



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

BR 9532.978
INIS BR -- 3484

DEGRADAÇÃO E ESTABILIDADE RADIOLÍTICA DO POLICARBONATO

ELMO SILVANO DE ARAÚJO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau
de "Doutor em Ciências" na Área
de Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes.

São Paulo

1993

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DEGRADAÇÃO E ESTABILIDADE RADIOLÍTICA DO POLICARBONATO

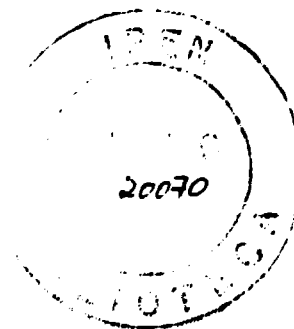
Elmo Silvano de Araújo

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Doutor em Ciências" na Área de Tecnologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes

SÃO PAULO

1993



À minha esposa, Patricia

À minha filha, Laila

Aos meus pais, Natércio e Socorro

Aos meus irmãos, Elisabete, Sara,

Eymard, Helda, Natércio e Pedro

Dedico.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Selma M. L. Guedes, pela orientação segura e inteligente.

Ao químico e amigo Mauro Terence, pela assistência técnica no laboratório.

À física Celina, pela obtenção dos espectros de RPE.

Aos engenheiros Carlos e Elizabeth, pela irradiação das amostras.

Ao amigo Álvaro Queiroz, pelo empréstimo do viscosímetro.

Aos amigos Antônio, Afrânio, Angélica e Denilson, do Instituto de Química - USP, pela obtenção dos espectros de FT-IR e RMN.

As empresas: Policarbonatos do Brasil S.A e Ciba-Geigy Química S.A., pelo fornecimento das amostras.

À Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e na Indústria (IPEN-CNEN/SP), pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de doutorado.

A todos aqueles que direta e indiretamente contribuíram para realização deste trabalho.

DEGRADAÇÃO E ESTABILIDADE RADIOLÍTICA DO POLICARBONATO

Elmo Silvano de Araújo

RESUMO

O Policarbonato (PC) DUROLON, nacional, amorfo, produzido por reações de Bisfenol A com fosgênio, pelas reações de policondensação interfacial, é utilizado na fabricação de artefatos médicos que são esterilizáveis por radiação gama (dose = 25 kGy). O PC quando é irradiado sofre cisões na cadeia principal, nos grupos carbonilas, formando radicais poliméricos fenóxi e fenil que produzem degradação com amarelamento do polímero. Estes radicais, estudados por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), se recombinam através de um mecanismo fenóxi-fenil. O amarelamento é atribuído aos radicais fenóxi, estáveis na matriz polimérica. A estabilidade radiolítica do PC foi estudada usando aditivos comerciais nacionais, empregados na estabilização foto e termo-oxidativa de polímeros. Entre vários aditivos testados apenas dois mostraram eficiência à proteção radiolítica: um desativador de estados excitados (*quencher*) e um capturador de radicais (*radical scavenger*). Deduziu-se a equação linear: $10^6/\bar{M}_v = 10^6/\bar{M}_{v0} + 0,054 G R(kGy)$ que fornece facilmente, através da declividade da reta, o grau de degradação (cisões), G, e os fatores de proteção radiolítica P (grau de proteção) e CE (captura de energia) conferidos pelo aditivo radioprotetor. Portanto, o método desenvolvido neste trabalho (viscosimetria) para estudar a degradação e estabilidade molecular de polímeros é um método simples e preciso. A mistura sinérgica dos dois aditivos (1% de peso total) confere ao PC uma excelente proteção radiolítica de 98% (20 - 40 kGy), reduzindo o valor G de 16,7 para apenas 0,4.

