

# Estudo do efeito combinado da radiólise e do processo de estiramento do Policarbonato de Bisfenol A

Celio Jorge Vasques de Oliveira, Ricardo Pondé Weber, Anderson Oliveira da Silva  
Instituto Militar de Engenharia (IME)  
Praça General Tibúrcio, 80, 22290-270, Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.  
\*luizparente.felipe@eb.mil.br

**RESUMO:** Neste trabalho, avaliou-se as propriedades físico-químicas e mecânicas do Policarbonato de Bisfenol A degradado, após a exposição à radiação gama em doses de 130 e 300 kGy. Os resultados dos ensaios para determinação da massa molar média, de espectroscopia por infravermelho (FTIR) e ensaios de tração, evidenciaram que as propriedades físico-químicas e mecânicas do Policarbonato apresentaram mudanças apreciáveis nas doses estudadas, provavelmente associadas às interações da radiação ionizante com as macromoléculas, que promoveram cisões nessas cadeias.

**PALAVRAS-CHAVE:** Policarbonato. Radiação gama. Propriedades mecânicas.

**ABSTRACT:** In this work, the physical-chemical and mechanical properties of the degraded Bisphenol A polycarbonate were evaluated after exposure to gamma radiation at doses of 130 and 300 kGy. The results of the tests for the determination of the average molar weight, infrared spectroscopy (FTIR) and tensile tests, revealed that the physical-chemical and mechanical properties of the polycarbonate demonstrated significant changes in both doses, probably associated with scission of the macromolecular chains by ionizing radiation.

**KEYWORDS:** Polycarbonate. gamma radiation. Mechanical properties.

## 1. INTRODUÇÃO

O Policarbonato de Bisfenol A é um material polimérico de engenharia amplamente empregado em artefatos odontológicos tais como próteses acetabulárias e coroas dentárias, quando fica sujeito a intensas solicitações mecânica. Esse material também é utilizado em plantas de usinas nucleares e instalações de medicina nuclear devido à sua elevada tenacidade a fratura e transparência [1,2].

Cabe ressaltar que o Policarbonato de Bisfenol A é um poliéster, na maioria das vezes amorfo, transparente e que pode ser produzido por reações de policondensação interfacial entre o fosgênio e o Bisfenol A (4,4-dihidroxidifenol-2-2-propano). A figura 1 [3] apresenta o mero (unidade química de repetição) do Policarbonato de Bisfenol A.

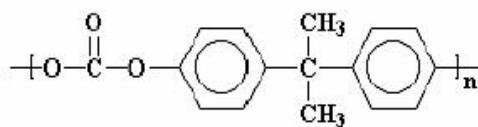


Fig 1 - Estrutura molecular do Policarbonato (PC)

O Policarbonato submetido a solicitações mecânicas em baixas deformações, apresenta uma resposta linear elástica até o limite de escoamento, seguido pelo processo de estiramento a grandes deformações com posterior ruptura. Esse processo de estiramento se inicia com o desdobramento das cadeias emaranhadas que se alongam e se alinham na direção do carregamento.

Posteriormente, com a continuidade do estiramento, observa-se uma região de estricção, que se propaga por todo o corpo de prova de tração, conduzindo-o à fratura após um ligeiro incremento da tensão aplicada, conforme se pode observar no esquema representativo da figura 2[6].

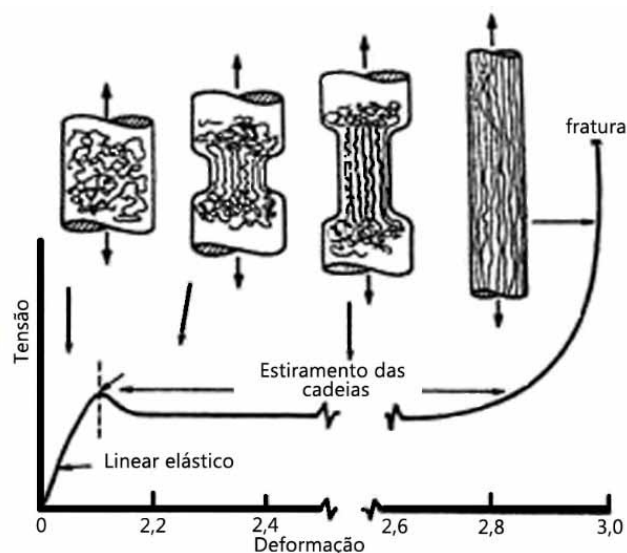
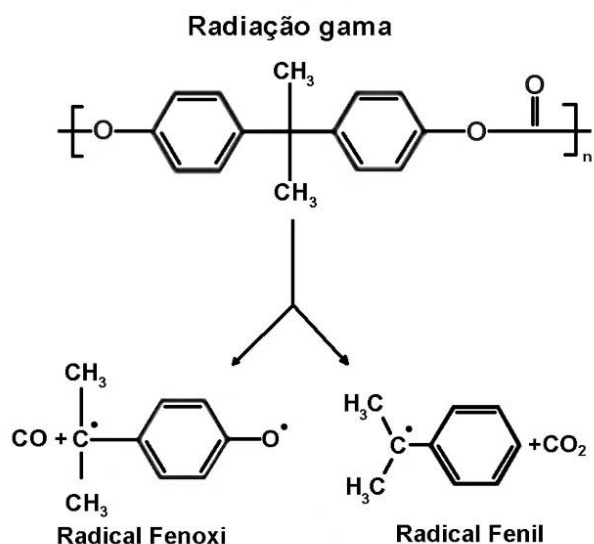


