

Aplicação de Indentação Instrumentada na Caracterização Mecânica de Poliuretana Derivada de Óleo de Mamona

Elaine C. Azevedo

Departamento de Física, Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Salvador Claro Neto, Gilberto O. Chierice

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo

Carlos M. Lepiński

Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná

Resumo: Neste trabalho são investigadas as propriedades mecânicas de poliuretana derivada do óleo de mamona, utilizando a técnica de indentação instrumentada com penetradores de geometrias piramidal e esférica. Foi analisada a influência da forma do penetrador utilizado nos ensaios de indentação instrumentada para se obter valores das propriedades mecânicas de polímero derivado de óleo de mamona. Os penetradores utilizados são de pontas piramidais dos tipos Berkovich e canto de cubo e esférico de raio igual a 150 μm em um Nanoindenter XPTM com cargas aplicadas entre 1 e 200 mN. As penetrações variam de acordo com o formato do penetrador, sendo maiores para pontas agudas. A dureza e o módulo de elasticidade foram determinados, utilizando o método de Oliver e Pharr. Verificou-se que os valores medidos para a dureza são maiores para penetradores mais agudos. Os valores obtidos com a ponta piramidal Berkovich foram de 0,14 GPa para pequenas penetrações e 0,12 GPa para maiores penetrações. Já os valores obtidos com ponta canto de cubo foram 25 a 30% maiores. Isso está relacionado com os volumes das regiões que apresentam deformações plásticas elevadas, no caso de penetradores agudos comparados com os volumes das regiões que sofrem deformações viscoelásticas. A viscosidade aparente determinada, utilizando penetrador esférico em testes de força aplicada constante, é igual a $(22 \pm 2) \times 10^{12}$ Pa.s.

Palavras-chave: *Poliuretana, viscoelasticidade, indentação instrumentada, dureza, módulo de elasticidade.*

Instrumented Indentation Applied to The Mechanical Characterization of Polyurethane Derived From Castor Oil

Abstract: The mechanical properties of polyurethane derived from castor oil, obtained by instrumented indentation technique with pyramidal and spherical indenters are reported. The influence of the indenter shape on the values of mechanical properties of the polymer was investigated. The indentations were made with pyramidal Berkovich, cube corner and a spherical indenter with radius of 150 μm in a Nanoindenter XPTM. The applied loads varied between 1 and 200 mN. The penetration depth increases for acute indenters, being higher for the cube corner tip. The hardness and elastic modulus were determined using the method of Oliver and Pharr. It was found that the measured values for hardness are higher for more acute indenters. The hardness with the pyramidal Berkovich tip was 0.14 GPa for small penetrations and 0.12 GPa for higher penetration depths. The values obtained with a cube corner tip were 25 to 30% higher. This is related to the volumes of regions with high plastic deformation in the case of acute indenters compared to the volumes of regions that present viscoelastic deformation. The apparent viscosity determined using the spherical indenter, in tests with applied constant forces, is equal to $(22 \pm 2) \times 10^{12}$ Pa.s.

Keywords: *Polyurethane, viscoelasticity, indentation hardness, elastic.*

Introdução

A versatilidade em se obter materiais com propriedades diferentes fez com que as poliuretanas se tornassem um dos principais polímeros em uso atualmente. Uma das aplicações estudadas hoje é a utilização da poliuretana como biomaterial^[1]. A tendência mundial de se utilizar polímeros

biodegradáveis, não poluentes e derivados da biomassa, fez com que as pesquisas com poliuretanas derivadas de óleo de mamona se tornassem um tema atual, abrindo novas perspectivas de desenvolvimento. O Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (GQATP) da USP (São Carlos) desenvolve, desde 1984, pesquisas com polímeros derivados de óleo de mamona, sendo que um dos polímeros

Autor para correspondência: Carlos M. Lepiński, Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Caixa Postal 19044, Curitiba, PR, Brasil.
E-mail: lepiensm@fisica.ufpr.br

estudados tem aplicação na área médica. Atualmente, a poliuretana é usada principalmente como cimento ósseo para implantes de próteses e substância reparadora em perda óssea^[2].

A resposta biológica dessas próteses depende da estrutura e da composição da região da superfície do polímero, o que governa a interação com as células dos organismos vivos. Além disso, essas próteses são sujeitas a deformações mecânicas, as quais podem afetar as propriedades do polímero na região da superfície^[3]. Apesar das investigações das propriedades de volume dos polímeros utilizados em próteses serem comuns^[4], as propriedades mecânicas da região de superfície, onde ocorre a interação com as células, são pouco investigadas.

Os polímeros são considerados materiais viscoelásticos, pois sua deformação é dependente do tempo^[5]. Para pequenas taxas de deformação e pequenas deformações (<2%), os efeitos viscoelásticos podem ser considerados lineares em primeira aproximação^[6,7]. A viscoelasticidade é um processo termicamente ativado. Em temperaturas acima da temperatura de transição vítrea, T_g , o polímero apresenta um comportamento viscoso, isto é, há um deslocamento contínuo das cadeias poliméricas quando submetidas a uma tensão constante^[6,7]. Em temperaturas abaixo da T_g , a viscosidade aumenta consideravelmente. Os modelos mais simples consideram os polímeros como associações de elementos puramente elásticos e elementos puramente viscosos^[8]. Para um material ideal puramente viscoso, a tensão é proporcional à taxa de deformação. No amortecedor ideal newtoniano, a tensão é linearmente proporcional à taxa de deformação. Nos elementos elásticos, a deformação é totalmente reversível e a deformação é diretamente proporcional à deformação. Apesar de ser um modelo simples, essa associação é a base de muitos estudos utilizados para investigar a resposta dos polímeros em testes de indentação instrumentada^[8].

