

EFEITO COMBINADO DA RADIAÇÃO GAMA E STRESS CRACKING NO POLICARBONATO

Raphaela Nunes de Melo¹, Marcelo Silveira Rabello¹

RESUMO

Foi estudado o efeito combinado da radiação gama e stress cracking no policarbonato (PC). As amostras de policarbonato foram moldadas por injeção e expostas a diferentes doses de radiação gama. Posteriormente, foram submetidas ao contato com o iso-propanol, utilizado como agente de stress cracking do PC, para que então fosse analisado o comportamento das diferentes amostras. O material foi submetido a ensaios mecânicos de tração, análise do peso molecular viscosimétrico, espectroscopia na região do infravermelho, análise fratógráfrica (exame visual e microscopia eletrônica de varredura) e análise colorimétrica. Os resultados mostraram que a irradiação prévia do PC intensificou o efeito do stress cracking, o que ficou evidenciado através da diminuição da resistência tênsil e dos danos estéticos causados nas amostras.

Palavras-chave: PC, stress cracking, degradação

THE COMBINED EFFECT OF GAMMA RADIATION AND STRESS CRACKING IN POLYCARBONATE

ABSTRACT

In this work the combined effect of gamma irradiation and stress cracking was studied in polycarbonate (PC). Tensile test bars were produced by injection moulding and then exposed to different doses of gamma radiation. After that they were submitted to the contact with isopropanol, the stress cracking agent used in this work. The specimens were tested for mechanical properties, viscosity molecular weight, infrared spectroscopy and fractography. The results indicated that the previous radiation intensified the stress cracking effects, as evidenced by the reduction in tensile properties and surface damage caused to the samples.

Keywords: PC, stress cracking, degradation

INTRODUÇÃO

O policarbonato (PC) é amplamente utilizado como um plástico de engenharia devido a uma combinação de transparência, tenacidade, baixa absorção de umidade, boa estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas. Estas propriedades fazem do PC muito útil e versátil em diversas aplicações, tais como dispositivos médicos, peças de aeronaves e automóveis (KJELLANDER, 2008). É sabido que muitas destas aplicações em que o PC é empregado envolvem o contato com agentes causadores do stress cracking e irradiações de alta energia, que podem acarretar a degradação do polímero (SOUSA, 2007).

A deterioração nas propriedades mecânicas de polímeros causada pelo stress cracking vem sendo relatada por várias décadas (BERNIER, 1968). É um fenômeno ainda não completamente entendido, mas que acontece quando se tem a ação simultânea de um agente tenso-ativo e tensão mecânica (externa ou

¹ Aluna de Curso de Engenharia de Materiais, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB

E-mail: raphaela_pb@hotmail.com

¹ Engenheiro de Materiais, Prof. Doutor, Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais, UFCG, Campina Grande, PB,

E-mail: marcelo@dema.ufcg.edu.br

interna), levando a falha catastrófica do material. As tensões mecânicas podem ocorrer durante o processamento do polímero ou sob serviço, e o perigo de insucesso é agravado pela exposição a diferentes ambientes que contêm óleos, produtos de limpeza ou até mesmo alimentos como manteiga e sorvete (WRIGHT, 1996). A magnitude dos efeitos do ESC depende vários fatores, como por exemplo, a magnitude da tensão aplicada, temperatura e nível de interação entre o solvente e o polímero (ARNOLD, 1995).

Outra importante razão para a deterioração do policarbonato é a degradação química causada pela radiação gama. Em algumas aplicações, como esterilização de itens médicos, o componente polimérico pode ser exposto a este tipo de radiação podendo conduzir alterações na estrutura do polímero incluindo, cisão ou reticulação de cadeia e oxidação, acarretando em mudanças na coloração e deterioração das propriedades mecânicas (SEPE, 1999). A estabilidade dos polímeros na presença de radiações ionizantes é influenciada pela sua estrutura molecular (CLOUGH, 1988).