Fig 2 - Processo de estiramento a frio do Policarbonato

Destaca-se, ainda, que em materiais poliméricos a capacidade de estiramento das cadeias macromoleculares é influenciada pela exposição do polímero a agentes de degradação tais como, temperatura, tensões cisalhantes, agentes químicos e biológicos bem como radiações de alta energia, que podem promover alterações nas suas propriedades físico-químicas e mecânicas, advindas dos processos de excitação eletrônica, ionização, cisão e reticulação das cadeias macromoleculares [4,6].

No Policarbonato, a exposição à radiação gama promove a ruptura das ligações químicas, probabilisticamente mais frequentes no grupo carbonila existente na cadeia macromolecular, gerando radicais fenóxi e fenil, conforme apresentado na figura 3, contribuindo para uma diminuição na massa molecular do material [7,8].



**Fig 3** - Representação esquemática da interação da radiação gama com o PC

Em síntese, diante do amplo emprego do Policarbonato como material de engenharia, é de interesse científico e tecnológico a avaliação de suas propriedades físico-químicas e mecânicas, quando exposto a ambientes degradantes. Cabe ressaltar que exposições às radiações ionizantes de alta energia promovem um processo de envelhecimento acelerado no material polimérico [7,9], o que permite avaliar eficazmente, os mecanismos de degradação do Policarbonato. Portanto, o presente trabalho tem por objetivos analisar as prováveis mudanças nas propriedades físico-químicas e mecânicas do PC, quando submetido à radiação gama nas doses de 130 kGy e 300kGy.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizada uma chapa de Policarbonato de Bisfenol A produzido pela empresa Policarbonatos do Brasil S/A, com espessura de 1 mm.

As amostras foram confeccionadas por usinagem mecânica de uma chapa com dimensões de 2050 mm x 3050 mm e separadas em três condições: (1) não irradiadas, (2) irradiadas com 130 kGy e (3) irradiadas com 300 kGy.

### 2.1 Irradiação gama

A exposição das amostras à radiação gama foi realizada em um irradiador de pesquisa do Centro Tecnológico do Exército, marca Brookhaven, proveniente do decaimento do  $^{137}\text{Cs}$ , com uma taxa de dose de 1,589 kGy/h.

### 2.2 Determinação da massa molar numérica média

A cromatografia de permeação em gel foi empregada para determinação das massas molares médias ( $M_n$ ) do material irradiado e não irradiado.

Foi utilizado um sistema cromatográfico da marca Shimadzu modelo RID 20A. O ensaio foi realizado na temperatura de 30°C, utilizando clorofórmio grau PA como solvente para o material e como fase móvel, em um volume de injeção de 20  $\mu\text{L}$  e com uma vazão de 1 ml/min. O equipamento foi calibrado por padrões monodispersos de poliestireno, sendo a massa molar média calculada pelo software do equipamento.

### 2.3 Ensaio de espectroscopia por infravermelho (FTIR)

As medidas de FTIR foram realizadas em um espectrômetro Smart ITR IS50. Os espectros foram obtidos através de 64 varreduras, em um intervalo de números de onda de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  e registrados com uma resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . O índice de oxidação (IO) foi calculado para detectar e avaliar a degradação causada pela exposição do PC à radiação gama nas doses estudadas. Este índice é determinado pela razão entre a intensidade do pico referente à absorção do grupo funcional carbonila em 1762  $\text{cm}^{-1}$  e a intensidade do pico de absorção do anel aromático em 827  $\text{cm}^{-1}$ , considerado inalterado pela radiação gama [3], como apresentado na equação 1.

$$IO = \frac{I(1762 \text{ cm}^{-1})}{I(827 \text{ cm}^{-1})} \quad (1)$$

onde  $I(1762 \text{ cm}^{-1})$  refere-se ao pico de absorção do grupo carbonila e  $I(827 \text{ cm}^{-1})$  ao pico de absorção do anel aromático.