A caracterização mecânica de polímeros apresenta desafios, pois, devido à viscoelasticidade, as propriedades mecânicas desses materiais dependem do tempo, apresentando diferentes resultados, dependendo da velocidade de aplicação dos esforços mecânicos utilizados na determinação das propriedades^[9]. A realização de ensaios de tração e compressão apresenta dificuldade adicional, sendo necessária a confecção de amostras com dimensões adequadas aos testes. A técnica de DMA (*Dynamical Mechanical Analyser*) é amplamente aplicada, permitindo avaliar o comportamento mecânico em função da frequência das forças aplicadas, podendo também ser aplicada com variação da temperatura durante os testes. Todavia, também nesse caso, necessita-se de amostras com geometria adequada à sua caracterização. A resposta obtida é função da amostra como um todo e alterações da superfície não são caracterizadas^[10].

Os ensaios de penetração são outra forma de determinar as propriedades mecânicas de materiais, pela aplicação de uma força a penetradores de diferentes geometrias; para determinar as propriedades, mede-se a força aplicada e

a área deixada pela impressão na superfície da amostra, o que caracteriza a dureza do material. Para a realização de ensaios de dureza, necessita-se apenas ter uma superfície com baixa rugosidade, sem preparação adicional. As durezas convencionais, tais como a Vickers, Brinell e outras, com diferentes geometrias do penetrador, são bastante adequadas para a determinação das propriedades de materiais metálicos e cerâmicos e fazem a leitura da área da impressão algum tempo depois de aplicada a força^[11].

Essas técnicas convencionais de dureza não são amplamente empregadas na caracterização de polímeros, devido às propriedades viscoelásticas. Técnicas de medida durante a penetração como a dureza Shore, são mais adequadas; mas, nesse caso, obtém-se simplesmente um número que serve de comparação entre diferentes materiais.

A técnica de indentação instrumentada, nanoindentação, permite realizar a penetração com a medida simultânea da força aplicada e da profundidade de penetração em função do tempo, permitindo a avaliação da resposta do material em função do tempo. A técnica de nanoindentação, que tem uma alta resolução na medida da força e da profundidade de penetração, permite avaliar as propriedades mecânicas das regiões de superfície e é adequada a polímeros, pois permite estudar a evolução temporal da resposta a diferentes regimes de carregamento, numa mesma amostra, sem a necessidade de confecção de um número extenso de corpos de prova^[12].

Essa técnica é usada para se obter a dureza e o módulo de elasticidade das superfícies, recobrimentos e filmes finos, sendo a técnica mais adequada para estudar filmes com pequenas espessuras, até da ordem de dezenas de nanômetros^[13]. A avaliação do módulo de elasticidade de polímeros por indentação instrumentada é um teste simples, não requerendo preparo de amostras além da obtenção de uma superfície com baixa rugosidade. Evidentemente, nos polímeros os valores de dureza e de módulo de elasticidade determinados com indentação instrumentada também variam, dependendo das taxas de carregamento e de descarregamento usadas nos ensaios^[14,15]. Mesmo assim, essa técnica de nanoindentação é utilizada com grande sucesso para se comparar amostras desses materiais submetidos a diferentes tratamentos. Sob condições de carga constante, a medida da variação da penetração, em função do tempo, permite também estudar propriedades mecânicas dependentes do tempo^[7].

Penetradores de diferentes geometrias são empregados nos testes de indentação instrumentada, sendo os piramidais e os esféricos os mais empregados^[11,16]. A Equação 1 que governa a penetração de uma esfera perfeitamente rígida em num meio elástico semi-infinito é dado por^[11].

$$h^{3/2} = \frac{3}{4\sqrt{R}} P \frac{(1-\nu^2)}{E} \quad (1)$$

onde P é a força aplicada, h é a profundidade de penetração, R é o raio do penetrador, E é o módulo de elasticidade e ν o

coeficiente de Poisson. Já para um penetrador piramidal, a penetração em um meio elástico é dada por (Equação 2):

$$h^2 = \frac{2\gamma^2}{\pi \tan \psi} P \frac{(1-\nu^2)}{E} \quad (2)$$

onde ψ é o ângulo que define o penetrador e γ é uma constante, relacionando a profundidade da ponta em contato com a superfície com a profundidade total.

A dureza é definida pela relação (Equação 3)

$$H = \frac{P}{A_c} \quad (3)$$

onde P é a força máxima aplicada e A_c é a área de contato determinada, usando o método de Oliver & Pharr^[13]. O módulo reduzido é dado por (Equação 4)

$$E^* = \frac{S}{2} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad (4)$$

onde S é a rigidez determinada da curva de descarregamento, sendo (Equação 5):

$$E^* = \left(\frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \right) \quad (5)$$

com o índice i indicando as propriedades do penetrador.

A indentação instrumentada permite, também, determinar parâmetros viscoelásticos de polímeros, utilizando o carregamento sob força constante e medindo a taxa de deformação. Para se utilizar os modelos lineares de comportamento viscoelástico, a tensão aplicada deve ser bastante pequena. Nos testes de indentação isto é conseguido utilizando pontas planas ou esféricas^[8,7,11]. Nesse tipo de ensaio de penetração, a força é aplicada rapidamente e mantida longos períodos sob força constante. Para pequenas forças aplicadas, pode-se considerar que os polímeros se comportam de forma linear e, nesse caso, é utilizado o modelo de Maxwell-Voigt, também conhecido como modelo de Burgers, que tem 4 parâmetros, sendo 2 molas e 2 amortecedores associados em série e em paralelo. Utilizando-se um penetrador esférico, a variação da penetração h na amostra, em função do tempo, para um teste sob carregamento rápido e manutenção de força constante contra o polímero, é dada pela Equação 6^[8]