O presente trabalho teve o intuito de estudar o efeito combinado da radiação gama e stress cracking no policarbonato. Amostras de policarbonato moldadas por injeção foram expostas a diferentes doses de radiação e colocadas em contato com o iso-propanol, solvente utilizado como agente de stress cracking do PC, para que então fosse analisado o comportamento das diferentes amostras.

MATERIAL E MÉTODOS

Este trabalho foi desenvolvido no Laboratório de Caracterização dos Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Federal de Campina Grande – PB.

Material

O PC utilizado nesse estudo foi fornecido pela Unigel Plásticos *grade 2600* com um índice de fluidez de 5,82 g/10 min e o agente de stress cracking escolhido para o PC foi o iso-propanol (grau analítico).

Moldagem

As amostras de policarbonato foram moldadas, em forma de corpos de prova para testes de tração do tipo I (ASTM D-638), utilizando-se uma injetora Arburg Allrouder – 270 S operando a 300 °C e com temperatura do molde de 85 °C.

Exposição à radiação gama

As amostras de PC foram irradiadas à temperatura ambiente em presença de ar em um irradiador de Co⁶⁰ Gammacell-220, com taxa máxima de 2,39 kGy/h. O material foi submetido a doses de 50, 100, 150 e 200 kGy.

Ensaio de resistência ao stress cracking (ESCR)

Os ensaios de resistência ao stress cracking foram realizados na Máquina Universal LLOYD 10K, sendo coletado dados de resistência tênsil, deformação de ruptura e módulo de Young, que foram obtidos diretamente no programa do computador acoplado ao equipamento.

No PC foram realizados ensaios de tração nas amostras virgens e nas amostras submetidas a diferentes doses de radiação gama: 50, 100, 150 e 200 KGy, com e sem a presença do iso-propanol. Durante o ensaio de ESCR a superfície da amostra foi mantida em contato com o iso-propanol com o auxílio de um chumaço de algodão umedecido com o respectivo fluido. Para cada dose de exposição realizaram-se testes com a máquina operando em quatro diferentes velocidades: 1, 2, 5 e 10 mm/min, onde foram utilizadas duas amostras por condição.

Viscosidade intrínseca

Medidas da viscosidade intrínseca das amostras de PC, antes e após a radiação gama, foram realizadas para a determinação da massa molar do polímero, utilizando o método ASTM D 4603.

A determinação dos parâmetros viscosimétricos foi realizada a 25 ± 0,1°C, utilizando-se um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde U 4944 2KRC (Φ = 0,75 mm). A viscosidade intrínseca [η] foi calculada a partir de uma única medida da viscosidade relativa pela equação (1):

$$[\eta] = 0,25 \cdot (\eta_{rel} - 1 + 3 \ln \eta_{rel}) / C \quad (1)$$

A massa molar ponderal média (Mw) foi determinada pela equação abaixo:

$$M_w = \frac{0,82}{\sqrt{12 \times 10^{-3}}} [\eta] \quad (2)$$

Espectroscopia na região do infravermelho

A análise por infravermelho tem como objetivo verificar a existência de alterações na composição molecular do material irradiado, correlacionando-as com a dose absorvida. Permite, ainda, detectar a presença de grupos oxigenados, como a carbonila. Para a determinação da degradação causada pela radiação gama foi calculado o índice de oxidação (IO), que representa a variação da quantidade de grupos carbonila. Este índice foi calculado por meio da razão entre a intensidade do pico de absorção em 1775 cm⁻¹, referente ao estiramento da carbonila e à intensidade do pico de absorção em 769 cm⁻¹, referente à flexão fora do plano da ligação C-H do anel aromático (ARAÚJO, 1998).

$$IO = A(1775) / A(769) \quad (3)$$

Onde:

A(1775) – intensidade do pico referente à absorção em 1775 cm⁻¹ (entre 1694 -1840 cm⁻¹)

A(769) – intensidade do pico referente à absorção em 769 cm⁻¹ (entre 744 – 796 cm⁻¹).