RADIOLYTIC DEGRADATION AND STABILITY OF POLYCARBONATE

Elmo Silvano de Araújo

ABSTRACT

Amorphous national Polycarbonate (PC), DUROLON, prepared from bisphenol A and phosgene by interfacial polycondensation is employed in the fabrication of medical supply which are sterilized by gamma radiation (dose = 25 kGy). When PC is irradiated occur scissions in main chain, in the carbonyl groups, forming polymeric radicals phenoxy and phenyl that produce degradation and yellowness of polymer. These radicals, studied by electron spin resonance (ESR), recombined by the mechanism phenoxy-phenyl. The yellowness is attributed to phenoxy radicals, which are stables in the polymeric matrix. The radiolytic stability of PC was studied using national commercial additives, employed in the foto and thermo-oxidative stabilisation of polymers. Among several additives tested only two showed the efficiency to radiolytic protection: one quencher and one radical scavenger. It was derived a linear relation: $10^6/\bar{M}_v = 10^6/\bar{M}_{v0} + 0.054 G R(kGy)$ that provides by slope of the straight line the degree of degradation (scissions), G, and the factors of radiolytic protection P (degree of protection) and CE (capture of energy) conferred by radioprotector additive easily. Therefore the method developed in this work (viscosity) to study the molecular degradation and stability of polymers is a simply and precise method. The synergic mixture of two additives (1% of weight total) confers at PC an excellent radiolytic protection of 98% (20 - 40 kGy) reducing the G value of 16.7 to only 0.4.

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
1 INTRODUÇÃO	1
2 EFEITOS DA RADIAÇÃO EM POLÍMEROS	5
2.1 ASPECTOS GERAIS	5
2.2 RETICULAÇÃO	11
2.3 DEGRADAÇÃO	12
2.3.1 Aspectos gerais	12
2.3.2 Tipos de degradação polimérica	13
2.3.3 Oxidação polimérica	17
2.3.4 Aspectos teóricos da degradação polimérica	20
3 ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS	27
3.1 ASPECTOS GERAIS	27
3.2 ANTIOXIDAÇÃO	28
3.3 FOTOESTABILIZAÇÃO	34
3.4 ESTABILIDADE RADIOLÍTICA	40
4 DEGRADAÇÃO RADIOLÍTICA DO POLICARBONATO	49
4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS	49
4.1.1 Características do policarbonato	49
4.1.2 Degradação radiolítica	53
4.1.3 Viscosidade intrínseca e Peso molecular	60
4.1.4 Propriedades mecânicas e óticas	62
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	66
4.2.1 Irradiação	66
4.2.2 Análises espectroscópicas	67

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)	68
4.3.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	73
4.3.3 Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	74
4.4 CONCLUSÕES	87
5 ESTABILIDADE RADIOLÍTICA DO POLICARBONATO	88
5.1 INTRODUÇÃO	88
5.2 MATERIAIS E METODOS	89
5.2.1 Aditivos	89
5.2.2 Análises espectroscópicas	90
5.2.3 Irradiação	90
5.2.4 Análises viscosimétricas	90
5.2.5 Cálculo do grau de degradação (valor G)	92
5.2.6 Transmitância	94
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	94
5.3.1 Determinação da concentração ótima de aditivos	94
5.3.2 Sinergismo	101
5.3.3 Mecanismo de estabilização	106
5.3.4 Transmitância	109
5.3.5 Caracterização espectroscópica do PC radioestabilizado	112
5.4 CONCLUSÕES	115
6 CONCLUSÕES	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Os policarbonatos (PC) são poliésteres lineares do ácido carbônico com compostos di-hidroxiados aromáticos ou alifáticos. Esses compostos foram obtidos pela primeira vez, em 1930, por Carothers e Natta, os quais não foram comercialmente importantes por apresentarem baixo ponto de fusão. Mas a descoberta da fibra de poli(tereftalato de etileno) (PET), em 1941, incentivou pesquisas para a obtenção de polímeros com núcleos aromáticos na sua cadeia principal. Nos últimos anos houve um considerável aumento dos tipos de PC comerciais disponíveis. As diferenças entre eles estão normalmente relacionadas com o peso molecular, com a presença de um segundo componente poli-hidroxiado, com aditivos ou com a presença de ramificações na cadeia molecular [1].