$$h^{3/2}(t) = \frac{3}{4} \frac{P}{\sqrt{R}} \left[\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} \left(1 - e^{-t/\tau} \right) + \frac{1}{\eta_1} t \right] \quad (6)$$

onde R é o raio do penetrador, P é a força aplicada, E_1 e E_2 são as constantes elásticas das molas e η_1 e η_2 as viscosidades dos amortecedores do modelo de Maxwell-Voigt, sendo o tempo de relaxação $\tau = \eta_2/E_2$. Para tempos bem maiores que o tempo de relaxação $t \gg \tau$, o comportamento se aproxima

de uma relação linear entre $h^{3/2}$ e o tempo t , sendo a derivada dada pela Equação 7:

$$\frac{dh^{3/2}}{dt} = \frac{3}{4} \frac{P}{\sqrt{R}} \frac{1}{\eta} \quad (7)$$

e, finalmente, a viscosidade é dada por (Equação 8):

$$\eta = \frac{3}{4} \frac{P}{\sqrt{R}} \frac{P}{\frac{dh^{3/2}}{dt}} \quad (8)$$

Neste trabalho, apresenta-se a caracterização de polímero derivado de mamona, utilizando a técnica de indentação instrumentada comparada com resultados obtidos pela técnica de DMA.

Procedimento Experimental

No presente estudo, foi utilizada a poliuretana C. O. R. (Composto Ósseo de Ricinus) não esterilizada, fornecida por Poliquil – Polímeros Químicos Ltda. – Araraquara-SP, que é formada a partir da reação do difenil metano diisocianato (MDI) e um polioli poliéster derivado do óleo de mamona, cuja maior concentração consiste no ácido ricinoleico; essa molécula é apresentada na Figura 1. As amostras utilizadas nos diferentes procedimentos experimentais foram originadas de uma única preparação.

Na análise termogravimétrica foi utilizada uma termobalança Du Pont, modelo TGA 951, acoplada a um termoanalisador TA 2000. A taxa de aquecimento foi de 10 °C/min em atmosfera de N₂. A análise de calorimetria diferencial exploratória foi feita em um sistema da Du Pont, modelo DSC 910, com taxa de aquecimento de 20 °C/min em atmosfera de nitrogênio.

O difratograma de raios X foi obtido com um equipamento Shimadzu XRD 7000, utilizando-se radiação Cu K α , 40 kV e 20 mA.

Os testes de indentação instrumentada foram realizados utilizando-se um Nanoindenter XPTM da MTS System. Foram utilizadas pontas piramidais Berkovich e canto de cubo para medir a dureza e o módulo de elasticidade, empregando o método de Oliver & Pharr^[13]. Foram feitas 16 indentações na amostra. Em cada indentação, a carga era aplicada em 5 segundos, mantida constante durante 30 segundos e feito o descarregamento até 70% do valor da carga em 5 segundos. A seguir, a carga era reaplicada num novo ciclo de

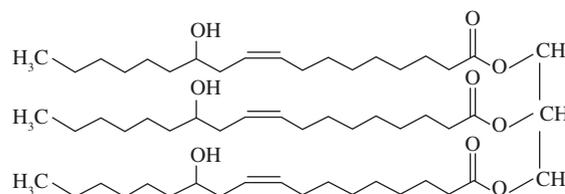


Figura 1. Molécula do triglicéride do ácido ricinoleico.

carregamento-descarregamento, para um valor de carga duas vezes maior que o anterior. Seguindo essa metodologia, para cada indentação foram aplicados 12 ciclos de carregamento-descarregamento em cargas crescentes, indo desde a carga mínima de 0,2 mN até a carga máxima de 400 mN para a ponta Berkovich. Cargas entre 0,025 e 50 mN foram empregadas para indentações com penetrador canto de cubo. Os tempos de carregamento de 5 segundos, mantendo-se a carga constante por 30 segundos, e o descarregamento em 5 segundos foram empregados para minimizar os efeitos de deformação viscoelástica durante o descarregamento^[14]. A metodologia de múltiplos carregamentos apresenta resultados praticamente idênticos aos de carregamento único num tempo muito menor.

As medidas de viscosidade foram realizadas utilizando-se ponta esférica de raio 150 μm . Foram realizadas 6 indentações com carregamentos múltiplos em cada indentação entre 4 e 64 mN. Nesse teste a força de 4 mN era aplicada em 5 segundos e mantida constante por 400 segundos. Após esse tempo, com ponta em contato com a amostra, a força era aumentada para o dobro do valor 8 mN em 5 segundos e mantida contate nesse novo patamar por mais 400 segundos. Esse procedimento foi repetido 5 vezes, até atingir a carga máxima de 64 mN. Após 400 segundos nesse valor, ocorria o descarregamento. Portanto, foram utilizadas as forças aplicadas de 4, 8, 16, 32 e 64 mN. As taxas de penetração foram medidas pelas derivadas ($dh^{3/2}/dt$) nos últimos 100 segundos (entre 300 e 400 segundos) de cada degrau de carregamento para cada um dos valores de força. Esse intervalo de tempo de 100 segundos, iniciando após 300 segundos de carga constante em cada degrau, foi escolhido para minimizar os efeitos dos processos transientes, a fim de se obter uma melhor avaliação dos processos viscosos de prazo mais longo. Análises de processo de transiente podem ser feitas utilizando-se a resposta da variação da penetração com o tempo para a indentação instrumentada, mas não foram objeto deste estudo.

A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi realizada utilizando-se o equipamento DMA 9 983 da Du Pont, acoplado a um termoanalisador TA 2000, no Instituto de Química de São Carlos – USP. As condições do teste foram as seguintes: amostras com dimensões de 60 \times 12 \times 3 mm; faixa de temperatura de 0 a 150 $^{\circ}\text{C}$; razão de aquecimento 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$; atmosfera de N_2 ; frequência 1 Hz^[5,10].

