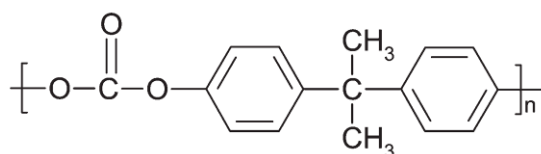


Figura 1 - Fórmula estrutural do policarbonato.

Os policarbonatos são polímeros termoplásticos tipicamente amorfos e demonstram extraordinárias propriedades ópticas e mecânicas, tais como elevada rigidez específica, resistência específica e resistência ao impacto (Wang *et al.*, 2016). Estes polímeros por apresentarem módulo de elasticidade elevado mesmo a temperaturas relativamente altas (Manjunatha Nanjegowda *et al.*, 2013), possibilitam a substituição dos materiais tradicionais, devido ao peso reduzido, facilidade de fabricação, processamento, alta resistência ao impacto, bom isolamento elétrico, eliminação de tratamento anticorrosivo, menor custo de fabricação e transformação e custos de acabamento reduzidos (Hemais, 2003).

Apesar de suas elevadas propriedades físicas e ópticas, o PC tem aplicações limitadas devido à sua fraca resistência à abrasão. Portanto, este polímero tem sido modificado e adaptado de diversas formas, nomeadamente, por mistura com outros polímeros para utilização em aplicações superiores (Seong *et al.*, 2016).

Devido à alta viscosidade do policarbonato e da alta temperatura de processamento, o mesmo requer atenção devido às tensões residuais do processo de fabricação (Manjunatha Nanjegowda *et al.*, 2013). Para projetos que necessitem construções de baixo peso, o uso do PC apresenta vantagens, como resistência à corrosão e baixo custo de processamento, que contribuem para a economia do projeto (Hemais, 2003).

Durante muito tempo as necessidades do mercado de policarbonato foram satisfeitas por apenas dois fabricantes: a americana GE Plastics (atual SABIC Innovative Plastics em 2007) e a alemã Bayer. Posteriormente, outros fabricantes aderiram a sua produção: Dow Chemical, Samyang, Asahi Kasei e Teijin. Os nomes mais populares de PC são: Lexan™, Caliber™, Sinvet™, Makrolon™ (Thomas e Visakh, 2010).

O PC transparente tem sido usado para uma variedade de aplicações industriais, como painéis de exibição de apartamento, dispositivos portáteis eletrônicos, lentes de óculos, discos compactos e janelas de segurança (Seong *et al.*, 2016). Os policarbonatos encontram amplas aplicações que vão de para-brisas de aviões, máscaras astronáuticas, vidros arquitetônicos, aparelhos e instrumentos médicos (Wang *et al.*, 2016).

A baixa resistência química torna o PC crítico para algumas aplicações automotivas como peças de contato direto com óleo ou gasolina. Ele é solúvel em hidrocarbonetos aromáticos, clorados e substâncias fortemente alcalinas, sensível à hidrólise, e, quando submetido permanentemente ao contato com água, em temperaturas elevadas, acaba por degradar em decorrência da perda de massa molar (Bergamini, 2015).

2.2 Polibutileno tereftalato

O polibutileno tereftalato (PBT) é um poliéster, de composição química da unidade estrutural repetitiva $C_{10}H_8O_4$, como observada na fórmula estrutural apresentada na Figura 2.

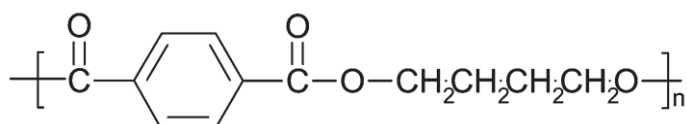


Figura 2 - Fórmula estrutural do polibutileno tereftalato.

O PBT é um polímero termoplástico semicristalino cujo comportamento de deformação depende altamente de processamento (Möginger *et al.*, 1991). Entre as muitas características destacam-se a sua boa resistência mecânica e tenacidade, alta estabilidade dimensional, resistência térmica, boa processabilidade (Lin *et al.*,

2015), baixa absorção de água, isolamento elétrico (Hemais, 2003), além de resistência à chama, excelente resistência a uma variedade de substâncias químicas, inclusive hidrocarbonetos, ácidos e bases diluídas, detergentes e a maioria das soluções salinas aquosas (Sabic, 2016).

Ele apresenta ainda elevado módulo elástico, alta resistência à tração e alta temperatura de fusão cristalina, além de rápida cristalização (Dupont, 2004). No entanto, este polímero puro tem fraca resistência ao impacto entalhado, por isso, é necessário melhorar significativamente esta resistência, a fim de atender os requisitos de campo (Lin *et al.*, 2015).

O PBT é um poliéster semelhante ao polietileno tereftalato (PET), mas seu comportamento de resfriamento e processamento o torna mais apropriado para moldagem por injeção. Ele pode ser usado reforçado, ou não, com fibras de vidro ou cargas minerais (Sabic, 2016).

Uma variedade de *grades* de PBT pode ser comercialmente encontrada: Celanex (Tiscona-Celanese Corp.), Arnite (DSM Corp.), Ultradur (BASF), Pocan (Bayer), Vestodur (Degussa-Evonik Ind.), Crastin (DuPont), Valox (General Electric Co.) entre outras (Antic e Pergal, 2011).

Dentre suas aplicações industriais, estão a ancoragem dos retrovisores, caixa de conectores do sistema elétrico, calotas, carcaça do sistema de ignição, carcaça dos faróis, conectores, estojo de fusível, grades, palhetas dos limpadores de para-brisa, para-lama, relés entres outras (Hemais, 2003).

2.3 Blendas poliméricas

Uma blenda polimérica é uma mistura macroscopicamente homogênea de dois, ou mais, diferentes polímeros. Existem vários processos para se realizar esta mistura, dentre os principais estão a mistura de materiais poliméricos na forma fundida, método disseminado na indústria, ou a dissolução dos componentes de uma blenda em um mesmo solvente que será evaporado posteriormente, técnica bastante usada em experimentos de menor escala (De Paoli, 2009).

A síntese de novos monômeros, o desenvolvimento de sua polimerização e o projeto de novos reatores certamente teria um custo mais alto do que o desenvolvimento de uma blenda e investimento nos equipamentos para a sua

produção (De Paoli, 2009). Existem blendas para as mais variadas aplicações, desde elastômeros até plásticos de engenharia (Michler e Baltá-Calleja, 2012).

A utilidade de misturas de polímeros na indústria resultou da ênfase e compreensão da tecnologia de blendas polímeros, oferecendo uma opção consistente em resolver os requisitos das aplicações emergentes (Olabisi *et al.*, 1979). O objetivo final da mistura de polímeros é alcançar produtos comercialmente viáveis, quer através de propriedades únicas ou custo menor do que outros meios podem fornecer (Paul e Newman, 1978). No cenário da tecnologia, a mistura de polímeros pode responder rapidamente às necessidades do desenvolvimento, muito mais rápido do que o tempo consumindo em pesquisa e desenvolvimento envolvidos com a confecção de novos monômeros/polímeros (Olabisi *et al.*, 1979).

A característica mais importante de uma mistura polimérica é o comportamento de fase. As misturas poliméricas podem apresentar miscibilidade, separação de fase ou ainda vários níveis de mistura entre os extremos. O fator mais importante que conduz a miscibilidade em materiais, de baixa massa molar, é a contribuição da entropia, que é muito grande em comparação àquela apresentada em polímeros de elevada massa molar. Esta contribuição é a razão que as misturas de solventes-solventes oferecem uma gama mais ampla de miscibilidade de combinações entre polímero-solvente (Olabisi *et al.*, 1979).

Em misturas de um polímero amorfo e um polímero semicristalino, o comportamento das fases é fortemente dependente das condições de mistura e de resfriamento. Caso a mistura possibilite uma miscibilidade parcial, ou completa, dos componentes, no estado fundido, a taxa de resfriamento e a cinética da cristalização irão influenciar a morfologia final da separação das fases à temperatura ambiente (Michud *et al.*, 2015).

A fim de expandir as aplicações em potencial dos polímeros de engenharia amorfos, foi observada a necessidade de uma resolução dos problemas relacionados à resistência ao *stress cracking*. Para isto, um número significativo de blendas poliméricas resultou como solução do problema ESC, mantendo o valor de desempenho do polímero de engenharia. Como exemplos, foram produzidas as misturas de PC/PBT, PC/ Polietileno tereftalato (PET), poli (óxido fenileno) (PPO)/PBT, Polietilenimina (PEI)/Poli (sulfeto de fenileno) (PPS), PPO/PPS e PMMA/ Poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) (Robeson, 2013).

As principais técnicas analíticas utilizadas para estudo da morfologia de blendas imiscíveis têm sido as microscopias óptica e eletrônica (Boyd e Badyal, 1997), incluindo ainda, a dilatométrica, os vários métodos dinâmico-mecânicos, as medições dielétricas e de índice de refração e, por fim, a calorimetria exploratória diferencial (DSC) e a análise térmica diferencial (DTA) (Paul e Newman, 1978).

No caso das blendas PC/PBT, segundo Hopfe *et al.* (1995), pode-se formar um copolímero de PC e PBT em blocos, de diferentes comprimentos, obtido na mistura da massa fundida destes polímeros, devido a uma reação de transesterificação. Para Wilkinson *et al.* (1997), estes copolímeros podem atuar como agentes interfaciais, que podem melhorar a compatibilidade entre PC e PBT, possibilitando aumentar a resistência interfacial, todavia, a transesterificação conduzirá a um copolímero amorfo, sem a resistência química desejada (Bai *et al.*, 2005). A miscibilidade da mistura PC/PBT pode ser analisada pelo comportamento da temperatura de transição vítrea através de análise via DSC (Hopfe *et al.*, 1997).

Pompe *et al.* (1991) analisaram a influência da cristalinidade do PBT na miscibilidade de blendas PBT/PC e sugeriram que pode ocorrer miscibilidade no estado fundido e no estado sólido desde que se controle a taxa de cristalinidade do PBT. Enquanto que Wilkinson *et al.* (1997), ao estudarem a compatibilização reativa de blendas de PBT/PC, verificaram que a transesterificação interfacial entre os homopolímeros, quando em estado fundido, promove um retardamento significativo na cristalização do PBT. Por outro lado, blendas de PBT/PC compatibilizadas foram estudadas por Lin *et al.* (2015) buscando evitar a reação de transesterificação entre seus componentes. Eles verificaram que o uso de apenas 0,1% óxido de magnésio (MgO), como catalizador da transesterificação, foi suficiente para melhorar significativamente a resistência ao impacto da blenda, proporcionando a redução do teor do modificador de impacto empregado.

2.3.1 Reação de transesterificação em blendas de PC/PBT

Segundo Decarli (1993), as blendas de PC e PBT podem sofrer reações de transesterificação durante o processamento, resultando na formação de um copolímero entre as fases, que pode alterar as propriedades mecânicas da blenda. Geralmente, as misturas PC/PBT podem sofrer três tipos de reações de

transesterificação: acidólise (Figura 3), alcoólise (Figura 4), e transesterificação direta (Figura 5) (Lin *et al.*, 2015), as quais estão detalhadas a seguir:

1. Alcoólise: reação entre grupos finais hidroxila do PBT com grupos carbonato do PC (Figura 3).

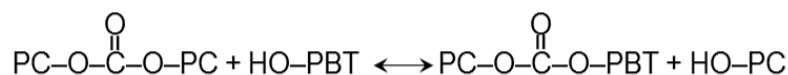


Figura 3 - Reação de alcoólise entre o PBT e o PC (Decarli, 1993).

2. Acidólise: reação entre grupos finais carboxila do PBT com grupos carbonatos do PC (Figura 4).



Figura 4 - Reação de acidólise entre o PBT e o PC (Decarli, 1993).

3. Transesterificação direta: reação entre grupos éster do PBT com grupos carbonato do PC (Figura 5).



Figura 5 - Transesterificação direta entre o PBT e o PC (Decarli, 1993).

Segundo Lin *et al.* (2015), a transesterificação direta é o mecanismo de reação mais provável nas blendas de PC/PBT. Quando reações de transesterificação ocorrem, um novo copolímero é formado. Este copolímero melhora a interação entre as fases proporcionando a miscibilidade entre o PC e o PBT.

A maior interação entre as fases pode causar (Devaux *et al.*, 1982):

- aumento na viscosidade e na resistência ao impacto;
- descoloração, decorrente da interação dos catalisadores residuais à base de titânio com fenóis livres do PC;
- diminuição da resistência química da blenda, como resultado da diminuição da cristalinidade do PBT;
- diminuição na temperatura de amolecimento Vicat.

Quando a blenda PC/PBT torna-se completamente miscível, observa-se apenas uma temperatura de transição vítrea (T_g) próxima a 90°C (Decarli, 1993).

A transesterificação pode ser inibida por organofosfitos, que reagem com titânio residual deixado durante a polimerização do PBT. Contudo, a eficiência dos organofosfitos é variável e, algumas vezes, inconsistente. O fosfito para ser eficiente, tem que ser primeiro convertido via hidrólise a grupos fosfanatos. Desta forma, uma maneira simples de aumentar a eficiência do fosfito é expô-lo a um ambiente úmido antes de ser adicionado à blenda. O fosfonato resultante da reação do fosfito com água, reage então com o titânio, formando um complexo de número de coordenação 5, que é muito mais estável, evitando-se assim as reações de troca entre os polímeros (Decarli, 1993).

Os métodos analíticos comumente empregados para analisar as reações de transesterificação são a espectroscopia de infravermelho (FTIR) e a ressonância magnética nuclear (NMR). Pode se determinar também através da calorimetria exploratória diferencial (DSC). Quando ocorre a transesterificação entre o PC e o PBT, a cristalinidade do PBT é reduzida ou não se completa. Consequentemente, o pico de temperatura de fusão cristalina (T_m) é deslocado para temperaturas menores ou desaparece completamente, isto é, a entalpia de fusão diminui ou é anulada obtendo-se uma mistura caracteristicamente amorfa (Devaux *et al.*, 1982b).

2.4 Environmental stress cracking (ESC)

O termo *Environmental Stress Cracking* é em geral utilizado para descrever o fenômeno de fissuramento do produto decorrente do contato com determinados tipos de fluidos. É um fenômeno ainda não completamente entendido, mas, que acontece quando se tem a ação simultânea de um agente químico, no estado líquido ou vapor, e uma tensão mecânica, externa ou interna, que levam a formação do fissuramento do material (Teófilo *et al.*, 2009).

O ESC em polímeros termoplásticos, principalmente os vítreos, é um importante modo de análise de falha que prediz a aplicação final do material. Polímeros cristalinos e até mesmo polímeros ligeiramente reticulados podem apresentar falha semelhante aos polímeros vítreos, mas, muitas vezes exigem uma tensão aplicada externa muito maior (Robeson, 2013).

A resistência ao ESC (ESCR) para materiais poliméricos já está normalizada em vários ensaios, como ASTM D 1693, 2552, 2561, 5397, 5571, DIN 53 449, ISO 16770 e 22088 (Vollrath, 1992).

O ESC atua de um modo físico, quando uma combinação de tensão e um agente agressivo estão presentes. A intensidade dos efeitos desse fenômeno depende de fatores como a magnitude da tensão, a temperatura, o grau de interação entre o fluido e o polímero, entre outros (Timóteo *et al.*, 2008). Acredita-se que o fluido agressivo atue localmente, causando plastificação (Sousa *et al.*, 2007), que juntamente com a tensão mecânica, facilita o deslocamento molecular e a formação de microfibrilas (Teófilo *et al.*, 2014). Na ausência de interação química, a fissura está associada com tensão estática prolongada através de um mecanismo de deslizamento e o resultado final em muitos casos é de ruptura frágil, mesmo em polímeros dúcteis (Jansen, 2004a).

Para Li (2005), a resistência ao ESC é necessária em muitas aplicações em que os plásticos estão em contato com os produtos químicos diferentes. Certos produtos químicos, sob algumas condições, podem causar fissuras prematuras e fragilização de um polímero tensionado. Produtos químicos tendem a acelerar um processo de fissuras que ocorre muito mais lentamente no ar. A ESCR é afetada por uma combinação de propriedades materiais e fatores não materiais. Os fatores não materiais incluem a tensão residual, a temperatura, a duração do teste entre outros.

Segundo Jansen (2004a) e De Paoli (2009), os fatores básicos que causam o ESC são: o tipo de polímero, o tipo de fluido e o agente de tensão. Para o primeiro, quanto menor o grau de cristalinidade do polímero, mais facilmente, ele estará susceptível ao ESC. Um maior grau de cristalinidade proporciona um menor inchamento pelo fluido e, por conseguinte, uma maior resistência ao ESC. O aumento da massa molar reduz o intumescimento do fluido e a formação de fissuras, reduzindo a tendência ao ESC.

Para o segundo fator, espera-se que os fluidos com maior afinidade ao polímero sejam sorvidos mais facilmente (Arnold, 1995b). Fluidos com baixa tendência a formar ligação de hidrogênio (H) são mais agressivos do que aqueles que formam ligação de H. Fluidos que possuem menor massa molar serão mais agressivos em relação ao ESC, pois moléculas menores difundem-se facilmente no volume livre do polímero e atuam como um plastificante (De Paoli, 2009).

Por fim, para o caso do agente causador da tensão, deve-se considerar: a flexão, a tensão de estiramento e as tensões residuais. A tensão de estiramento promoverá o desemaranhamento das cadeias, facilitando o intumescimento pelo fluido. A tensão de flexão pode promover o desemaranhamento, porém em menor escala. Apenas a tensão por compressão não provoca o desemaranhamento, não favorecendo ao ESC (Jansen, 2004a). No caso da tensão residual, resultante dos processos de moldagem, é mais difícil individualizar esse efeito. As tensões residuais podem estar associadas com uma baixa cristalinidade localizada ou podem ser combinadas com tensões externas. Nos dois casos, o intumescimento com o fluido no sítio de tensão residual irá disparar o processo de ESC (Jansen, 2004a; De Paoli, 2009).

As análises de ESC podem ser classificadas em três grupos: testes sem tensão externa, testes em tensão constante ou de carga (ensaio de fluência), testes em deformação constante (relaxamento) (Lin e Schlarb, 2012; Grellmann e Seidler, 2013).

A fim de empregar materiais poliméricos em situações que exigem uma vida útil longa, faz-se necessário o maior conhecimento desse tipo de deterioração para várias combinações polímero-fluido (Turnbull *et al.*, 2000). A seguir são apresentadas algumas pesquisas relacionadas ao fenômeno de *stress cracking*.

3 REVISÃO ESPECÍFICA

Neste capítulo estão listadas algumas divulgações científicas disponíveis na literatura, que abordam o *stress cracking* em diferentes materiais, diferentes agentes químicos e diferentes modificações para melhoria da resistência ao ESC em polímeros.

Murff *et al.* (1984) estudaram o ESC de blendas de PMMA/PVDF. Eles verificaram que a resistência ao ESC foi melhorada com o aumento da concentração de PVDF nas blendas, em decorrência ao aumento da cristalinidade. Enquanto que Arnold (1995b) analisou o comportamento do ESC do PC pré-imerso em etanol e verificou que esta imersão levou facilmente a formação de vazios e o desenvolvimento microfissuras (*crazes*).

Turnbull *et al.* (2000) observaram o comportamento do ESC para o PC, em misturas de propanol e tolueno, e para o acrilonitrila butadieno estireno (ABS), em soluções de ácido acético. Eles verificaram que a solução com maior concentração de tolueno foi a mais agressiva ao PC e o ácido acético puro foi mais agressivo para o ABS. Utilizando os álcoois: metanol, metoxetanol e isopropanol, Al-Saidi *et al.* (2003) investigaram o comportamento de ESC do PC em testes de deformação constante e confirmaram que o metoxetanol propiciou a formação de falha completa em apenas alguns segundos.

Sousa *et al.* (2006) analisaram as superfície e as fratura de PS submetido a diferentes níveis de fotodegradação e ao ESC com butanol. Eles sugeriram que a fratura do PS se propaga a partir de diferentes pontos com várias orientações e verificaram que a presença do butanol proporcionou a formação de fraturas de forma mais frágil. Posteriormente, Timóteo *et al.* (2008) analisaram o comportamento da fotodegradação e do ESC do PC, na presença de etanol, e observaram que a penetração do agente químico nas regiões tensionadas plastificou o material, deteriorando suas propriedades mecânicas. Comprovaram ainda que o aumento da carga acelera o ESC no PC.

Por outro lado, Bonnia *et al.* (2012) estudaram a resistência do ESC de borrachas de poliéster carregadas de argila na presença de soluções de NaOH e de HCl. Eles puderam verificar que as soluções ácidas foram mais agressivas que as alcalinas. Utilizando diferentes soluções de NaOH, Teófilo *et al.* (2014) analisaram o

comportamento do ESC em compósitos de PET/argila. Eles puderam verificar que a incorporação da argila reduziu a resistência ESC do PET, apresentando falha catastrófica com baixos níveis de deformação. Já Farias *et al.* (2015) estudaram o comportamento do biopolímero polihidroxibutirato (PHB) em contato com soluções hidróxido de sódio (NaOH), e verificaram que estas soluções geraram a formação de fissuras e microtrincas, que conduziram a falha catastrófica do material.

Em contrapartida, Andena *et al.* (2016) analisaram o comportamento do ESC em peças de poliestireno de alto impacto (HIPS) termoformadas na presença de óleo de girassol. Os resultados indicaram que uma maior orientação molecular das cadeias do polímero aumenta a resistência à fratura no ar, mas não tem efeito sobre a resistência no ambiente de óleo ativo.

Recentemente, Silva *et al.* (2017) ao estudarem a difusão de metanol e propanol no PC esterilizado por radiação gama, verificaram que metanol se difundiu mais rapidamente do que o propanol. Entretanto, ao analisarem o efeito destes agentes químicos no ESC do PC, observaram que o propanol apresentou-se tão agressivo quanto o metanol. Eles sugeriram que a limpeza de peças de PC, utilizando um destes dois fluidos, deve ser evitada em regiões tensionadas mecanicamente. Já Yan *et al.* (2017) buscaram melhorar a resistência ao ESC de peças transparentes de PC, por meio de revestimentos com silicone ou sílica. Eles observaram que o silicone melhorou a dureza e o módulo elástico, enquanto a sílica fragilizou o PC. Eles obtiveram que o revestimento de silicone apresenta um efeito favorável no fornecimento de proteção contínua para PC sob a ação combinada de etanol e tensão.

Foi observado-se que a melhoria da resistência ao ESC tem sido amplamente investigada nas últimas décadas visando melhorar o desempenho de diversos polímeros na presença de agentes ESC.

A seguir serão descritos os materiais e a metodologia empregada nesta pesquisa para avaliar o ESC no PC, no PBT e na blenda PC/PBT (55/45).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os polímeros utilizados neste estudo foram o policarbonato (PC) e o polibutileno tereftalato (PBT). O agente de ESC escolhido foi o etanol. As principais características e os fabricantes destes materiais estão descritos abaixo.

4.1.1 Policarbonato (PC)

O PC utilizado foi o Lexan 102L, produzido pela Sabic (Bergen op Zoom/Holanda), na forma de grânulos na cor natural transparente. Suas propriedades estão apresentadas na Tabela 1 e a folha de dados do fabricante está disponível no Anexo I.

Tabela 1 - Propriedades do PC Lexan 102L da Sabic.

Propriedades	Método ISO	Unidades	Valores
Índice de Volume (300°C /1,2 kg)	ISO 1133	cm ³ /10min	6,0
Densidade	ISO 1183	g/cm ³	1,2
Resistência à Tração	ISO 527	MPa	63
Deformação na ruptura	ISO 527	%	100
Módulo de Elasticidade	ISO 527	MPa	2350

Fonte: Folha de dados do fabricante (Anexo I)

4.1.2 Polibutileno tereftalato (PBT)

O PBT utilizado foi o Crastin (*Grade* S600F10 NC010), fabricado pela DuPont, fornecido pela Biesterfeld Simko Distribuição Ltda (São Paulo/SP). Este polímeros é encontrado na forma de grânulos na cor natural branco perolado, não possui cargas e é indicado para processo de injeção. Suas propriedades estão apresentadas na Tabela 2 e a folha de dados do fabricante está disponível no Anexo II.

Tabela 2 - Propriedades do PBT Crastin® (S600F10 NC010) da DuPont.

Propriedades	Método ISO	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (250°C /2,16 kg)	ISO 1133	g/10min	10,1
Densidade	ISO 1183	g/cm ³	1,30
Resistência à Tração	ISO 527	MPa	57
Deformação na ruptura	ISO 527	%	>50
Módulo de Elasticidade	ISO 527	MPa	2600

Fonte: Folha de dados do fabricante (Anexo II)

4.1.3 Etanol

O etanol, comercialmente nomeado álcool etílico, utilizado como recebido, escolhido como agente ESC, foi fornecido pela Synth (Diadema/SP). Suas propriedades estão apresentadas na Tabela 3 e sua ficha técnica está no Anexo III.

Tabela 3 - Informações do etanol PA da Synth.

Dados	
Sinônimo	Álcool Etílico Anidro
Fórmula Molecular	CH ₃ CH ₂ OH
Peso Molecular	46,07 g/mol
Ponto de Ebulição	78°C
Densidade (a 20°C)	0,800 g/cm ³

Fonte: Folha de dados do fabricante (Anexo III)

4.2 Metodologia

4.2.1 Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

A fim de caracterizar previamente a blenda PC/PBT (55/45), foi feita uma mistura dos polímeros em um misturador interno acoplado ao um Reômetro Haake PolyLab QC da Thermo Scientific. A temperatura avaliada foi de 250°C, velocidade de 60 rpm e tempo de residência de 10 min. Os materiais puros foram previamente secos por 6h a 120°C, em uma estufa a vácuo, e a massa analisada foi de 50g. Essa preparação foi realizada no Laboratório de Reologia da UFCG.

A partir da blenda obtida anteriormente, via misturador interno, e dos materiais puros, foram confeccionados filme finos ($11,75 \pm 0,50 \mu\text{m}$) via prensagem a quente, utilizando uma prensa hidráulica com aquecimento controlado a 250°C, com configuração de 5 ton por 1 min, seguida de 6 ton por 1 min, a fim de se realizar a análise de FTIR.

O FTIR foi conduzido em espectrofotômetro Vertex 70 da Bruker, com varredura de 4000 a 400cm^{-1} e precisão e 4 cm^{-1} . Essa técnica foi empregada para prever possíveis indícios da presença de grupos oriundos da transesterificação da blenda, que poderiam surgir após o seu processamento de extrusão. As análises foram realizadas no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da UFCG.

4.2.2 Preparação da blenda PC/PBT

A blenda de PC/PBT (55/45), proporção indicada pelo fabricante do PC, foi obtida via fusão através da mistura dos dois polímeros em uma extrusora Coperion ZSK-18, dupla rosca, co-rotacional. Os materiais puros foram previamente secos por 6h a 120°C, em uma estufa a vácuo. O perfil de temperatura utilizado foi de 250°C em todas as zonas, a velocidade de rosca foi de 150 rpm e a alimentação de 3 kg/h. O material extrudado foi resfriado em uma banheira com água à temperatura ambiente, triturado em forma de grãos e seco por 4h a 120°C em uma estufa a vácuo. Este processamento foi realizado no Laboratório de Processamento de Polímeros da UFCG.

