

INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO GAMA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO E ESTRUTURAL DE CHAPA DE POLIÉSTER ¹

Felipe Fernando da Costa Tavares ²

Amal Elzubair ³

Eloisa Biasotto Mano ⁴

João Carlos Miguez Suarez ⁵

Resumo

No presente trabalho foi estudado o comportamento estrutura e mecânico de uma chapa comercial de poli(tereftalato de etileno-glicol) (PETG), antes e após exposição à radiação gama. As modificações produzidas pela irradiação gama no PETG foram avaliadas por meio de ensaios físico-químicos (determinação do peso molecular, espectroscopia no infravermelho, FTIR, análise termogravimétrica, TGA, e calorimetria diferencial de varredura, DSC), mecânicos (dureza e tração) e exame fractográfico por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados dos ensaios das amostras irradiadas de PETG, na faixa de doses estudada, mostraram que as propriedades físico-químicas e mecânicas do material foram pouco afetadas pela exposição à radiação gama, confirmando que o copolímero apresenta uma boa resistência à degradação por irradiação. A análise fractográfica das amostras irradiadas caracterizou, com sucesso, os modos de fratura atuantes no PETG, confirmando os resultados numéricos obtidos nos ensaios mecânicos.

Palavras-chave: Copolímero; PETG; Irradiação gama; Degradação.

INFLUENCE OF GAMMA IRRADIATION ON THE MECHANICAL AND STRUCTURAL BEHAVIOR OF A POLYESTER SHEET

Abstract

In the present work the structural and mechanical behavior of a commercial sheet of poly(ethylene terephthalate) glycol (PETG) was studied before and after exposure to gamma radiation. The modifications produced in the PETG properties due the gamma irradiation were evaluated by physical-chemical tests (determination of molecular weight, infrared spectroscopy, FTIR, thermogravimetric analysis, TGA, and differential scanning calorimetry, DSC), mechanical tests (hardness and tension) and fractographic exam by scanning electron microscopy (SEM). The tests results of the irradiated samples showed that, in the studied gamma dose range, the PETG presents small alterations in physico-chemical and mechanical properties, indicating the copolymer high resistance to irradiation. The fractographic analyses of the irradiated PETG samples by scanning electron microscopy characterized the fracture modes confirming the numerical results of the mechanical tests

Key words: Copolymer; PETG; Gamma irradiation; Degradation.

¹ *Contribuição técnica ao 63º Congresso Anual da ABM, 28 de julho a 1º de agosto de 2008, Santos, SP, Brasil*

² *Engenheiro e Mestre em Ciências, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.*

³ *Físico e Doutor em Ciências, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.*

⁴ *Professor Emérito, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.*

⁵ *Sócio da ABM, Engenheiro e Doutor em Ciências, Professor Emérito, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ.*

1 INTRODUÇÃO

Entre os diversos tipos de materiais poliméricos, o poli(tereftalato de etileno) (PET), por ser matéria-prima para a fabricação de embalagens para bebidas gasosas, é, atualmente, um dos polímeros mais utilizados no mundo e, provavelmente, um dos mais conhecido pela humanidade.^[1]

A tendência atual, na fabricação de garrafas, está direcionada para a utilização de copolímeros de PET em substituição ao homopolímero, por apresentarem menor cristalinidade, superior ductilidade, melhor processabilidade e melhor transparência.^[2] Outros copolímeros de PET encontram-se disponíveis comercialmente para serem utilizados em diversas aplicações específicas. Pode-se destacar, dentre estes copolímeros, o poli(tereftalato de etileno-co-tereftalato de 1,4-ciclohexano dimetil-ciclohexileno) ou simplesmente, poli(tereftalato de etileno)-glicol, designado, usualmente, como PETG, e que, por não se cristalizar nas condições normais de processamento, apresenta uma maior transparência.^[1,3]

O poli(tereftalato de etileno)-glicol (PETG) é empregado usualmente na produção de chapas e de embalagens utilizadas em diversos segmentos industriais onde pode ficar exposto a vários tipos de agentes ambientais que podem produzir modificações nas propriedades do copolímero prejudicando o seu desempenho. Assim, o objetivo do presente trabalho, considerando ser importante um melhor conhecimento do comportamento do PETG face sua exposição aos agentes ambientais, foi estudar a influência da exposição à radiação gama (envelhecimento acelerado por irradiação), no comportamento mecânico do copolímero.