Resultados e Discussão

Na Figura 2, apresenta-se a difração de raio X da poliuretana derivada de óleo de mamona. Nota-se um pico largo, em torno de 20 $^{\circ}$, que é característico do padrão de MDI utilizado na síntese do polímero^[17], o que evidencia que o material apresenta uma estrutura semicristalina.

Na Figura 3, apresenta-se a análise termogravimétrica, mostrando a curva de decomposição do polímero, que ocorre em duas etapas: a primeira etapa de 300 a 400 $^{\circ}\text{C}$ com 65%

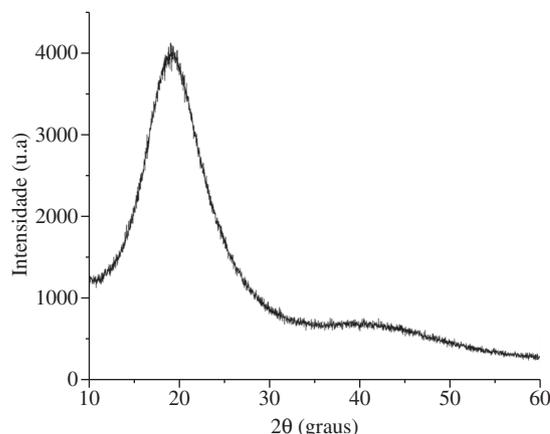


Figura 2. Difratoograma de Bragg-Brentano para o polímero C.O.R.

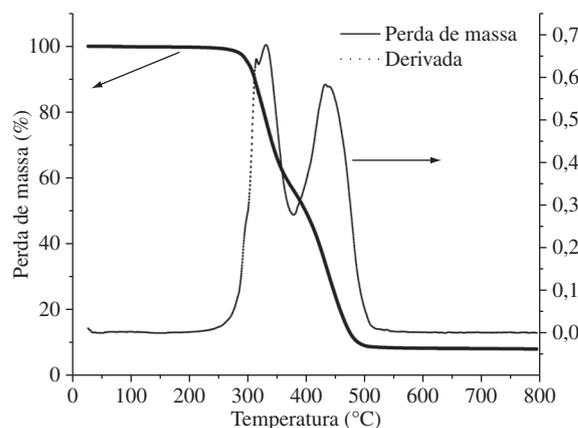
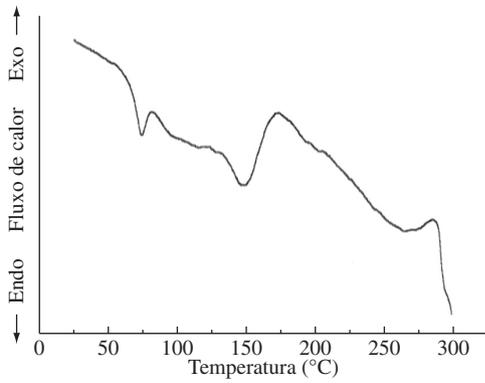


Figura 3. Curvas de TG e DTG da decomposição térmica do polímero C.O.R. em atmosfera de nitrogênio.

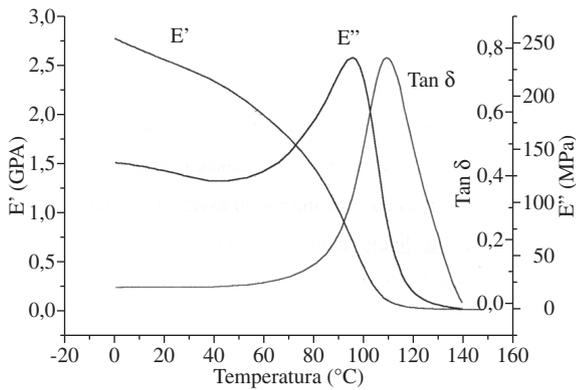
de perda de massa e a segunda, a partir da temperatura de 400 $^{\circ}\text{C}$, com 30% de perda de massa. A primeira etapa corresponde ao rompimento das ligações uretana, que estão presentes em maior quantidade no polímero, enquanto que a segunda etapa é atribuída à decomposição das ligações éster presentes no poliál.

Na Figura 4a, é apresentado o resultado da análise de calorimetria diferencial de varredura - DSC, e na Figura 4b, a análise dinâmico-mecânica DMA do C.O.R. Observa-se que a temperatura de transição vítrea T_g é 76 $^{\circ}\text{C}$ a partir da análise dos dados da curva de DSC, enquanto que pela análise de DMA, T_g é igual a 108 $^{\circ}\text{C}$. Segundo Sichina^[18], os valores de T_g , determinados por DMA, podem ser maiores que os obtidos por DSC em polímeros, sendo os determinados por DMA considerados mais precisos.

Na Figura 5, são apresentadas às curvas típicas de força versus penetração para penetradores Berkovich, canto de cubo e esférico. Pode-se notar que, para o penetrador esférico, tem-se um comportamento elástico com muito pouca deformação plástica. Isso decorre da pequena tensão sob o penetrador, mesmo para a mesma carga aplicada. A energia aplicada é quase toda recuperada elasticamente. Já para o penetrador canto de cubo, a grande área sob a curva indica que as elevadas tensões aplicadas sob o penetrador



(a)



(b)

Figura 4. a) Curva de DSC do polímero C.O.R.; e b) curva de DMA do C.O.R.