Os grânulos da blenda PC/PBT obtidos estão apresentados na Figura 6. A coloração amarelada da blenda pode ser resultado de uma interação do catalisador de titânio residual do PBT com grupos fenol livres no PC (Smith *et al.*, 1981).



Figura 6 - Grânulos da blenda PC/PBT.

4.2.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um aparelho DSC Shimadzu 60. As amostras foram retiradas dos grânulos dos materiais puros e do extrudado, com massas aproximadamente de 10 mg. As taxa de aquecimento e de resfriamento foram de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 ml/min. As análises foram da temperatura ambiente até 300°C. Os ensaios foram feitos no Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da UFPB (João Pessoa/PB).

O grau de cristalinidade foi determinado através software INTEGRAL, conforme Canedo *et al.* (2016), baseado no calor de fusão para o PBT 100% cristalino ($\Delta H_m = 142$ J/g) proposto por Kim *et al.* (1994) e Sanchez *et al.* (2000).

4.2.4 Termogravimetria (TG)

As análises de TG foram realizadas em um aparelho analisador térmico TGA-60/60H da Shimadzu. As amostras foram retiradas dos grânulos dos materiais puros e do extrudado, com massas aproximadamente de 10 mg. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio e fluxo de gás de 50ml/min. As análises foram da temperatura ambiente até 700°C. Os ensaios foram realizados no LSR/UFPB (João Pessoa/PB).

4.2.5 Confeção dos corpos de prova

Os corpos de prova de tração foram moldados, segundo ASTM D 638 Tipo I (2002), em uma Injetora Hidráulica Allrounder da Arburg. As condições de processamento dos materiais estão listadas na Tabela 4.

Previamente, os grânulos dos três materiais foram secos em uma estufa a vácuo a 120°C por 6h. Esse processamento ocorreu no Laboratório de Processamento de Polímeros da UFCG.

Amostras dos três materiais injetados estão apresentadas na Figura 7.

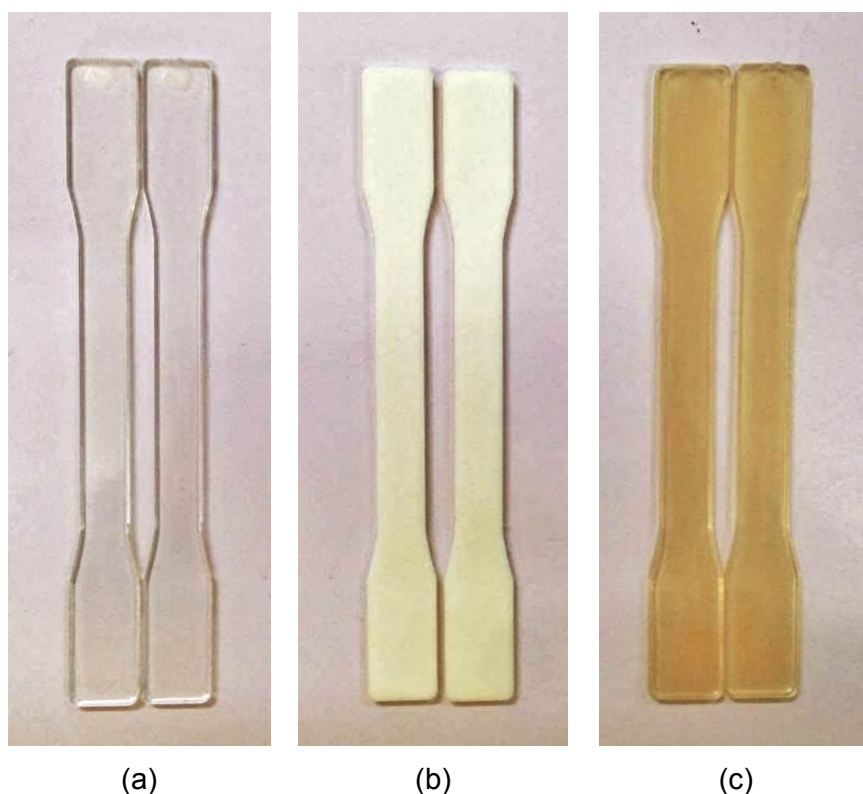


Figura 7 - Corpos de prova injetados: (a) PC, (b) PBT e (c) blenda PC/PBT.

Os pequenos cristais presentes referentes ao polímero semicristalino (PBT) não espalham notavelmente a luz visível e, portanto, a transparência foi pouco afetada em comparação com o PC (Rabello e Wellen, 2008).

Tabela 4 - Condições de processamento da injeção dos corpos de prova.

Material	Perfil de Temperatura	Temperatura do Molde	Pressão de Injeção
	°C	°C	bar
PC	30 / 290 / 310 / 310 / 310 / 310	60	1600
PBT	30 / 240 / 240 / 250 / 260 / 260	60	1200
PC/PBT	30 / 270 / 270 / 280 / 290 / 290	50	1400

Fonte: Dados da Pesquisa.

4.2.6 Absorção de etanol

Uma vez que a absorção de um solvente é um indicativo de sua interação com o polímero (Sousa *et al.*, 2006), sendo considerado um parâmetro importante para prever sua ação no ESC (Al-Saidi *et al.*, 2003), foi analisado o comportamento dos materiais na presença do etanol, por meio do ensaio de absorção.

Amostras com dimensões 30 x 13 x 3 mm³ foram cortadas a partir dos corpos de prova confeccionados. Medidas da variação de massa das amostras, em função do tempo de submersão foram realizadas em duplicata, durante sete dias, utilizando-se uma balança analítica Adventurer OHAUS, modelo AR2140, com precisão de 0,1 mg. O ensaio foi realizado no Laboratório Nanopol da UFCG.

4.2.7 Stress cracking sob tração convencional

Os testes de resistência ao *stress cracking* (ESCR) em tração simples foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios, EMIC modelo DL10000, com célula de carga de 2000 kgf. Todas as amostras foram, anteriormente, acondicionadas na sala de teste em ambiente climatizado a uma temperatura de 23°C por no mínimo 24h, para equilíbrio de temperatura. Foram utilizadas três taxas de deformação: 10, 1, 0,1 mm/min. Para os testes realizados na presença do etanol, o mesmo foi aplicado em um chumaço de algodão aderido previamente à superfície da amostra. A partir do início do ensaio, o algodão foi mantido umedecido, até a ruptura das amostras. O ensaio se deu no Laboratório de Caracterização de Materiais (LCM) da UFCG.

4.2.8 Stress cracking à tensão constante

Os ensaios à tensão constante foram conduzidos em uma máquina universal de ensaios, EMIC modelo DL, célula de carga de 2000 kgf e à temperatura ambiente de 23°C. Todas as amostras foram, previamente, acondicionadas na sala de teste em ambiente climatizado por no mínimo 24h, para equilíbrio de temperatura. Neste ensaio foram utilizados níveis de carregamento de 75%, 50% e 25% da tensão máxima obtida no ensaio anterior (item 4.2.7) e, ao atingir a carga programada, iniciou-se o teste de duração máxima de 20 min. Quando o teste foi realizado na presença de etanol, a partir da detecção da carga predeterminada, o algodão aderido previamente à superfície da amostra foi umedecido com etanol e a deformação foi monitorada em função do tempo. Estes ensaios se basearam na ISO 22088-2, parte 2, método C (2006). O ensaio foi realizado no LCM/UFCG.

4.2.9 Inspeção visual

Após realização dos ensaios ESC, foram feitas inspeções visuais das superfícies dos corpos de prova, as quais foram registradas em macrofotografias digitais. Para realização destas análises foi utilizada uma câmara digital de modelo Canon EOS Rebel T5, com lente 18-55 mm e resolução de 16 megapixels. Nas macrofotografias, foram observados os fissuramentos e a densidade de fissuramento causada pelo fluido aplicado.

4.2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Após realização dos ensaios ESC, as superfícies moldadas e fraturadas das amostras, em cada um dos ensaios, foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Tescan, modelo Vega 3, com tensão 30kV. Antes da realização da inspeção, as amostras foram recobertas com uma película de ouro, a fim de evitar o acúmulo de cargas. Foram realizadas as caracterizações apenas para as amostras testadas na maior velocidade (item 4.2.7) e para a maior carga aplicada (item 4.2.8). As análises foram feitas no Laboratório Multidisciplinar de Materiais e Estruturas Ativas (LaMMEA) da UFCG.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão apresentados os resultados e discussão dos ensaios e caracterizações realizados. Dentre as atividades propostas, foram realizadas: espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TG), ensaios de resistência ao *stress cracking* (ESCR), inspeção visual das superfícies dos corpos de prova, finalizando com microscopia eletrônica de varredura (MEV).

5.1 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Buscando conferir a ocorrência da reação de transesterificação, que decorreria na formação de copolímeros intermoleculares entre as fases PC e PBT, os quais poderiam reduzir as propriedades da blenda, foi feita a análise de FTIR. Os espectros de FTIR para os materiais puros e a blenda PC/PBT estão apresentados na Figura 8. Nos apêndices I, II e III, encontram-se os espectros de FTIR individuais para o PBT, PC e da blenda PC/PBT, respectivamente.

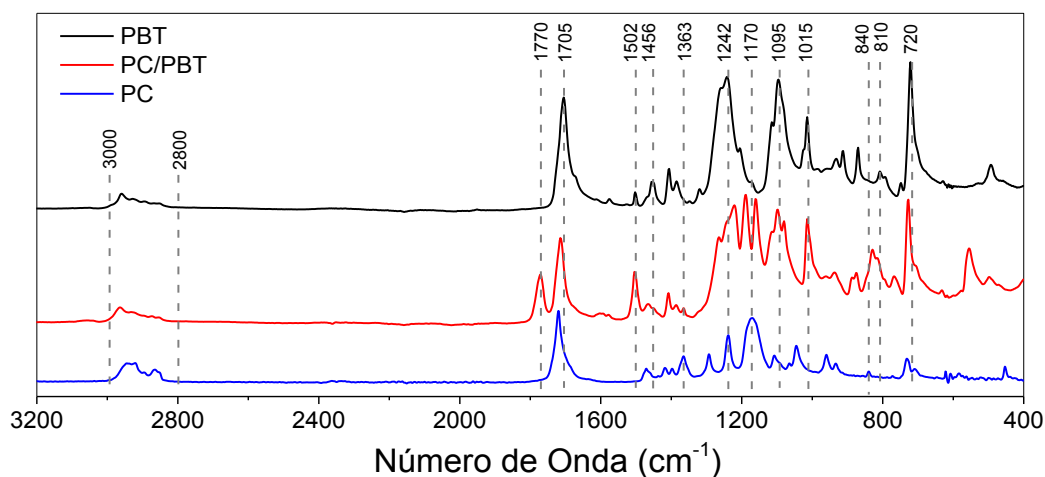


Figura 8 - Espectros de FTIR para o PC e PBT puros e da blenda PC/PBT.

O espectro de FTIR do PBT apresentou as seguintes vibrações: 720 cm^{-1} , correspondente à torção C–H do anel aromático (Deshmukh *et al.*, 2010), 810 cm^{-1} referente à torção do C-H na unidade tereftálica (Tomar e Maiti, 2009), 1015 cm^{-1} , associado ao anel aromático (Deshmukh *et al.*, 2010). Em 1095 cm^{-1} , corresponde ao estiramento O–CH₂ (Deshmukh *et al.*, 2014), em 1242 cm^{-1} , referente ao

estiramento CO–O (Deshmukh *et al.*, 2010). Em 1406 cm^{-1} , 1456 cm^{-1} e 1502 cm^{-1} , corresponderam, respectivamente, ao anel aromático, à torção do C–H no grupo CH_2 (Deshmukh *et al.*, 2010) e à torção do CH_2 da unidade de butileno (Tomar e Maiti, 2009). Por fim, em 1705 cm^{-1} , referente ao estiramento C=O (Deshmukh *et al.*, 2010; Bagheri e Roostaie, 2015), em 2852 e 2895 cm^{-1} , corresponderam aos estiramentos simétrico e assimétrico do CH_2 , respectivamente (Gong e Parsons, 2012; Deshmukh *et al.*, 2014).

O espectro de FTIR do PC caracterizou-se pela presença das seguintes vibrações: em 730 cm^{-1} , referentes ao balanço do $-\text{CH}_3$, em C– CH_3 , em 840 cm^{-1} , relacionado ao estiramento C–H do anel aromático (Zaki *et al.*, 2015), em 1108 cm^{-1} , associado ao estiramento $-\text{OC}-\text{O}$ (Laurindo, 2012). Em 1170 cm^{-1} e 1238 cm^{-1} , referentes, respectivamente, ao estiramento simétrico (Ansari e Mohammad, 2012; Parshin *et al.*, 2013) e estiramento assimétrico do grupo carbonato O–C–O (Jang e Wilkie, 2004). Em 1293 cm^{-1} e 1363 cm^{-1} , relacionados ao estiramento simétrico e assimétrico do C–O (Ye *et al.*, 2010), em 1398 cm^{-1} , há outro estiramento assimétrico C–O. Em 1465 cm^{-1} , referente ao estiramento C=C (Zaki *et al.*, 2015), em 1720 cm^{-1} , relacionado ao estiramento C=O, uma das principais vibrações do PC (Aravind *et al.*, 2009) e, por fim, em 2865 cm^{-1} , referente ao estiramento C–H do anel aromático (Jang e Wilkie, 2004).

Para a blenda PC/PBT, foram identificadas as vibrações: em 727 cm^{-1} , balanço CH_3 , em 1080 , referente ao estiramento C–O–C (Aravind *et al.*, 2009), 1099 cm^{-1} , associando ao estiramento $-\text{CO}-\text{O}$ (Zaki *et al.*, 2015), em 1220 cm^{-1} , correspondente ao estiramento C–O (Jaleh *et al.*, 2007), em 1265 cm^{-1} , tem-se o estiramento C–H no grupo CH_3 (Hopfe *et al.*, 1995), em 1387 cm^{-1} , correspondente ao estiramento O–CO, em 1407 , referente ao estiramento simétrico C=O (Zaki *et al.*, 2015) e 1504 cm^{-1} , associado ao anel aromático. Em 1715 cm^{-1} , tem-se o estiramento C=O correspondente à fase PBT (Hopfe *et al.*, 1995) e em 1770 cm^{-1} , estiramento C=O associado à fase PC (Aravind *et al.*, 2009). Por fim, em 2854 e 2964 cm^{-1} , têm-se os estiramentos C–H no grupo CH_3 (Jansen, 2002).

Segundo Decarli (1993), a região entre 1700 e 1800 cm^{-1} é de particular interesse para a determinação da transesterificação nas blendas de PC/PBT. A banda a 1720 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação C=O do PBT, e a banda 1770 cm^{-1} , devido ao estiramento C=O do PC, são características das blendas

PC/PBT. Estas bandas de absorção são as únicas entre 1700 e 1800 cm^{-1} que ocorrem no espectro das blendas que não apresentam transesterificação.

Segundo Devaux (1982), para tempos de reação inferiores a 30 minutos, podem não ocorrer absorções a 1740 e 1070 cm^{-1} , indicando que não houve a formação progressiva de estrutura aromática-alifática nas misturas PC-PBT. De acordo com as considerações acima, supõe-se que não houve reações de transesterificação na blenda analisada.

5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Os termogramas de DSC, dos polímeros puros e da blenda, obtidos durante o 2º aquecimento, estão presentes na Figura 9 e os valores das transições térmicas e cristalinidades estão listados na Tabela 5.

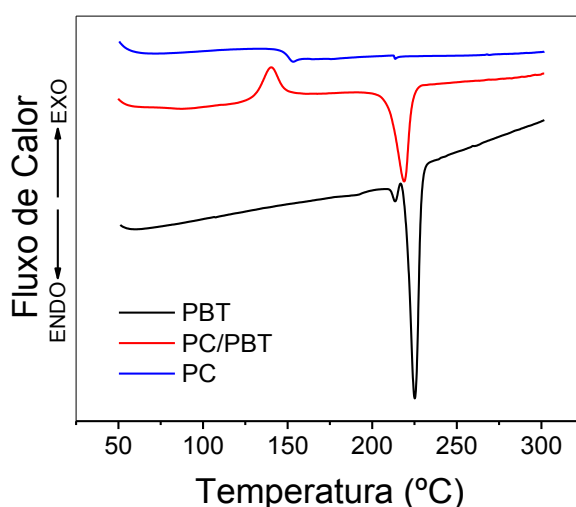


Figura 9 - Curvas de DSC para o segundo aquecimento das amostras de PC e PBT puros e da blenda PC/PBT.

Durante esse aquecimento, para o PBT, observou-se uma T_m na forma de dois picos endotérmicos próximos, um menor a $213,5^\circ\text{C}$ e outro maior a $225,0^\circ\text{C}$. Para o PC, foi verificada uma T_g em aproximadamente $146,0^\circ\text{C}$. Para a blenda PC/PBT, foram observados um pico exotérmico, referente à temperatura de cristalização a frio (T_{cc}), a $140,0^\circ\text{C}$ e uma T_m a $218,7^\circ\text{C}$. Foi verificado que a T_g , referente à porção do PC da blenda, foi possivelmente mascarada pelo pico da T_{cc} formado devido à porção do PBT.

Não foi possível a detecção da transição vítrea do PBT via DSC, possivelmente devido à faixa de temperatura aplicada à análise, que para este polímero, no 2º aquecimento, foi iniciada aproximadamente em 42°C. Esperava-se obter uma T_g em torno de 55°C, conforme dados do fabricante (ANEXO II). Esta ausência também foi observada por Laurindo (2012).

Segundo Rabello e Wellen (2008), a transição vítrea por ser um fenômeno de relaxação molecular, quanto mais rápido foi o aquecimento, menos tempo se teve para que o processo de relaxação ocorresse e assim ela fosse detectada, indicando que ao se aplicar uma taxa de aquecimento inferior a 10°C/min, a T_g do PBT poderia ser detectada pelo DSC.

Tabela 5 - Transições térmicas e cristalinidades dos materiais no 2º aquecimento.

Amostra	2º AQUECIMENTO						
	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	ΔH_{cc} (J/g)	T_{cc} (°C)	X_{cc} (%)
PC	146,0	-	-	-	-	-	-
PBT	-	213,5 / 225,0	34,2	24,1	-	-	-
PC/PBT	-	218,7	40,9	28,8	13,9	140,0	9,80

Fonte: Dados da pesquisa.

As análises de DSC do PBT são influenciadas tanto pela taxa de aquecimento e arrefecimento, quanto pela história térmica da amostra e requerem uma interpretação muito cuidadosa dos resultados obtidos. Este fenômeno de duplo comportamento de fusão pode ser devido à formação de cristais de tamanhos e distribuição diferentes, bem como devido a repetidos processos de fusão e recristalização durante a medição de DSC (Bai *et al.*, 2005; Antic e Pergal, 2011).

Segundo Blundell (1987), a presença de múltiplos picos de fusão cristalina em polímeros semicristalinos já foi evidenciada no poli (tereftalato de etileno) (PET) e no poli (éter-éter-cetona) (PEEK). As duas possíveis explicações para estes eventos são: (i) os picos estão associados a dois tipos de cristais, com variados tamanhos, graus de perfeição ou estruturas cristalográficas; (ii) os picos estão relacionados com um fenômeno de fusão e recristalização de uma morfologia cristalina inicial que é característica da história de cristalização anterior.

Para o primeiro caso, do ponto de vista do PBT, sabe-se que suas cadeias poliméricas podem se arranjar de duas formas triclinicas distintas: alfa e beta. Ambas as formas de PBT podem ser transformadas uma na outra sob certas condições de tensão e temperatura. Essa transformação se dá em um processo reversível (Antic e Pergal, 2011). Tendo-se ainda que a mistura de PBT com outros polímeros pode aumentar a sua cristalinidade, possibilitando, que a fase PBT tenha uma forte tendência de apresentar múltiplos picos de fusão cristalina em análises de DSC (Zaki *et al.*, 2015).

No último caso, sugere-se que o pico inferior seja indicativo do início da fusão da fase cristalina característica do polímero. Entre os picos, todas as moléculas experimentam um processo contínuo de fusão e recristalização. O pico superior indica o ponto em que a diferença entre a fusão e a recristalização passa através de um máximo, e todo o polímero se funde (Blundell, 1987; Bai *et al.*, 2005).

Considerando a entalpia de fusão (ΔH_m) para o PBT 100% cristalino igual a 142 J/g (Kim *et al.*, 1994; Sanchez *et al.*, 2000), foi determinado o grau de cristalinidade (X_c) do PBT puro e da blenda PC/PBT, através do *software* INTEGRAL apresentado por Canedo *et al.* (2016).

Os valores obtidos do grau de cristalinidade desses materiais estão listados na Tabela 5. Verificou-se que o PBT apresentou calor de fusão de 34,2 J/g, que correspondeu a um valor de X_c igual a 24,1%, valor este semelhante aos encontrado por Laurindo (2012). Para a blenda PC/PBT, foram encontrados valores de ΔH_m e de entalpia de cristalização a frio (ΔH_{cc}), respectivamente, iguais a 40,9 e 13,9 J/g, que corresponderam a um valor de X_c de 28,8% e grau de cristalinidade a frio (X_{cc}) de 9,8%. Observou-se que a cristalinidade da blenda foi maior que a do PBT puro.

Para misturas poliméricas, a forma e a posição do pico endotérmico da cristalização a frio mudam com a composição da mistura, uma vez que a localização da T_g da mistura é função da composição (Tiwari e Raj, 2015). A presença desse pico de cristalização a frio (T_{cc}), na blenda PC/PBT, possivelmente indicou que não houve reação de transesterificação na mistura da massa fundida (Li *et al.*, 2016), corroborando com a análise de FTIR.

Segundo Wellen e Rabello (2007) e Tiwari e Raj (2015), quando um polímero cristalizável, no estado sólido amorfo, for aquecido em temperaturas acima da sua T_g , o crescimento cristalino dar-se-á quando as moléculas, ao possuírem energia suficiente para iniciar o movimento molecular, poderão desenvolver

estruturas esferulíticas normais, e não a partir do fundido como na cristalização convencional.

A cristalização de um polímero semicristalino durante o aquecimento depende das velocidades de nucleação e crescimento cristalino. Para baixas taxas de aquecimento, observa-se um tempo maior para a cristalização. Quanto maior a velocidade de aquecimento, o tempo disponível para ocorrência de nucleação cristalina será menor, reduzindo a velocidade de cristalização global semelhante ao que se verifica na cristalização dada a partir do estado fundido. Um menor valor de T_c indica que menos energia é necessária para relaxação da fase amorfa presente, o que pode induzir uma cristalização adicional durante o aquecimento na análise de DSC, representando em uma maior facilidade de se cristalizar a partir do estado vítreo (Rabello e Wellen, 2008)

Pelos dados da Tabela 5, verificou-se que a blenda teve cristalização a frio, enquanto que o PBT não (Figura 9), isso possivelmente indicou que a blenda não cristalizou, durante o resfriamento programado, provavelmente devido às cadeias do PC, por apresentarem monômeros volumosos em sua estrutura (Figura 1), poderiam afetar o comportamento do componente cristalizável, reduzindo a cristalinidade da porção PBT da blenda, semelhante ao observado por Wellen e Rabello (2007), ao analisarem o comportamento do PET em formulações contendo PS.

A miscibilidade das blends obtidas pela adição de um componente amorfo a um polímero cristalizável também pode ser avaliada pelos valores de T_m . Em sistemas miscíveis, a temperatura de fusão da blenda será mais baixa do que a do componente cristalizável puro (Cimmino *et al.*, 1998). Com base nos dados obtidos, presumiu-se que houve a formação de uma blenda parcialmente imiscível.

5.3 Termogravimetria (TG)

Em análise de TG, a informação sobre a resistência térmica e a estabilidade térmica de uma amostra é obtida em função da submissão progressiva ao calor. A resistência térmica é baseada na temperatura de decomposição (T_d), enquanto que a estabilidade térmica é obtida calculando a perda de massa total da amostra. A resistência térmica de um polímero indica a capacidade das cadeias na matriz do polímero para manter a sua forma original quando sujeitas a aquecimento contínuo.

Quando a temperatura de decomposição é excedida, a amostra torna-se sensível ao calor e sofre deformação estrutural (Thomas *et al.*, 2007).

Os termogramas TG e DTG para as amostras puras (PC e PBT) e para a blenda (PC/PBT) estão disponíveis na Figura 10. As temperaturas de decomposição e as perdas de massa para cada estágio estão listadas na Tabela 6.

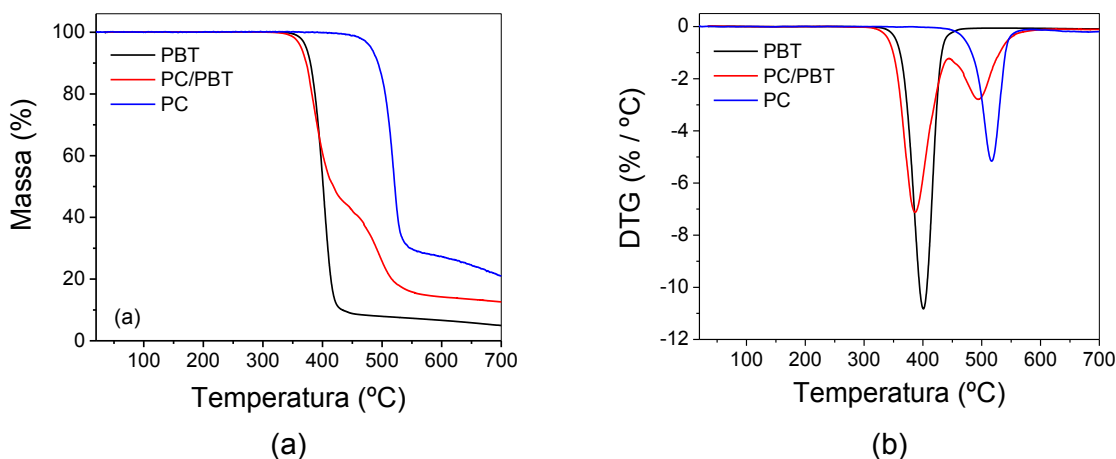


Figura 10 - Termogramas das amostras puras (PC e PBT) e da blenda (PC/PBT): (a) TG e (b) DTG.

Os resultados, listados na Tabela 6, indicaram que o PC não apresentou perda de massa significativa até 496,3°C, sua decomposição ocorreu em um único estágio em 513,8°C, com a taxa de perda de massa de 0,204 min⁻¹, que gerou uma perda de massa (Δm) de 71%. O resíduo final a 700°C foi cerca de 21%. Estes resultados estão de acordo com Jang e Wilkie (2004), embora não haja perda de massa perceptível abaixo de 496°C, uma pequena quantidade de gases, associada aos álcoois e ésteres, pode ser liberada (Jaleh *et al.*, 2007). De acordo com o resultado de TG, a faixa de temperatura da decomposição principal está entre 496 e 531°C.