Os espectros de infravermelho do policarbonato, antes e após a irradiação, foram obtidos por meio de um espectrômetro Avatar, modelo 380 FT-IR.

Ensaio de colorimetria

As amostras de PC virgens e irradiadas foram submetidas a uma análise da variação de coloração utilizando um analisador de cor portátil ACR-1023 da Instrutherm equipado com um sensor externo de geometria de medição de cor de 45° / 0°. O circuito micro-processado utiliza o método de análise espectral para determinar a cor da amostra. Exibe o valor da cor em escala RGB ou HSL. Para medição de cor de amostras uma fonte de luz ilumina a amostra e a luz refletida pela superfície é analisada espectrometricamente.

Análises microscópicas

Após os testes de ESCR, as superfícies de fratura dos corpos de prova foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura e macrofotografias digitais da superfície dos corpos de prova também foram feitas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Degradação do PC pela radiação gama

A Tabela 1 apresenta a variação da viscosidade intrínseca e da massa molar para o policarbonato, antes e após a irradiação. Os resultados mostraram que a massa molar diminui com o aumento da dose de radiação, confirmando que a irradiação produz cisão das cadeias e degrada o polímero. Este comportamento efeta os resultados dos ensaios mecânicos apresentados na Tabela 2, estando de acordo com o relatado na literatura (GOLDEN, 1969).

Tabela 1-Viscosidade intrínseca e massa molar para o policarbonato antes e após a irradiação.

Dose (KGy)	Viscosidade intrínseca	Massa molar
0	48,45	24986
50	45,10	22896
100	43,54	21933
150	41,82	20881
200	37,35	18192

Analisando apenas o efeito da radiação no PC, observa-se na Tabela 2 e na Figura 1(a) que a resistência à tração do material apresentou tendência a diminuir, porém pouco significativa, refletindo a excelente resistência à radiação gama do PC, em doses de até 200 kGy. Os valores de resistência à tração variaram de 65,06 MPa no policarbonato não irradiado até 61,60 MPa no material irradiado com 200 kGy, mostrando uma redução inferior a 6 % do valor original. Na Figura 1(b) o alongamento na ruptura apresentou uma redução mais significativa, apresentando uma diminuição de cerca de 16% de seu valor original quando a dose aplicada foi de 150 kGy. Estas alterações, provavelmente, estão associadas ao mecanismo de cisão da cadeia principal do policarbonato, que provoca a redução na densidade de emaranhados do polímero, reduzindo a resistência à tração e o alongamento na ruptura (MELO, 2004).

Tabela 2 – Resistência à tração e alongamento na ruptura, antes e após a irradiação.

Dose (KGy)	Resistência a Tração (MPa)	Deformação* (%)
0	65,06 ± 0,50	129,46 ± 2,15
50	64,35 ± 5,26	127,21 ± 24,41
100	60,50 ± 2,47	108,55 ± 12,27
150	61,24 ± 1,22	108,14 ± 4,12
200	61,60 ± 1,56	118,11 ± 8,97