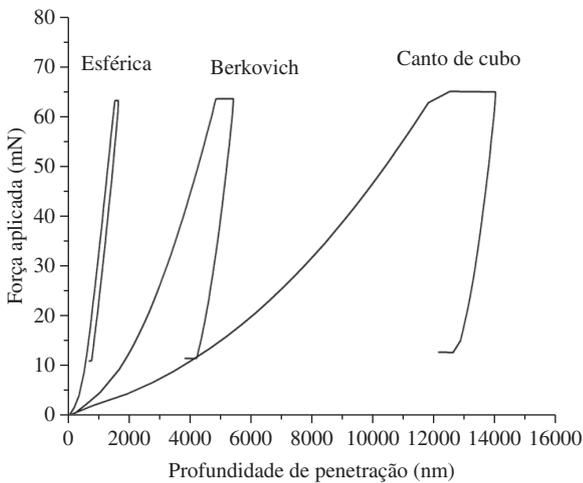
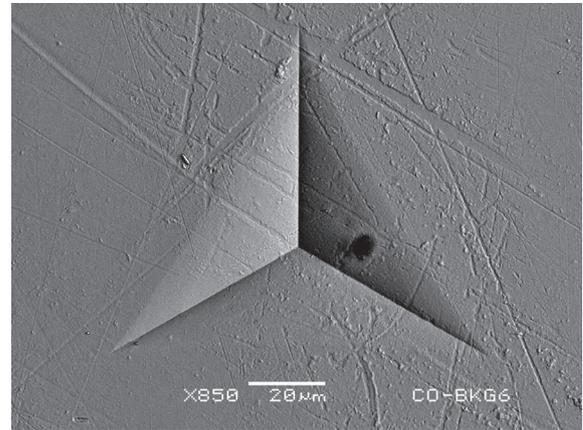
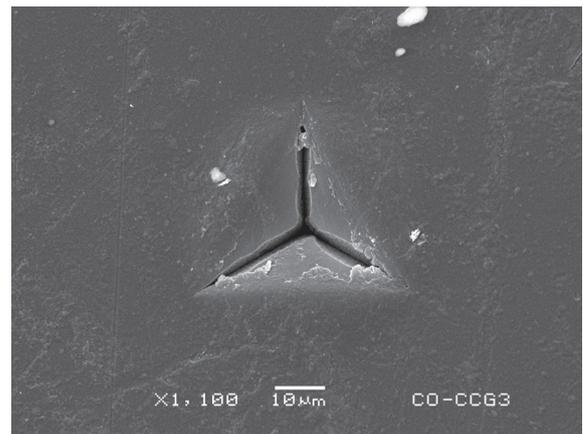


Figura 5. Curvas de força × penetração para pontas esférica, Berkovich e canto de cubo.

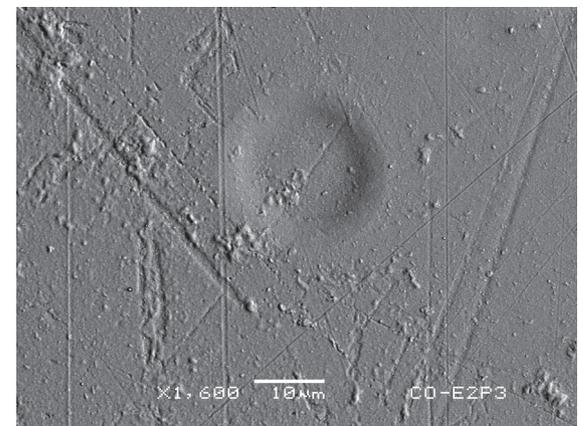
geraram grande deformação plástica. As imagens de impressões deixadas pelos diferentes penetradores, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, são mostradas na Figura 6. Pode-se verificar a ocorrência de regiões que sofreram deformações acentuadas nas linhas definidas pelo contato com as arestas do penetrador canto de cubo. A concentração de tensão nessa região promove uma deformação plástica bastante acentuada. Já para a impressão



(a)



(b)



(c)

Figura 6. Micrografias das impressões após os testes de indentação instrumentada com pontas a) Berkovich aumento de 850 vezes; b) canto de cubo aumento de 1.100 vezes; e c) esférica aumento de 1.600 vezes.

deixada pela ponta Berkovich, observa-se uma deformação plástica bem definida, sem regiões com deformação desigual, como no caso da ponta canto de cubo. Assim, o uso de pontas de diferentes geometrias pode revelar comportamentos não obtidos se só um tipo de ponta é utilizado. Pode-se avaliar diferentes comportamentos, em regiões muito próximas numa mesma amostra, apenas alterando a geometria da ponta, desde um comportamento praticamente elástico (ou

viscoelástico) até uma ruptura ou fratura, como no caso da ponta canto de cubo.

A dureza e o módulo de elasticidade foram calculados utilizando o modelo de Oliver e Pharr a partir das curvas de força versus penetração com as pontas piramidais, determinando-se as áreas de contato sem necessidade de medida ótica, como na dureza convencional. A ponta esférica não foi utilizada para a determinação da dureza, pois a penetração é praticamente reversível em cargas baixas. Porém, a ponta esférica foi utilizada para determinar o módulo de elasticidade, utilizando o modelo de Hertz^[12], pois as deformações são praticamente elásticas nesse caso. A mesma ponta foi utilizada também para estudar as propriedades viscoelásticas, visto que não ocorre plasticidade significativa devido aos baixos valores das tensões sobre o penetrador. As áreas de contato são relativamente grandes, mesmo para pequenas profundidades de penetração.