Os resultados de TG mostraram que o PBT puro se decompôs em uma única etapa, entre 378 e 420°C, seguindo uma leve perda de massa até 700°C com uma perda de massa total de aproximadamente 95%, semelhante ao observado por Gao *et al.* (2006). Observou-se que o PBT é termicamente resistente até 378°C. A temperatura média de perda de massa ficou em 399°C, na qual houve uma perda de massa de 91,6%, dada a uma taxa de 0,216min⁻¹.

Os resultados termogravimétricos da blenda PC/PBT indicaram que este material se decompôs em dois estágios: o primeiro mais acentuado, entre 364,4 e 408,6°C, referente à fase PBT; o segundo, entre 472,4 e 526,4°C, referente à fase PC. A perda de massa final foi de 85,6%. Observou-se que a blenda PC/PBT é termicamente estável até 364,4°C. Este valor está 13,7°C abaixo da resistência térmica do PBT.

Comparativamente, verificou-se que a blenda se decompôs mais lentamente que os polímeros puros, pois apresentou as menores taxa de perda de massa (R), e pôde concluir que a mistura polimérica apresentou estabilidade térmica intermediária aos polímeros puros, como esperado para uma blenda parcialmente imiscível, entretanto, sua resistência térmica foi levemente inferior a do PBT.

Tabela 6 - Perda de massa (Δm), temperatura de decomposição média ($T_{1/2}$) e taxa de perda de massa (R) para o PC, o PBT e a blenda PC/PBT obtidas pela TG.

AMOSTRA	ESTÁGIO	m_0 (mg)	m_{onset} (%)	m_{offset} (%)	T_{onset} (°C)	T_{offset} (°C)	Δm (%)	$T_{1/2}$ (°C)	R (min^{-1})	Resíduo (*) (%)	Resíduo (*) (mg)
PC	I	9,9569	100,0	28,4	496,3	531,4	71,6	513,8	0,204	20,94	2,0110
PBT	I	9,6037	100,0	8,4	378,1	420,5	91,6	399,3	0,216	4,95	0,4929
PC/PBT	I	10,1131	100,0	44,6	364,4	408,6	55,4	386,5	0,125	-	-
	II		44,6	14,5	472,4	526,4	30,2	499,4	0,056	12,6	1,2743

m_0 – massa inicial a análise;

m_{onset} – percentual da massa no início da decomposição;

m_{offset} – percentual da massa no final da decomposição;

T_{onset} – temperatura no início da decomposição;

T_{offset} – temperatura no final da decomposição;

Δm – perda de massa;

$T_{1/2}$ – temperatura média da perda;

R – taxa de perda de massa (para taxa de aquecimento de 10°C/min);

*Valores a 700°C;

Fonte: Dados da pesquisa.

5.4 Absorção de etanol

A absorção de um solvente é um indicativo de sua interação com o polímero (Sousa *et al.*, 2007), sendo considerado um parâmetro importante para prever a ação ESC (Al-Saidi *et al.*, 2003). Um alto grau de absorção pode levar a um amolecimento extremo, a plastificação e, às vezes, ao *stress cracking* do polímero (Teófilo e Rabello, 2013).

Quando um material polimérico está em contato com um fluido químico, pode sofrer inúmeras alterações, incluindo ganho de massa (absorção do fluido), perda de massa (degradação pelo fluido ou extração de solúveis como plastificantes), dissolução (se o fluido for um bom solvente) ou alterações nas propriedades óticas (variações de opacidade ou cor) (Moskala, 1998).

A resistência de um polímero a um fluido desconhecido pode ser verificada em um primeiro teste através do armazenamento do polímero no fluido em questão. Para reduzir o tempo de teste, as temperaturas podem ser aumentadas. Qualquer alteração de massa na amostra deve ser medida. Se houver algum ganho de massa, pode-se concluir uma tendência à ruptura por ESC. No entanto, se a massa permanece constante, pode-se esperar uma elevada resistência ESC. Se o polímero estiver parcialmente ou completamente dissolvido, a combinação polímero / fluido não é utilizável (Grellmann e Seidler, 2013).

É possível correlacionar o ganho de massa e a resistência ESC, uma vez que o ganho de massa aumenta à medida que os parâmetros de solubilidade do polímero e do fluido se aproximam uns dos outros, de modo que sua correlação reflete a tensão crítica ou o esforço de tração à ruptura. Portanto, um alto ganho de massa corresponde à baixa resistência à quebra de tensão e vice-versa (Grellmann e Seidler, 2013).

Os ganhos de massa do PC, do PBT e da blenda, devido à absorção de etanol, durante sete dias, estão mostrados na Figura 11. No Apêndice VII, estão listados os valores calculados dos ganhos de massa diários destes materiais.

Foi observado que o etanol teve uma ação difusiva melhor no PC (Al-Saidi *et al.*, 2003; Silva *et al.*, 2017) e na blenda, e relativamente mais fraca no PBT, o que contribuiu para intensificação do comportamento de ESC nos dois primeiros. Quanto mais rapidamente o agente químico é absorvido, mais rápido o polímero será

submetido à fissura e subsequentes falhas (Jansen, 2004a). Os mecanismos sugeridos sobre fissuramento consequentes do ESC são dependentes da combinação entre o polímero e o agente químico (Neogi e Zahedi, 2014), uma vez que os parâmetros de solubilidade do fluido e do polímero, absorção de líquidos orgânicos e ligações de hidrogênio são comumente aplicados para descrever o mecanismo de ESC (Wang *et al.*, 2003).

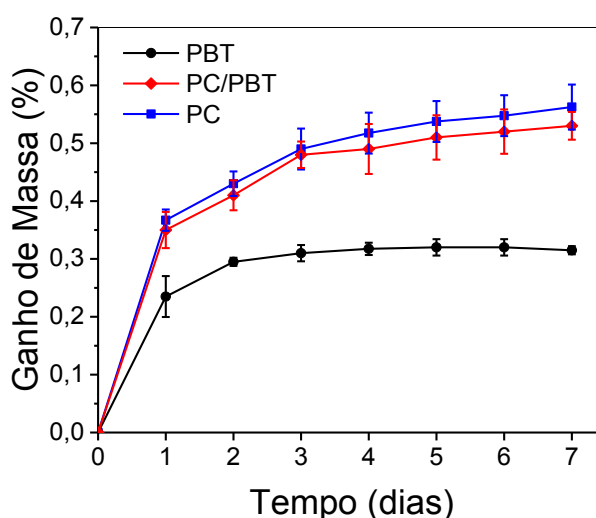


Figura 11 - Curva de ganho de massa do PC, do PBT e PC/PBT devido à absorção de etanol.

A extensão do ganho de massa e/ou da solubilidade do fluido é influenciada por vários fatores, entre eles estão, a composição química e estrutura do polimérico, tipo e dimensões das forças intermoleculares atuantes, do tipo de fluido entre outros. No geral, a solubilidade aumenta com o aumento da similaridade entre as estruturas básicas de polímero e fluido. Nos testes de solubilidade com polímeros, é possível encontrar relações entre o tipo de polímero e o tipo de agente fisicamente agressivo (Grellmann e Seidler, 2013).

5.5 *Stress cracking* sob tração convencional

A partir de um teste de tração convencional, espera-se que o PC apresente um comportamento de um material dúctil, visto que este polímero se deforma por cisalhamento, que é um mecanismo de deformação associado aos polímeros tenazes (Smit *et al.*, 2000).

As curvas tensão-deformação e tensão-tempo obtidas, na ausência e na presença de etanol, para o PC puro utilizando velocidades de 10, 1 e 0,1 mm/min, estão apresentadas na Figura 12 e na Figura 13. Os valores obtidos das propriedades mecânicas e os tempos de ruptura neste ensaio estão listados na Tabela 7.

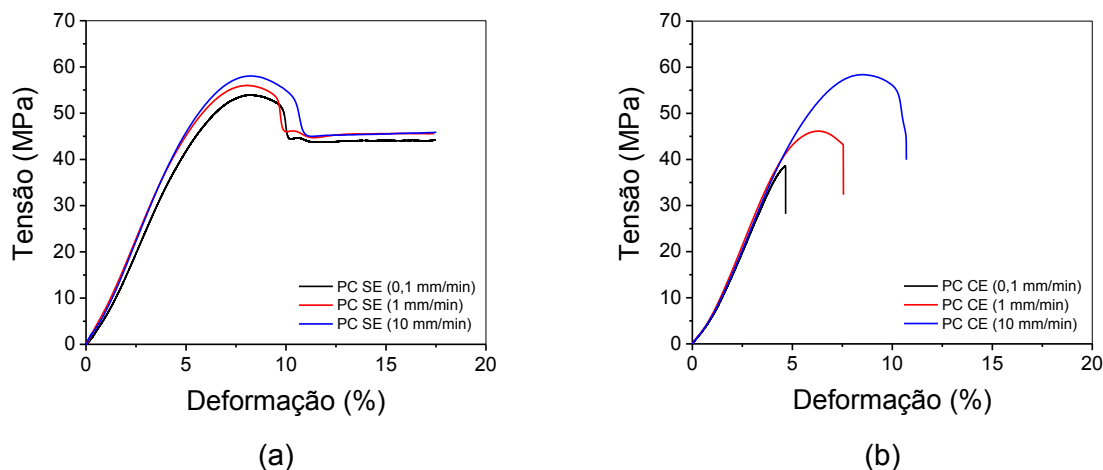


Figura 12 – Curvas representativas dos ensaios tensão-deformação do PC na ausência (SE) (a) e na presença (CE) (b) de etanol.

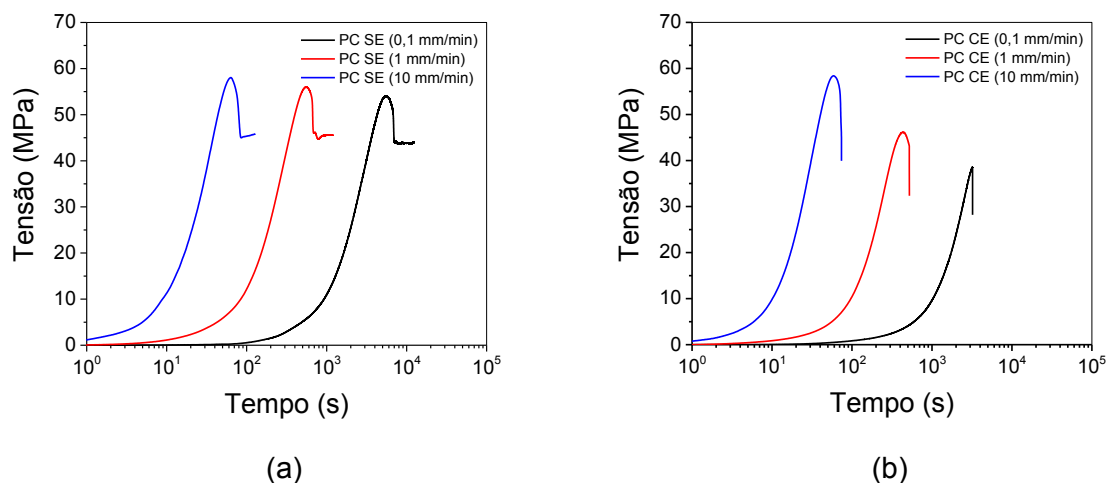


Figura 13 - Curvas dos tempos de deformação e ruptura do PC na ausência (SE) (a) e na presença (CE) (b) de etanol nos testes de tração.

Para as amostras testadas na ausência de etanol (Figura 12(a)), confirmou-se que o PC apresentou estricção e se deformou como previsto. Verificou-se que a tensão máxima aumentou com a velocidade de deformação aplicada, em decorrência do efeito da viscoelasticidade, em que ocorre relaxação de tensão

durante o ensaio devido a movimentos localizados dos segmentos moleculares do PC (Osswald e Georg, 2012).

Tabela 7 - Propriedades mecânicas e tempo de ruptura do PC na ausência (SE) e na presença (CE) de etanol nas diferentes velocidades após ensaio de tração

Taxa de Deformação (mm/min)	Sem Etanol (SE)		Com Etanol (CE)		
	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)	Tempo de Ruptura (s)
0,1	53,83 ± 0,29	-	38,75 ± 0,87	4,71 ± 0,06	3255 ± 41
1	55,61 ± 0,73	-	46,21 ± 0,70	8,30 ± 0,70	534 ± 18
10	57,58 ± 0,66	-	57,73 ± 0,93	9,99 ± 0,98	69 ± 7

Valores em branco indicam que as amostras não romperam.

Na Figura 12(b), observou-se que a atuação do etanol afetou as propriedades mecânicas do PC, provocando ruptura prematura em todas as amostras, e reduzindo a tensão máxima em 27% para velocidade de 0,1mm/min e 18% para 1 mm/min em relação ao teste sem etanol. Quando a taxa de deformação utilizada foi de 10 mm/min não se observou efeito significativo na resistência, provavelmente porque nessa taxa o tempo de contato do fluido até a ruptura do polímero foi muito pequeno. Este comportamento poderia comprovar que é necessário haver condições favoráveis à ação do álcool no polímero, para que haja a nucleação, posterior propagação de trincas e ruptura do material.

O fluido em contato difunde-se constantemente através das cavidades produzidas pelas microfibrilamento até a ponta da fissura, onde atua como plastificante, acelerando assim o desprendimento das cadeias presentes nas microfissuras carregada mecanicamente (Grellmann e Seidler, 2013).

Uma plastificação superficial mais intensa pode levar mais facilmente ao início e ao desenvolvimento de fissuras no polímero. A presença do etanol afetou drasticamente o alongamento do PC, inibindo a estrição e causando fragilidade neste material que é intrinsecamente dúctil. Essa é uma das principais consequências do ESC, o que confirma a atuação do etanol como agente de aceleração à deterioração do PC (Arnold, 1995b).

Quanto aos tempos de rupturas (Tabela 7), verificou-se que, a presença do etanol, durante o ensaio de tração, conduziu as fraturas em 69, 534 e 3255 segundos, respectivamente, para as velocidades 10, 1 e 0,1 mm/min, conforme

verificado na Figura 13. Deduziu-se que o aumento do tempo de ensaio, potencializou o efeito ESC no PC uma vez que nesta condição se proporcionou um maior tempo de contato entre o polímero e o etanol, possibilitando uma maior difusão do fluido, plastificando o polímero e fragilizando-o prematuramente.

As curvas tensão-deformação e tempo de deformação obtidas, na ausência e na presença de etanol, para o PBT puro, nas velocidades de 10, 1 e 0,1 mm/min, estão apresentadas nas Figura 14 e Figura 15. Os valores obtidos das propriedades mecânicas e os tempos de ruptura neste ensaio estão listados na Tabela 8.

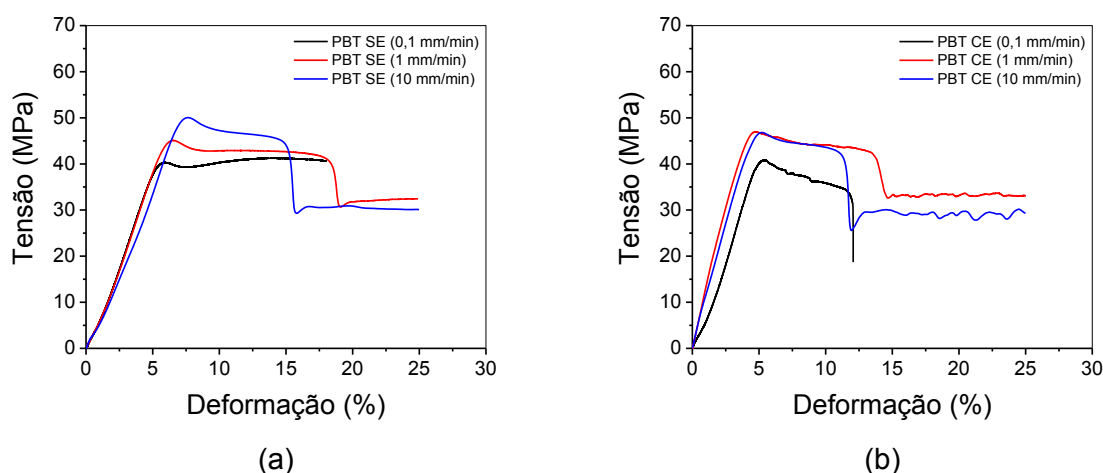


Figura 14 - Curvas representativas dos ensaios tensão-deformação do PBT na ausência (SE) (a) e na presença (CE) (b) de etanol.

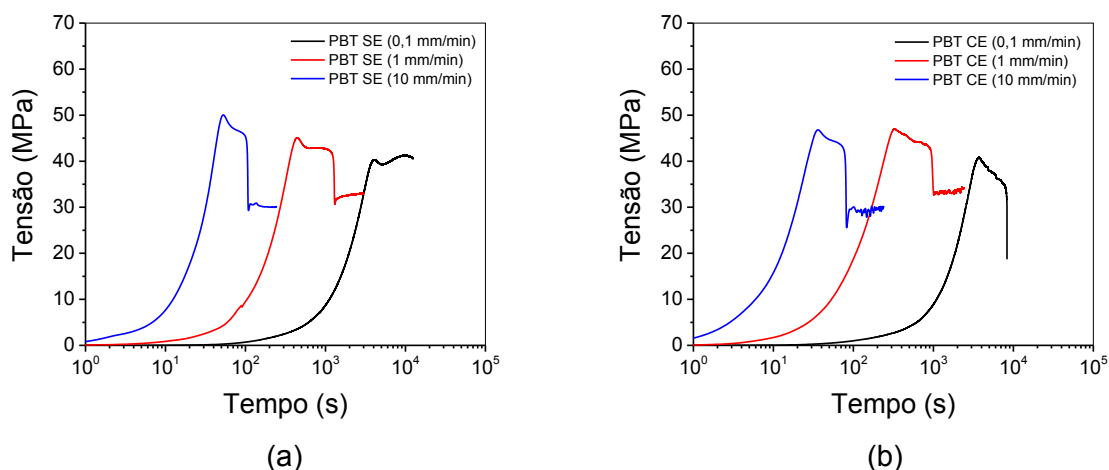


Figura 15 - Curvas dos tempos de deformação e ruptura do PBT na ausência (SE) (a) e na presença (CE) (b) de etanol nos testes de tração.

Para o PBT, na ausência de etanol, foi verificado (Figura 14(a)) um aumento de 20% na resistência à tração de 42 MPa (a 0,1 mm/min) até 49 MPa (a 10

mm/min), em resposta ao relaxamento das cadeias dos polímeros (Osswald e Georg, 2012), semelhantemente ao observado no PC. Não houve ruptura das amostras no intervalo de deformação analisado. Observou-se que o início da estrição foi deslocado, em aproximadamente 5% da deformação, com o aumento da velocidade (de 1 para 10 mm/min). As razões para estas diferenças são o comportamento de fluência decrescente na região esferulítica e especialmente devido à dissipação de calor na estrição (Möginger *et al.*, 1991).

Tabela 8 - Propriedades mecânicas e tempo de ruptura do PBT na ausência (SE) e na presença (CE) de etanol nas diferentes velocidades após ensaio de tração.

Taxa de Deformação (mm/min)	Sem Etanol (SE)		Com Etanol (CE)		
	Tensão Máxima (Mpa)	Alongamento (%)	Tensão Máxima (Mpa)	Alongamento (%)	Tempo de Ruptura (s)
0,1	41,27 ± 0,07	-	41,08 ± 1,11	12,29 ± 0,33	8325 ± 53
1	45,25 ± 0,17	-	47,45 ± 0,63	-	-
10	49,10 ± 0,96	-	48,06 ± 1,77	-	-

Valores em branco indicam que as amostras não romperam.

Como a taxa de 0,1 mm/min foi extremamente lenta, não foi possível captar o início da estrição (Figura 14(a)), devido ao fato de se chegar ao limite de captação de dados suportado pelo equipamento, sendo detectada uma deformação de pelo menos 17%. Foi verificado (Tabela 8), para esta velocidade, que a tensão máxima do PBT foi reduzida em quase 16% em relação à velocidade superior (10 mm/min), indicando que em baixas velocidades, as cadeias de PBT tendem a se orientar com maior facilidade, em decorrência ao tempo de relaxação elevado.

Segundo Möginger *et al.* (1991), em pequenas deformações, os esferulitos de PBT são deformados homoganeamente em uma forma elipsoidal. No limite de elasticidade, ocorre o estreitamento e a deformação torna-se não homogênea. Assim, todos os estados de deformação esferulítica e lamelar podem ser observados na região de estrição. Aproximando-se da estrição, os esferulitos tornam-se cada vez mais deformados.

Observou que o PBT na presença de etanol (Figura 14(b)) apresentou resistência à tração equivalente ao ensaio sem o fluido para as taxas de 0,1 e 10 mm/min, havendo um discreto aumento (4,8%) na resistência quando teste ocorreu a

1 mm/min, confirmando que este polímero semicristalino possui alta resistência ESC quando em contato com o etanol.

Foi verificado que houve fratura apenas das amostras quando a taxa de deformação de 0,1 mm/min foi utilizada, com alongamento médio reduzido para 12%. Isso indica que o tempo de contato (2h18min) do agente escolhido foi o necessário para causar *stress cracking* e, assim, induzir a sua fratura prematura.

Os polímeros semicristalinos podem ser consideravelmente mais resistentes ao ESC do que os amorfos, devido principalmente ao volume livre da fase amorfa ser muito menor, em comparação com a estrutura ordenada e compacta da fase cristalina (Jansen, 2004a).

Segundo Heng *et al.* (2015), em polímeros semicristalinos, os cristalitos são conectados pelas moléculas de ligação (moléculas atadoras) através da fase amorfa. As moléculas de ligação desempenham um papel decisivo nas propriedades mecânicas do polímero através da transmissão de carga. Os agentes ESC atuam para diminuir as forças coesivas, que mantêm as moléculas de amarração nos cristalitos, facilitando assim a desordenamento das lamelas. Entretanto, para o PBT, o efeito do etanol não foi suficiente para reduzir as forças coesivas deste polímero.

As curvas tensão-deformação e tempo de deformação obtidas, na ausência e na presença de etanol, para a blenda PC/PBT, nas velocidades de 10, 1 e 0,1 mm/min, estão apresentadas, respectivamente, nas Figura 16 e Figura 17. Os valores obtidos das propriedades mecânicas e os tempos de ruptura neste ensaio estão listados na Tabela 9

Pela Tabela 9, observou-se que houve reduções significativas da resistência à tração, nas análises a 1 e a 0,1 mm/mm, cujos valores foram inferiores, respectivamente, a 48% e 34% em relação as análises na ausência do agente químico. Isso indica a forte ação de ESC causada pelo etanol na blenda durante estes ensaios.

Por fim, quanto ao tempo de ruptura, foi observado que as fraturas ocorreram em 518 s (8,6 min) e 94 s (1,5 min), respectivamente, a 1 e a 10 mm/min, indicando que o etanol atuou como agente ESC, reduzindo as propriedades de resistência e alongamento da blenda.

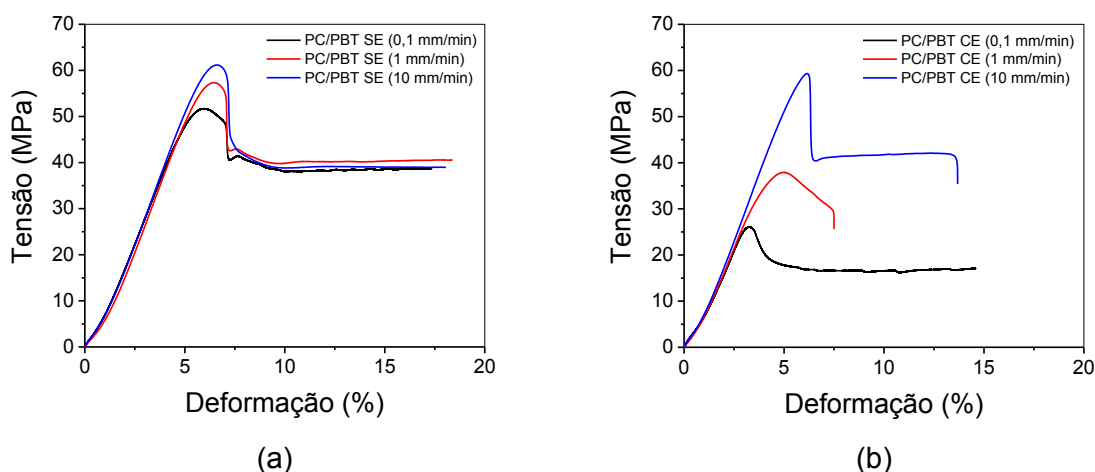


Figura 16 - Curvas representativas dos ensaios tensão-deformação da blenda PC/PBT na ausência (SE) (a) e na presença (CE) (b) de etanol.

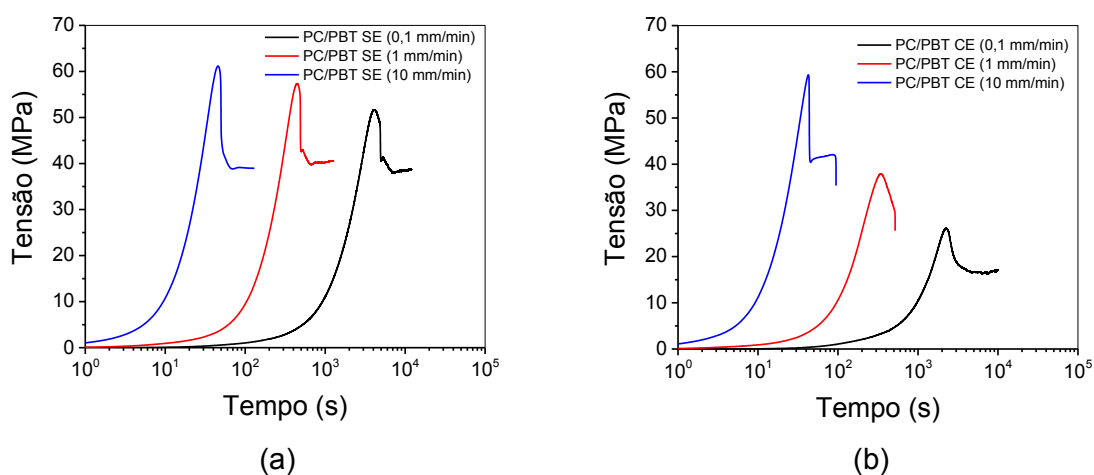


Figura 17 - Curvas dos tempos de deformação e ruptura da blenda PC/PBT na ausência (SE) (a) e na presença (CE) (b) de etanol nos testes de tração.

Tabela 9 - Propriedades mecânicas e tempo de ruptura da blenda PC/PBT na ausência (SE) e na presença (CE) de etanol nas diferentes velocidades após ensaio de tração.