### 2.4 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi realizado em uma máquina de ensaios universal da marca Instron modelo 5900, segundo a norma ASTM D638-01[10]. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente com velocidade de 5 mm/min, determinando-se o limite de escoamento e o alongamento na ruptura em cinco corpos de prova para cada condição, totalizando 15 ensaios.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Determinação da massa molar numérica média.

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos para as massas molares numéricas médias para cada condição.

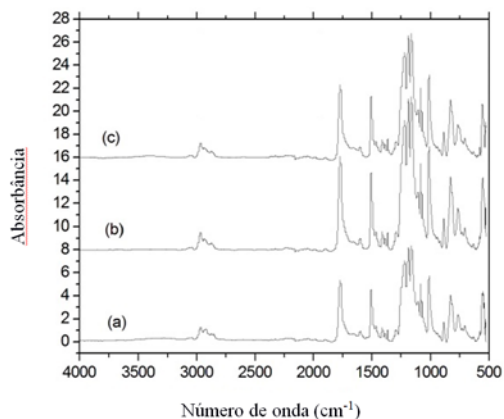
**Tab 1:** Massa molar numérica média

Condição	Massa molar média (g/mol)
Não irradiado	28500
Irradiado 130 kGy	27500
Irradiado 300 kGy	27300

Evidencia-se um decréscimo na massa molar numérica média com o aumento da radiação. A dose de 130 kGy promoveu uma redução de 2,5 % e a dose de 300 kGy uma redução de 3,0 % na massa molar média. Esta redução da massa molar média provavelmente está associada ao processo de cisão das cadeias macromoleculares, como resultado da exposição do Policarbonato à radiação gama, conforme reportado na literatura [9].

### 3.2. Ensaio de espectroscopia por infravermelho (FTIR).

A figura 4 apresenta os resultados obtidos para as amostras não irradiada, irradiadas a 130 kGy e a 300 kGy, tomando-se como referência o pico indexado do grupo funcional carbonila (1762  $\text{cm}^{-1}$ ), para o cálculo do índice de oxidação.



**Fig 4** – Curvas de absorvância para as amostras (a) não irradiada, (b) irradiada a 130 kGy e (c) irradiada a 300 kGy.

A Tabela 2 demonstra as intensidades dos picos de absorvância, extraídas das curvas representadas na figura 4, bem como o valor do índice de oxidação (IO) calculado para cada condição.

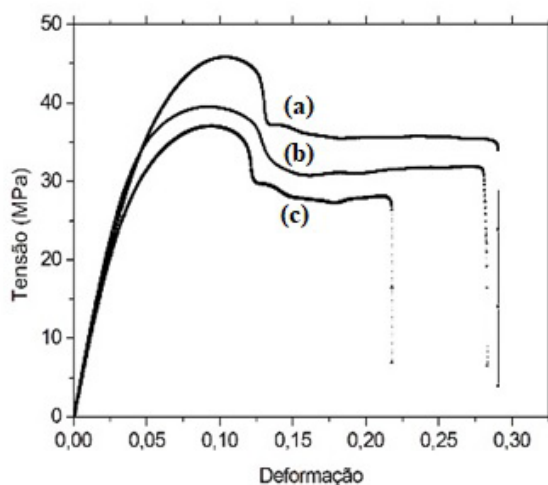
**Tab 2:** Intensidade dos picos de absorvância e IO

Condição	1762 cm <sup>-1</sup>	827 cm <sup>-1</sup>	IO
Não irradiado	5,30	4,08	1.30
Irradiado 130 kGy	8,09	6,31	1.28
Irradiado 300 kGy	6,33	5,04	1.25

Os resultados mostram uma redução em torno de 2% para o índice de oxidação das amostras irradiadas a 130 kGy e de aproximadamente 4% para a dose de 300 kGy, indicando que a cisão das cadeias macromoleculares ocorreu preferencialmente no grupo carbonila, corroborando o previsto na literatura [3].

### 3.3. Ensaio de tração

A Figura 5 apresenta as curvas típicas obtidas no ensaio de tração do Policarbonato irradiado e não irradiado.



**Fig 5** – Curvas tensão vs deformação do Policarbonato (a) não irradiado, (b) irradiado a 130 kGy e (c) irradiado a 300 kGy (c)

A Tabela 3 mostra os valores médios do limite de escoamento (MPa) e do alongamento na ruptura (%) dos corpos de prova em cada condição.