2 EXPERIMENTAL

No presente trabalho foi estudada uma amostra obtida a partir de uma chapa comercial de poli(tereftalato de etileno)-glicol (PETG) marca SPECTAR COPOLYESTER[®] da Eastman Chemical Company (USA). A Tabela 1 apresenta algumas características da chapa comercial de PETG.^[4]

Tabela 1 - Valores típicos de características da chapa comercial de PETG tipo SPECTAR COPOLYESTER[®] com 3mm de espessura^[4]

Propriedades	Norma ASTM	Valores típicos
Resistência a tração [MPa]	D 638	26
Módulo de elasticidade em tração [MPa]	D 638	2200
Módulo de elasticidade em flexão [MPa]	D 790	2100
Dureza Rockwell R	D 785	115
Resistência ao impacto em 23°C [J/m]	D 256	88
Resistência ao impacto em 0°C [J/m]	D 256	66
Resistência ao impacto em -30°C [J/m]	D 256	39
Absorção de água [imersão por 24 horas [%]	D 570	0,2

O material, sob a forma de corpos de prova (CP's) para o ensaio de tração, foi dividido em cinco grupos, permanecendo um "como recebido", considerado "como referência", enquanto que os demais foram expostos à doses variadas de radiação gama. A irradiação foi realizada ao ar em um equipamento industrial dotado de uma fonte de ⁶⁰Co, na temperatura ambiente, em uma taxa de dose de 2,5kGy/h. Os CP's receberam doses totais de radiação gama de 50kGy, 100kGy, 150kGy e 200kGy, que foram escolhidas considerando dados apresentados na literatura.^[5,6]

As alterações induzidas no PETG, pela exposição à radiação gama foram avaliadas por meio de ensaios físico-químicos (determinação do peso molecular, análise termogravimétrica, TG, calorimetria diferencial de varredura, DSC, e espectroscopia no infravermelho, FTIR), ensaios mecânicos (dureza e tração) e exame fratoográfico por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2.1 Caracterização Físico-Química

A determinação do peso molecular médio do PETG, antes e após irradiação, foi realizada por cromatografia de permeação em gel (GPC) empregando-se um sistema cromatográfico marca Waters modelo 410 com um conjunto de colunas marca Shodex, na temperatura ambiente, utilizando-se 1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropanol, HFIP, como solvente e como fase móvel (efluente). Foi determinada a polidispersão (PD) das amostras, calculada a partir da razão entre os valores do peso molecular ponderal médio (\overline{M}_w) e do peso molecular numérico médio (\overline{M}_n), obtidos com o auxílio de uma curva de calibração construída a partir de padrões monodispersos de poli(metacrilato de metila) (PMMA), utilizando um programa computacional.

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi executada em um espectrômetro marca Nicolet, modelo Protege, na região entre 4000cm^{-1} e 400cm^{-1} , empregando-se filmes obtidos pela técnica da pastilha de KBr e um detetor DTGS, na temperatura ambiente. Os espectros de IR, em absorbância, foram obtidos, antes e após irradiação gama, com resolução de 4cm^{-1} e 50 varreduras em cada ensaio, tendo sido processados em um gerenciador de dados Perkin-Elmer (IRDM). A degradação apresentada pelo PETG e resultante da irradiação gama foi acompanhada medindo-se um índice de oxidação (IO) que foi calculado através da relação entre a intensidade do “pico” de absorção em 1720cm^{-1} referente à vibração de estiramento da carbonila, e a intensidade do “pico” de absorção em 730cm^{-1} , relativo a substituição “para” do anel aromático, conjugado com a carbonila:

$$\text{IO} = A(1720) / A(730), \text{ onde:}$$

A (1720) = altura do “pico” referente à absorção em 1720cm^{-1}

A (730) = altura do “pico” referente à absorção em 730cm^{-1}

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo TGA-50H, dispondo de um par termoelétrico de cromel-alumel e de um sistema computadorizado de controle e análise de dados. As amostras foram aquecidas de 30°C a 700°C , sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de $20\text{ml}/\text{min}$, na velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, tendo sido determinada, para cada condição do PETG, a perda percentual de massa.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em um equipamento Shimadzu modelo DSC-60, calibrado com índio, tendo um sistema computadorizado de análise, de acordo com a norma ASTM D3417.^[7] As amostras, pesando cerca de 10mg, foram submetidas, sob um fluxo de nitrogênio, a um duplo ciclo de aquecimento/resfriamento de 30°C até 300°C , na velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Foi determinada, para cada condição do PETG, a temperatura de transição vítrea (T_g) de acordo com a norma ASTM D3418.^[8]

2.2 Caracterização Mecânica

O ensaio de microdureza Knoop foi realizado, na temperatura ambiente, em um microdurômetro Buehler, modelo Micromet 2003, segundo a norma ASTM E384,^[9] utilizando-se carga de 10g. Foram realizadas cinco impressões, calculando-se um valor médio de dureza para cada condição do PETG.

O ensaio de tração foi realizado à temperatura ambiente, em uma máquina universal de ensaios marca EMIC, modelo DL10000, segundo a norma ASTM D638M.^[10] Os corpos de prova (CP's), longitudinais e transversais, com seção retangular e dimensões de 30mmx20mmx2mm, foram fabricados por corte mecânico a frio a partir da chapa “como recebida”. Foram testados, na velocidade de 10 mm/min, 5 (cinco) corpos de prova, por direção e condição, determinando-se, em cada um, a resistência e o alongamento no escoamento e na ruptura.

2.3 Exame Fratográfico

O exame fratográfico foi realizado em um microscópio eletrônico de varredura marca JEOL modelo JSM 5800LV, pela observação direta da topografia das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados em tração, procurando-se correlacionar as modificações produzidas pela irradiação com o mecanismos de fratura, dúctil ou frágil, do PETG e com os resultados numéricos do ensaio de tração.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização Físico-Química

Na Figura 1 estão mostrados os resultados obtidos nos ensaios físico-químicos das amostras de PETG, em função da dose de radiação gama, observando-se que a irradiação gama produziu pequenas variações nas propriedades do PETG.