Os PC são usados em várias aplicações industriais, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e físicas, tais como: alta resistência ao impacto (é várias vezes maior que a de qualquer outro termoplástico de engenharia), elevada resistência ao calor, excelente estabilidade dimensional, ótima transparência (90%), com também excelentes propriedades elétricas [1,2]. Em algumas aplicações os PC são expostos à radiação ionizante, tais como: visores utilizados em ambiente de irradiação e artefatos médicos

(seringas, oxigenadores, dialisadores, pulmão artificial, marca-passo, etc). Entretanto, a irradiação do PC pode provocar alterações significativas nas propriedades do material.

A presença dos grupos aromáticos na molécula do PC lhe confere alta estabilidade radiolítica. As propriedades mecânicas são afetadas significativamente, em alguns tipos de policarbonatos, a partir de doses acima de 1000 kGy [2], podendo ser radioesterilizado várias vezes (dose de esterilização \cong 25 kGy) [3]. Entretanto, o PC nacional, DUROLON, apresenta alterações significativas em suas propriedades mecânicas, quando irradiado com doses acima de 100 kGy [4]. Porém, doses maiores que 1 kGy produz um aumento do índice de amarelamento do PC, alterando as suas propriedades óticas [4]. Este fato impede que o PC utilizado em aplicações médicas, seja esterilizado por radiação ionizante pois a alteração das propriedades óticas é indesejável.

A esterilização de suprimentos médicos por radiação gama, é um processo comercial estabelecido desde a década de 60 [5] e, no Brasil (SP) começa a se tornar importante. A principal vantagem que esse processo oferece, sobre todos os outros, é que a esterilização por radiação é feita após o material ser embalado hermeticamente, impedindo a recontaminação. Além disso, o principal processo industrial expõe o material ao óxido de etileno, que é um gás tóxico, carcinogénico, com efeitos mutagénicos em organismos vivos, produzindo poluição ambiental, riscos de saúde aos trabalhadores e aos pacientes, porque traços do gás permanecem no material. Por esse processo, a esterilização de peças com formas complicadas não é garantida.

Os dois principais efeitos da interação da radiação com polímeros são: a) cisão aleatória da cadeia principal, com redução do peso molecular e formação de compostos ou duplas ligações responsáveis pelo aparecimento de cores, que podem ocorrer durante ou após a irradiação; b) reticulação, com formação de uma rede tridimensional que produz aumento do peso molecular e do módulo de elasticidade, como também o decréscimo de solubilidade [2].

Ambos os processos, cisão e reticulação, coexistem e a predominância de um deles sobre o outro depende principalmente da estrutura química do polímero e das condições de irradiação (temperatura, ambiente, dose, etc.) [6,7].

Quando a radiação gama interage com o LEXAN (PC produzido pela *General Electric*) acontecem simultaneamente os dois efeitos: cisão e reticulação [6,8]. Quando o MERLON (PC produzido pela *Mobay Chemical Corporation*) é exposto à radiação ionizante, nas mesmas condições do LEXAN, predomina o mecanismo de cisão da cadeia principal [9]. Portanto, apesar desses policarbonatos apresentarem a mesma estrutura química (PC de Bisfenol A) eles podem apresentar comportamentos diferentes, quando irradiados, conforme o processo de fabricação, evidenciando a complexidade de sistemas poliméricos. Por isso, neste trabalho, estudou-se o mecanismo de interação da radiação gama com o PC nacional DUROLON, que é um polímero obtido a partir do Bisfenol A. Os resultados experimentais já obtidos com o DUROLON indicam a predominância do efeito de cisões na cadeia principal, quando este polímero é exposto à radiação gama [4].

O mecanismo da cisão no PC, investigado por Ressonância

Paramagnética Eletrônica (RPE) mostra que a cisão homolítica, com formação de radicais, ocorre nas ligações químicas entre o grupo carbonato e o anel benzênico, com conseqüente formação de compostos responsáveis pelo amarelamento [4,10].