Taxa de Deformação (mm/min)	Sem Etanol (SE)		Com Etanol (CE)		
	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento (%)	Tempo de Ruptura (s)
0,1	51,38 ± 0,42	-	26,49 ± 0,48	-	-
1	56,89 ± 1,12	-	37,51 ± 0,56	7,36 ± 0,19	518 ± 32
10	61,20 ± 0,18	-	59,39 ± 1,12	13,74 ± 1,32	94 ± 14

Valores em branco indicam que as amostras não romperam.

Para a blenda PC/PBT, foi verificado (Figura 16(a)) que na ausência do etanol, a resistência à tração seguiu o mesmo comportamento dos materiais anteriores, isto é, aumento da resistência com o aumento da velocidade de deformação. Verificando-se que a resistência da blenda foi levemente maior que a do PC (7%) e significativamente superior que a do PBT (24%) para a velocidade de 10 mm/min.

Tem-se que este aumento presente na blenda foi decorrente da presença dos cristais de PBT, que permitiram restringir o desemaranhamento da fase amorfa presente, predominantemente, do PC, elevando assim a resistência à tração da mistura polimérica.

Ainda na velocidade de 10 mm/min (Figura 16(a)), foi observado que o início da estricção se apresentou em deformações inferiores a 7,5%, valor este inferior aos 10% presentes no PC e aos 15% do PBT, mas nenhuma das amostras foi rompida para as velocidades testadas.

Para a análise na presença do etanol (Figura 18(b)) verificou-se que houve fraturas para as velocidades de 1 e 10 mm/min, correspondentes a deformações médias prematuras, respectivamente, em 7,36% e 13,7%.

Em resumo, todas as amostras de PC foram rompidas, o PBT rompeu-se apenas na menor velocidade (0,1 mm/min), e a blenda PC/PBT fraturou nas demais velocidades (1 e 10 mm/min). Houve na blenda uma redução significativa da sua resistência, mas sem se romper na menor das taxa (0,1 mm/min). Teve-se ainda que a blenda fraturou prematuramente, em tempos e deformações muito próximas ao PC, indicando que houve uma plastificação da blenda pelo etanol e confirmando sua afinidade com este material (Figura 11). Por fim, observou-se que o álcool selecionado atuou como agente ESC não apenas no PC, mas também no PBT e na blenda PC/PBT. Em condições específicas, o *stress cracking* em polímeros amorfos, semicristalinos e suas blendas pode ocorrer e levá-los à fratura prematura.

5.6 *Stress cracking* à tensão constante

A tensão total aplicada a um material polimérico pode ser dividida em componentes "elásticos" e "inelásticos". O componente "elástico", em curto prazo, pode ser visto como a tensão devido às respostas mais rápidas, que não envolvem o movimento da cadeia principal e seu valor pode ser obtido a partir da deformação

elástica, correspondente à alteração dos ângulos de equilíbrio na cadeia principal. O componente “inelástico” corresponde às relaxações da cadeia principal que ocorrem em função do tempo e devido à natureza viscoelástica do polímero. Em uma situação em que haja um carregamento à tensão constante, a fissura ocorrerá quando a tensão inelástica ou a densidade de energia de deformação inelástica crítica atinge um determinado valor (Arnold, 1995a).

As curvas de força e de deformação em função do tempo obtidas na ausência e na presença de etanol para o PC puro, sob as cargas de 1800, 1200 e 600N, estão apresentadas, respectivamente, nas Figura 18 e Figura 19.

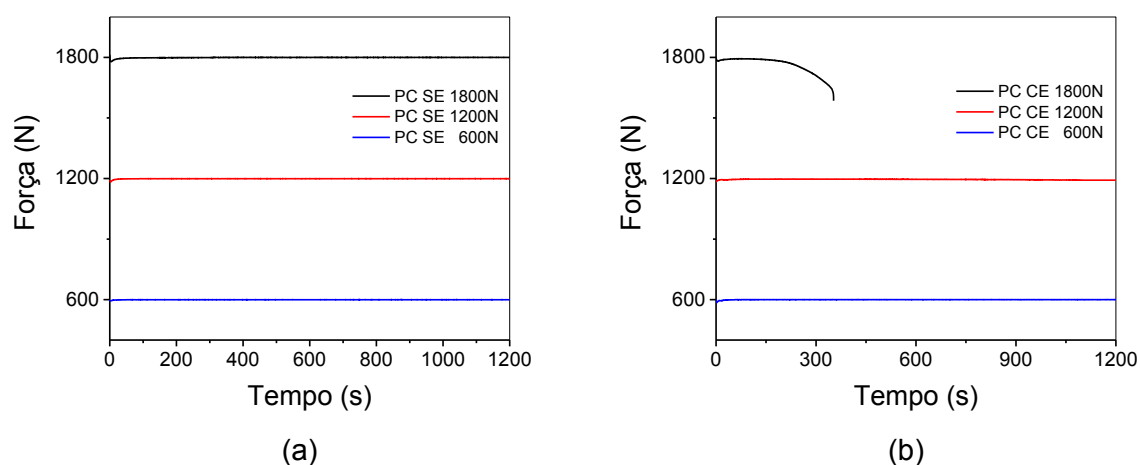


Figura 18 - Curvas representativas da força em função do tempo, respectivamente, (a) na ausência (SE) e (b) na presença (CE) de etanol para o PC sob as cargas de 1800, 1200 e 600N.

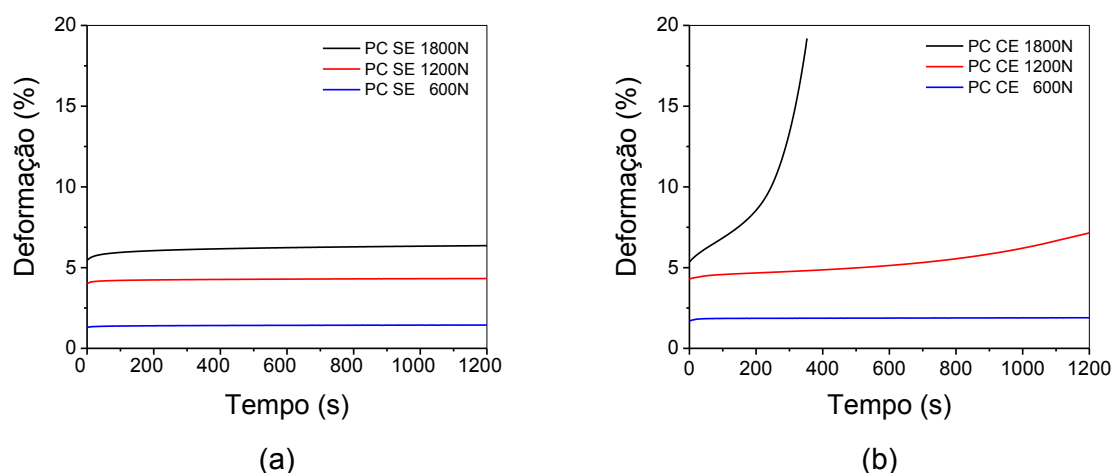


Figura 19 - Curvas da deformação em função do tempo, respectivamente, (a) na ausência (SE) e (b) na presença (CE) de etanol para o PC sob as cargas de 1800, 1200 e 600N.

Observa-se que para todas as amostras analisadas, na ausência de etanol, não houve ruptura nem variação significativa da carga em função do tempo (Figura 18(a)). Além disso, o aumento da deformação, após início da análise, nas condições determinadas foi também muito pequeno (Figura 19(a)). Isso foi resultado de certa imobilidade dos segmentos moleculares do policarbonato, já que os ensaios foram realizados em temperatura bem abaixo de sua transição vítrea (146°C na Tabela 5).

Nas amostras de PC testadas na presença de etanol (Figura 18(b)), observou-se que os resultados variaram significativamente em função da magnitude da carga aplicada. Com a força de 600N, a tensão aplicada manteve-se constante e a deformação praticamente não aumentou, tendo atingido uma alteração adicional de apenas 0,20% após 20 minutos de ensaio (Figura 19(b)).

Entretanto, para as amostras testadas a 1200N, houve uma pequena variação na deformação, na ordem de 3%, após os 20 min de aplicação do etanol (Figura 19(b)). Ou seja, nessa condição a ação do etanol provocou alguma plastificação localizada no PC, que resultou em maior capacidade de deformação, mas não gerou a ruptura das amostras, após os 20 minutos de análise. Acredita-se que, em tempos mais prolongados, poderia haver a propagação das fissuras e a consequente falha prematura.

Uma situação bastante diferente ocorreu para as amostras testadas a 1800N. Nessa situação, o nível de plastificação foi elevando, resultando em uma deformação de 14% e a ruptura das amostras em apenas 350s após início da aplicação do agente ESC. Isso confirma a forte ação de ESC do etanol em tensões mais elevadas. Notou-se que, nesta condição, o equipamento de ensaios não consegue manter a tensão totalmente constante (Figura 18b), uma vez que a ação do etanol torna-se muito intensa causando forte relaxação de tensão no corpo de prova. Observa-se que a carga de 1800N, na presença de etanol, reduziu a tensão crítica inelástica, para proporcionar a ruptura do material, mais fortemente que as demais cargas.

Um comportamento semelhante do ESC do PC, na presença de metanol e isopropanol, foi observado por Damasceno (2010). Ele verificou que a fratura ocorreu mais rapidamente na presença de metanol do que na presença de isopropanol. Indicando que a densidade de energia de deformação inelástica crítica, para ruptura do PC, foi menor na presença do metanol do que na presença do propanol.

As curvas de força e de deformação em função do tempo obtidas na ausência e na presença de etanol para o PBT puro, sob as cargas de 1500, 1000 e 500 N, estão apresentadas, respectivamente, nas Figura 20 e Figura 21.

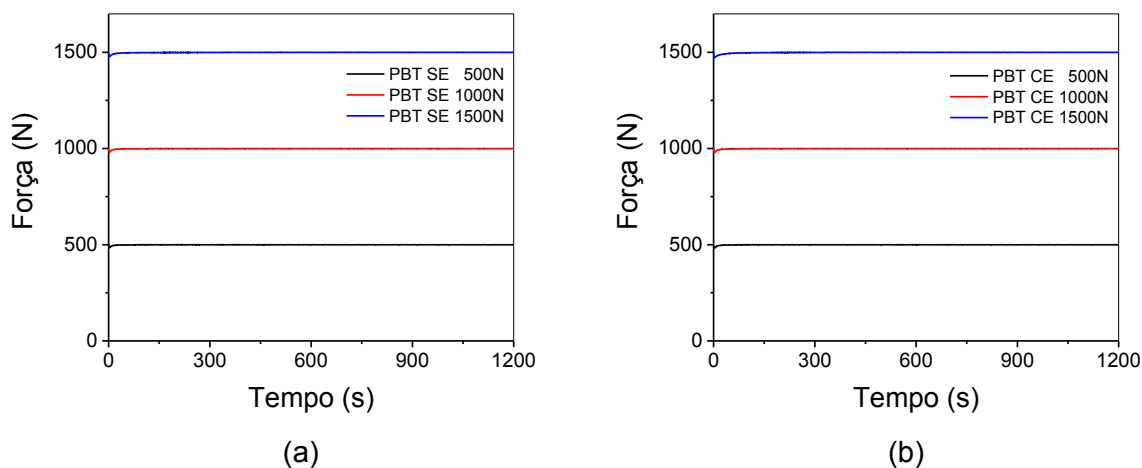


Figura 20 - Curvas representativas da força em função do tempo, respectivamente, (a) na ausência (SE) e (b) na presença (CE) de etanol para o PBT sob as cargas de 1500, 1000 e 500N.

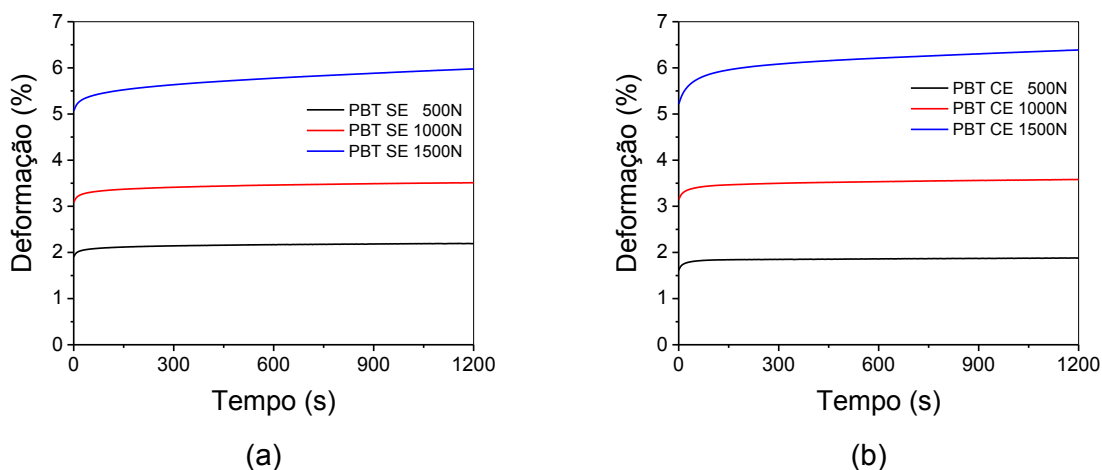


Figura 21- Curvas da deformação em função do tempo, respectivamente, (a) na ausência (SE) e (b) na presença (CE) de etanol para o PBT sob as cargas de 1500, 1000 e 500N.

Verificou-se que para todas as amostras analisadas, na ausência de etanol, não houve ruptura nem variação significativa da carga em função do tempo (Figura 20a). Além disso, o aumento da deformação, após início da análise, nas condições impostas foi também muito pequeno (Figura 21(a)), na ordem de 0,28% (a 500N),

0,42% (a 1000N) e 0,90% (a 1500N), após a permanência da tensão constante. Isso pode ser resultado do rearranjo da região amorfa do PBT.

Para as amostras de PBT testadas na presença de etanol (Figura 20b), foi observado que não houve ruptura. Na Figura 21(b), após 20 minutos de ensaios, foram obtidas as deformações de 0,26% (a 500N) e 0,42% (a 1000N), valores semelhantes àqueles obtidos na ausência do álcool (Figura 21(a)), indicando que para essas condições o PBT apresentou resistência ao ESC.

Houve uma deformação de 1,16% (a 1500N), que representou um aumento de 30% em relação à deformação na ausência de etanol. Possivelmente, isso indica que a carga provocou certo rearranjo das cadeias amorfas, permitindo a difusão do etanol, entretanto, este processo se deu, relativamente, em curto prazo (apenas 20 min.). Por fim, neste ensaio, obteve-se que o PBT, impedindo sua difusão do etanol, mostrou-se novamente resistente ao ESC.

As curvas de força e de deformação em função do tempo obtidas na ausência e na presença de etanol para a blenda PC/PBT, sob as cargas de 1875, 1250 e 625 N, estão apresentadas, respectivamente, nas Figura 22 e Figura 23.

Semelhantemente, durante os ensaios à tensão constante, verificou-se que as amostras da blenda não se romperam na ausência de etanol (Figura 22a), obtendo-se as seguintes deformações: 0,13% (a 625 N), 0,30% (a 1250 N) e 0,44% (a 1875 N), após 20 minutos do teste (Figura 23(a)). Relativamente, a blenda apresentou-se resistente a deformação nestas condições.

Entretanto, verificou-se que a presença do etanol afetou o comportamento da blenda (Figura 22(b)), levando à ruptura das amostras testadas a 1875N, as quais se deformaram 6,20% após o início do contato com o álcool (Figura 23(b)). Aplicando a carga de 1250N, não houve a ruptura, mas a variação da deformação foi de 2,87%, comportamento semelhante ao verificado com o PC a 1200N (Figura 19(b)), indicando que para um teste de duração superior, haveria possivelmente a sua ruptura. Por fim, a 625N, a variação da deformação foi de apenas 0,22%, indicando que nesta condição a blenda foi resistente ao ESC na presença do etanol.

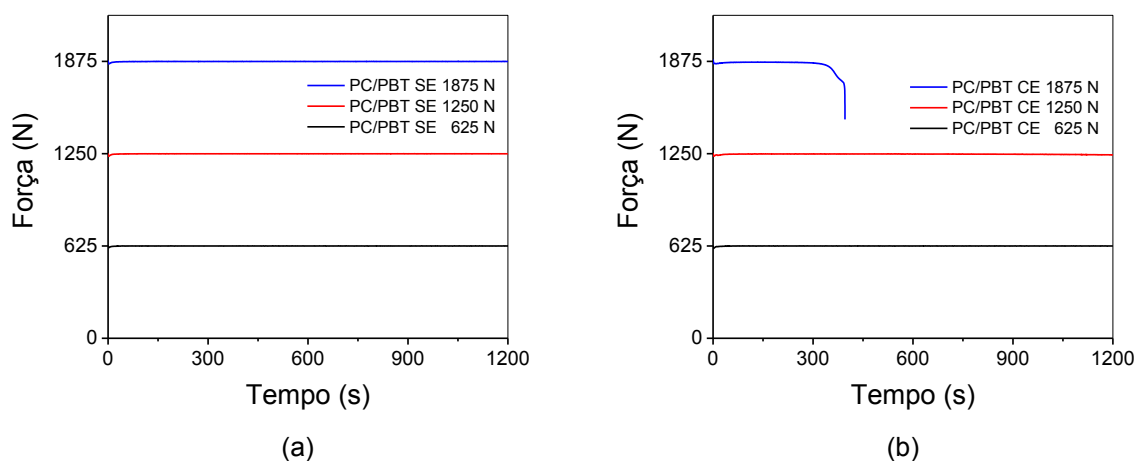


Figura 22 - Curvas representativas da força em função do tempo, respectivamente, (a) na ausência (SE) e (b) na presença (CE) de etanol para o PBT sob as cargas de 1875, 1250 e 625N.

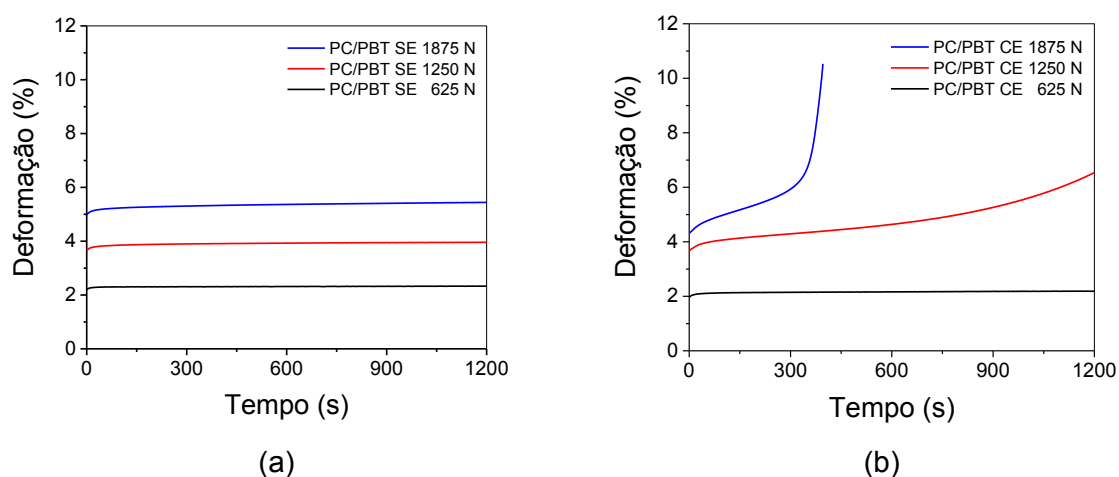


Figura 23 - Curvas da deformação em função do tempo, respectivamente, (a) na ausência (SE) e (b) na presença (CE) de etanol para o PBT sob as cargas de 1875, 1250 e 625N.

5.7 Inspeções Visuais

5.7.1 Stress cracking sob tração convencional

O aspecto visual das amostras após ensaios de ESC de tração na presença de etanol para o PC puro, nas velocidades de 10, 1 e 0,1 mm/min, estão apresentadas na Figura 24.

Na presença de etanol, o ensaio de tração promoveu grandes mudanças no aspecto superficial das amostras de PC, observou-se que fissuras apareceram sobre

todas as áreas tensionadas e foram perpendiculares à direção do esforço. Poucas fissuras foram formadas nas amostras testadas a 0,1 mm/min (Figura 24(c)), porém, estas foram mais profundas em comparação com as fissuras presentes nas amostras ensaiadas a 10 mm/min (Figura 24(a)), as quais se localizaram superficialmente ao longo das arestas das amostras.

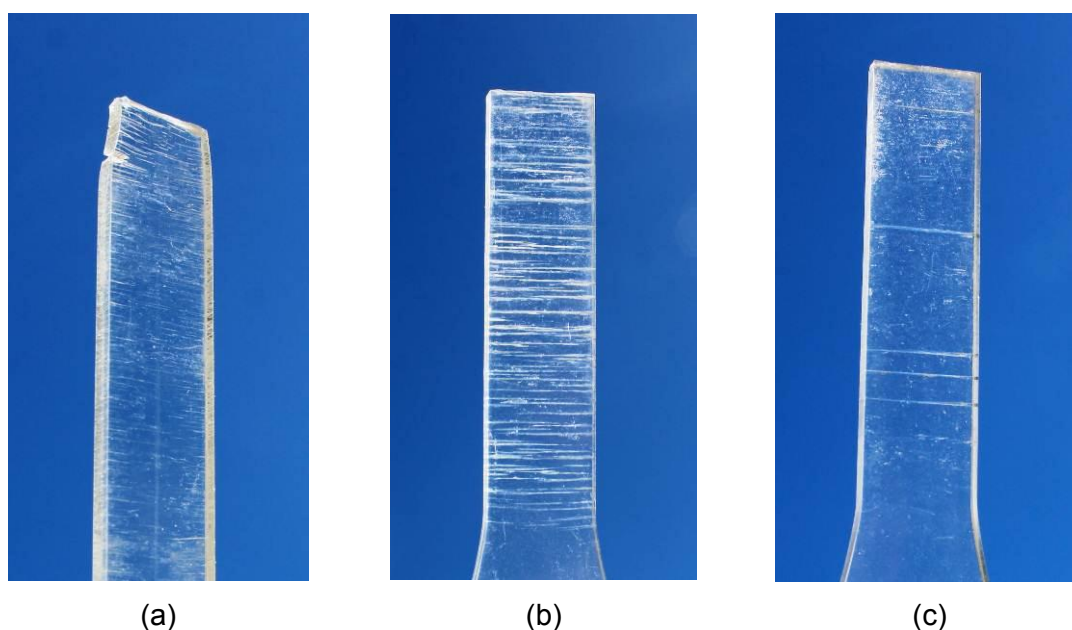


Figura 24 - Aspectos visuais das amostras de PC após *stress cracking* sob tração: (a) 10 mm/min, (b) 1 mm/min e (c) 0,1 mm/min.

Macroscopicamente, as microfissuras se apresentam na forma de riscos finos e se propagam em um plano perpendicular ao da tensão aplicada, como observado em estudos anteriores (Sousa *et al.*, 2007; Timóteo *et al.*, 2008).

Acredita-se que, a uma menor velocidade, as fissuras sejam formadas devido à difusão localizada do etanol em posições instáveis, conseqüentes à nucleação das fissuras (Teófilo *et al.*, 2009). Verificou-se que as amostras submetidas a 1 mm/min ((Figura 24(b)) foram visualmente as mais afetadas pela presença da tensão e do etanol.

O mecanismo de deformação por microfibrilamento, em polímeros vítreos, não contribui para tenacificar suficientemente estes materiais, uma vez que uma concentração de tensões, na região dos microfibrilamentos, provoca a ruptura das fibrilas e, conseqüentemente, a formação rápida de trincas, que fragiliza o produto (Rabello, 2000).

Pode-se observar, na Figura 24, que as fissuras surgiram sobre todas as áreas tensionadas e foram perpendiculares à direção do esforço. Segundo Teófilo *et al.* (2009), a agressividade do líquido tende a produzir uma trinca, que se propaga rapidamente, sem a formação de microfibrilamentos, devido à alta instabilidade da trinca existente, conforme observado para a amostra testada a 0,1 mm/min ((Figura 24(c)), na qual se verificou a formação de um número menor de fissuras. A presença de vazios difrata a luz gerando opacidade, a qual é nomeado de embranquecimento por tensão (*stress whitening*) (Rabello, 2000).

Uma observação importante refere-se à localização das trincas, tendem a se formar nas arestas do corpo de prova, atuando como um concentrador de tensão e proporcionando sua rápida propagação. Quando o fissuramento é mais intenso e localizado no caminho de aderência do agente de ESC com o polímero, indicando que houve uma interação entre o polímero e o fluido, resultando-se na nucleação de mais trincas (Teófilo e Rabello, 2013), como verificado para a amostra testada a 10 mm/min ((Figura 24(a)). A ação do etanol como agente ESC para o PC foi anteriormente observada (Arnold, 1995b; Turnbull *et al.*, 2000; Timóteo *et al.*, 2008).

O aspecto visual das amostras após ensaios de ESC de tração na presença de etanol para o PBT puro, nas velocidades de 10, 1 e 0,1 mm/min, estão apresentadas na Figura 25.

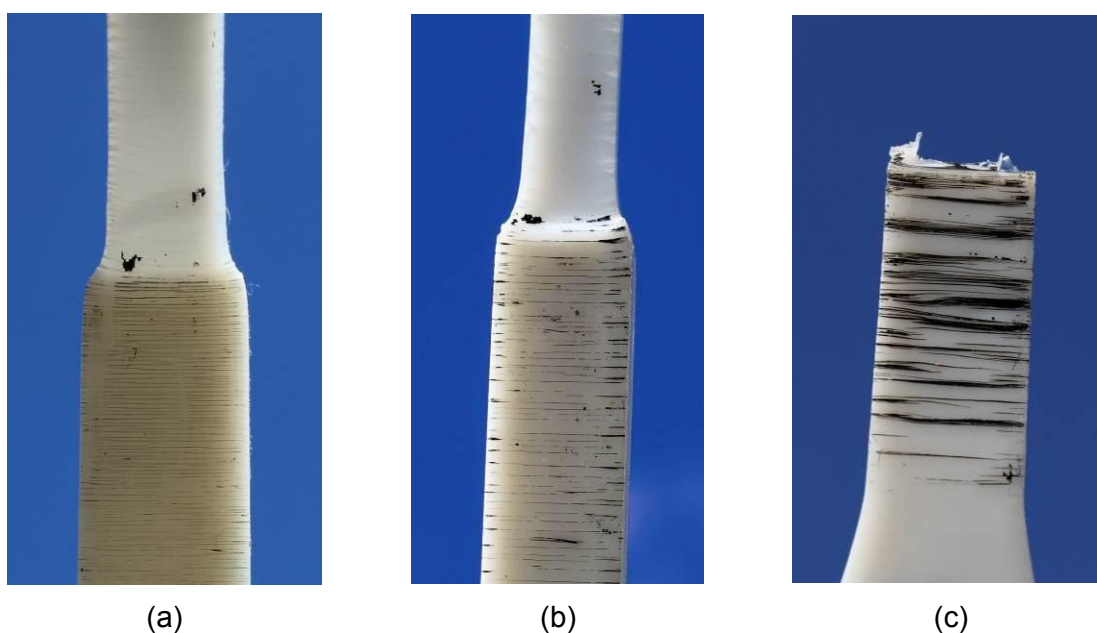


Figura 25 - Aspectos visuais das amostras de PBT após *stress cracking* sob tração: (a) 10 mm/min, (b) 1 mm/min e (c) 0,1 mm/min.