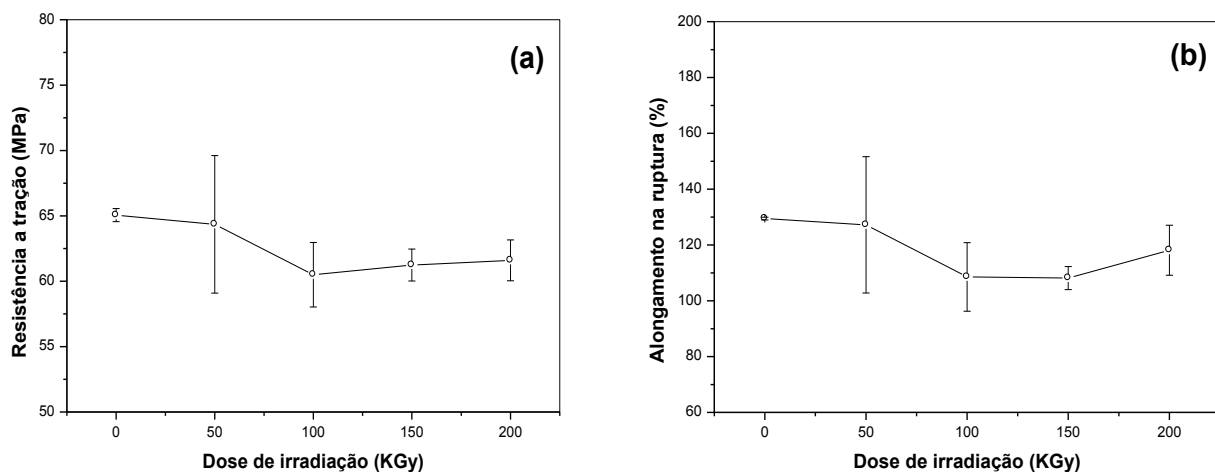


Figura 1: (a) Resistência à tração e (b) alongamento na ruptura em função da dose de radiação.

A Figura 2 mostra curvas típicas obtidas para o policarbonato não irradiado e irradiado com 200 kGy, onde verifica-se que a variação no alongamento na ruptura é mais significativa que a da resistência à tração.

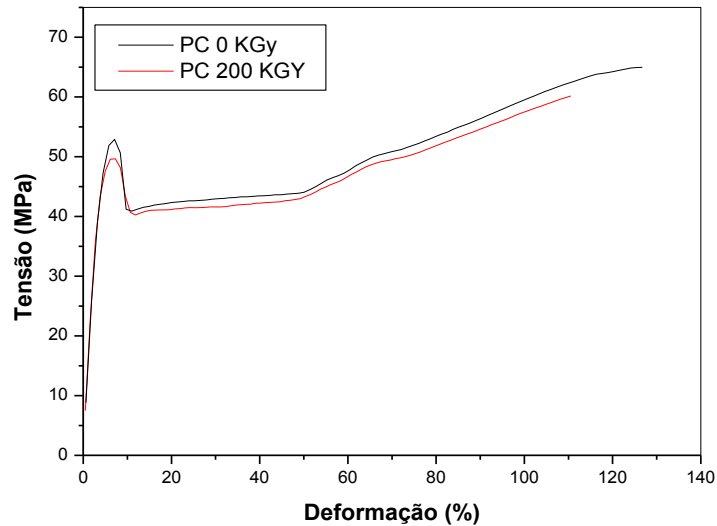


Figura 2: Curvas tensão-deformação típicas em tração do PC não irradiado e irradiado com 200 KGy.

A Figura 3 mostra a variação do índice de carbonila com a dose de radiação. Observa-se que houve um decréscimo no índice de carbonila entre as doses de 0 e 50 KGy e após esta dose se manteve relativamente constante, aproximadamente linear. A redução do índice de carbonila com o aumento da dose confirma os resultados obtidos em trabalhos anteriores (MELO, 2004), segundo os quais, a cisão de cadeia no policarbonato ocorre preferencialmente no grupo carbonila.