A estabilização de polímeros pode ser conseguida basicamente através de dois processos: modificação do polímero, copolimerizando-o com monômeros estabilizantes ou adição de compostos com propriedades estabilizantes. O segundo processo é o mais utilizado, tendo em vista que a modificação de um polímero, do ponto de vista industrial é inviável [11].

Neste trabalho, estudou-se a possibilidade de estabilizar radioliticamente o policarbonato DUROLON através da introdução de aditivos estabilizantes disponíveis no comércio nacional, usados originalmente na estabilização foto e termo-oxidativa.

O objetivo maior deste trabalho é contribuir para o conhecimento sobre o mecanismo de degradação e estabilização radiolítica de polímeros, cujo campo no Brasil é pouco desenvolvido. Abrange também as aplicações de radioesterilização de artefatos médicos fabricados com polímeros e, em particular, torna possível a radioesterilização de suprimentos médicos a base de PC.

CAPÍTULO 2

EFEITOS DA RADIAÇÃO EM POLÍMEROS

2.1 ASPECTOS GERAIS

Química das Radiações

A principal característica da interação da radiação de alta energia com a matéria é a ionização. As radiações ionizantes (radiações que produzem ionização) incluem radiações emitidas por núcleos radioativos (α , β e raios- γ), partículas carregadas de alta energia (elétrons, prótons, deuteronos, etc.) e raios X ($\lambda < 250 \text{ \AA}$, $E > 50 \text{ eV}$) produzidos no processo de frenamento de e^- de alta energia pela matéria. Química das radiações é definida como o estudo dos efeitos químicos produzidos em um sistema quando ocorre absorção de energia da radiação ionizante [12].

Radiação eletromagnética de $\lambda > 250 \text{ \AA}$, visível e ultravioleta, também pode iniciar reações químicas, embora nesse caso não ocorra a ionização, apenas formam-se espécies excitadas. As reações dessas espécies excitadas, fazem parte do estudo da fotoquímica. A principal diferença entre química das radiações e fotoquímica está na energia da radiação que provoca eventos químicos diferentes. Em química das radiações a energia das partículas e dos fótons é muito maior do que a energia dos fótons que causam reações fotoquímicas. Assim na fotoquímica cada fóton

excita apenas uma molécula e, pelo uso de luz monocromática, é frequentemente possível produzir um único, bem definido, estado excitado em um componente particular do sistema. Na química das radiações cada fóton ou partícula ioniza ou excita um grande número de moléculas, que estão distribuídas ao longo da trajetória da radiação. Os fótons e partículas de alta energia não são seletivos e podem reagir com moléculas que estão em suas trajetórias, gerando estados excitados ou ionizados. Subsequentemente as diferentes espécies energéticas reagem para dar uma mistura complexa de produtos, em contraste com o número relativamente pequeno de produtos de uma reação fotoquímica. As reações em química das radiações são complexas porque há formação de espécies excitadas e ionizadas em alta concentração, ao longo da trajetória da radiação, particularmente nas fases sólida e líquida [12].

O uso da radiação ionizante para iniciar reações químicas em uma escala industrial tem recebido muita atenção. Processos em planta piloto ou em operação em pequena escala, incluem polimerização de monômeros absorvidos em madeira, cura de tintas e vernizes, reticulação e degradação controlada de polímeros, radioesterilização de artefatos médicos, etc. Entretanto apenas dois desses processos são comerciais: radioesterilização e reticulação de fios e cabos.

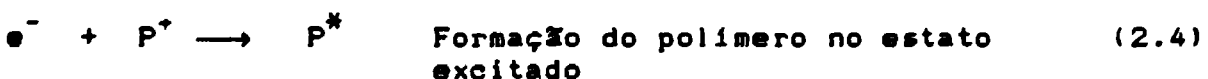
O comportamento de vários materiais irradiados é muito importante na construção de reatores nucleares e fontes de radiação. Muitas dessas informações tem sido adquiridas de forma empírica, mas com o desenvolvimento do conhecimento fundamental da

química das radiações espera-se desenvolver materiais com melhores qualidades, para essa aplicação.

