

EFEITO COMBINADO DA RADIAÇÃO GAMA E STRESS CRACKING NO POLICARBONATO

Raphaela N. de Melo¹, Leonardo G. A. Silva², Marcelo S. Rabello^{1*},

¹ Universidade Federal de Campina Grande - Departamento de Engenharia de Materiais
Av. Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, 58109-970, Campina Grande/PB, Brasil.

*Email: marcelo@dema.ufcg.edu.br

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, SP

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 e análise fractográfica (exame visual e microscopia eletrônica de varredura). 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; radiação gama; 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 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; gamma radiation; degradation

1. Introdução

O policarbonato (PC) é amplamente utilizado como um plástico de engenharia devido à sua 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 [1]. É sabido que muitas destas aplicações em que o PC é empregado envolvem o contato com agentes tenso-ativos causadores do stress cracking e irradiações de alta energia que podem acarretar a degradação do polímero [2]. A deterioração nas propriedades mecânicas de polímeros causada pelo stress cracking vem sendo relatada por várias décadas [3]. 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 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 [4]. A magnitude dos efeitos do ESC depende vários fatores, como por exemplo, intensidade da tensão, temperatura e nível de interação entre o solvente e o polímero [5-7].

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 [8]. A estabilidade dos polímeros na presença de radiações ionizantes é influenciada pela sua estrutura molecular [9].

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.

2. Experimental

O PC utilizado nesse estudo foi fornecido pela Unigel Plásticos *grade 2600* e índice de fluidez de 5,82 g/10 min, injetado na forma de corpos de prova de tração tipo I (ASTM D-638) em uma injetora Arburg Allrouder - 270 S operando a 300°C e com temperatura do molde de 85°C. Como agente tenso-ativo foi utilizado o iso-propanol.

As amostras de PC foram irradiadas à temperatura ambiente em presença de ar em um irradiador de Co^{60} Gammacell-220, com taxa máxima de 2,39 kGy/h. O material foi submetido a doses de 50 a 200 kGy.

O teste de resistência ao stress cracking (ESCR), foi conduzido em uma máquina de teste de tração, Lloyd LR10K, com temperatura da sala fixa em 22°C. Todas as amostras foram mantidas na sala de teste por no mínimo 24h antes de cada ensaio para equilíbrio de temperatura. No teste de tração foram utilizadas taxas de deformação de 1, 2, 5 e 10 mm/min. e durante a aplicação da carga a superfície da amostra foi mantida em contato com o iso-propanol.

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.

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 $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$, utilizando-se um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde U 4944 2KRRK ($\Phi = 0,75 \text{ mm}$). A viscosidade intrínseca $[\eta]$ foi calculada a partir de uma única medida da viscosidade relativa pela equação $[\eta] = 0,25 \cdot (\eta_{\text{rel}} - 1 + 3 \ln \eta_{\text{rel}}) / C$ e a massa molar ponderal média (M_w) foi determinada pela equação abaixo: [10]

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

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 condiz com os resultados dos ensaios mecânicos apresentados na Tabela 2, estando de acordo com o relatado na literatura [11].

Tabela 1-Viscosidade intrínseca e masa 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 a 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 [10].

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

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.