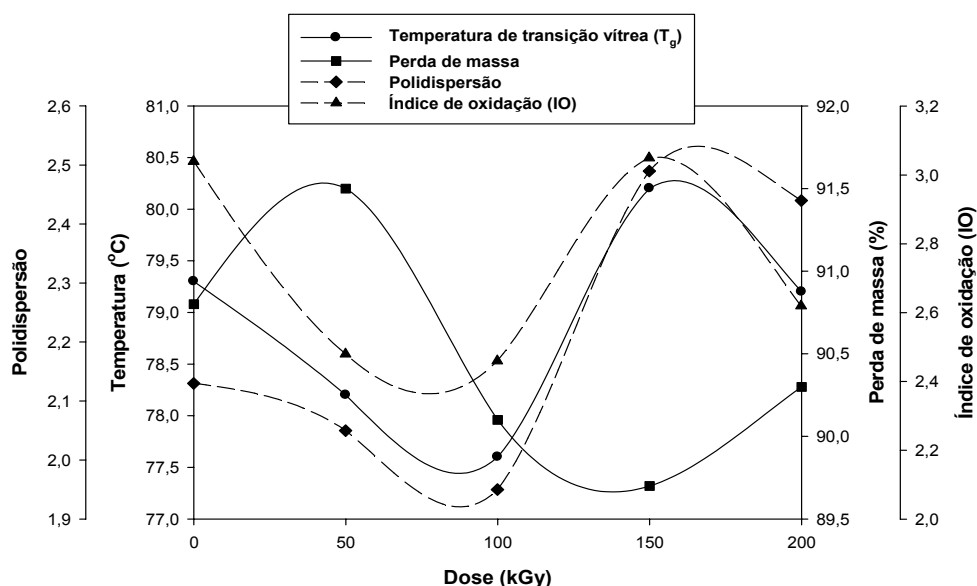


Figura 1 - Variação de propriedades físico-químicas do PETG com a dose de radiação gama

As variações observadas nas características físico-químicas do PETG, que ocorrem principalmente na faixa de doses entre 100kGy e 150kGy, indicam que a

irradiação gama produz cisão das cadeias nas doses menores e que, a partir da dose de 150kGy, apresenta uma maior heterogeneidade macromolecular sugerindo a ocorrência de degradação oxidativa. Todavia, face a pequena variação observada nas propriedades, pode-se afirmar que a irradiação gama, nas doses empregadas neste trabalho, não alterou significativamente as ligações intramoleculares do copolímero, confirmando que o PETG apresenta uma boa resistência à degradação por irradiação.^[6,11,12]

Observou-se, ainda, embora não apresentado neste trabalho, que a decomposição térmica do PETG ocorre em um único estágio e que o mesmo permanece amorfo após a irradiação, pois não foram observados, no DSC, “picos” referentes à fusão e à cristalização.

3.2 Caracterização Mecânica

A média dos valores de microdureza Knoop, obtida a partir dos resultados individuais de corpos de prova, está apresentada, em função da dose de radiação gama, na Tabela 2. Verifica-se que a exposição à radiação gama não produziu modificação no valor da dureza do material “como recebido”, sugerindo que, na faixa de doses utilizada neste trabalho, não ocorreram alterações macromoleculares que pudessem modificar a dureza superficial do PETG. Esta observação está de acordo com os resultados dos ensaios físico-químicos.

Tabela 2 - Valores da microdureza Knoop para o PETG, antes e após irradiação gama

Dose (kGy)	Microdureza Knoop (carga de 10g)
“como recebido” (0)	9,5
50	9,5
100	9,5
150	9,6
200	9,6

A Figura 2 mostra as médias dos valores de resistência e de alongamento no escoamento (σ_e e A_e) e na ruptura (σ_r e A_r), em função da dose de radiação gama e do sentido de retirada dos corpos de prova (CPs), mostrando que a irradiação gama produz pequena variação no comportamento em tração do PETG.

Verifica-se que os valores de resistência, tanto no escoamento como na ruptura, apresentam um comportamento bimodal, com a ocorrência de um máximo na dose de 100kGy e um mínimo na de 50kGy, mas com uma resistência próxima a do material “como recebido”. O alongamento no escoamento, independentemente do sentido de retirada dos corpos de prova, apresenta um baixo valor, não variando, praticamente, com a dose de radiação gama. Observa-se, ainda, que a variação do alongamento na ruptura dos CPs longitudinais é pequena, enquanto que nos transversais os valores do alongamento na ruptura apresentam um comportamento oscilatório. Todavia, para as duas situações, o máximo de alongamento ocorre na dose de 100kGy. Face a pequena variação nos valores do alongamento, inferior a 10%, pode-se considerar, de um ponto de vista prático, o alongamento como aproximadamente constante.