Uma importante aplicação biológica comercial da radiação é a esterilização bacteriológica. Sendo largamente usada na esterilização de componentes cirúrgicos, tais como seringas hipodérmicas, pulmão artificial, sistema de diálise, etc., que são materiais poliméricos. Na radiólise de polímeros a possibilidade de ocorrer efeitos indesejáveis, provocados pelas radiações ionizantes, não deve ser ignorada [13].

Irradiação de Polímeros

A irradiação de polímeros pode produzir reticulação, cisão na cadeia principal, formação de H₂, etc. O intervalo de tempo desses eventos são mostrados na Tabela 1 [14]. Produtos químicos resultam da ocorrência de uma complexa cascata de eventos tais como as reações (2.1) a (2.6), típicas da interação da radiação gama com o polímero [14].



A interação direta de fótons provenientes de raios gama com o polímero produz elétrons primários com alta energia cinética, que na sua trajetória causam subsequente ejeção de elétrons secundários, distantes vários microns do evento primário. À temperatura ambiente, ocorre rápida recombinação elétron-cátion gerando estados altamente excitados (P^*). A baixas temperaturas ($< -100^\circ\text{C}$), os elétrons ejetados podem ser aprisionados fisicamente na matriz polimérica [15].

Tabela.1 Sequência de eventos induzida pela radiação [14].

Tempo(s) ^a	Processos	Prevenção/Redução
$\cong 10^{-18}$	Eventos primários, elétrons energéticos.	Radioprotetores
$10^{-17} - 10^{-15}$	Eventos secundários ejetados, cátions formados.	
$10^{-12} - 10^{-13}$	Recombinação elétron-cátion Estados excitados, H^\bullet e radicais macroalquil formados. Cisão na cadeia oxidativa.	Capturador ^b de e^- e íons. Desativador ^c de estados excitados. Capturador de radicais.
$10^{-10} - \infty$	Eventos químicos. Radicais estáveis, elétrons aprisionados. Reações químicas termalizadas. Cisão da cadeia oxidativa. Decomposição do produto final.	Capturador de radicais. Exclusão de O_2 . Decomposição de peróxidos.

^a Medido a partir do início da irradiação.

^b Em inglês, Scavenger.

^c Em inglês, Quencher.

As moléculas excitadas dissipam a energia na colisão com outras moléculas, ou em cisões homolíticas de ligações, com formação de radicais livres. A cisão da ligação C-H é favorecida

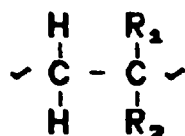
sobre a cisão da cadeia principal C-C, porque é possível a migração da energia, ao longo da cadeia principal, através de um mecanismo de excitação, ao passo que a energia depositada nas ligações C-H não pode migrar [16, 17].

Plásticos, fibras sintéticas e compósitos são usados na maioria das áreas onde a exposição à radiação de alta energia possa ocorrer, tais como: usinas nucleares, fontes de radiação ionizante, aceleradores de partículas, etc. Das muitas aplicações da radiação ionizante estudadas em laboratórios do mundo todo, as duas que têm alcançado sucesso econômico são: a modificação de polímeros (reticulação, degradação, cura) e esterilização de produtos farmacêuticos [18].

Os efeitos da radiação de alta energia em polímeros, tem sido estudados durante muitos anos. Os trabalhos pioneiros de Charlesby e Chapiro são particularmente notáveis, como também os mais recentes estudos de Dole e co-autores, principalmente nas poliolefinas [14].

Ambos os processos, degradação e reticulação, coexistem e a predominância de um deles sobre o outro depende da estrutura química do polímero e das condições de irradiação (temperatura, ambiente, dose, etc.) [6,7,8]. Entretanto, a estrutura química de muitos polímeros é particularmente suscetível a apenas um dos processos; por exemplo no caso do poli(metacrilato de metila) (PMMA) ocorre preferencialmente a degradação [19], enquanto que no polietileno (PE) predomina a reticulação [20,21].