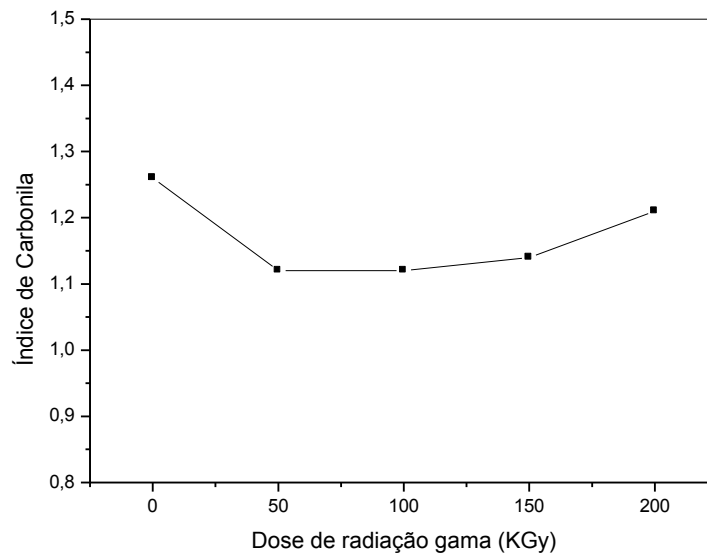


Figura 3: Variação do índice de carbonila com a dose de radiação gama.

A tabela 3 apresenta os resultados obtidos no ensaio de colorimetria. Observa-se um decréscimo na luminosidade das amostras com o aumento na dose de radiação devido ao alto índice de amarelamento apresentado nas amostras, como pode ser visto na Figura 4. A saturação indica a quantidade de cor nas amostras onde observa-se um aumento nos seus valores com o aumento da dose. A matiz é responsável por distinguir uma cor da outra, logo o resultado apresentado para a amostra não degradada é bem diferente dos resultados apresentados para as amostras degradadas.

Tabela 2: Escala HSL (matiz, saturação, luminosidade).

	0 KGy	50 KGy	100 KGy	150 KGy	200KGy
H	404	034	033	032	030
S	012	151	246	270	372
L	756	628	534	488	380

O aspecto superficial do policarbonato, antes e após a irradiação gama ilustrado na Figura 4 permitiu observar que o material, inicialmente transparente e incolor, apresentou um progressivo amarelamento com o aumento da dose de radiação. Este comportamento indica uma intensificação do mecanismo de formação de grupos cromóforos, possivelmente pelo rompimento dos grupos carbonila da cadeia principal.



(a) 0 KGy (b) 50 KGy (c) 100 KGy (d) 150 KGy (e) 200 KGy

Figura 4: Fotografia do antes e após a irradiação gama

Efeito combinado da radiação gama e stress cracking no PC

A Figura 5 apresenta curvas típicas obtidas no ensaio de tração do PC 0 KGy com e sem a presença do iso-propanol. Observa-se que a tanto o módulo elástico quanto a tensão de escoamento quase não são afetadas pela presença do iso-propanol, porém a elongação na ruptura diminuiu drasticamente, cerca de 85 %, com a presença do fluido.

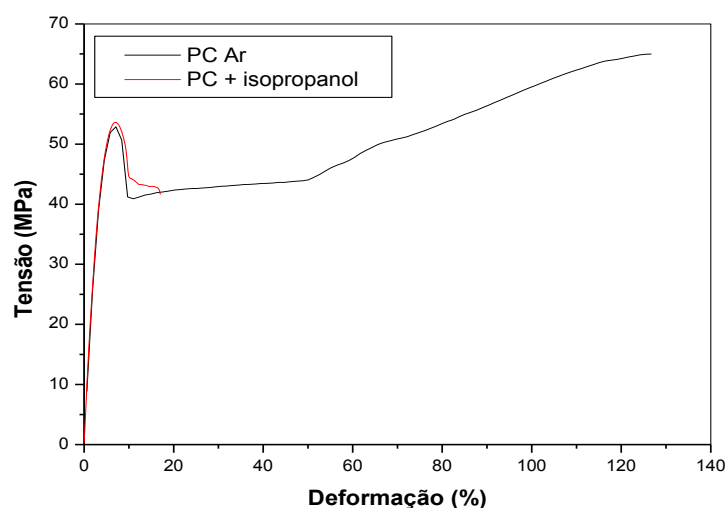


Figura 5: Curvas tensão-deformação típicas em tração do PC com e sem a presença do iso-propanol.