Nas Figuras 7a, b são apresentados os resultados dos valores médios das medidas de módulo de elasticidade e dureza, respectivamente. As barras de erro correspondem ao desvio médio quadrático para as 16 indentações realizadas

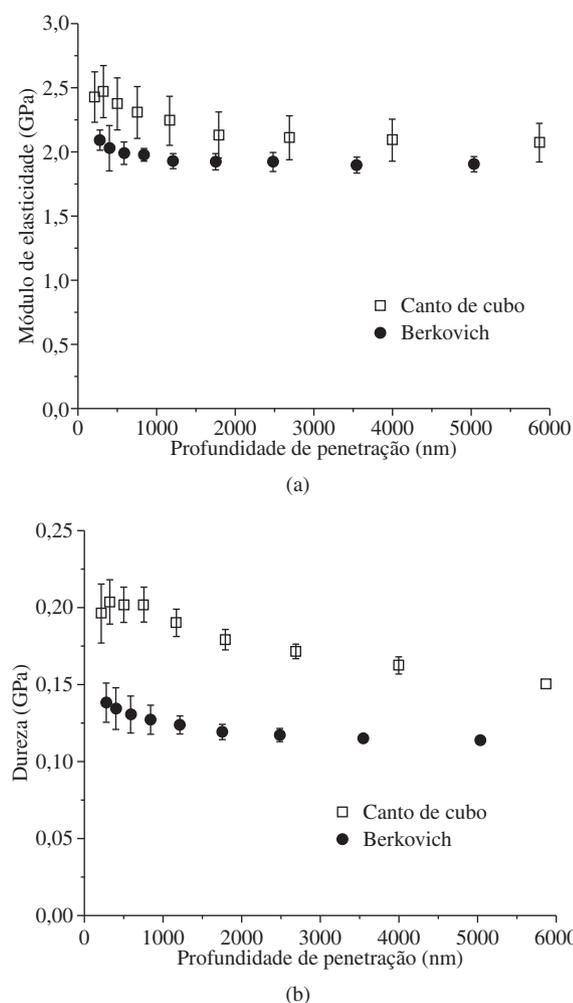


Figura 7. a) Módulo de elasticidade; e b) dureza do polímero C.O.R. em função da profundidade de penetração para pontas Berkovich e canto de cubo.

na amostra em estudo. Verificou-se que os valores medidos para a dureza são maiores para penetradores mais agudos. Os valores obtidos com a ponta piramidal Berkovich foram de 0,14 GPa para pequenas penetrações e 0,12 GPa para maiores penetrações. Esses valores de dureza, obtidos em ensaios de nanoindentação com ponta Berkovich, podem ser comparados com as durezas de outros materiais poliméricos ensaiados em condições semelhantes. Observando-se a Tabela 1, verifica-se que a dureza do C. O. R. fica entre a do polipropileno e a do policarbonato.

Os valores de dureza e módulo de elasticidade obtidos com ponta Berkovich foram menores que os obtidos com ponta canto de cubo, sendo mais evidente no caso da medida de dureza. Essa diferença é atribuída às diferentes distribuições de tensão sob o penetrador. A ponta canto de cubo é mais aguda que a ponta Berkovich. O ângulo da face em relação a normal é de 65° para a ponta Berkovich, e de somente 35° para a ponta canto de cubo. Isto faz com que as áreas da base da pirâmide sejam bem menores para a ponta canto de cubo do que a ponta Berkovich. A relação entre a área de contato A e penetração h é $A = 24,5 h^2$ para a ponta Berkovich ideal, enquanto que para a ponta canto de cubo ideal essa relação é $A = 2,59 h^2$. Dessa forma, para uma mesma força aplicada há uma penetração cerca de 3 vezes maior para a ponta canto de cubo. Assim, a relação entre o volume da região deformada plasticamente com o volume da região deformada elasticamente é maior no caso da ponta mais aguda, levando a esse comportamento diferencial. Para a mesma força aplicada há maior gasto de energia para deformar plasticamente que elasticamente o material, levando a uma dureza maior no caso da ponta canto de cubo.

Os valores do módulo de elasticidade obtidos por indentação instrumentada, usando as pontas Berkovich e canto de cubo, na profundidade de 3.000 nm, foram iguais a $1,9 \pm 0,1$ GPa e $2,1 \pm 0,3$ GPa, respectivamente. A diferença entre esses valores é relativamente menor que para a dureza. Esses valores são um pouco menores que o obtido por DMA, que foi de $2,5 \pm 0,1$ GPa a 22 °C, conforme visto na Figura 3b. Isso se deve ao fato de que a indentação instrumentada foi feita com tempos de medida da ordem de 5 segundos, enquanto que os de DMA realizados em tempos muito menores (frequência de 1 Hz). Isso indica que os testes de indentação instrumentada podem ser utilizados para obter os valores do módulo de elasticidade de polímeros; todavia, sempre levando em conta que devem ser um pouco menores,

Tabela 1. Valores de dureza e módulo elástico, determinados com ponta Berkovich, e viscosidade para o cimento ósseo e outros materiais poliméricos.

| Material | Dureza (GPa) | Módulo elástico (GPa) | Viscosidade (10^{12} Pa.s) |
|---------------|-------------------|-----------------------|-------------------------------|
| Policarbonato | $0,18 \pm 0,02$ | $3,1 \pm 0,1$ | 30 ± 3 |
| Epóxi | $0,29 \pm 0,06$ | $4,9 \pm 0,2$ | 24 ± 2 |
| Polipropileno | $0,090 \pm 0,003$ | $1,8 \pm 0,1$ | $5,8 \pm 0,5$ |
| PEBD | $0,019 \pm 0,001$ | $0,39 \pm 0,01$ | $0,7 \pm 0,1$ |
| C.O.R. | $0,12 \pm 0,1$ | $1,9 \pm 0,1$ | 22 ± 2 |