A fim de melhorar a visualização das fissuras presentes nas amostras de PBT (branco), aplicou-se uma tinta preta, como agente de contraste, por meio de um pincel (Pentel Maxiflo), em toda a superfície das amostras. Após alguns segundos na superfície do corpo de prova, retirou-se o excesso com algodão seco. As linhas pretas presentes nas amostras são decorrentes da tinta do pincel e sua localização revela a presença das fissuras nas amostras.

Na Figura 25, foi observado que as microfissuras foram encontradas em todas as amostras testadas direcionadas perpendicularmente à direção do esforço. Nota-se uma densidade de maior de microfissuras muito finas para a amostra ensaiada na maior velocidade (Figura 25(a)). A amostra testadas a 1 mm/min (Figura 25(b)) apresentou muitas fissuras finas, porém mais espaçadas que aquelas geradas à velocidade superior. Na amostra testada na menor velocidade (Figura 25(c)), foi verificado que houve a formação de número menor de fissuras, porém, relativamente mais profundas, que foram representadas pelas linhas pretas mais largas Figura 25(c).

Acredita-se que esta variação da profundidade das microfissuras foi devido à quantidade de etanol difundido no PBT. As fissuras muito finas indicam que houve uma difusão muito superficial do etanol PBT, indicando a baixa afinidade deste polímero com o álcool. Porém nas amostras com maiores fissuras, houve uma difusão em massa, visto que nesta condição do ensaio, as amostras ficaram em contato em tempos maiores e favoráveis a difusão. Esta maior difusão fragilizou o material, levando-o à ruptura e a fratura observada foi do tipo dúctil.

O aspecto visual das amostras após ensaios de ESC de tração na presença de etanol para a blenda PC/PBT, nas velocidades de 10, 1 e 0,1 mm/min, estão apresentadas na Figura 26.

Todas as amostras da blenda apresentaram microfissuras e foram perpendiculares à direção do esforço. Foi observado que a amostra testada na maior velocidade (Figura 26(a)) apresentou fissuras muito finas e localizadas principalmente nas arestas dos corpos de prova. Para a velocidade de 1 mm/min (Figura 26(b)), foram observadas muitas fissuras finas ao longo de toda a região submetida ao contato com o etanol. Para a velocidade de 0,1 mm/min (Figura 26(c)) a quantidade de fissuras foi significativamente menor em relação às demais análises, porém obtendo-se fissuras mais largas e profundas.

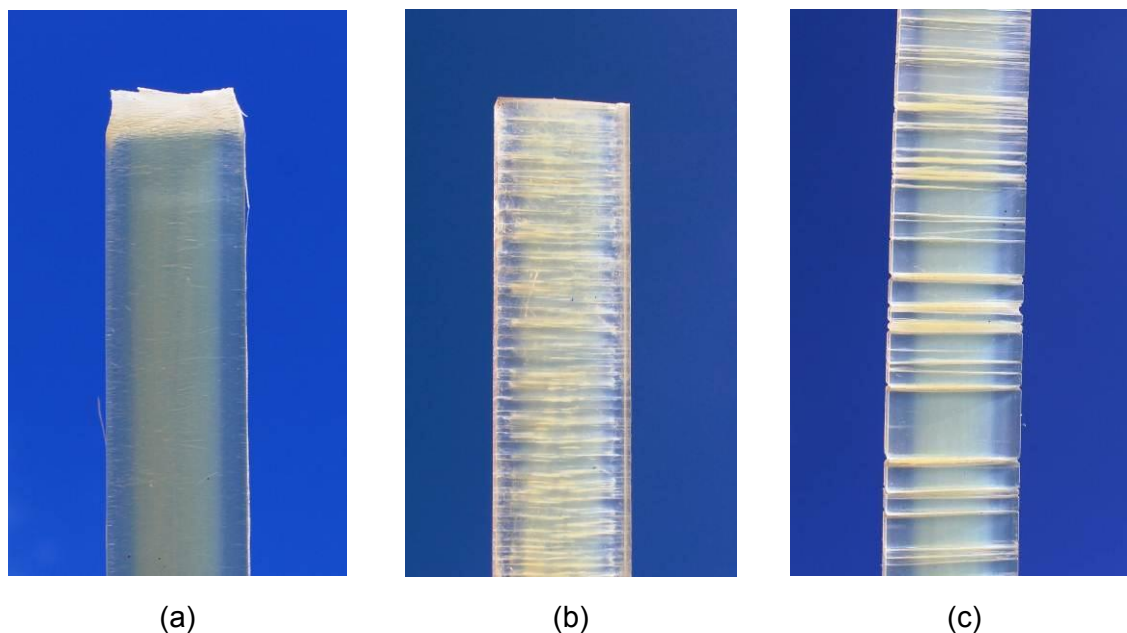


Figura 26 - Aspectos visuais das amostras da blenda PC/PBT após *stress cracking* sob tração: (a) 10 mm/min, (b) 1 mm/min e (c) 0,1 mm/min.

Atribuíram-se as fissuras finas à ocorrência de uma baixa difusão do etanol. A localização ao longo das arestas foi devida, possivelmente, à presença de tensões residuais decorrente do processo de injeção das amostras nessas regiões, que levou a concentração de tensão nos cantos vivos (as arestas). Por fim, as fissuras mais profundas foram consequência da difusão em massa do etanol, decorrente ao maior tempo de contato blenda/etanol. Entretanto, foi observado que a ruptura ocorreu apenas para as velocidades superiores, condições contrárias ao verificado no PBT.

Observou-se que a fratura, na velocidade de 10 mm/min, ocorreu na região da estrição, com característica frágil, sugerindo que houve uma difusão localizada do álcool, nesta região mais instável. A fratura observada, a 1 mm/min, se caracterizou como frágil (Figura 26(b)).

5.7.2 *Stress cracking* à tensão constante

O aspecto visual após ensaios de tração à tensão constante na presença de etanol para o PC, sob as cargas de 1800, 1200 e 600 N, estão representadas na Figura 27.

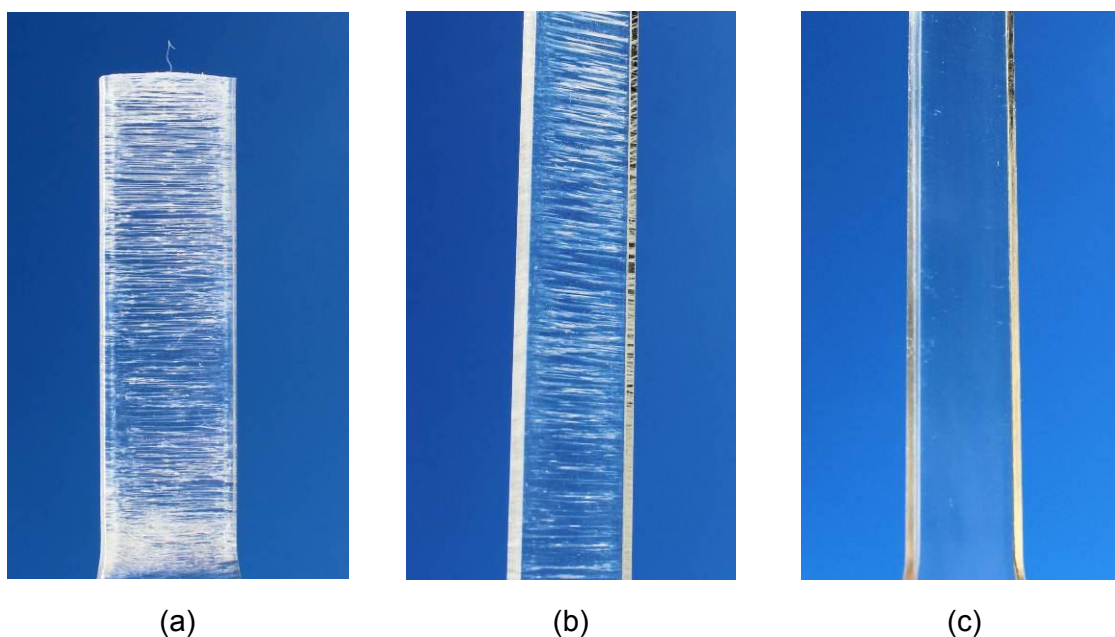


Figura 27 - Aspectos visuais das amostras de PC após *stress cracking* à tensão constante: (a) 1800N, (b) 1200N e (c) 600N.

Foi observado que quando aplicado simultaneamente o álcool selecionado e a carga de tração à tensão constante, fissuras perpendiculares à direção do esforço se apresentaram apenas para as cargas superiores 1800N (Figura 27 (a)) e 1200N (Figura 27 (b)). As amostras ensaiadas a 600N (Figura 27(c)) não apresentaram indicativos do fenômeno, caracterizando que este conjunto não foi suficiente para formação de microfissuras. Entretanto, as amostras analisadas a 1200 e 1800N foram perceptivelmente afetadas pelo conjunto fluido ativo e carga. Havendo fratura apenas para as amostras testadas a 1800N, as quais apresentaram uma grande concentração de microfissuras.

Verificou-se que o embranquecimento das amostras foi devido à difração da luz, que pode gerar opacidade do material (Rabello, 2000). Vale ressaltar que houve uma forte difusão para o teste na carga superior de 1800N (Figura 27(a)), conferindo as amostras um amolecimento logo após o término do ensaio, fato este observado apenas para estas condições.

Observou-se que as amostras testadas a 1200N (Figura 27(b)) apresentaram relativamente menos fissuras que as amostras ensaiadas a 1800N (Figura 27(a)), indicando que houve possivelmente uma menor difusão do etanol, o que confirma a menor deformação após o início do ensaio (Figura 19(b)) na qual se

obteve uma deformação de apenas 3% em relação ao ensaio sem etanol (Figura 19(a)).

O aspecto visual das amostras após ensaios de tração à tensão constante na presença de etanol para o PBT, sob as cargas de 1500, 1000, e 500N, estão apresentadas na Figura 28.

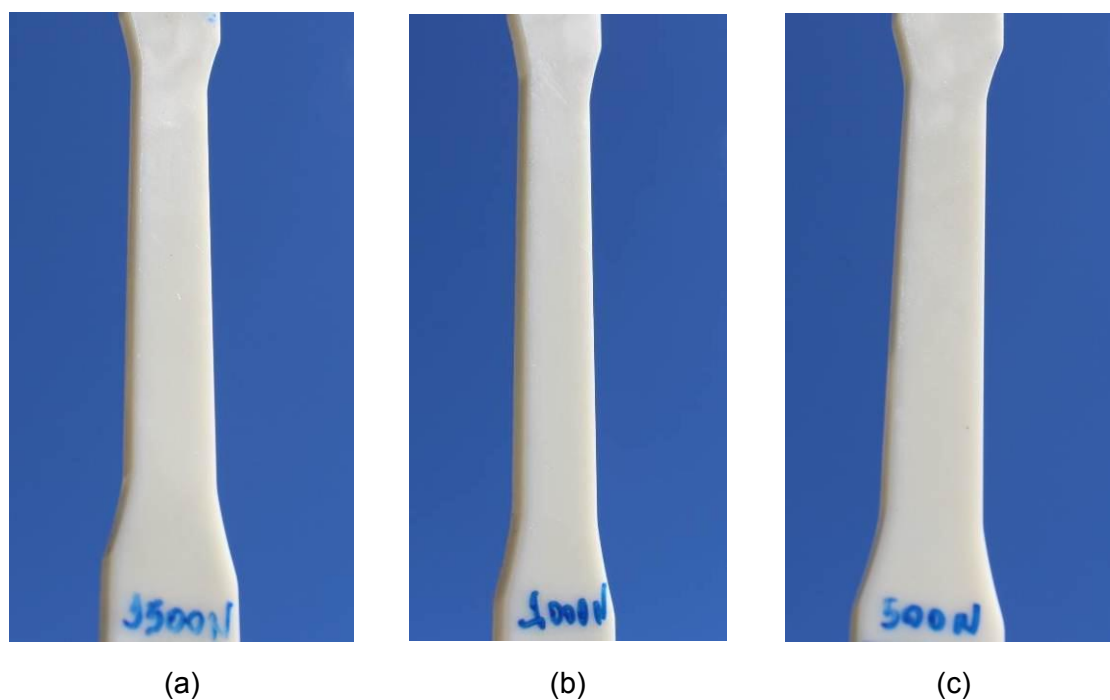


Figura 28 - Aspectos visuais das amostras de PBT após *stress cracking* à tensão constante: (a) 1500N, (b) 1000N e (c) 500N.

Foi observado que, mesmo com o uso do contraste preto, não se observou a formação de fissuras ou microfissuras ao longo das superfícies das amostras PBT para todas as cargas testadas na presença de etanol, indicando que este polímero se comportou resistente ao ESC também para este ensaio.

Isto foi possivelmente decorrente da baixa difusão do etanol nas regiões amorfas do PBT, sob as condições aplicadas, confirmando o que foi observado anteriormente na Figura 21, onde se observou variações inferiores a 1,5% quando comparados esses ensaios na ausência e na presença de etanol.

O aspecto visual das amostras após ensaios de tração à tensão constante na presença de etanol para a blenda PC/PBT, sob as cargas de 1875, 1250, e 625N, estão apresentadas na Figura 29.

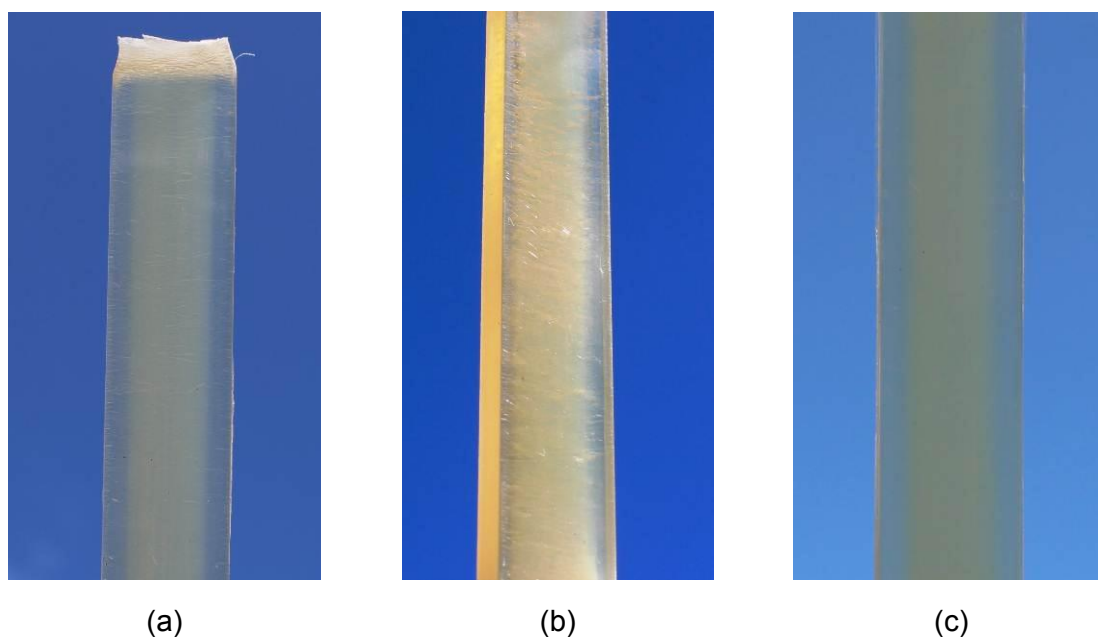


Figura 29 - Aspectos visuais das amostras de PC/PBT após *stress cracking* à tensão constante: (a) 1875N, (b) 1250N e (c) 625N.

Para as amostras testadas a 1875 e 1250N (Figura 29(a) e (b)) foram observadas poucas fissuras finas ao longo das superfícies, principalmente, na região próxima às arestas. As amostras analisadas a 625N (Figura 29(c)) não apresentaram nenhuma fissura superficial aparente.

As amostras ensaiadas a 1875N (Figura 29(a)) fraturaram na região de estrição, indicando que houve uma maior difusão localizada nesta região que é mais instável, conforme observado no ensaio de tração convencional a 10 mm/min (Figura 26(a)). Observou-se que as amostras testadas a 1250N apresentaram riscos finos ao longo da superfície, os quais favoreceram ainda assim a uma plastificação da blenda, conforme verificado na deformação da Figura 23, que se observou um aumento de aproximadamente 3% em relação ao teste na ausência de etanol.

Pode-se observar que as amostras da blenda testadas na maior velocidade (Figura 26(a)) e maior carga (Figura 29(a)) apresentaram aspectos visuais semelhantes, bem como, fraturas aparentemente frágil na região de estrição.

5.8 Microscopia Eletrônica de Varredura

Após realização das inspeções visuais, as superfícies e as fraturas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para isto, as amostras foram previamente recobertas por uma fina camada de ouro.

A seguir, são apresentadas as caracterizações realizadas para as amostras selecionadas após os ensaios mecânicos na presença de etanol para a velocidade superior (10 mm/min) e carga máxima suportada pelo PC e pela blenda. Como o PBT não foi afetado pelo ensaio à tensão constante, nenhuma amostra foi caracterizada pelo MEV.

5.8.1 Stress cracking sob tração convencional

A micrografia eletrônica da amostra de PC selecionada, realizada após ensaio mecânico de tração convencional a 10 mm/min em contato com etanol, está presente na Figura 30.

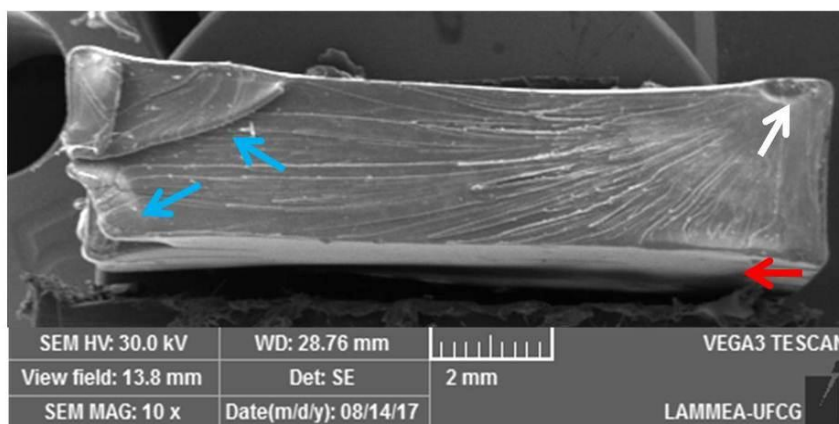


Figura 30 - Micrografia eletrônica da região de fratura da amostra selecionada de PC testada a 10 mm/min na presença de etanol. A seta branca indica a localização do início da fratura, a seta vermelha indica a direção de propagação da fratura e as setas azuis indicam a região de término da fratura.

Na Figura 30, observou-se que o início da fratura ocorreu na região apontada pela seta branca, indicando que este início se deu em um único ponto da superfície do corpo de prova, que estava em contato com o etanol. Verificou-se que a propagação se deu da direita para esquerda (seta vermelha) finalizando no outro lado da amostra (setas azuis). Constatou-se ainda que a fissura se propagou de forma

constante sobre toda a região de fratura. Ao final da amostra (setas azuis), as fissuras diminuíram sua velocidade de propagação e uma região dúctil foi formada, formando camadas elevadas (setas azuis), havendo uma maior dissipação de energia, em busca de se evitar a rápida propagação da fratura, conforme observado por Timóteo *et al.* (2008).

Ampliações na região de início de propagação da fissura (seta branca na Figura 30) estão presentes na Figura 31. As setas indicam a fissura inicial que possivelmente favoreceu a propagação da falha da amostra examinada. Verificou-se que esta fissura, muito fina, se propagou quase em sua totalidade através da amostra. Observou-se que a propagação da fratura ocorreu a partir da formação de fissuras subsequentes na direção radial, em acordo ao trabalho apresentado por Jansen (2004b).

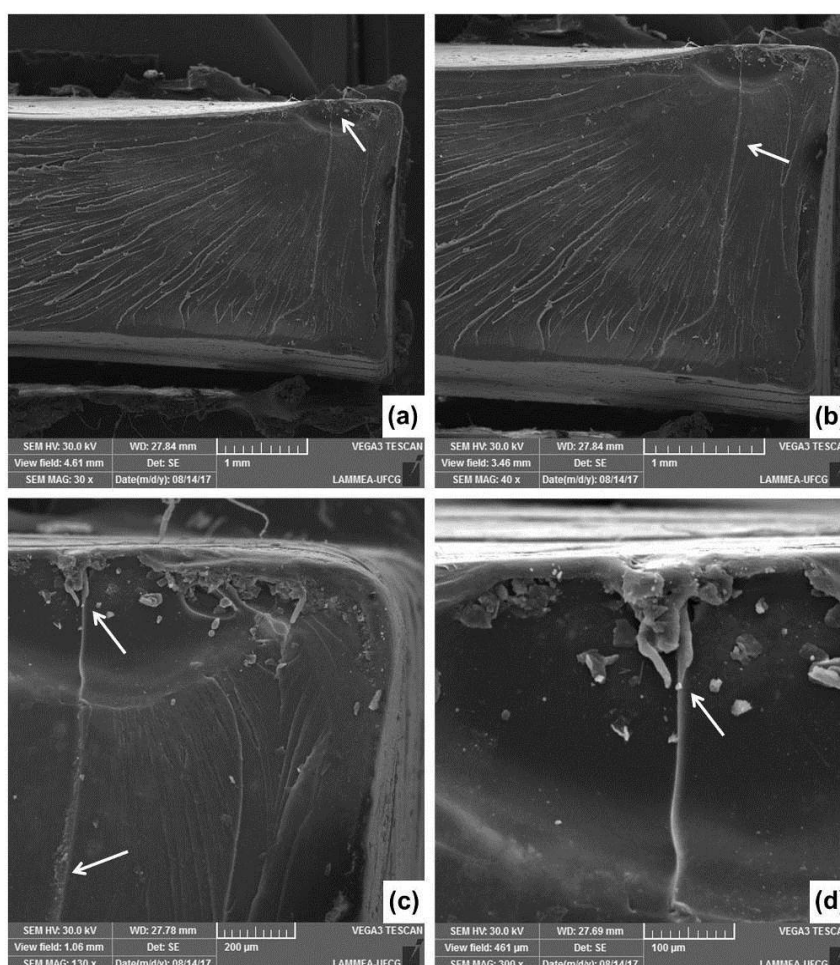


Figura 31 - Micrografias eletrônicas da superfície de fratura, na região onde se iniciou a fissura (seta branca na Figura 30) da amostra selecionada de PC selecionada em quatro ampliações: (a) 30x, (b) 40x, (c) 130x e (d) 300x. As setas indicam a fissura inicial.

Ampliações na região do fim da propagação da fissura (setas azuis na Figura 30) estão apresentadas na Figura 32. As setas presentes indicam a direção que houve as deformações por cisalhamento causadas pelo processo de fratura do material (Jansen e Nemeç, 2014).

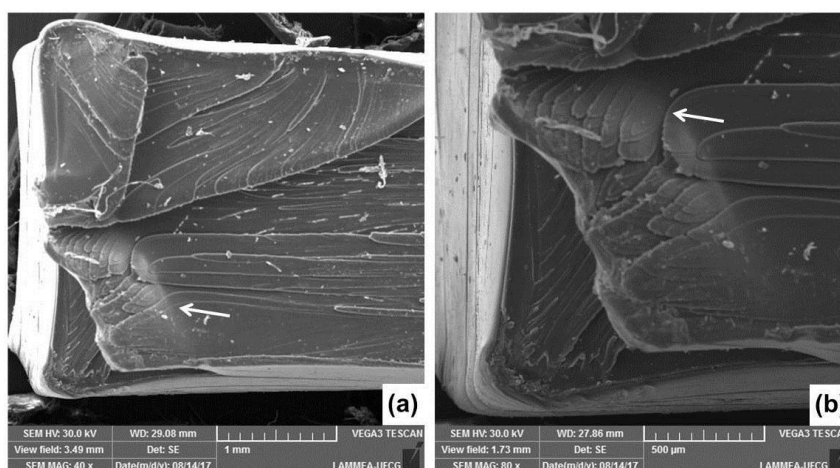


Figura 32 - Micrografias eletrônicas da superfície de fratura, na região onde se iniciou a fissura, (seta branca na Figura 30), da amostra selecionada de PC. As setas indicam a fissura inicial.

Na Figura 33, estão disponíveis as micrografias eletrônicas da superfície lateral da amostra de PC selecionada na Figura 30. Na ampliação de 10x (Figura 33(a)), pode verificar que a amostra apresenta inúmeros arranhões perpendiculares ao esforço, localizados, principalmente, na região das arestas, conforme observado, anteriormente, na análise de aspecto visual na Figura 24. Na ampliação 40x (Figura 33(b)), confirma-se que os arranhões foram superficiais e que alguns poucos foram mais profundos (Figura 33(c) e (d)). Na ampliação máxima (3.000x), Figura 33(f), a fissura destacada apresenta uma espessura de aproximadamente $0,5\mu\text{m}$. Isto pode confirmar que a difusão ocorreu preferencialmente em posições localizadas, aquelas que apresentaram uma maior instabilidade, e já apresentaram uma propagação inicializada. Tem-se que os arranhões superficiais indicando uma tendência à nucleação das fissuras, mas não houve energia suficiente para sua propagação. Lembrando que para maiores velocidade à fratura ocorreu mais rapidamente, conferindo assim, um tempo de contato do etanol com a amostra, muito menor em relação às demais velocidades (Figura 13).