A Figura 6 apresenta os resultados da variação da resistência à tração em função da dose de irradiação nas amostras de PC para testes realizados com diferentes taxas de deformação. Os testes foram feitos com a presença do iso-propanol. O aumento da dose de irradiação causou uma redução na resistência à tração para todas as velocidades em que foram realizados os testes.

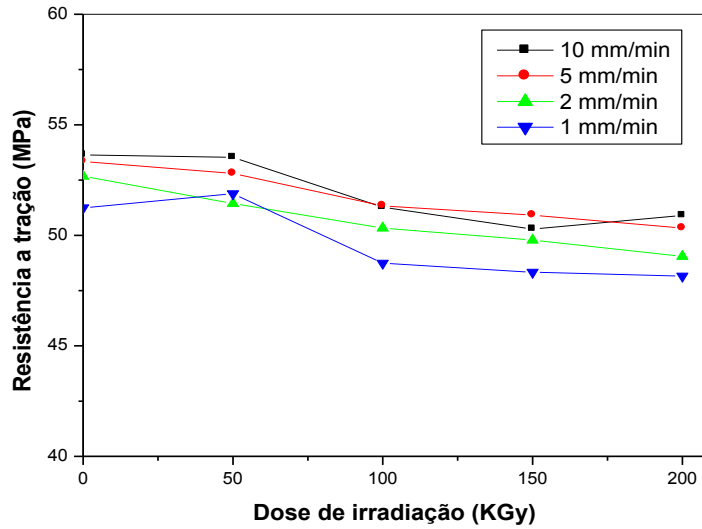


Figura 6: Efeito da dose de irradiação na resistência a tração do PC testado em diferentes taxas de deformação.

Observa-se na Figura 7 que para velocidades mais baixas há uma maior tendência na redução da resistência tênsil das amostras em função do aumento da dose de irradiação. Em baixas velocidades há um maior tempo de contato entre o polímero e o fluido antes de ocorrer à falha, intensificando o efeito do stress cracking.

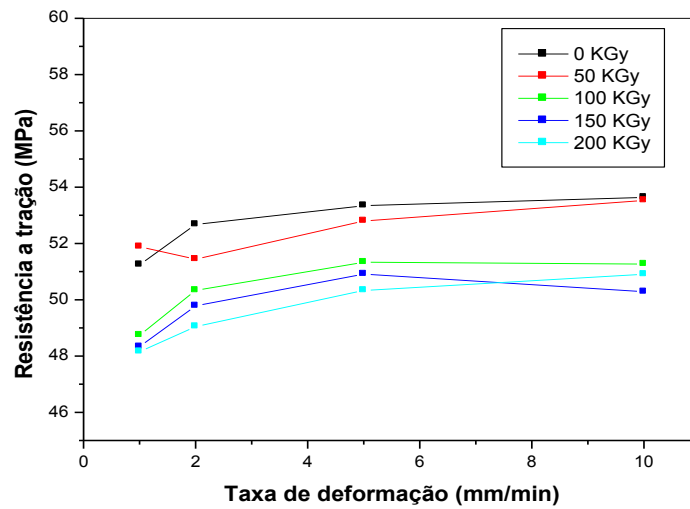


Figura 7: Efeito da taxa de deformação na resistência a tração do PC sob diferentes doses de irradiação.

O aspecto superficial das amostras é apresentado na Figura 8 onde, pode-se observar que em menores taxas de deformação as trincas apresentam-se em maior quantidade, acarretando em uma maior fragilização do material.