**Tab 3:** Propriedades mecânicas do policarbonato antes e após exposição à radiação gama

Condição	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
não irradiado	43	33
Irradiado 130 kGy	37	32
Irradiado 300 kGy	39	24

Observa-se pelos resultados extraídos das curvas tensão vs deformação, que os limites de escoamento das amostras expostas à radiação gama apresentaram uma redução em torno de 14% em sua magnitude, comparativamente às não irradiadas.

Conclui-se que a tendência de redução no limite de escoamento do Policarbonato exposto as radiações gama se deve, provavelmente, a cisão das cadeias macromoleculares que, por apresentarem pesos moleculares médios relativamente menores, demandam um nível de tensão menor para início do processo de deformação plástica durante o carregamento [1,9].

Além disso, essas cisões promovem uma redução na capacidade de deformação plástica do material polimérico, pois há uma distribuição de tensões ao longo do material não uniforme durante o processo de carregamento[1].

Desta forma, diminui-se o percentual de alongamento até a ruptura das amostras irradiadas, cujos resultados foram mais expressivos, em torno de 26%, para as amostras expostas à radiação gama, na dose de 300 kGy, demonstrando uma maior fragilização do material durante o processo de estiramento.

## 4. CONCLUSÕES

Baseado nos resultados apresentados neste artigo conclui-se que as propriedades físico-químicas e mecânicas do Policarbonato foram degradadas pela exposição à radiação gama. Esta degradação é atribuída à cisão das cadeias macromoleculares, preferencialmente no grupamento carbonila, conforme comprovado experimentalmente, com a redução percentual no índice de oxidação em torno de 4% para as amostras irradiadas a 300 kGy. Além disso, constatou-se uma discreta diminuição na massa molar numérica média do material, em torno de 3% e que, provavelmente, reduziu a capacidade de deformação plástica do material durante o processo de estiramento.

Os resultados dos valores médios obtidos nos ensaios de tração demonstraram diminuições no limite de escoamento em torno de 14% para as amostras irradiadas, bem como um percentual de alongamento até a ruptura em torno de 26% para as amostras irradiadas a 300 kGy, comparativamente às amostras não irradiadas, que evidenciaram um percentual de 33%. Tais resultados mostram uma tendência de modificação do comportamento mecânico do Policarbonato que apresenta ductilidade quando não irradiado e caminha para uma condição de fragilidade após a irradiação gama.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Pietro Paolo Silva. Efeito combinado da radiólise e fratura sob tensão ambiental no policarbonato nacional. Tese de doutorado da Universidade Federal de Pernambuco. repositorio.ufpe.br/handle/123456789;14937.
- [2] Elsner, Jonathan J., Mckee, Brian P. Orthopedic Application of

- Polycarbonate Urethanes: A Review. *Techniques in Orthopaedics*, v32, issue 3, 2017, p. 132-140.
- [3] T. Seguchi, T. Yagi, S. Ishikawa, Y. Sano. New material synthesis by radiation processing at high temperature – polymer modification with improved irradiation technology. *Radiation Physics and Chemistry*, v63, 2002, p35-40.
- [4] Cortet P.P., Vanel L., Ciliberto S. Surface oscillations and slow crack growth controlled by creep dynamics of necking instability in a glassy film. *The European Physical Journal E*, v27, 2008, p 185-195.
- [5] J.L. Bouvard, D.K. Ward, D. Hossain, S. Nouranian, E.B. Marin, M.F. Horstemeyer. Review of hierarchical multiscale modelling to describe the mechanical behavior of amorphous polymer. *Journal of Engineering Materials and Technology*, v.131, 2009, p 041206.
- [6] Uzair Ahmed Dar, Ying Jie Xu, Sheikh Muhammad Zakir, Muhammad-Umar Saeed. The effect of injection molding process parameters on mechanical and fracture behavior of polycarbonate polymer. *Journal of Applied Polymer Science*, 2016.
- [7] Rivaton A., Mailhot B., Soulestin J., Varghese H., Gardette J.L.. Comparison of the photochemical and thermal degradation of bisphenol-A polycarbonate and trimethylcyclohexane-polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability* v75, 2002, p 17-33.
- [8] Hareesh K., Sanjeev G., Pandey A.K., Rao V.. Characterization of UV irradiated Lexan Polycarbonate films. *Iran Polymer Journal*, 2013, p. 341-349.
- [9] Ricardo Ponde Weber, J.C.M Suarez, Behavior of polycarbonate armor: influence of gamma irradiation, *Journal Physique*, v.134, 2006, p 941-947.
- [10] ASTM D638, Tensile Properties of Plastics-Standard test method. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2014.