Estas considerações sugerem, em face da pequena diferença entre os resultados longitudinais e transversais, que a chapa de PETG em estudo seja aproximadamente isotrópica, sem uma orientação preferencial, confirmando as informações do fabricante. Este comportamento indica que os mecanismos de cisão e reticulação estão atuando em pequena escala no copolímero, refletindo a excelente resistência do material à irradiação gama.^[3,12,13]

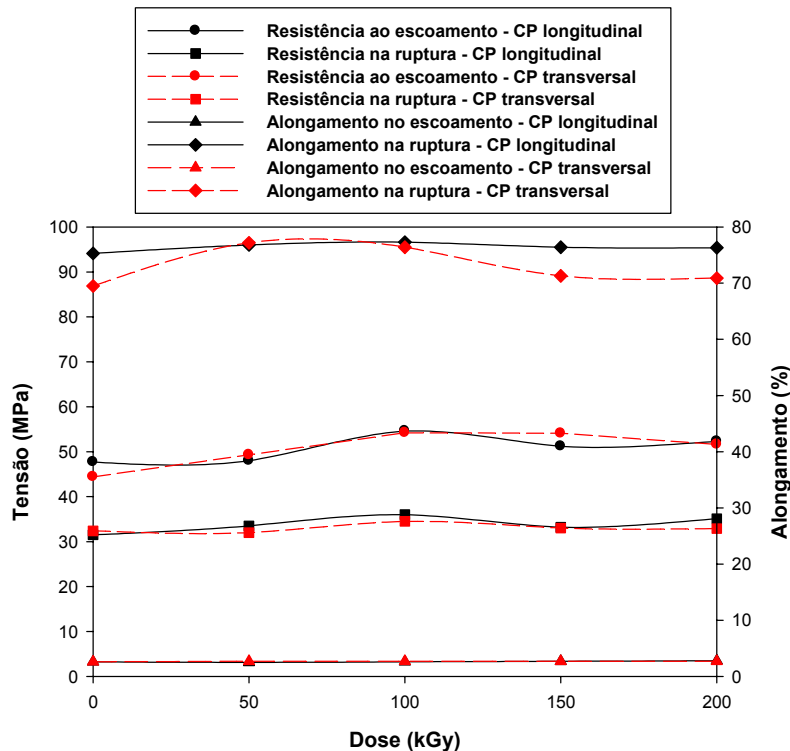


Figura 2 - Resistência e alongamento no escoamento e na ruptura em tração, em função do sentido de retirada dos corpos de prova e da dose de radiação gama.

3.3 Exame Fratográfico

Microfotografias típicas, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), das superfícies de fratura de corpos de prova ensaiados em tração, antes e após irradiação gama, mostram aspectos característicos dos mecanismos de fratura, de acordo com os critérios clássicos para a sua identificação e classificação.

Na Figura 3, sob baixo aumento, observa-se que as superfícies de fratura dos corpos de prova irradiados não mostram, independentemente do aumento da dose de radiação gama, modificações substanciais em relação ao material “como recebido”. As superfícies de fratura dos CPs, antes e após irradiação, se caracterizam por duas regiões distintas: uma adjacente às bordas, composta por zonas de cisalhamento, e a outra, no centro, que se apresenta rugosa com estrias que se desenvolvem na direção de propagação da trinca a partir do ponto de início da trinca. Estes aspectos topográficos indicam que a fratura ocorreu com uma elevada dissipação de energia, caracterizando que o PETG apresentou, em tração, uma fratura altamente dúctil, que independeu da sua condição, irradiado ou não, do sentido de retirada dos corpos de prova, longitudinal ou transversal, e da dose de radiação gama, maior ou menor.

A Figura 4 mostra, sob maiores aumentos, que a exposição à radiação gama só produziu pequenas variações nos aspectos topográficos das superfícies de fratura do PETG ensaiado em tração.

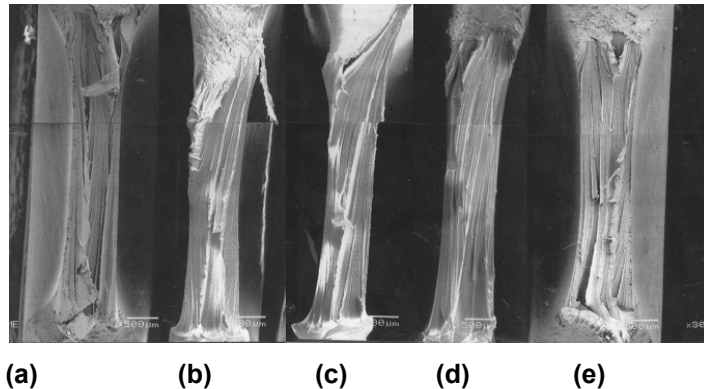


Figura 3 - Aspectos microfratográficos, por SEM, de superfícies de fratura de corpos de prova de tração, longitudinais, do PETG, antes e após irradiação gama: (a) “como recebido” (0kGy); (b) 50kGy; (c) 100kGy; (d) 150kGy; (e) 200kGy.