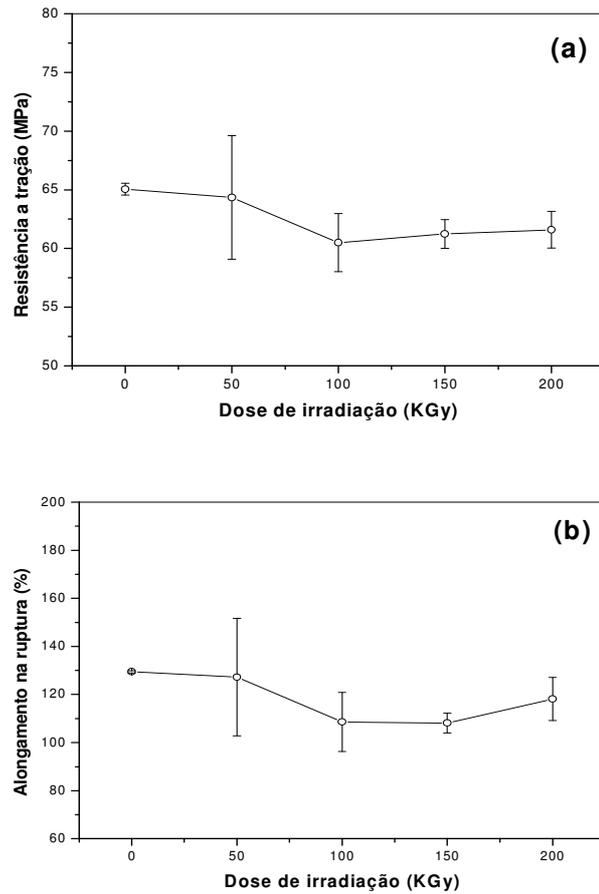


Figura 1: (a) Resistência à tração e (b) alongamento na ruptura em função da dose de radiação.

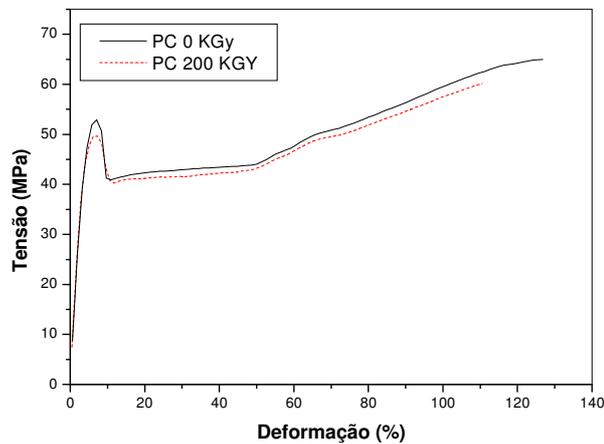


Figura 2: Curvas tensão-deformação típicas em tração do PC não irradiado e irradiado com 200 KGy.

O aspecto superficial do policarbonato, antes e após a irradiação gama é ilustrado na Figura 3. O exame visual, a olho nu, 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.

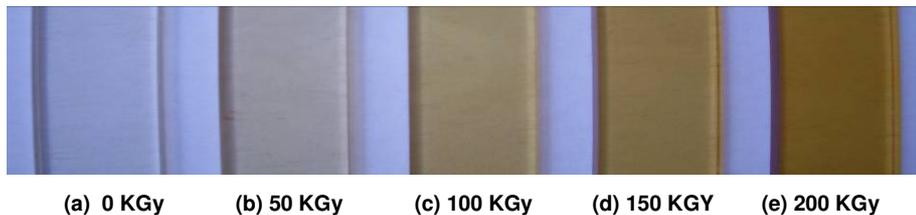


Figura 3: Fotografia do antes e após a irradiação gama.

Efeito combinado da radiação gama e stress cracking no PC

A Figura 4 apresenta curvas típicas obtidas no ensaio de tração do PC 0 KGy (não submetido à radiação gama) 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.

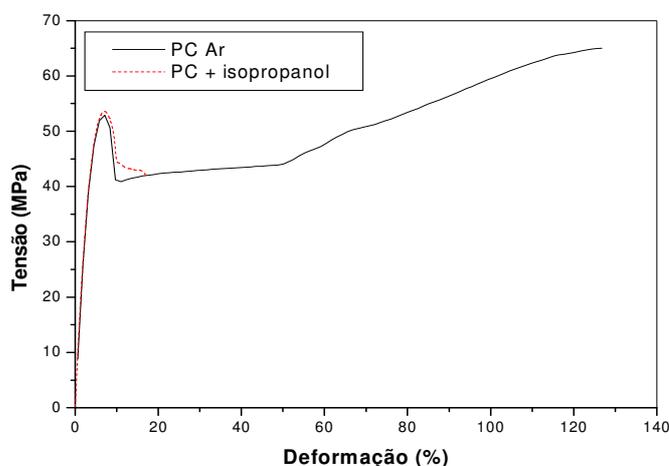


Figura 4: Curvas tensão-deformação típicas em tração do PC com e sem a presença do iso-propanol.