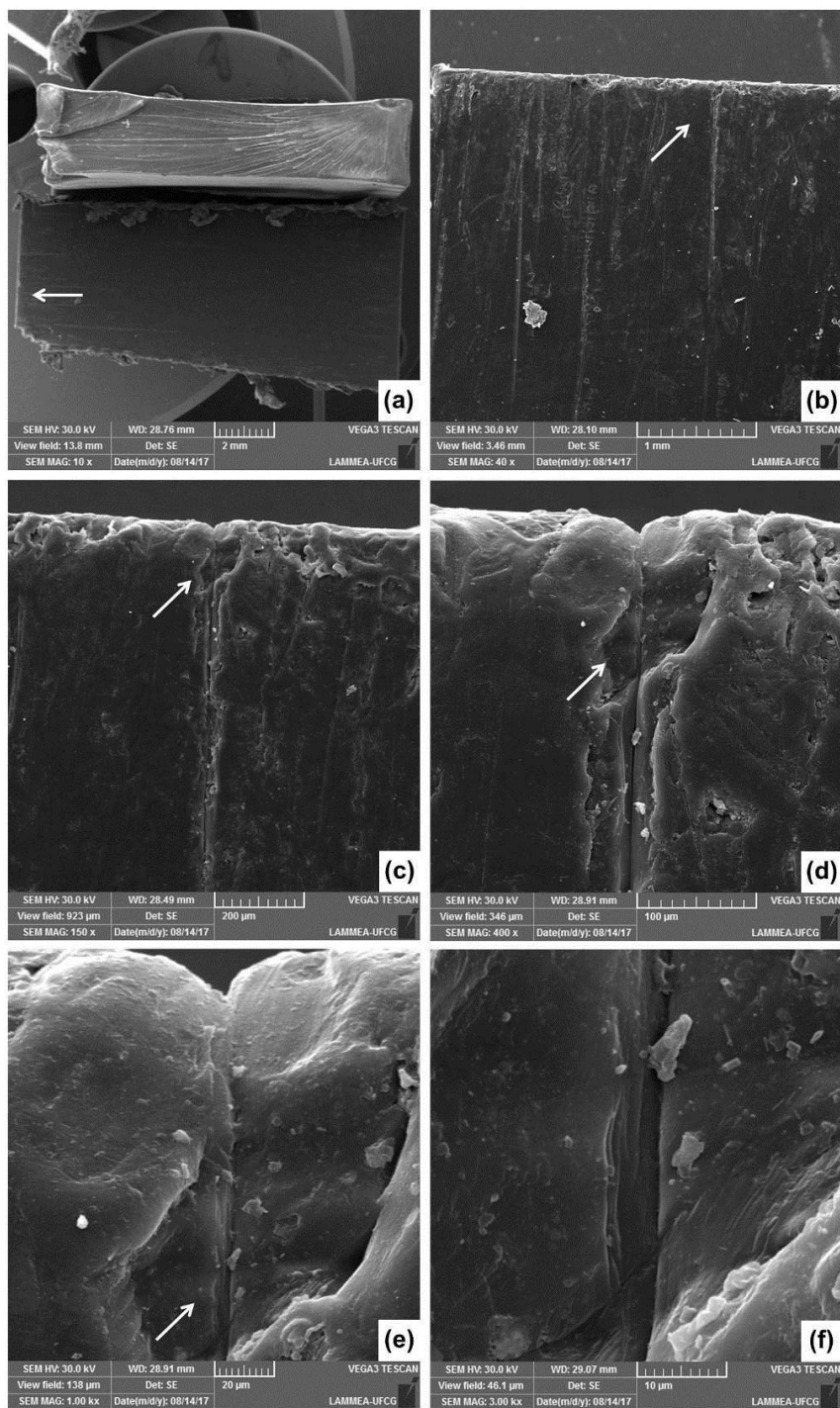


Figura 33 - Micrografias eletrônicas da superfície lateral da amostra de PC testada a 10 mm/min na presença de etanol em diferentes ampliações. As setas indicam as regiões de ampliação.

As micrografias eletrônicas da superfície lateral da amostra selecionada de PBT após ensaio mecânico de tração convencional a 10 mm/min em contato com etanol, estão presentes na Figura 34. A amostra selecionada não fraturou durante o ensaio, por isto, a análise foi realizada na superfície lateral.

Na Figura 34(a), foi observada a presença de inúmeras microfissuras paralelas entre si e perpendiculares ao esforço aplicado no ensaio, conforme visualizado na Figura 25.

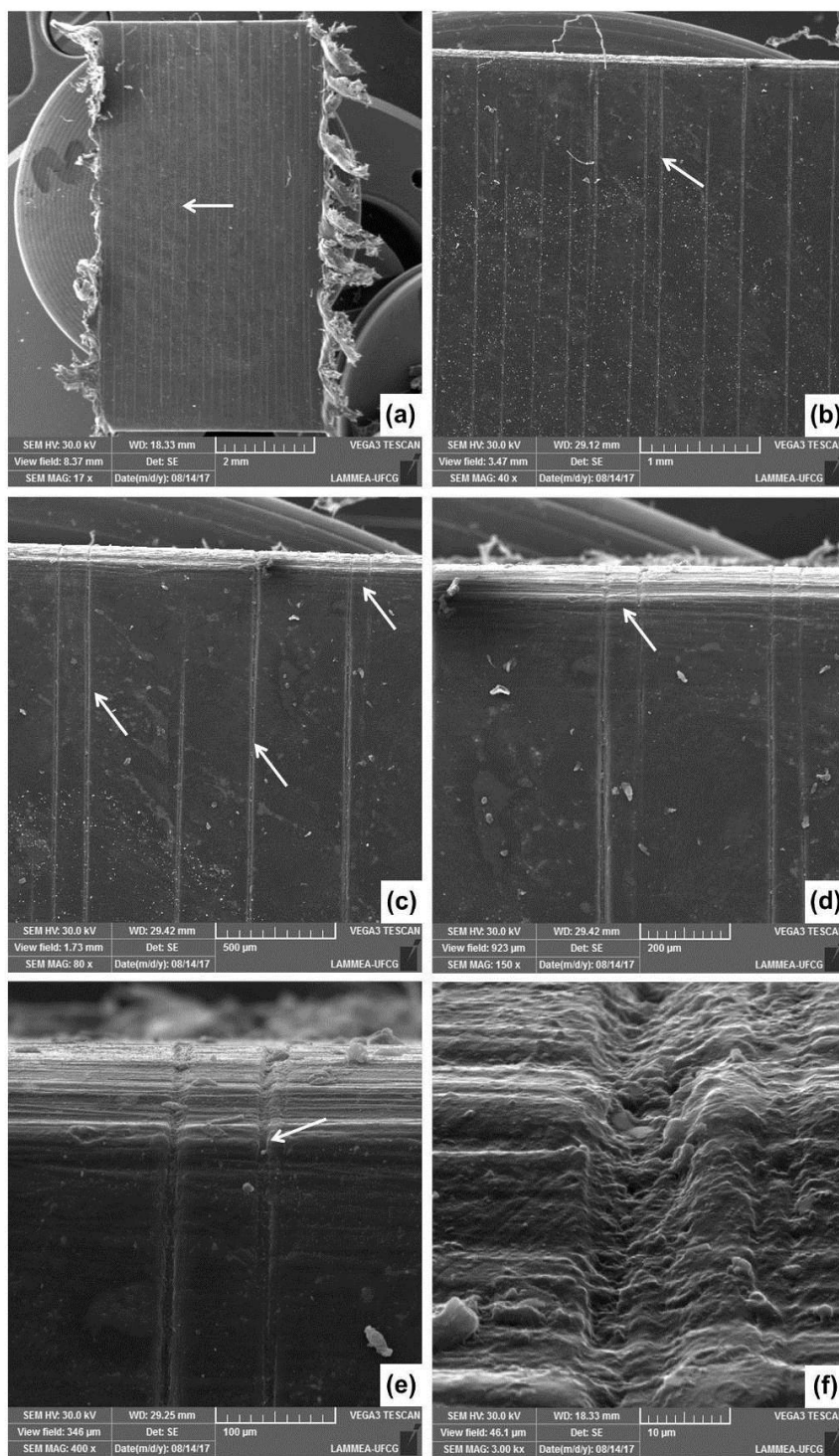


Figura 34 - Micrografias eletrônicas da superfície lateral da amostra selecionada de PBT testada a 10 mm/min na presença de etanol. (a) visão geral da superfície examinada (ampliação 17x). A seta branca indica a direção do esforço durante o ensaio. (b) ampliação 40x, (c) ampliação 80x, (d) ampliação 150x, (e) ampliação 400x e (f) ampliação 3.000x. As setas indicam a localização de algumas fissuras presentes.

Na Figura 34 (b), verificou-se que as fissuras atravessaram quase que totalmente a superfície da amostra. Essas fissuras se apresentaram separadas uma da outra a uma distância entre 150 e 350 μm . A fissura destacada nas Figura 34 (e) e (f) possui aproximadamente 11,5 μm de espessura e 5 μm de profundidade. Indicando que o etanol não se difundiu em massa no PBT na condição deste ensaio, mas conseguiu danificar o aspecto superficial da amostra examinada. Acredita-se que as regiões afetadas correspondam às regiões amorfas presentes na estrutura do PBT.

A micrografia eletrônica da amostra da blenda PC/PBT selecionada, após ensaio mecânico de tração convencional a 10 mm/min, em contato com etanol, está presente na Figura 35.

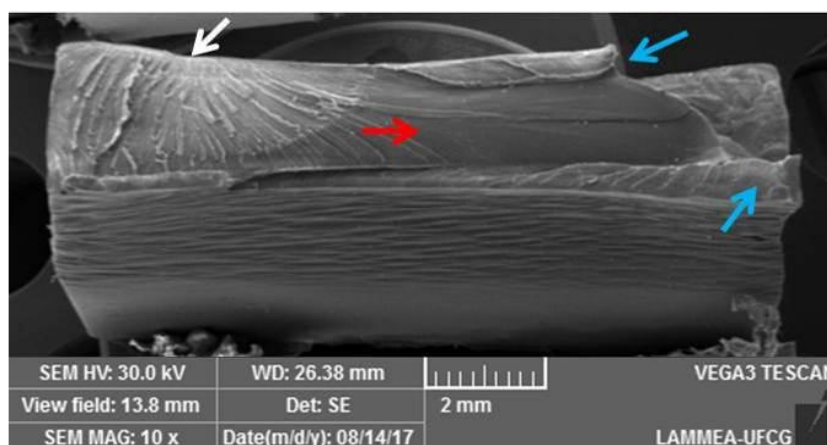


Figura 35 - Micrografia eletrônica da região de fratura da amostra da blenda PC/PBT testada a 10 mm/min na presença de etanol. A seta branca indica a localização do início da fratura, a seta vermelha indica a direção de propagação da fratura e as setas azuis indicam a região de término da fratura.

O início da fissura ocorreu provavelmente na região superior à esquerda (seta branca), indicando que este início se deu em um único ponto da superfície da amostra, que estava em contato com o etanol. Verificou-se que a propagação se deu da esquerda para direita (seta vermelha), com propagação radial ao local de nucleação da fissura (Jansen, 2004b), finalizando no outro lado da amostra (setas azuis). Observou-se que a fissura se propagou de forma constante em toda a região lisa central de fratura. Sendo verificada, nas bordas da outra extremidade, a presença de uma região dúctil, formando camadas elevadas (setas azuis), comportamento aparentemente semelhante ao observado no PC (Figura 30).

Entretanto, notou-se que a região dúctil se apresentou na forma de “lábios de cisalhamento” (*shear lips*), que é um modo de fissuramento comumente encontrado no PC, como proposto por Ward e Sweeney (2004).

Na Figura 36, estão presentes as ampliações da região de início da fratura (Figura 35 – seta branca). Verificou-se que se tratou de uma região com predomínio de características de uma fratura dúctil, rugosidade, com a presença de pequenas microfissuras finas (espessuras em torno de 1 μm) espalhadas pela superfície e dispostas perpendicularmente à direção de propagação de fratura (Figura 36 (c) e (d)). Foi observado que a propagação foi dada a partir da direção radial ao início da fratura, como anteriormente analisado por Jansen (2004b).

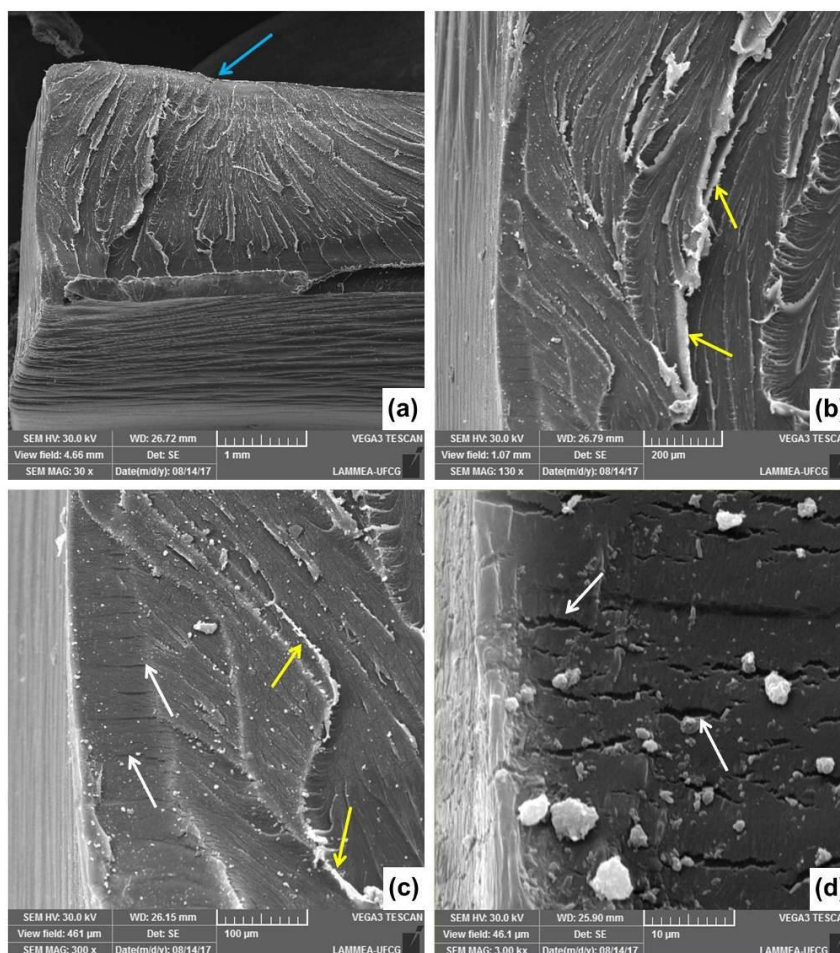


Figura 36 - Micrografias eletrônicas da superfície de fratura, na região onde se iniciou a fissura (seta branca na Figura 35) da amostra da blenda PC/PBT selecionada em quatro ampliações: (a) 30x, a seta branca indica a localização do início da fratura, (b) 40x, (c) 130x e (d) 300x. As setas brancas indicam a presença de microfissuras e as setas amarelas indicam os rasgamentos dúcteis do material.

Na Figura 37, estão presentes as ampliações na região central da superfície de fratura da amostra selecionada da blenda PC/PBT (Figura 35). Verifica-se que se tratou de uma região predominantemente lisa (característica de polímeros frágeis) (Figura 37(a)). Foi observada a presença de uma fina fissura central (cerca de 17 μm de espessura) (Figura 37(b) e (c)). Detectou-se, nesta mesma região de fissura, a presença de inúmeros microfibrilamentos rompidos ((Figura 37(d))

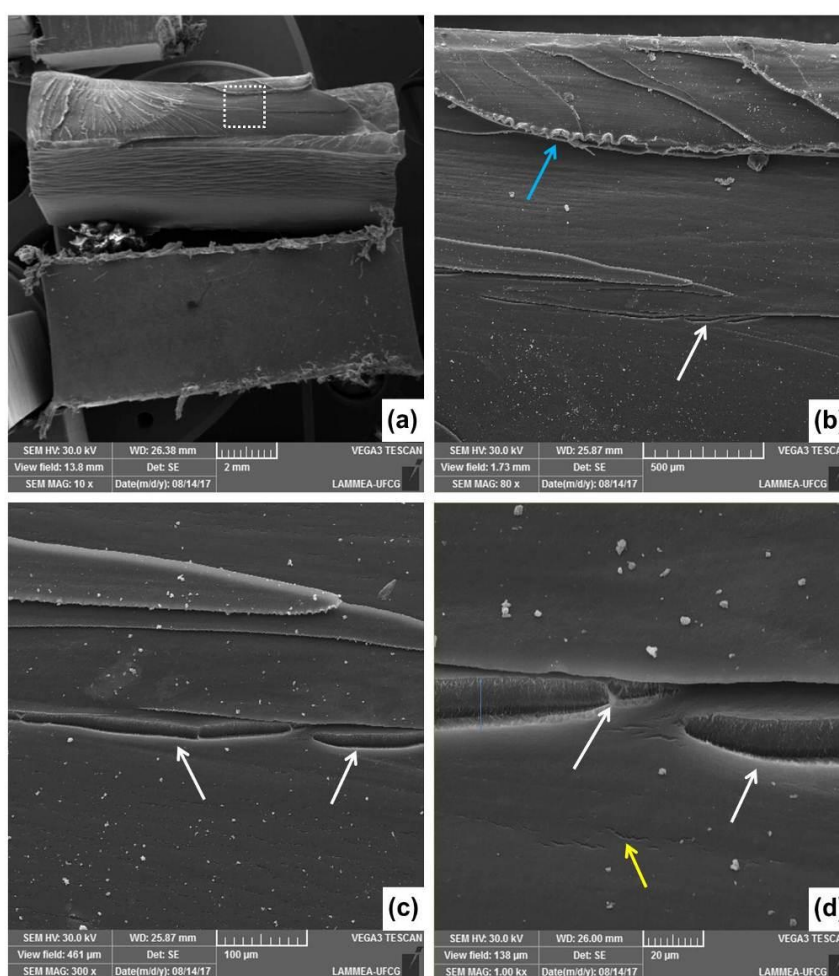


Figura 37 - Micrografias eletrônicas da superfície de fratura da amostra selecionada da blenda PC/PBT (Figura 35): (a) visão geral da amostra: as linhas tracejadas indicam a região a ser examinada, (b) a seta azul indica a presença dos “lábios de cisalhamento” (*shear lips*) e a seta branca indica a presença de uma microfissura (c) ampliação na fissura (300x) e (d) as setas brancas revelam os microfibrilamento presentes na fissura e a seta amarela apresenta algumas microfissuras menores.

Ficou evidenciado que o etanol alterou o comportamento no modo de falha dos materiais analisados, observando principalmente fraturas de modo frágeis, confirmando sua atuação com agente ESC.

5.8.2 Stress cracking à tensão constante

A micrografia eletrônica da amostra selecionada de PC, após teste ESC, na presença de etanol, à tensão constante de 1800N, está disponível na Figura 38.

Observa-se, na Figura 38, que a superfície da fratura apresentou quatro características distintas: (i) presença de até oito pontos de difusão do etanol (setas brancas), (ii) fissura central espelhada (seta amarela), (iii) presença de uma pequena região dúctil (seta vermelha) e (iv) região majoritariamente plana e lisa, característica de polímeros frágeis. Acredita-se que o etanol se difundiu a partir de localizações específicas, como concentradores de tensão, ao longo da superfície (setas brancas).

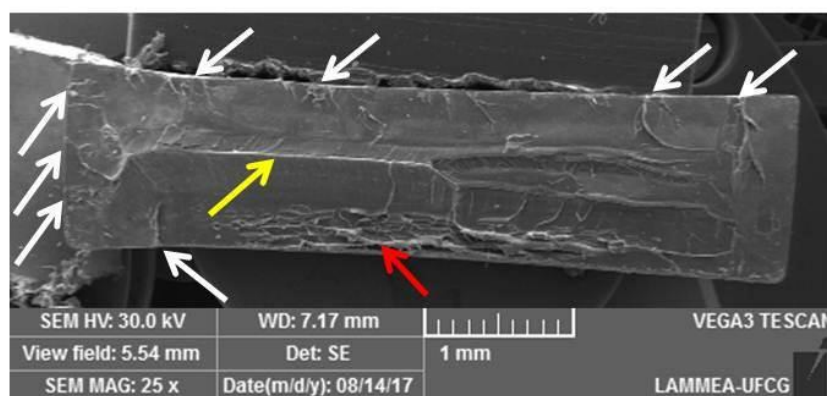


Figura 38 - Micrografia eletrônica da superfície de uma amostra de PC, após ensaio ESC sob tensão constante de 1800N na presença de etanol. As setas brancas indicam os locais de difusão do etanol, a seta amarela aponta a fissura espelhada e a seta vermelha indica a região com morfologia dúctil.

A presença dos pontos de difusão muito próximos (lado esquerdo da Figura 38) favoreceu o intumescimento do polímero nesta região, reduzindo a energia local, propiciando a nucleação e favorecendo a propagação da fissura (seta amarela). A propagação da fratura foi rápida em quase toda a superfície, com exceção da área na parte inferior da amostra examinada (seta vermelha). Nesta região inferior, acredita-se que o material tentou dissipar ao máximo a energia para segurar a propagação da fratura, deformando-se plasticamente, gerando a rugosidade de uma fratura caracteristicamente dúctil. Isto ainda foi possível pelo fato do etanol não ter se difundido nesta região (ausência de pontos de difusão).

Na Figura 39, encontram-se as micrografias eletrônicas da região à esquerda da amostra presentes na Figura 38. Na Figura 39 (c), foi observado que a

fissura em destaque, foi formada em decorrência da cavitação das microfibrilas anteriormente presentes, apresentou uma espessura próxima de 11,5 μm , na entrada, e se estendeu para dentro do polímero por aproximadamente 420 μm .

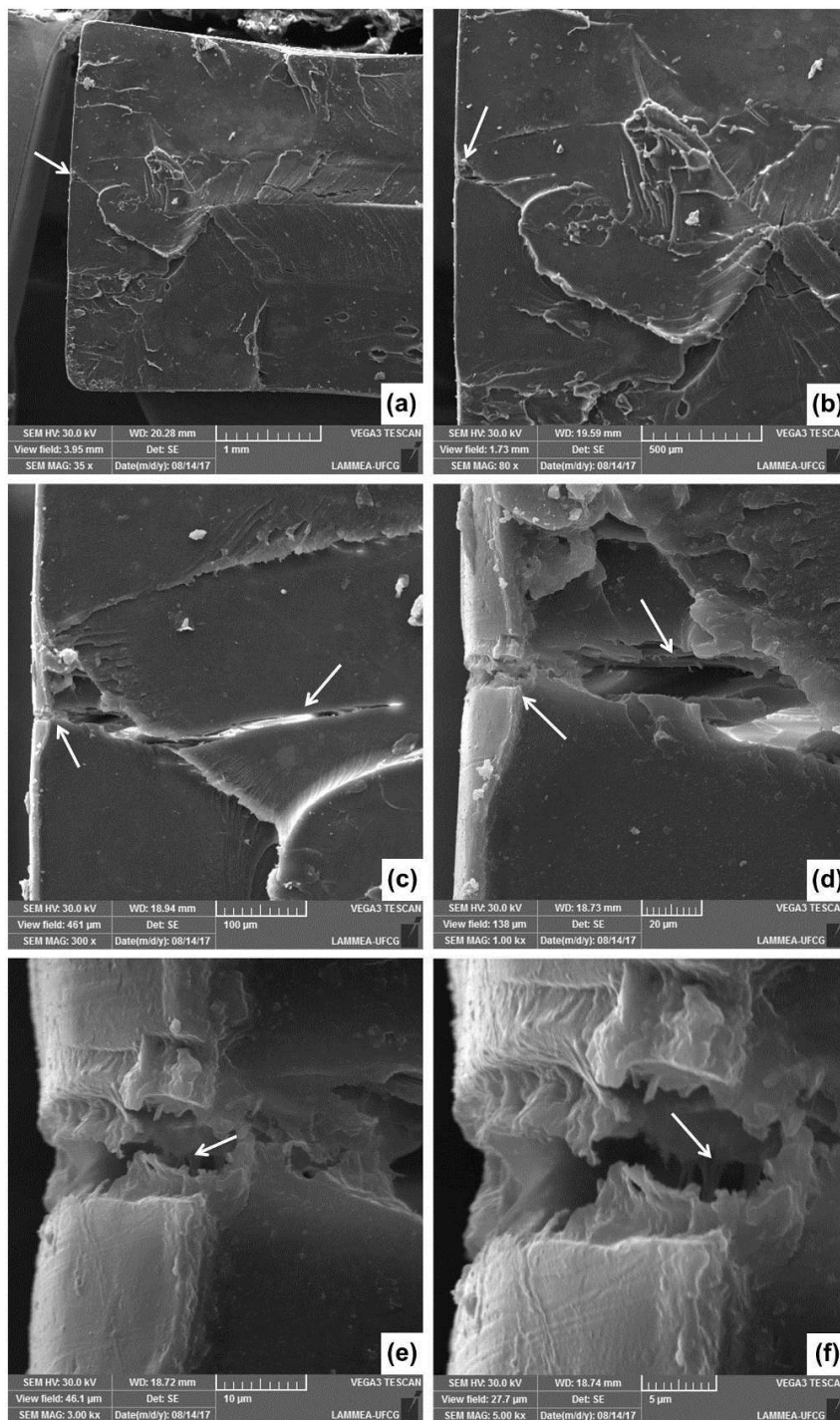


Figura 39 - Micrografia eletrônica da superfície de uma amostra de PC selecionada, após ensaio ESC sob tensão constante de 1800N na presença de etanol (região à esquerda da Figura 38 (a)). Em (a) e (b), as setas indicam o local que houve a difusão preferencial do etanol na amostra; (c) mostra a fissura formada; (d), (e) e (f) destacam a cavidade formada.

Na Figura 39(d), verificou-se que a cavidade interna da fissura apresentou locais com aberturas próximas de $25\ \mu\text{m}$ (o dobro do tamanho encontrado para a entrada da fissura), o que indica que isto favoreceu a difusão do etanol até a região para a fissura espelhar (Figura 38 - seta amarela). Foi verificado, na Figura 39 (e) e (f), a presença de algumas microfibrilas não rompidas, que apresentam espessura entre $1,5$ e $4,5\ \mu\text{m}$. Segundo Kambour (1964), estima-se que as microfissuras presentes no PC são compostas de aproximadamente 45% de vazios e 55% de fibrilas.

As micrografias eletrônicas da superfície da amostra selecionada da blenda PC/PBT, após teste ESC, na presença de etanol, sob tensão constante de 1875N , estão disponíveis na Figura 40.

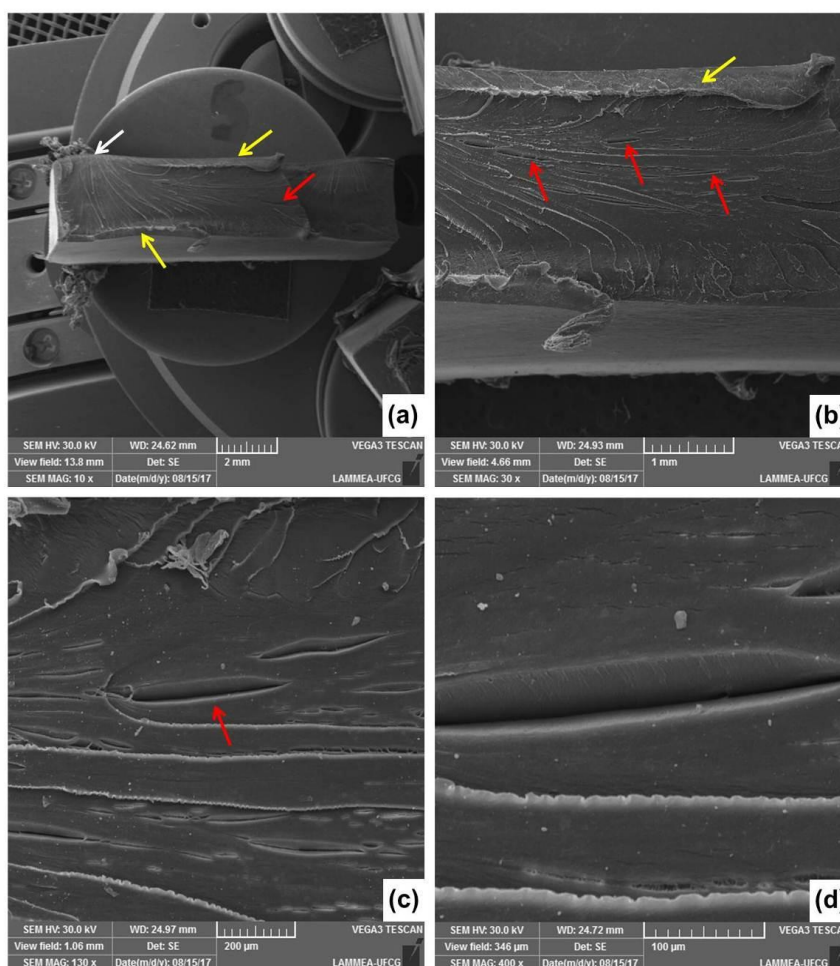


Figura 40 - Micrografias eletrônicas da superfície da amostra selecionada da blenda PC/PBT após ESC à tensão constante a 1875N na presença de etanol em quatro ampliações. A seta branca indica a locação do início da fratura, a seta vermelha mostra microfissuras e as setas amarelas apontam a presença dos “lábios de cisalhamento” (*shear lips*).