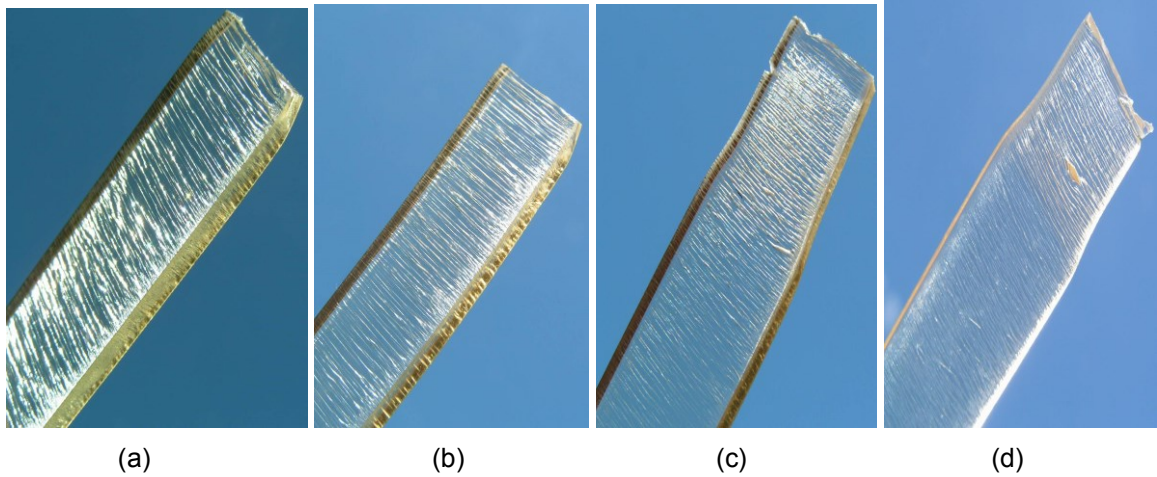


Figura 8: Fotografias das superfícies dos corpos de prova do PC irradiados com uma dose de 50 KGy submetidos ao ensaio de tração na presença do iso-propanol com diferentes taxas de deformação: (a) 1 mm/min, (b) 2 mm/min, (c) 5 mm/min e (d) 10 mm/min.

As micrografias das superfícies de fratura dos corpos de prova de tração do PC virgem e irradiado testados com e sem o iso-propanol, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, são apresentadas na Figura 9. A observação por microscopia eletrônica de varredura mostrou uma morfologia típica de fratura frágil – uma região inicial espelhada, uma zona de transição e uma região rugosa para os diferentes tipos de amostras. Nota-se ao longo das imagens b a d uma crescente proporção da região espelho, indicando uma maior fragilidade do material.