A Figura 5 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.

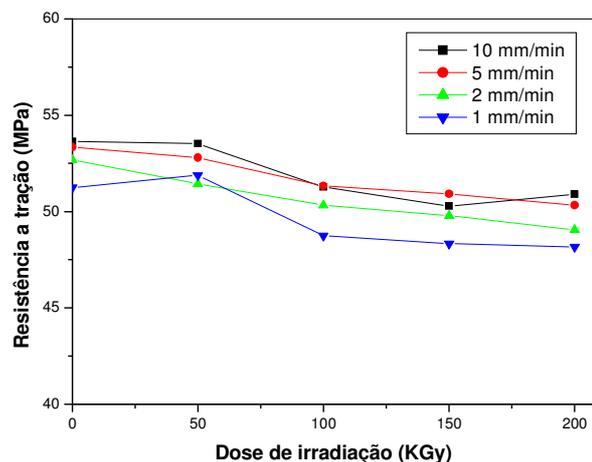


Figura 5: Efeito da dose de irradiação na resistência a tração do PC testado em diferentes taxas de deformação.

Para velocidades mais baixas há uma maior tendência na redução da resistência tênsil das amostras em função do aumento da dose de irradiação, como observado na Figura 5. Isto se deve ao fato de que 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. Algumas imagens dessas amostras indicando a forte presença de fissuras superficiais são observadas na Figura 6.

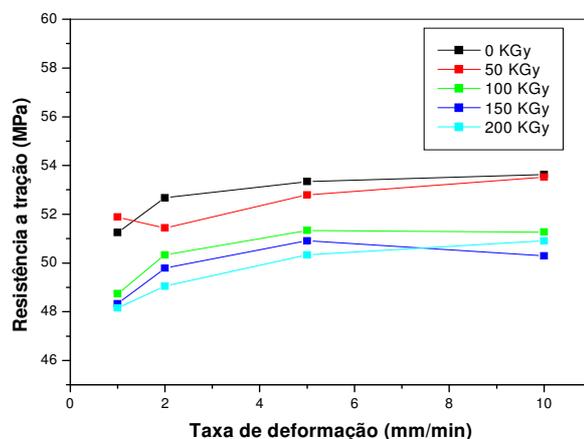
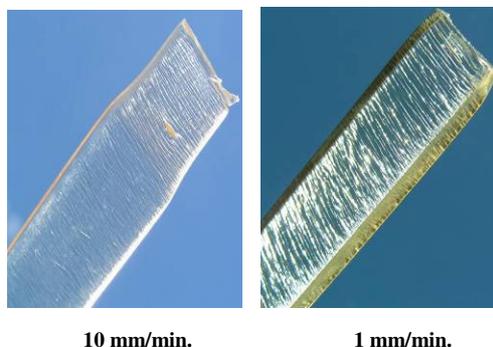


Figura 6: Efeito da taxa de deformação na resistência a tração do PC sob diferentes doses de irradiação.



10 mm/min.

1 mm/min.

Figura 7: 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.

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 8, mostrando aspectos de fratura muito semelhantes. 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.