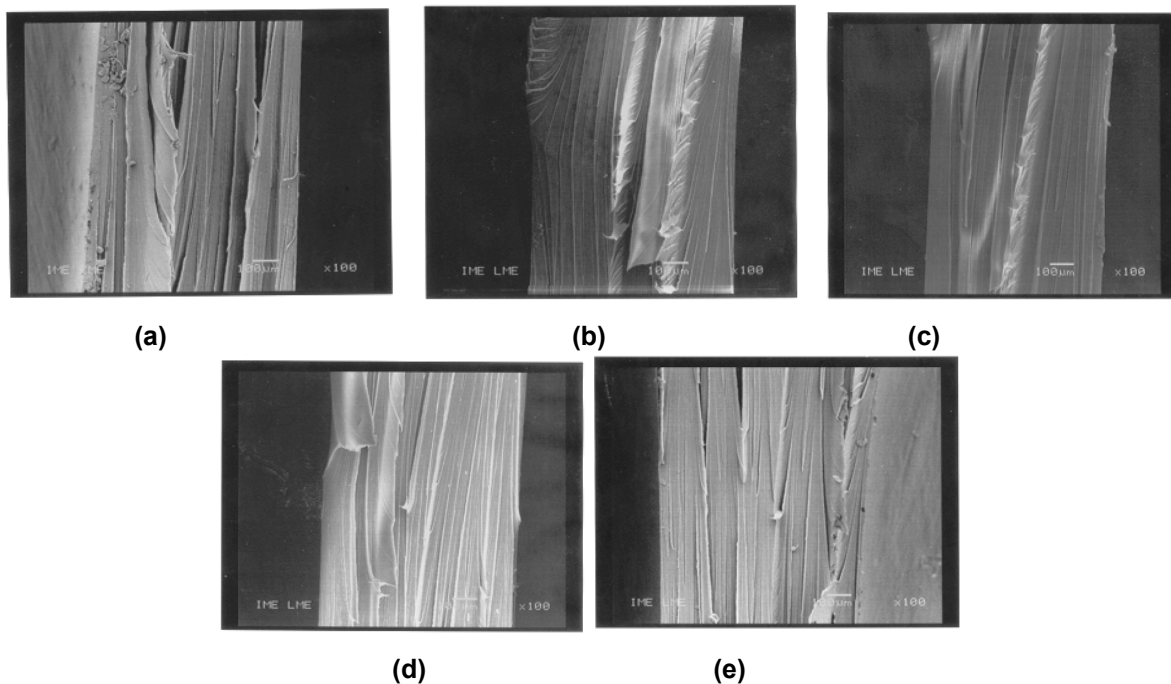


Figura 4 - Aspectos microfratográficos, por SEM, da região central de corpos de prova de tração, longitudinais, do PETG, antes e após irradiação gama: (a) “como recebido” (0kGy); (b) 50kGy; (c) 100kGy; (d) 150kGy; (e) 200kGy.

Verifica-se a existência de fibrilas, sulcos e estrias, cuja quantidade e nitidez variam com a dose de radiação gama. A rugosidade superficial da região central é modificada, notando-se que as estrias no material irradiado são, em relação ao não irradiado, menos protuberantes e mais rasas. Observa-se, em particular, que a superfície de fratura do material irradiado com a dose de 100kGy apresenta menor rugosidade com estrias menos pronunciadas, caracterizando que, nesta condição, o PETG apresenta uma menor plasticidade.