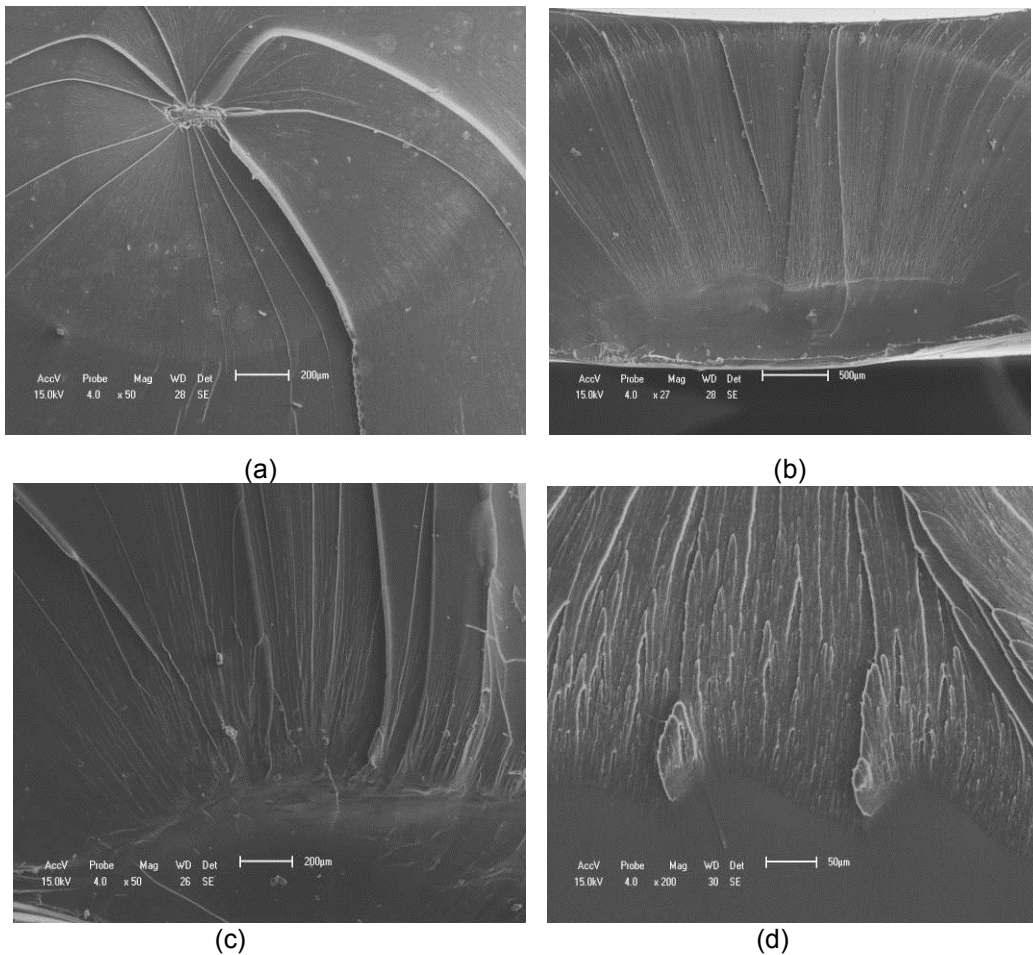


Figura 9: Micrografias obtidas por SEM da região de início de fratura nos corpos de prova de policarbonato submetidos ao ensaio de tração: (a) PC 0 KGy ar; (b) PC 0 KGy + iso-propanol; (c) PC 50 KGy + iso-propanol e (d) PC 200 KGy + iso-propanol.

CONCLUSÕES

O presente estudo teve por objetivo avaliar o efeito combinado da radiação gama e stress cracking nas propriedades mecânicas e aparência superficial do PC. De acordo com os resultados apresentados não houve variações significativas na resistência à tração e nem na massa molar do PC, refletindo a excelente resistência à radiação gama deste polímero. Quanto ao efeito combinado da radiação e do ESC, observou-se que para as amostras submetidas a doses de radiações mais elevadas o efeito do stress cracking foi mais intenso, acarretando em uma maior deterioração na aparência superficial e propriedades mecânicas das amostras.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de Iniciação Científica. Ao CNPq (projeto N° 473578/2007-7) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARNOLD J. C., Polymer Engineering and Science 1995, 35, 165.
- BERNIER, G. A.; KAMBOUR, R. P., Macromolecules 1968, 1, 393-400.
- CLOUGH, R., Radiation-Resistant Polymers – Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 1988, v13, p667 – 708.
- CORNELIS, H.; KANDER, R. G., Polymer Engineering and Science 1996, 36, 869.
- GOLDEN, J. H.; DAVIS, A., Journal of Macromolecular Science, 1969, C-3, p49-68.
- KAWAGUCHI, T.; NISHIMURA, H., Polymer Engineering and Science 2003, 43, 419.
- KJELLANDER, C. K.; NIELSEN, T. B.; GHANBARI-SIAHKALI, A.; KINGSHOTT, P., Polym. Degrad. and Stab. 2008, 93, 1486–1495.
- MELO, N. S., Dissertação de Mestrado, Instituto Militar de Engenharia, 2004.
- SEPE, M., Stress cracking: How to avoid this silent killer (part 1). IMM Magazine, 1999.
- SOUSA, R.; ARAUJO, E. S.; CARVALHO, A. L., RABELLO, M. S.; WHITE, R. J., Polym. Degrad. and Stab. 2007, 92, 1465-1475.
- WRIGHT, D. C., Environmental Stress Cracking of Plastics, Shawbury. Shrewsbury (Shropshire, UK): Rapra Technology, 1996.