devido à diferença de metodologia e tempos de resposta envolvidos. Utilizando-se ponta esférica, obtiveram-se curvas de carregamento das curvas como a mostrada na Figura 5a. Aplicando o modelo de Hertz expresso na Equação 1, para a penetração de uma ponta esférica utilizando-se pequenas forças aplicadas, obteve-se o valor de $2,4 \pm 0,2$ GPa para o módulo de elasticidade, considerando $\nu = 0,4$, que é mais próximo do obtido com a técnica de DMA. No caso do penetrador esférico, a deformação plástica é bem menor, pois as tensões sob o penetrador são menores que no caso de pontas piramidais, ficando abaixo da tensão de escoamento do polímero se a força aplicada for suficientemente pequena. Apesar de ocorrerem variações decorrentes da geometria da ponta e grande variação nas tensões aplicadas sob o penetrador, os valores de módulo de elasticidade são próximos entre si, indicando que a técnica é adequada para a caracterização de polímeros. O equipamento de indentação instrumentada, utilizado neste trabalho, permite somente ensaios em temperatura ambiente, enquanto que pela técnica de DMA obtêm-se valores do módulo de elasticidade para uma faixa de temperaturas.

O estudo das propriedades viscoelásticas foi realizado utilizando um penetrador esférico de raio igual a $150 \mu\text{m}$. Na Figura 8a é apresentada a variação da penetração com o

tempo para o ensaio de fluência em carga constante. Nesse tipo de teste, a carga é aplicada em 5 segundos e mantida constante por 400 segundos. Após esse período, a força aplicada era aumentada para o dobro do valor anterior em 5 segundos e mantida novamente constante no novo valor (duas vezes maior que o anterior) por mais 400 segundos, repetindo-se até atingir 6 degraus de carregamento. A menor carga aplicada foi 4 mN e a maior 64 mN. Para a medida da viscosidade, foram utilizados os degraus de 8, 16 e 32 mN. A carga menor não foi utilizada, pois no primeiro contato ocorre a acomodação da ponta nas asperidades da amostra. Já a maior carga era eliminada para evitar uma possível ocorrência de viscoplasticidade, devido ao aumento da tensão sob o penetrador. O valor da viscosidade foi determinado a partir da variação da penetração da ponta esférica no polímero em cada um dos degraus sob cargas constantes. Na Equação 8, a variação da derivada $dh^{3/2}/dt$ em função da força aplicada é supostamente linear. Esse comportamento pode ser observado nos resultados da Figura 8b, que mostram os pontos experimentais e o ajuste linear da derivada em função da força aplicada em um teste para forças de até 32 mN. Neste estudo, é apresentado um dos testes realizados. Todavia, todos os seis testes realizados mostraram que um ajuste linear apresentava boa concordância com os resultados experimentais. A utilização dessa técnica em outros materiais poliméricos, cujos resultados para a viscosidade se encontram na Tabela 1, revelou uma relação linear entre $dh^{3/2}/dt$ e a força aplicada. Para maiores valores de tensão aplicada, onde é ultrapassado o limite elástico, ocorrendo plasticidade e/ou viscoplasticidade, a relação entre as grandezas deixa de ser linear. Por isso, a tensão máxima nesse teste foi limitada a 32 mN. Uma grande vantagem dessa técnica é a possibilidade de eliminação dos efeitos de dilatação térmica durante testes de duração mais alta, que pode ter grande influência nesse tipo de medida, visto que a variação da penetração é da ordem de nanômetros. Como nessa metodologia obtêm-se a viscosidade a partir da derivada da penetração com o tempo em função da força aplicada e não a partir dos valores para cada carga, elimina-se o efeito da dilatação térmica. A ocorrência de dilatação térmica acarreta um aumento linear com o tempo para a penetração, mas praticamente não se altera com a modificação da força aplicada. Assim, testes baseados em um único carregamento podem ser feitos, mas não se tem condições de eliminar a dilatação térmica. Por outro lado, a aplicação sucessiva de cargas crescentes pode gerar efeitos decorrentes do efeito de relaxação. As medidas da derivada foram realizadas no intervalo entre 300 e 400 segundos sob carga constante. O comportamento transiente, após cada aumento da carga tem constantes de tempo da ordem de 10 a 50 segundos. Assim, após 300 segundos a variação da penetração com o tempo já apresenta um estado que pode ser considerado estacionário. A aplicação de um carregamento em degraus, apesar de ser influenciado por efeitos de relaxação, oferece a possibilidade de se eliminar os efeitos da dilatação térmica, que pode ser

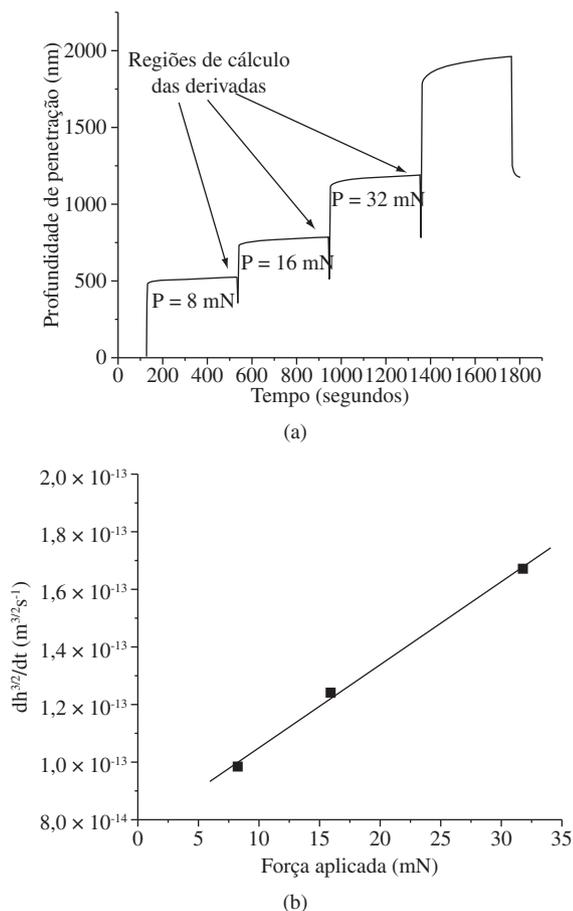


Figura 8. a) Curva de penetração em função do tempo, utilizando a ponta esférica; e b) variação de $dh^{3/2}/dt$ em função da força aplicada para determinação da viscosidade.