A seta branca indica a provável localização do início da fratura, enquanto que a presença de uma região central majoritariamente lisa, característica de polímeros frágeis é indicada pela seta vermelha. Novamente, foi observada, na blenda PC/PB, a presença de “lábios de cisalhamento” (*shear lips*), nas proximidades das arestas maiores, que são característicos de polímeros vítreos como PC (Pitman e Ward, 1979) e poli (éter sulfona) (PES) (Hine *et al.*, 1981), que surgem como forma de dissipação da energia da fratura. Na Figura 40(c), foram encontradas várias microfissuras, curtas e longas, com espessuras variando entre 5 e 50 μm , sem presença de microfibrilas, indicando que o material foi arrastado durante o *stress cracking* (Ward e Sweeney, 2004).

Ficou observado que no ensaio à tensão constante, o etanol afetou também o modo de fraturas dos materiais analisados, sendo predominantemente observado superfícies de fraturas lisas, características de polímeros frágeis.

6 CONCLUSÕES

A resistência ao *stress cracking* (ESC) do policarbonato (PC), do polibutileno tereftalato (PBT) e da blenda PC/PBT (55/45) foi analisada na presença de etanol sob dois ensaios mecânicos: tração simples e tração à tensão constante.

Quanto à blenda polimérica PC/PBT, confeccionada via extrusão, não se teve indícios da ocorrência de reações de transesterificação, houve a detecção de uma fase cristalina superior ao polímero cristalizável puro (PBT), sua resistência térmica foi a menor e sua estabilidade térmica foi intermediária aos polímeros puros.

A blenda apresentou comportamento semelhante ao PC quanto à absorção de etanol, indicando sua afinidade com este fluido. Os testes mecânicos indicaram que o etanol atuou com agente ESC, afetando as suas propriedades de resistência e alongamento, principalmente para o PC e para a blenda.

Por fim, após ensaio ESC, foi verificado, através da inspeção visual e da microscopia eletrônica de varredura (MEV), que a densidade, a intensidade e a localização das microfissuras, apresentaram comportamento dependente da velocidade, da carga aplicada e do material analisados.

SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Com base no estudo apresentado, foram sugeridos como futuras pesquisas os seguintes temas:

- *Stress cracking* de blenda PC/PBT em presença de diferentes agentes químicos: metanol, butanol, propanol, ácido acético, acetona, óleos, gasolina etc.
- Efeito da composição da blenda PC/PBT na resistência ao ESC na presença de álcoois.
- *Stress cracking* em blendas PC/PBT micro ou nano estruturadas com argilas ou fibras de vidro na presença de álcoois.
- *Stress cracking* de blendas PC/PBT compatibilizadas na presença de álcoois.
- Efeito combinado da fotodegradação e do *stress cracking* de blendas PC/PBT na presença de álcoois.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-SAIDI, L. F.; MORTENSEN, K.; ALMDAL, K. Environmental stress cracking resistance. Behaviour of polycarbonate in different chemicals by determination of the time-dependence of stress at constant strains. **Polymer Degradation and Stability**, v. 82, n. 3, p. 451-461, 2003.

ALTSTÄDT, V. The influence of molecular variables on fatigue resistance in stress cracking environments. **Advances in Polymer Science**. v.188, p.105-152, 2005.

ANDENA, L.; CASTELLANI, L.; CASTIGLIONI, A.; MENDOGNI, A.; RINK, M.; SACCHETTI, F. Determination of environmental stress cracking resistance of polymers: Effects of loading history and testing configuration. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 101, p. 33-46, 2013.

ANDENA, L.; RINK, M.; MARANO, C.; BRIATICO-VANGOSA, F.; CASTELLANI, L. Effect of processing on the environmental stress cracking resistance of high-impact polystyrene. **Polymer Testing**, v. 54, p. 40-47, 2016.

ANSARI, S. P.; MOHAMMAD, F. Studies on nanocomposites of polyaniline and zinc oxide nanoparticles with supporting matrix of polycarbonate. **ISRN Materials Science**, 2012.

ANTIC, V. V.; PERGAL, M. V. Poly(butylene terephthalate) - Synthesis, Properties, Application. In: THOMAS, S. e P.M., V. (Ed.). **Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics**. Salem: John Wiley & Sons, 2011. cap. 5, p.127-180.

ARAVIND, I.; EICHHORN, K.-J.; KOMBER, H.; JEHNICHEN, D.; ZAFEIROPOULOS, N. E.; AHN, K. H.; GROHENS, Y.; STAMM, M.; THOMAS, S. A study on reaction-induced miscibility of poly(trimethylene terephthalate)/polycarbonate. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 1569-1578, 2009.

ARNOLD, J. C. Craze initiation during the environmental stress cracking of polymers. **Journal of Materials Science**, v. 30, p. 655-660, 1995a.

_____. The influence of liquid uptake on environmental stress cracking of glassy polymers. **Materials Science and Engineering A**, v. 197, p. 119-124, 1995b.

ASTM, D. 638. **Standard test method for tensile properties of plastics**, 2002.

BAGHERI, H.; ROOSTAIE, A. Polybutylene terephthalate/nickel oxide nanocomposite as a fiber coating. **Analytica Chimica Acta**, v. 863, p. 20-28, 2015.

BAI, H.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; ZHANG, X.; ZHOU, W. Toughening modification of PBT/PC blends by PTW. **Polymer Testing**, v. 24, n. 2, p. 235-240, 2005.

BERGAMINI, P. A. **Reciclagem de Policarbonato por Meio da Composição de Blendas de ABS/PC**. 2015. 87f. Dissertação (Mestrado). Universidade Presbiteriana Mackenzie, São Paulo, SP.

BLUNDELL, D. On the interpretation of multiple melting peaks in poly (ether ether ketone). **Polymer**, v. 28, n. 13, p. 2248-2251, 1987.

BONNIA, N. N.; AHMAD, S. H.; SURIP, S. N.; NURUL, S. S.; AZLINA, H. N.; ANUAR, H. Mechanical properties and environmental stress cracking resistance of rubber toughened polyester/clay composite. **Advanced Materials Research**, v. 576, p. 318-321, 2012.

BOYD, R. D.; BADYAL, J. P. S. Silent discharge treatment of immiscible polystyrene-polycarbonate polymer blend surfaces. **Macromolecules**, v. 30, n. 3658-3663, 1997.

BREEN, J. Environmental stress cracking of PVC and PVC-CPE. Part III Crack growth. **Journal of Materials Science**, v. 30, n. 22, p. 5833-5840, 1995.

CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R.; ALMEIDA, Y. M. B. **Cristalização de Polímeros - Tratamento de Dados e Modelagem Macrocinética**. ANP PRH-28/DEQ/UFPE. Recife, PE. 2016

CHENG, J. J.; POLAK, M. A.; PENLIDIS, A. influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. **Tunnelling and Underground Space Technology**, v. 26, n. 4, p. 582-593, 2011.

CIMMINO, S.; DI LORENZO, M.; SILVESTRE, C. Thermal and morphological analysis of isotactic poly (1-butene) / hydrogenated oligocyclopentadiene blends. **Thermochimica Acta**, v. 321, n. 1, p. 99-109, 1998.

DAMASCENO, L. G. **Resistência do policarbonato ao environmental stress cracking (ESC) sob a influência de concentradores de tensão em contato com o álcool isopropílico e metanol**. 2010. 114f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Tecnologia Senai Cimatec, Salvador, BA.

DE PAOLI, M. A. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2009.

DECARLI, J. R. Transesterificação em blendas de polibutileno tereftalato (PBT). **Polímeros**, v. 17, n. Jul/Set, p. 16-20, 1993.

DESHMUKH, G. S.; PESHWE, D. R.; PATHAK, S. U.; EKHE, J. D. A study on effect of mineral additions on the mechanical, thermal, and structural properties of poly(butylene terephthalate) (PBT) composites. **Journal of Polymer Research**, v. 18, n. 5, p. 1081-1090, 2010.

DESHMUKH, G. S.; PESHWE, D. R.; PATHAK, S. U.; EKHE, J. D. Nonisothermal crystallization kinetics and melting behavior of poly(butylene terephthalate) (PBT) composites based on different types of functional fillers. **Thermochimica Acta**, v. 581, p. 41-53, 2014.

DEVAUX, J.; GODARD, P.; MERCIER, J. P. Bisphenol - A polycarbonate - poly(butylene terephthalate) transesterification. I. theoretical study of the structure and of the degree of randomness in four-component copolycondensates. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 20, n. 10, p. 1875-1880, 1982.

DEVAUX, J.; GODARD, P.; MERCIER, J. P.; TOUILLAUX, R.; DEREPPE, J. M. Bisphenol - A polycarbonate-poly(butylene terephthalate) transesterification. II. structure analysis of the reaction products by IR and ^1H and ^{13}C NMR. **Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 20, n. 10, p. 1881-1894, 1982b.

DUPONT. Molding Guide. **Crastin PBT**, 2004.

FARIAS, R. F.; CANEDO, E. L.; WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S. Environmental stress cracking of poly(3-hydroxybutyrate) under contact with sodium hydroxide. **Materials Research**, v. 18, n. 2, p. 258-266, 2015.

FAULKNER, D. L. The role of surfactant structure and monoethanolamine in the environmental stress cracking of polycarbonate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 32, p. 4909-4917, 1986.

GAO, F.; TONG, L.; FANG, Z. Effect of a novel phosphorous–nitrogen containing intumescent flame retardant on the fire retardancy and the thermal behaviour of poly(butylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 6, p. 1295-1299, 2006.

GONG, B.; PARSONS, G. N. Quantitative in situ infrared analysis of reactions between trimethylaluminum and polymers during Al_2O_3 atomic layer deposition. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, n. 31, p. 15672-15682, 2012.

GRELLMANN, W.; SEIDLER, S. **Polymer testing**. 2^a Ed. München: Hanser, 2013. .

HANSEN, C. M. Aspects of solubility, surfaces and diffusion in polymers. **Progress in Organic Coatings**, v. 51, n. 1, p. 55-66, 2004.

HEMAIS, C. A. Polímeros e a indústria automobilística. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 13, n. 2, p. 107-114, 2003.

HENG, Z.; CHEN, Y.; ZOU, H.; LIANG, M. Investigations of environmental stress cracking resistance of LDPE/UHMWPE and LDPE/EVA blends. **Plastics, Rubber and Composites**, v. 44, n. 6, p. 218-225, 2015.

HINE, P.; DUCKETT, R.; WARD, I. A study of the fracture behaviour of polyethersulphone. **Polymer**, v. 22, n. 12, p. 1745-1753, 1981.

HOPFE, I.; POMPE, G.; EICHHORN, K.-J. Ordered structures and progressive transesterification in PC-PBT melt blends. **Polymer**, v. 38, n. 10, p. 2312-2327, 1997.

HOPFE, I.; POMPE, G.; EICHHORN, K. J.; HÄUßLER, L. FTIR spectroscopy of PC-PBT melt blends - Influence of crystallite morphology and copolyester content. **Journal of Molecular Structure**, v. 349, p. 443-446, 1995.

ISO. 22088 **Plastics - Determination of resistance to environmental stress cracking (ESC) - Part 2: Constant tensile load method**. Switzerland, 2006.

JALEH, B.; PARVIN, P.; SHEIKH, N.; ZIAIE, F.; HAGHSHENAS, M.; BOZORG, L. Evaluation of physico-chemical properties of electron beam-irradiated polycarbonate film. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, n. 11-12, p. 1715-1719, 2007.

JANG, B. N.; WILKIE, C. A. A TGA/FTIR and mass spectral study on the thermal degradation of bisphenol A polycarbonate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 86, n. 3, p. 419-430, 2004.

JANSEN, J. Characterization of plastics in failure analysis. **Materials Park: ASM International**, p. 437-459., 2002.

_____. Environmental stress cracking - The plastic killer. **Advanced Materials & Processes**, v. 162, n. 6, p. 50-53, 2004a.

_____. Fractographic characterization of polycarbonate failure modes. **Stork Technimet, Inc**, 2004. 2004b.

JANSEN, J. A.; NEMEC, J. N. Creep rupture failure under conditions of static strain. **The Madison Group**, 2014.

KAMBOUR, R. P. Refractive indices and compositions of crazes in several glassy polymers. **Journal of Polymer Science: Part A**, v. 2, p. 4150-4163, 1964.

KIM, J.; NICHOLS, M. E.; ROBERTSON, R. E. The annealing and thermal analysis of poly (butylene terephthalate). **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 32, n. 5, p. 887-899, 1994.

LAURINDO, V. **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas Policarbonato/ Poli (Tereftalato de Butileno) (PC/PBT) Compatibilizadas e Nanoestruturadas**. 2012. 122f. Dissertação (Mestrado). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

LEWIS, P. R. Environmental stress cracking of polycarbonate catheter connectors. **Engineering Failure Analysis**, v. 16, n. 6, p. 1816-1824, 2009.

LI, J.-L.; WANG, X.-F.; YANG, C.-J.; YANG, J.-H.; WANG, Y.; ZHANG, J.-H. Toughening modification of polycarbonate/poly(butylene terephthalate) blends achieved by simultaneous addition of elastomer particles and carbon nanotubes. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 90, p. 200-210, 2016.

LI, X. Environmental stress cracking resistance of a new copolymer of bisphenol-A. **Polymer Degradation and Stability**, v. 90, n. 1, p. 44-52, 2005.

LIN, G.-P.; LIN, L.; WANG, X.-L.; CHEN, L.; WANG, Y.-Z. PBT/PC blends compatibilized and toughened via copolymers in situ formed by MgO - catalyzed transesterification. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 4, p. 1282-1291, 2015.

LIN, L.; SCHLARB, A. K. A study on environmental stress cracking in nano-SiO₂-filled polycarbonate. **Journal of Materials Science**, v. 47, n. 18, p. 6614-6620, 2012.

MAI, Y.-W. Environmental stress cracking of glassy polymers and solubility parameters. **Journal of Materials Science**, v. 21, n. 3, p. 904-916, 1986.

MANJUNATHA NANJEGOWDA, L.; BOMMULU, R.; JUIKAR, V.; HATNA, S. Investigation on the influence of different compatibilizers on polycarbonate and high density polyethylene blends: mechanical properties, thermal properties, morphology, and chemical resistance. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 16, p. 5672-5682, 2013.

MICHLER, G. H.; BALTA-CALLEJA, F. J. **Nano-and Micromechanics of Polymers: Structure Modification and Improvement of Properties**. München: Hanser, 2012.

MICHUD, A.; HUMMEL, M.; SIXTA, H. Influence of molar mass distribution on the final properties of fibers regenerated from cellulose dissolved in ionic liquid by dry-jet wet spinning. **Polymer**, v. 75, p. 1-9, 2015.

MÖGINGER, B.; LUTZ, C.; POLSAK, A.; MIILLER, U. Morphological studies of deformed polybutylene terephthalate (PBT). **Colloid Polym Science**, v. 269, n. 535-542, 1991.

MOSKALA, E. J. Fracture mechanics approach to environmental stress cracking in poly(ethyleneterephthalate). **Polymer**, v. 39, n. 3, p. 675-680, 1998.

MURFF, S. R.; BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Thermal and mechanical behavior of Polycarbonate-Poly(ethylene Terephthalate). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 29, n. 11, p. 3231-3240, 1984.

NEOGI, P.; ZAHEDI, G. Environmental stress cracking of glassy polymers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 2, p. 672-677, 2014.

NIELSEN, T. B.; HANSEN, C. M. Surface wetting and the prediction of environmental stress cracking (ESC) in polymers. **Polymer Degradation and Stability**, v. 89, n. 3, p. 513-516, 2005.

OLABISI, O.; ROBESON, L. M.; SHAW, M. T. **Polymer-Polymer Miscibility**. London: Academic Press, 1979.

OSSWALD, T. A.; GEORG, M. **Materials Science of Polymers for Engineers**. 3rd. München: Hanser, 2012.

PARSHIN, A. M.; GUNYAKOV, V. A.; ZYRYANOV, V. Y.; SHABANOV, V. F. Domain structures in nematic liquid crystals on a polycarbonate surface. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 8, p. 16303-16320, 2013.

PAUL, D. R.; NEWMAN, S. **Polymer Blends**. New York: Academic Press, 1978.

PITMAN, G.; WARD, I. Effect of molecular weight on craze shape and fracture toughness in polycarbonate. **Polymer**, v. 20, n. 7, p. 895-902, 1979.

POMPE, G.; MEYER, E.; KOMBER, H.; HAMANN, H. Influence of PBT crystallization on miscibility degree of amorphous phase in PC/PBT melt blends. **Thermochimica Acta**, v. 187, p. 185-200, 1991.

RABELLO, M. **Aditivação de Polímeros**. São Paulo: Artliber, 2000.

RABELLO, M. S.; WELLEN, R. M. R. Estudo da cristalização a frio do poli (tereftalato de etileno)(PET) para produção de embalagens. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 3, n. 2, p. 01-09, 2008.

RAMAN, A.; FARRIS, R. J.; LESSER, A. J. Effect of stress state and polymer morphology on environmental stress cracking in polycarbonate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 88, p. 550-564, 2003.

ROBESON, L. M. Environmental stress cracking: A review. **Polymer Engineering & Science**, v. 53, n. 3, p. 453-467, 2013.

SANCHEZ, E. M. S.; CABRAL, L. C.; FELISBERTI, M. I. Envelhecimento Térmico do Poli(Tereftalato de Butileno): Alterações no Grau de Cristalinidade. In: **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, 14. Águas de São Pedro, 2000.

SEONG, D.-W.; YEO, J.-S.; HWANG, S.-H. Fabrication of polycarbonate blends with poly(methyl methacrylate-co-phenyl methacrylate) copolymer: Miscibility and scratch resistance properties. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 36, p. 251-254, 2016.

SILVA, P. P. J. C. D. O.; ARAÚJO, P. L. B.; DA SILVEIRA, L. B. B.; ARAÚJO, E. S. Environmental stress cracking in gamma-irradiated polycarbonate – A diffusion approach. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 130, p. 123-132, 2017.

SMIT, R.; BREKELMANS, W.; MEIJER, H. Predictive modelling of the properties and toughness of polymeric materials Part I Why is polystyrene brittle and polycarbonate tough? **Journal of Materials Science**, v. 35, n. 11, p. 2855-2867, 2000.

SMITH, W. A.; BARLOW, J. W.; PAUL, D. R. Chemistry of miscible polycarbonate-copolyester blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 26, n. 12, p. 4233-4245, 1981.

SOUSA, A. R.; AMORIM, K. L. E.; MEDEIROS, E. S.; MÉLO, T. J. A.; RABELLO, M. S. The combined effect of photodegradation and stress cracking in polystyrene. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, n. 7, p. 1504-1512, 2006.

SOUSA, A. R.; ARAÚJO, E. S.; CARVALHO, A. L.; RABELLO, M. S.; WHITE, J. R. The stress cracking behaviour of poly(methyl methacrylate) after exposure to gamma radiation. **Polymer Degradation and Stability**, v. 92, n. 8, p. 1465-1475, 2007.

TEÓFILO, E. T.; MELO, R. N.; SILVA, S. M. L.; RABELLO, M. S. Stress cracking e ataque químico do PET em diferentes agentes químicos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 3, p. 202-211, 2009.

TEÓFILO, E. T.; RABELLO, M. S. Stress cracking e ataque químico do poli (tereftalato de etileno) em soluções alcalinas-influência da forma de aplicação da solução. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 8, n. 3, 2013.

TEÓFILO, E. T.; SILVA, E. S.; SILVA, S. M. L.; RABELLO, M. S. Falha por stress cracking em híbridos PET/argila. **Polímeros**, v. 24, n. 6, p. 694-702, 2014.

THOMAS, S.; GROHENS, Y.; JYOTISHKUMAR, P. **Characterization of Polymer Blends. Miscibility, Morphology and Interfaces**. Weinheim: John Wiley & Sons, 2007.

THOMAS, S.; VISAKH, P. M. **Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics**. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2010.

TIMÓTEO, G. A. V.; FECHINE, G. J. M.; RABELLO, M. S. Stress cracking and photodegradation behavior of polycarbonate. The combination of two major causes of polymer failure. **Polymer Engineering & Science**, v. 48, n. 10, p. 2003-2010, 2008.

TIWARI, A.; RAJ, B. **Reactions and Mechanisms in Thermal Analysis of Advanced Materials**. Beverly: John Wiley & Sons, 2015.

TOMAR, N.; MAITI, S. N. Thermal and crystallization properties of PBT/ABAS blends. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 3, p. 1657-1663, 2009.

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

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

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

WANG, J.; XU, Y.; ZHANG, W.; MOUMNI, Z. A damage-based elastic-viscoplastic constitutive model for amorphous glassy polycarbonate polymers. **Materials & Design**, v. 97, p. 519-531, 2016.

WARD, I. M.; SWEENEY, J. **An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers**. 2nd. West Sussex (UK): John Wiley & Sons, 2004.

WELLEN, R. M. R.; RABELLO, M. S. Redução da Velocidade de cristalização a frio do PET na presença de poliestireno. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 2, p. 113-122, 2007.

WILKINSON, A. N.; TATTUM, S. B.; RYAN, A. J. Melting, reaction and recrystallization in a reactive PC-PBT blend. **Polymer**, v. 38, n. 8, p. 1923-1928, 1997.

WRIGHT, D. **Environmental Stress Cracking of Plastics**. Shropshire: Rapra, 1996.

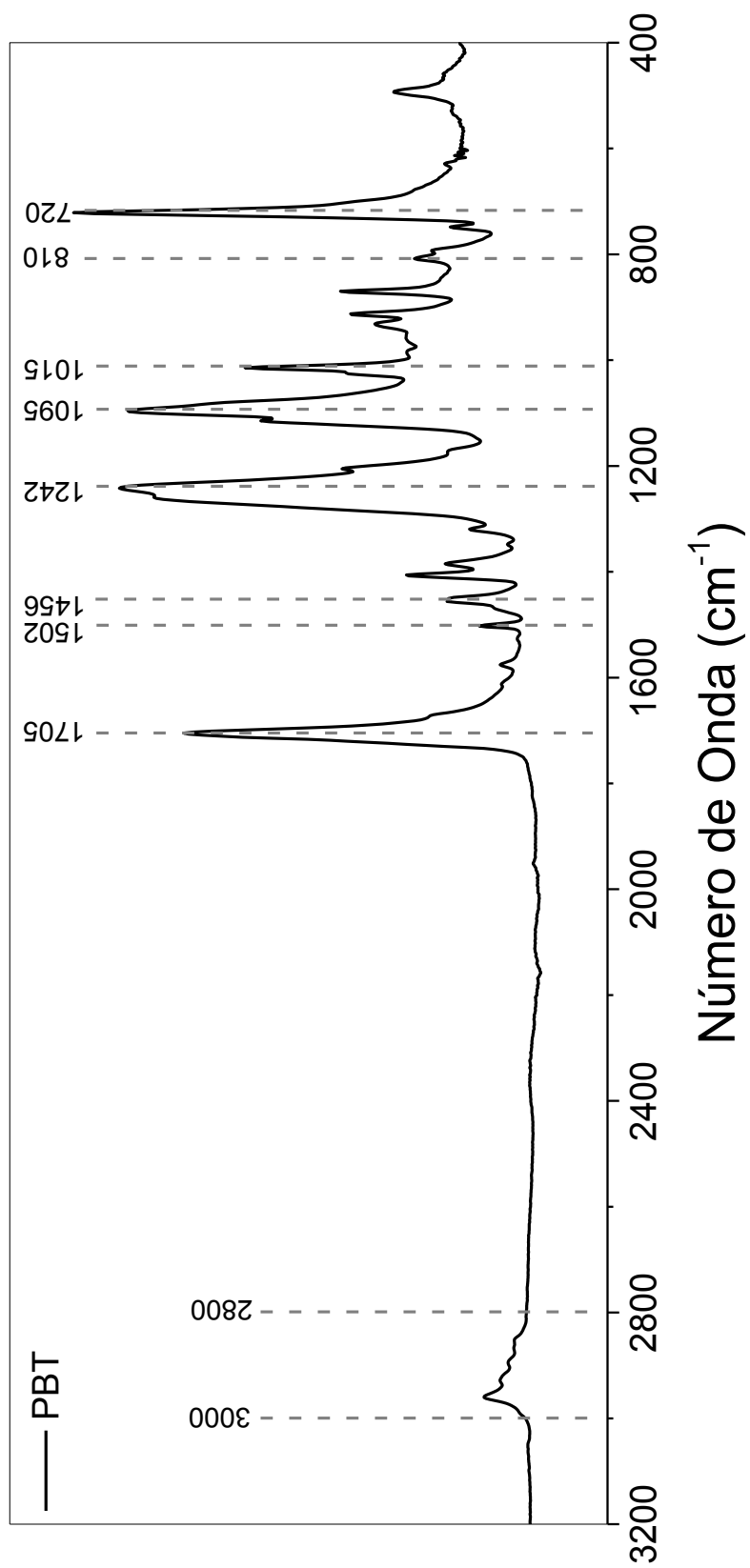
YAN, C.; ZHANG, J.; HAN, J.; WANG, X.; GUAN, Z.; ZHANG, L.; LIU, C.; SHEN, C. Improvement of environmental stress cracking resistance of polycarbonate by silicone coating. **Polymer Testing**, v. 60, p. 6-11, 2017.

YE, S.; CHEN, S.; FANG, L.; LU, Y. Multifunctional praseodymium-coordinated polycarbonate films. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 19, p. 3827-3830, 2010.