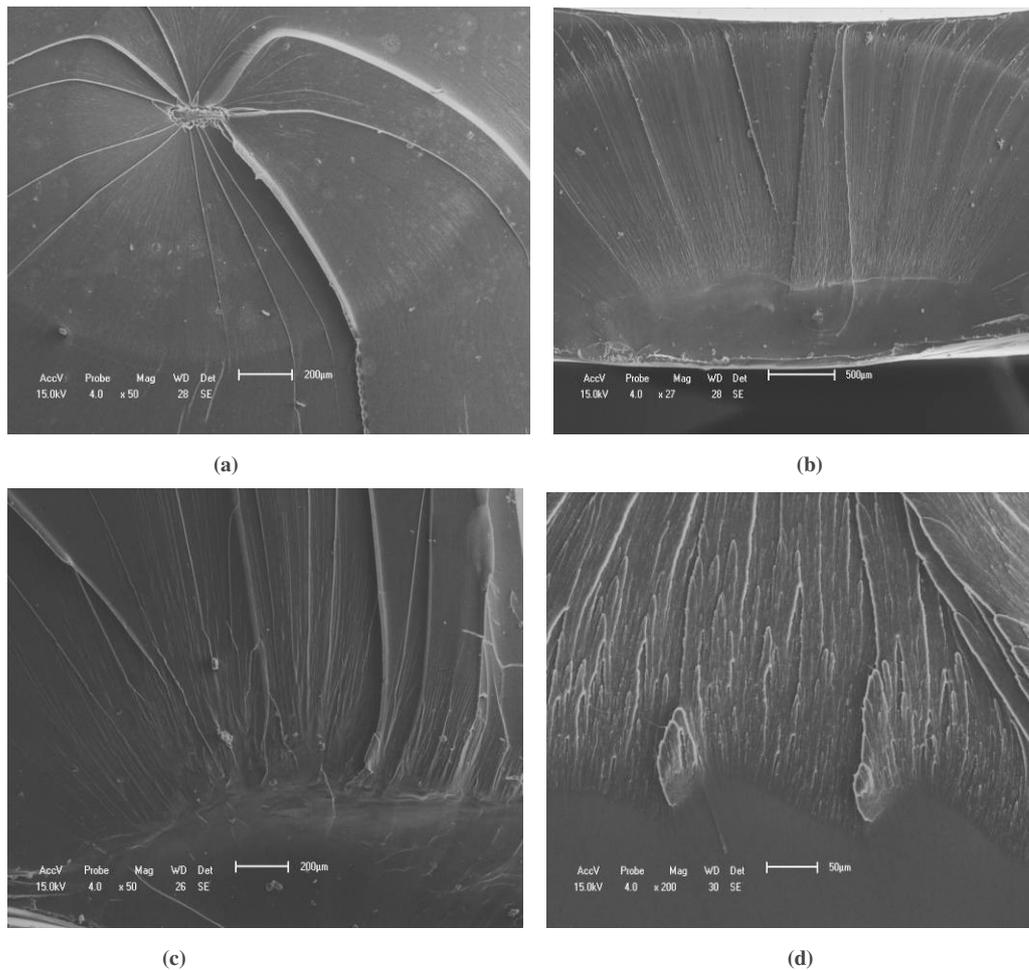


Figura 8: Micrografias obtidas por SEM da região de início de fratura nos corpos de prova de polycarbonato submetidos ao ensaio de tração: (a) PC 0 KGy ar; (b) PC 0 KGy + iso-propanol; (c) PC 50 KGy + iso-propanol e (d) PC 200 KGy + iso-propanol.

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 a 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.

Referências Bibliográficas

1. C. K. Kjellander; T. B. Nielsen; A. Ghanbari-Siahkali; P. Kingshott, *Polym. Degrad. and Stab.* 2008, 93, 1486–1495.
2. R. Sousa; E. S. Araujo; A. L. Carvalho, M. S. Rabello; R. J. White, *Polym. Degrad. and Stab.* 2007, 92, 1465-1475.
3. G. A. Bernier; R. P. Kambour, *Macromolecules* 1968, 1, 393-400.
4. D. C. Wright, *Environmental Stress Cracking of Plastics*, Shawbury. Shrewsbury (Shropshire, UK): Rapra Technology, 1996.
5. J. C. Arnold, *Polymer Engineering and Science* 1995, 35, 165.
6. H. Cornelis; R. G. Kander, *Polymer Engineering and Science* 1996, 36, 869.
7. T. Kawaguchi; H. Nishimura, *Polymer Engineering and Science* 2003, 43, 419.
8. M. Sepe, *Stress cracking: How to avoid this silent killer (part 1)*. IMM Magazine, 1999.
9. R. Clough, *Radiation-Resistant Polymers – Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* 1988, v13, p667 – 708.
10. N. S. Melo, *Dissertação de Mestrado*, Instituto Militar de Engenharia, 2004.
11. J. H. GOLDEN; A. DAVIS, *Journal of Macromolecular Science*, 1969, C-3, p49-68.