Uma regra geral para os polímeros que reticulam e aqueles que degradam é a seguinte [12,22,23]: polímeros contendo as unidades:



degradam (cisões), ou seja, ocorre cisão homolítica C-C na cadeia principal; por exemplo, o poliisobutileno. Onde R₁ e R₂ são grupos volumosos que geralmente impedem a aproximação das cadeias [12]. Por outro lado, polímeros contendo as unidades:



reticulam, isto é, ocorre cisão homolítica C-H e conseqüente ligação química cruzada entre as cadeias; por exemplo, o polietileno.

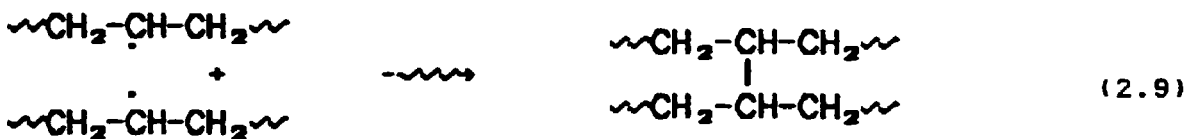
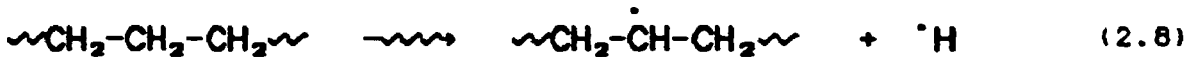
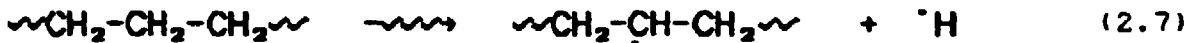
Em moléculas pequenas, a presença do anel benzênico oferece um considerável grau de proteção radiolítica para molécula da qual faz parte. Por exemplo, o poliestireno absorve 2000 eV por reticulação, enquanto que a maioria dos polímeros absorvem apenas 30 eV por reticulação. Portanto 99% da energia absorvida no poliestireno é dissipada e não produz alterações químicas permanentes. Em copolímero do tipo:



as unidades de estireno (S) protegem parcialmente o polímero dos danos da radiação. Cada anel benzênico pode proteger até 4 átomos de carbonos da cadeia principal [24].

2.2 RETICULAÇÃO

Reticulação¹ é um processo onde duas cadeias poliméricas se ligam quimicamente, formando uma única molécula, de peso molecular médio maior. A reticulação do polietileno pode ocorrer desta maneira:



Se a irradiação é continuada por um tempo considerável o material eventualmente torna-se uma molécula gigante, que poderá se quebrar novamente, somente por aquecimento a temperaturas adequadas, causando cisão de ligações químicas.

As alterações físicas consequentes da reticulação incluem alta viscosidade, baixa solubilidade em solventes e alto ponto de fusão. Portanto, o polietileno amolece num intervalo de 70-90°C e funde em um líquido viscoso em 115-125°C; com doses de 20 kGy o polímero pode suportar cerca de 250°C sem amolecer. Entretanto, acima do seu usual ponto de fusão ele é flexível [12].

¹ Em inglês, Crosslinking

2.3 DEGRADAÇÃO

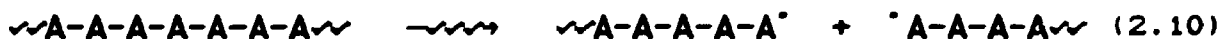
2.3.1 ASPECTOS GERAIS

Quando uma substância polimérica é exposta à radiação de alta energia, a cisão da cadeia principal e a reticulação alteram sua distribuição de peso molecular [25].

Quando se consideram biopolímeros, a definição de degradação polimérica inclui também alterações de propriedades físicas, causadas por eventos químicos e físicos como, por exemplo, a separação de estruturas altamente ordenadas [26].

Em ambos os casos o termo "degradação polimérica" envolve uma deterioração da funcionalidade dos materiais poliméricos que, no caso de biopolímeros, é geralmente chamada de desnaturação.