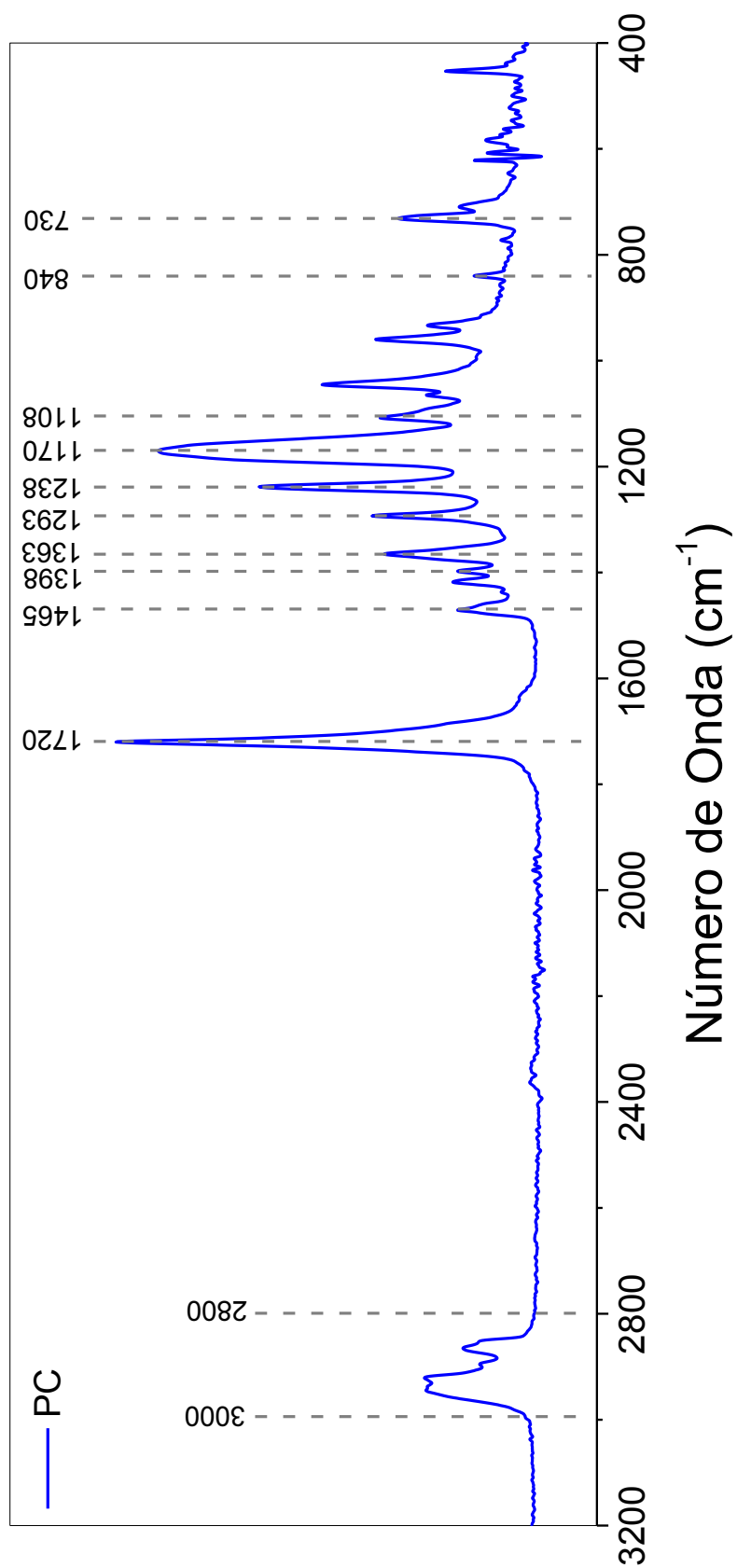
ZAKI, M. F.; ELMAGHRABY, E. K.; ELBASATY, A. B. Structural alterations of polycarbonate/PBT by gamma irradiation for high technology applications. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 30, n. 4, p. 443-457, 2015.

APÊNDICES

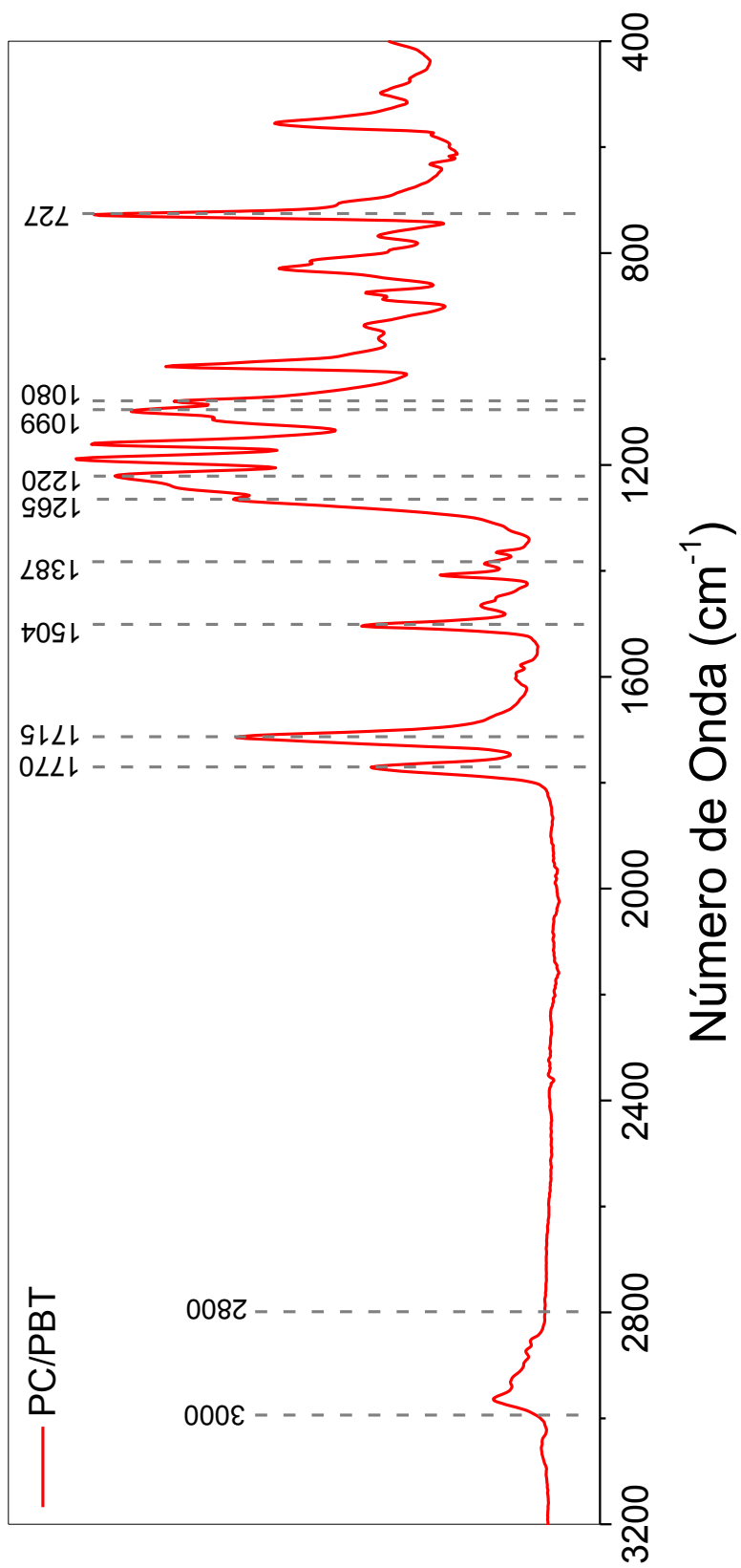
APÊNDICE I - Espectro de FTIR do PBT



APÊNDICE II - Espectro de FTIR do PC.



APÊNDICE III - Espectro de FTIR da blenda PC/PBT



APÊNDICE IVI - Dados de ganho de massa do PC, do PBT e da blenda devido à absorção do etanol durante sete dias.

TEMPO (dias)	GANHO DE MASSA (%)		
	PC	PBT	PC/PBT
0	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000	0,000 ± 0,000
1	0,367 ± 0,018	0,235 ± 0,035	0,350 ± 0,031
2	0,430 ± 0,021	0,295 ± 0,007	0,410 ± 0,025
3	0,490 ± 0,035	0,310 ± 0,014	0,480 ± 0,022
4	0,517 ± 0,035	0,317 ± 0,010	0,490 ± 0,043
5	0,537 ± 0,035	0,320 ± 0,014	0,510 ± 0,038
6	0,547 ± 0,035	0,320 ± 0,014	0,520 ± 0,038
7	0,562 ± 0,038	0,315 ± 0,007	0,530 ± 0,023

Fonte: Dados da pesquisa.

ANEXOS

ANEXO I - Folha de dados do policarbonato (PC) Lexan 102L da Sabic.

**LEXAN* Resin 102L****Europe-Africa-Middle East: LIMITED USE**

LEXAN 102L is a high viscosity multi purpose grade available in natural colour only.

TYPICAL PROPERTIES ¹	TYPICAL VALUE	UNIT	STANDARD
MECHANICAL			
Tensile Stress, yield, 50 mm/min	63	MPa	ISO 527
Tensile Stress, break, 50 mm/min	70	MPa	ISO 527
Tensile Strain, yield, 50 mm/min	6	%	ISO 527
Tensile Strain, break, 50 mm/min	100	%	ISO 527
Tensile Modulus, 1 mm/min	2350	MPa	ISO 527
Flexural Stress, yield, 2 mm/min	90	MPa	ISO 178
Flexural Modulus, 2 mm/min	2300	MPa	ISO 178
IMPACT			
Izod Impact, unnotched 80*10*3 +23°C	NB	kJ/m ²	ISO 180/1U
Izod Impact, unnotched 80*10*3 -30°C	NB	kJ/m ²	ISO 180/1U
Izod Impact, notched 80*10*3 +23°C	70	kJ/m ²	ISO 180/1A
Izod Impact, notched 80*10*3 -30°C	12	kJ/m ²	ISO 180/1A
Charpy 23°C, V-notch Edgew 80*10*3 sp=62mm	75	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Charpy -30°C, V-notch Edgew 80*10*3 sp=62mm	15	kJ/m ²	ISO 179/1eA
Charpy 23°C, Unnotch Edgew 80*10*3 sp=62mm	NB	kJ/m ²	ISO 179/1eU
Charpy -30°C, Unnotch Edgew 80*10*3 sp=62mm	NB	kJ/m ²	ISO 179/1eU
THERMAL			
CTE, 23°C to 80°C, flow	7.E-05	1/°C	ISO 11359-2
CTE, 23°C to 80°C, xflow	7.E-05	1/°C	ISO 11359-2
Vicat Softening Temp, Rate B/50	144	°C	ISO 306
Vicat Softening Temp, Rate B/120	145	°C	ISO 306
HDT/Ae, 1.8 MPa Edgew 120*10*4 sp=100mm	127	°C	ISO 75/Ae
PHYSICAL			
Density	1.2	g/cm ³	ISO 1183
Water Absorption, (23°C/sat)	0.35	%	ISO 62
Moisture Absorption (23°C / 50% RH)	0.15	%	ISO 62
Melt Volume Rate, MVR at 300°C/1.2 kg	6	cm ³ /10 min	ISO 1133

¹) Typical values only. Variations within normal tolerances are possible for various colours. All values are measured at least after 48 hours storage at 23°C/50% relative humidity.
All properties, except the melt volume rate are measured on injection moulded samples.
All samples are prepared according to ISO 294.

²) Only typical data for material selection purpose. Not to be used for part or tool design.
³) This rating is not intended to reflect hazards presented by this or any other material under actual fire conditions.
⁴) Own measurement according to UL.
⁵) Measurements made from laboratory test coupon. Actual shrinkage may vary outside of range due to differences in processing conditions, equipment, part geometry and tool design. It is recommended that mold shrinkage studies be performed with surrogate or legacy tooling prior to cutting tools for new molded article.
⁶) Needs hard coat to consistently pass 60 sec Vertical Burn.

Source, GMD, Last Update: 03/14/2008

PLEASE CONTACT YOUR LOCAL SALES OFFICE FOR AVAILABILITY IN YOUR AREA All information, recommendation or advice given by SABIC Innovative Plastics Company, or any of its subsidiaries, affiliates or authorized representatives, whether written or oral, is given in good faith, to the best of its knowledge and based on current procedures in effect. Each user of the products shall convince himself, through all available sources (including finished product testing in its appropriate environment) of the suitability of the products supplied for its own particular purpose. Because actual use of the products by the user is beyond the control of SABIC Innovative Plastics Company, its subsidiaries and affiliates, such use is in the exclusive responsibility of the user. SABIC Innovative Plastics Company, its subsidiaries and affiliates cannot be held responsible respectively liable for any loss incurred through incorrect or faulty use of the products. Information, recommendations and/or advice are neither made to infringe on any patents, nor to grant a license under any patent or intellectual property right of SABIC Innovative Plastics Company or any of its subsidiaries or affiliated companies, nor to grant the right to file for any patent protection.

* LEXAN is a trademark of the SABIC Innovative Plastics Company
© 1997-2016 SABIC Innovative Plastics Company. All rights reserved



LEXAN* Resin 102L

Europe-Africa-Middle East: LIMITED USE

PROCESSING PARAMETERS	TYPICAL VALUE	UNIT
Injection Molding		
Drying Temperature	120	°C
Drying Time	2 - 4	hrs
Maximum Moisture Content	0.02	%
Melt Temperature	290 - 320	°C
Nozzle Temperature	280 - 310	°C
Front - Zone 3 Temperature	290 - 320	°C
Middle - Zone 2 Temperature	280 - 310	°C
Rear - Zone 1 Temperature	270 - 300	°C
Hopper Temperature	60 - 80	°C
Mold Temperature	80 - 120	°C

1) Typical values only. Variations within normal tolerances are possible for various colours. All values are measured at least after 48 hours storage at 23°C/50% relative humidity.
All properties, except the melt volume rate are measured on injection moulded samples.
All samples are prepared according to ISO 294.

2) Only typical data for material selection purpose. Not to be used for part or tool design.
3) This rating is not intended to reflect hazards presented by this or any other material under actual fire conditions.
4) Own measurement according to UL.
5) Measurements made from laboratory test coupon. Actual shrinkage may vary outside of range due to differences in processing conditions, equipment, part geometry and tool design. It is recommended that mold shrinkage studies be performed with surrogate or legacy tooling prior to cutting tools for new molded article.
6) Needs hard coat to consistently pass 60 sec Vertical Burn.

Source: GMD, Last Update: 03/14/2008

PLEASE CONTACT YOUR LOCAL SALES OFFICE FOR AVAILABILITY IN YOUR AREA All information, recommendation or advice given by SABIC Innovative Plastics Company, or any of its subsidiaries, affiliates or authorized representatives, whether written or oral, is given in good faith, to the best of its knowledge and based on current procedures in effect. Each user of the products shall convince himself, through all available sources (including finished product testing in its appropriate environment) of the suitability of the products supplied for its own particular purpose. Because actual use of the products by the user is beyond the control of SABIC Innovative Plastics Company, its subsidiaries and affiliates, such use is in the exclusive responsibility of the user. SABIC Innovative Plastics Company, its subsidiaries and affiliates cannot be held responsible respectively liable for any loss incurred through incorrect or faulty use of the products. Information, recommendations and/or advice are neither made to infringe on any patents, nor to grant a license under any patent or intellectual property right of SABIC Innovative Plastics Company or any of its subsidiaries or affiliated companies, nor to grant the right to file for any patent protection.

* LEXAN is a trademark of the SABIC Innovative Plastics Company

© 1997-2016 SABIC Innovative Plastics Company. All rights reserved

ANEXO II - Folha de dados do polibutileno tereftalato (PBT) Crastin da DuPont.

PRODUCT INFORMATION

DuPont™ Crastin® S600F10 NC010

THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN

Product Information

Common features of Crastin® thermoplastic polyester resin include mechanical and physical properties such as stiffness and toughness, heat resistance, friction and wear resistance, excellent surface finishes and good colourability. Crastin® thermoplastic polyester resin has excellent electrical insulation characteristics and high arc-resistant grades are available. Many flame retardant grades have UL recognition (class V-0). Crastin® thermoplastic polyester resin typically has high chemical and heat ageing resistance.

The good melt stability of Crastin® thermoplastic polyester resin normally enables the recycling of properly handled production waste. If recycling is not possible, DuPont recommends, as the preferred option, incineration with energy recovery (-24 kJ/g of base polymer) in appropriately equipped installations. For disposal, local regulations have to be observed.

Crastin® thermoplastic polyester resin typically is used in demanding applications in the electronics, electrical, automotive, mechanical engineering, chemical, domestic appliances and sporting goods industry.

Crastin® S600F10 NC010 is an unreinforced, lubricated, medium high viscosity polybutylene terephthalate resin for injection moulding.

General information	Value	Unit	Test Standard
Resin Identification	PBT	-	ISO 1043
Part Marking Code	PBT	-	ISO 11469
Rheological properties	Value	Unit	Test Standard
Melt mass-flow rate	10.1	g/10min	ISO 1133
Melt mass-flow rate, Temperature	250	°C	ISO 1133
Melt mass-flow rate, Load	2.16	kg	ISO 1133
Moulding shrinkage, parallel	1.7	%	ISO 294-4, 2577
Moulding shrinkage, normal	1.7	%	ISO 294-4, 2577
Mechanical properties	Value	Unit	Test Standard
Tensile Modulus	2600	MPa	ISO 527-1/-2
Yield stress	57	MPa	ISO 527-1/-2
Yield strain	4	%	ISO 527-1/-2
Nominal strain at break	>50	%	ISO 527-1/-2
Strain at Break, 23°C, 50mm/min	>50	%	ISO 527-1/-2
Flexural Modulus	2300	MPa	ISO 178
Flexural Strength	85	MPa	ISO 178
Tensile creep modulus			ISO 899-1
1h	2300	MPa	
1000h	1800	MPa	
Charpy impact strength			ISO 179/1eU
23°C	N	kJ/m ²	
-30°C	N	kJ/m ²	
Charpy notched impact strength			ISO 179/1eA
23°C	5	kJ/m ²	
-30°C	4	kJ/m ²	
Izod notched impact strength			ISO 180/1A
23°C	5	kJ/m ²	
-30°C	5	kJ/m ²	
Izod impact strength			ISO 180/1U
23°C	N	kJ/m ²	
-30°C	130	kJ/m ²	
Thermal properties	Value	Unit	Test Standard
Melting temperature, 10°C/min	223	°C	ISO 11357-1/-3
Glass transition temperature, 10°C/min	55	°C	ISO 11357-1/-2
Temp. of deflection under load			ISO 75-11/-2
1.8 MPa	50	°C	
0.45 MPa	115	°C	
0.45 MPa, annealed	180	°C	
1.8 MPa, annealed	60	°C	

Revised: 2016-06-27

Page: 1 of 15

To find out more, visit [DuPont Performance Polymers](#) or contact nearest DuPont location.

North America

Tel: +1 302 999-4592
Toll-Free (USA): 800 441-0575

Asia Pacific

Tel: +81 3 5521 8600

Europe/Middle East/Africa

Tel: +41 22 717 51 11



Copyright 2014 DuPont. The DuPont Oval Logo is a trademark or registered trademark of E.I. du Pont de Nemours and Company or its affiliates. All rights reserved.

DuPont™ Crastin® S600F10 NC010

THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN

Vicat softening temperature, 50°C/h, 50N	175	°C	ISO 306
Coeff. of linear therm. expansion, parallel	110	E-6/K	ISO 11359-1/-2
Coeff. of linear therm. expansion			ISO 11359-1/-2
normal	120	E-6/K	
Normal, -40-23°C	90	E-6/K	
Normal, 55-160°C	200	E-6/K	
Parallel, -40-23°C	80	E-6/K	
Parallel, 55-160°C	190	E-6/K	
Thermal conductivity of melt	0.21	W/(m K)	-
Spec. heat capacity of melt	2100	J/(kg K)	-
RTI, electrical			UL 746B
0.75 mm	130	°C	
1.5mm	130	°C	
3mm	130	°C	
6mm	130	°C	
RTI, impact			UL 746B
0.75 mm	115	°C	
1.5mm	115	°C	
3mm	115	°C	
6mm	115	°C	
RTI, strength			UL 746B
0.75 mm	120	°C	
1.5mm	120	°C	
3mm	120	°C	
6mm	120	°C	
Flammability	Value	Unit	Test Standard
Burning Behav. at 1.5mm nom. thckn.	HB	class	IEC 60695-11-10
Thickness tested	1.5	mm	IEC 60695-11-10
UL recognition	yes	-	UL 94
Burning Behav. at thickness h	HB	class	IEC 60695-11-10
Thickness tested	3	mm	IEC 60695-11-10
UL recognition	yes	-	UL 94
Oxygen index	22	%	ISO 4589-1/-2
Glow Wire Flammability Index, 3mm	750	°C	IEC 60695-2-1/2
Glow Wire Ignition Temperature			IEC 60695-2-1/3
0.75mm	750	°C	
1mm	750	°C	
1.5mm	750	°C	
2mm	750	°C	
3mm	725	°C	
Burning rate, Thickness 1 mm	SE	mm/min	ISO 3795 (FMVSS 302)
Electrical properties	Value	Unit	Test Standard
Relative permittivity			IEC 60250
100Hz	3.6	-	
1MHz	3.2	-	
Dissipation factor			IEC 60250
100Hz	10.4	E-4	
1MHz	200	E-4	
Volume resistivity	>1E13	Ohm*m	IEC 60093
Surface resistivity	1E15	Ohm	IEC 60093
Electric strength	26	kV/mm	IEC 60243-1
Comparative tracking index	400	-	IEC 60112
Electric Strength, Short Time			IEC 60243-1
1mm	26	kV/mm	
2mm	15	kV/mm	

Revised: 2016-06-27

Page: 2 of 15

To find out more, visit [DuPont Performance Polymers](#) or contact nearest DuPont location.**North America**Tel: +1 302 999-4592
Toll-Free (USA): 800 441-0575**Asia Pacific**

Tel: +81 3 5521 8600

Europe/Middle East/Africa

Tel: +41 22 717 51 11



Copyright 2014 DuPont. The DuPont Oval Logo is a trademark or registered trademark of E.I. du Pont de Nemours and Company or its affiliates. All rights reserved.

DuPont™ Crastin® S600F10 NC010

THERMOPLASTIC POLYESTER RESIN

Other properties	Value	Unit	Test Standard
Humidity absorption, 2mm	0.2	%	Sim. to ISO 62
Water absorption, 2mm	0.5	%	Sim. to ISO 62
Density	1300	kg/m ³	ISO 1183
Density of melt	1110	kg/m ³	-
VDA Properties	Value	Unit	Test Standard
Emission of organic compounds	145	µgC/g	VDA 277
Odour	3	class	VDA 270
Injection	Value	Unit	Test Standard
Drying Recommended	yes	-	-
Drying Temperature	120	°C	-
Drying Time, Dehumidified Dryer	2 - 4	h	-
Processing Moisture Content	≤0.04	%	-
Melt Temperature Optimum	250	°C	-
Min. melt temperature	240	°C	-
Max. melt temperature	260	°C	-
Mold Temperature Optimum	80	°C	-
Min. mould temperature	30	°C	-
Max. mould temperature	130	°C	-
Hold pressure range	≥60	MPa	-
Hold pressure time	4	s/mm	-
Back pressure	As low as possible	-	-
Ejection temperature	170	°C	-
Extrusion	Value	Unit	Test Standard
Drying Temperature	110 - 130	°C	-
Drying Time, Dehumidified Dryer	2 - 4	h	-
Processing Moisture Content	≤0.04	%	-
Melt Temperature Optimum	250	°C	-
Melt Temperature Range	240 - 260	°C	-
Characteristics			
Processing	<ul style="list-style-type: none"> • Injection Moulding • Profile Extrusion 	<ul style="list-style-type: none"> • Other Extrusion • Coatable 	
Delivery form	<ul style="list-style-type: none"> • Pellets 		
Additives	<ul style="list-style-type: none"> • Release agent 		
Regional Availability	<ul style="list-style-type: none"> • North America • Europe 	<ul style="list-style-type: none"> • Asia Pacific • South and Central America 	<ul style="list-style-type: none"> • Near East/Africa • Global

Revised: 2016-06-27

Page: 3 of 15

To find out more, visit [DuPont Performance Polymers](#) or contact nearest DuPont location.

North America

Tel: +1 302 999-4592
Toll-Free (USA): 800 441-0575

Asia Pacific

Tel: +81 3 5521 8600

Europe/Middle East/Africa

Tel: +41 22 717 51 11

Copyright 2014 DuPont. The DuPont Oval Logo is a trademark or registered trademark of E.I. du Pont de Nemours and Company or its affiliates. All rights reserved.



ANEXO III - Ficha técnica do álcool etílico absoluto da Synth.



FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTOS QUÍMICOS

Nome do Produto: ÁLCOOL ETÍLICO ABSOLUTO

Página: 3/4

Data da última revisão: 28/04/2016

- Aspecto: Líquido límpido, incolor
- Odor: Alcoólico
- pH: Não disponível
- Ponto de fusão: - 114,5°C
- Ponto de ebulição: 78°C
- Ponto de fulgor: 17°C
- Taxa de evaporação: 1,66 (acetato de n-butila = 1)
- Inflamabilidade: 12°C
- Limite inferior/superior de inflamabilidade ou explosividade: Inferior: 3,30% / Superior: 19%
- Pressão de vapor: 40 mmHg (a 19 °C)
- Densidade de vapor: 1,59 (ar=1)
- Densidade (20°C): 0,800
- Solubilidade: Solúvel em água a qualquer proporção. Miscível com a maioria dos solventes orgânicos.
- Coeficiente de partição – n-octanol/água: Não disponível
- Temperatura de auto ignição: 363°C
- Temperatura de decomposição: 243°C
- Viscosidade: Não disponível

10- Estabilidade e reatividade**10.1 - Estabilidade química:** Estável**10.2 - Reatividade:** Não disponível**10.3 - Possibilidade de reações perigosas:** Reage com ácido permangânico, ácido sulfúrico, ácido nítrico, nitrato de prata, óxido fosfórico, brometo de acetila, cáusticos, aminas alifáticas e isocianatos, liberando grandes quantidades de calor**10.4 - Condições a serem evitadas:** Calor excessivo, materiais combustíveis**10.5 - Materiais incompatíveis:** Metais alcalinos, oxidantes fortes**10.6 - Produtos perigosos da decomposição:** A queima produz gases nocivos como CO, CO2**11- Informações toxicológicas**

- Toxicidade aguda: LD50 (oral, rato): 6200 mg/kg / LC50 (inalação, rato): > 8000 mg/l / 4 h. / LD50: (cutânea, coelho): 20000 mg/kg
- Corrosão / irritação da pele: Irritação da pele
- Lesões oculares graves / irritação ocular: Irritação
- Sensibilização respiratória ou à pele: Não disponível
- Mutagenicidade em células germinativas: Não disponível
- Carcinogenicidade: Classificado como não carcinogênico pela OSHA, NTP e IARC.
- Toxicidade à reprodução: Não disponível
- Toxicidade para órgãos - alvo específico – exposição única: Não disponível