muito pequena, tipicamente da ordem de 0,1 nm/s, mas que, mesmo assim, acarreta alterações nos valores obtidos para a viscosidade, se não forem tomadas as precauções para contabilizar o seu efeito. A partir da Equação 8, foi calculada a viscosidade para o C.O.R., obtendo-se o valor de $(22 \pm 2) \times 10^{12}$ Pa.s. Esse valor pode ser comparado com o de outros materiais poliméricos mostrados na Tabela 1. O valor da viscosidade medida para o C. O. R. é cerca de 4 vezes maior que a do polipropileno, que apresenta dureza e módulo de elasticidade próximos ao do C. O. R., Isso está ligado a estrutura da poliuretana reticulada, que é muito mais complexa que a do polipropileno.

Conclusão

A dureza da poliuretana C.O.R., obtida a partir de óleo de mamona, foi determinada por indentação instrumentada. Para ponta piramidal Berkovich, os valores foram da ordem de 0,14 GPa para pequenas penetrações e 0,12 GPa para maiores penetrações. Os valores obtidos com ponta canto de cubo foram 25 a 30% maiores. A diferença de geometria faz com que as distribuições de tensão, durante a penetração no polímero, sejam diferentes, o que acarreta a diferença de dureza. A indentação instrumentada permite uma avaliação da dureza da superfície do material em função profundidade de penetração.

A medida do módulo de elasticidade, que depende da recuperação elástica durante o descarregamento, revelou diferenças de 10 a 15% entre os valores medidos, usando os dois tipos de penetradores piramidais. O valor obtido para o módulo de elasticidade por DMA, 2,5 GPa, é maior que os obtidos por indentação instrumentada com penetradores piramidais, mas é similar ao obtido com penetrador esférico, 2,4 GPa, usando a metodologia de Hertz. Assim, deve-se utilizar penetradores esféricos para medir o módulo de elasticidade quando se deseja comparar com dados obtidos por DMA. A facilidade de uso e de preparação da amostra em ensaios de indentação instrumentada e a obtenção de resultados similares a outras técnicas indicam que a mesma pode ser utilizada com vantagens na determinação do módulo de elasticidade de materiais poliméricos.

Ensaio de determinação de viscosidade em materiais poliméricos podem ser realizados por indentação instrumentada, utilizando-se pontas esféricas. As cargas aplicadas devem ser suficientemente baixas para não ultrapassar o limite de elasticidade dos materiais. A viscosidade da poliuretana, determinada utilizando penetrador esférico foi $(22 \pm 2) \times 10^{12}$ Pa.s, cerca de 4 vezes maior que a do polipropileno que apresenta valores de dureza e módulo de elasticidade similares aos da C. O. R.

Agradecimentos

Agradecemos ao CNPq e à FAPESP, pelo suporte financeiro, e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

Referências Bibliográficas

1. Woods, G. - "The ICI Polyurethane Book", John Wiley and Sons and ICI Polyurethanes, New York (1987).
2. Ohara, G. H.; Kojima, K. E.; Rossi, J. C.; Telles, M. & Soares, T. - *Acta Ortopédica Brasileira*, **3**, p.62 (1995).
3. Donkerwolcke, M.; Bumy, F. & Muster, D. - *Biomaterials*, **19**, p.1461-1466 (1998).
4. Cheung, H. Y.; Lau, K. T.; Lu, T. P. & Hui, D. - *Composites: Part B*, **38**, p.291-300 (2007).
5. Canevarolo Jr., S. V. - "Ciência dos Polímeros", Artiber editora, São Paulo (2002).
6. Meyers, M. A. & Chawla, K. K. - "Mechanical Behavior of Materials", Prentice-Hall (1998).
7. Callister Jr., W. D. & Marek, W. - "Materials Science and Engineering – An Introduction", John Wiley & Sons, Inc., New York (1997).
8. Fischer Cripps, A. C. - *Materials Science Engineering A*, **385**, p.74 (2004).
9. Vlad, S. - *Materiale plastice*, **42**, p.63, (2005).
10. Lucas, F. E.; Soares, B. & Monteiro, E. - "Caracterização de Polímeros", Ed. e-papers, Rio de Janeiro (2001).
11. Oyen, M. L. - *Philosophical Magazine*, **86**, p.5625 (2006).
12. Fischer-Cripps, A. C. - "Nanoindentation", Springer-Verlag, New York (2002).
13. Oliver, W. & Pharr, G. M. - *Journal of Materials Research*, **7**, p.1564 (1992).
14. Briscoe, B. J.; Fiori, L. & Pellilo, E. - *Journal of Physics D: Applied Physics*, **31**, p.2395 (1998).
15. Amitay-Sadovsky, E.; Ward, B.; Somorjai, G. A. & Komvopoulos, K. - *Journal of Applied Physics*, **9**, p.375 (2002).
16. Oyen, M. L. - *Acta Materialia*, **55**, p.3633 (2007).
17. Yang, J. H.; Chun, B. C.; Chung, Y. C. & Cho, J. H. - *Polymer*, **44**, p.3251 (2003).
18. Sichina, W. J. - *Du Pont Technical Literature*, (1986).

Enviado: 12/06/09

Reenviado: 01/10/09

Aceito: 08/10/09