A análise fratógrfica está de acordo com os resultados dos ensaios mecânicos e físico-químicos.

4 CONCLUSÕES

A análise dos resultados dos ensaios realizados nas amostras de poli(etileno tereftalato)-glicol, PETG, antes e após irradiação gama, nas doses empregadas neste trabalho, e considerando as informações obtidas na pesquisa bibliográfica, permite concluir o seguinte:

- Os resultados dos ensaios das amostras irradiadas de poli(etileno tereftalato) – glicol, PETG, na faixa de doses estudada, mostraram que as propriedades físico-químicas e mecânicas do material foram pouco afetadas pela exposição à radiação gama, confirmando que o copolímero apresenta uma boa resistência à degradação por irradiação.
- A maior variação das propriedades do PETG irradiado foi observada após a exposição à radiação gama na dose de 150kGy, onde ocorreu maior heterogeneidade molecular e, em conseqüência, maior variação nas propriedades.
- As propriedades mecânicas foram pouco influenciadas pela irradiação gama, entretanto, as propriedades em tração foram as mais sensíveis às variações decorrentes do processo de irradiação.
- A análise fractográfica das amostras irradiadas caracterizou, com sucesso, os modos de fratura atuantes no PETG, confirmando os resultados numéricos obtidos no ensaio de tração.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPERJ, CAPES e CNPq pelo apoio financeiro e à Empresa Brasileira de Radiações – EMBRARAD pela irradiação das amostras.

REFERÊNCIAS

- 1 Harada J., Wiebeck, H.. Plásticos de Engenharia - Tecnologia e Aplicações, São Paulo: Artliber Editora Ltda. 2005.
- 2 Awaja, F., Pavel. D. Recycling of PET. European Polymer Journal, v.41, p.1453-1477, 2005.
- 3 Dupaix, R.B., Boyce, M. C. Finite strain behavior of poly(ethylene terephthalate) (PET) and poly(ethylene terephthalate)-glycol (PETG). Polymer. v.46, p.4827-4838, 2005.
- 4 Catálogo comercial, EASTMAN Chemical Company, Disponível em <http://www.eastman.com>, 2006.
- 5 Buttafava, A., Consolati, G., Landro, L. D., Marriani, M. γ - Irradiation effects on polyethylene studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. Polymer v.43, p.7477-7481, 2002.
- 6 Jeon, D.H, Lee, K. H., Park, H.J. The effects of irradiation on physicochemical characteristics of PET packaging film. Radion Physics and Chemistry, v.71, p.1059-1064, 2004.
- 7 Norma ASTM D3417. Enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry. Standard test methods for. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 1999.
- 8 Norma ASTM D3418. Transition temperatures of polymers by differential scanning calorimetry. Standard test methods for. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2003.

- 9 Norma ASTM E384. Microindentation hardness of materials. Standard test methods for. American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, 2005a.
- 10 Norma ASTM D638M, Tensile properties of plastics (Metric), Standard Test Methods for. American Society for Tests and Materials, Philadelphia, PA, 1993.
- 11 Moura, E.A.B., Ortiz, A.V., Wiebeck, H., Paula, A.B.A., Silva, A.L.A., Silva, L.G.A. Effect of gamma radiation on commercial food packaging films - study of changes in UV/vis spectra. *Radiation Physics and Chemistry*. v.71, p.199-202, 2004.
- 12 Grossetete, T, Rivaton, A., Gardette, J.L., Hoyle, C.E., Ziemer, M., Fagerburg, D.R., Clauberg, H. Photochemical degradation of poly(ethylene terephthalate)-modified copolymer. *Polymer*, v.41, p.3541-3554, 2000.
- 13 Goulas, A.E., Riganakos, K.A., Kontominas, M.G. Effect of ionizing radiation on physicochemical and mechanical properties of commercial monolayer and multilayer semirigid plastics packaging materials. *Radiation Physics and Chemistry*. v.69, p.411-417, 2004.