Quando ocorre cisão da cadeia principal, uma molécula polimérica é dividida em duas moléculas menores, de modo que a distribuição de peso molecular é alterada:



Portanto, degradação é o processo oposto à reticulação com relação ao peso molecular médio. Até o presente momento não se sabe qual a probabilidade da cisão ocorrer em uma determinada posição da cadeia principal, mas pode-se supor que a probabilidade da cadeia principal cindir próximo à extremidade seja diferente da probabilidade de cisão na parte central da molécula. Se a probabilidade maior for cindir na extremidade molecular é esperado que moléculas menores sejam mais facilmente degradadas. Portanto,

quanto menor o peso molecular do polímero maior será o número de cisões na cadeia principal [25]. Entretanto, não se tem tal evidência para a maioria dos polímeros [27,28]. Provavelmente, não se observa este efeito em moléculas poliméricas cujo grau de polimerização é muito alto, porque há um número muito pequeno de unidades estruturais na extremidade molecular, comparativamente com outras unidades estruturais da cadeia principal.

Os polímeros que se degradam incluem politetrafluoroetileno (PTFE), poli(metacrilato de metila) (PMMA), e poliisobuteno. O PTFE é particularmente sensível à radiação quando irradiado na presença de oxigênio e eventualmente perde toda a resistência mecânica e desintegra-se virando pó [29].

2.3.2 TIPOS DE DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

Degradação polimérica pode ocorrer como consequência da ação de vários agentes físicos e químicos. Portanto pode ser classificada em: térmica, mecânica, fotoquímica, radiolítica, biológica e química [26].

Degradação química se refere exclusivamente a processos que são induzidos sob a influência de agentes químicos (ácidos, bases, solventes, gases reativos, etc.) em contato com polímeros.

Degradação térmica ocorre quando o polímero é submetido a altas temperaturas. Frequentemente é difícil distinguir entre degradação termo-química e térmica, porque os materiais poliméricos são raramente puros quimicamente. Impurezas ou aditivos presentes no material podem reagir com a matriz

polimérica se a temperatura for elevada.

A degradação iniciada biologicamente também é muito semelhante à degradação química. Microorganismos produzem uma grande variedade de enzimas que são capazes de reagir com polímeros sintéticos e naturais. O ataque enzimático em polímeros é um processo químico que é induzido por microorganismos com a finalidade de obter alimento (os polímeros servem como uma fonte de carbono). O ataque microbiológico em polímeros ocorre em um largo intervalo de temperatura.

Degradação mecânica geralmente se refere a efeitos macroscópicos causados sob a influência de forças de cisalhamento. Quando materiais poliméricos são freqüentemente submetidos à tensão, ocorre cisão de ligações na cadeia principal. Esta degradação é utilizada com o objetivo de sintetizar copolímeros enxertados [26].

Degradação fotoquímica, induzida pela luz, ocorre quando polímeros são irradiados com luz visível ou ultravioleta e absorvem a energia. Portanto, a existência de grupos cromóforos (absorvedores de luz) nas macromoléculas (ou em aditivos) é pré-requisito para a iniciação de reações fotoquímicas. Geralmente, absorvedores cromóforos são importantes fotoquimicamente no intervalo do ultravioleta ($\lambda < 400$ nm). A fotodegradação de polímeros é importante porque estes absorvem UV do espectro da luz solar e se degradam, causando alterações prejudiciais às propriedades do artefato.

Degradação radiolítica é induzida por radiações de alta energia, tais como radiação eletromagnética (raios-X, raios- γ) ou

partículas (α , elétrons rápidos, neutrons, produtos de fissão nuclear). A existência de grupos cromóforos não é pré-requisito como no caso da fotodegradação, porque a absorção de energia não é seletiva. Todas as partes da molécula polimérica são capazes de interagir com a radiação. A extensão e o tipo das alterações físicas e químicas dependem da composição química do material irradiado e da natureza da radiação. A degradação radiolítica de materiais poliméricos utilizados em locais de intensa radiação, como em centrais nucleares, é indesejável e diminui a vida útil do polímero.

Técnicas analíticas aplicadas ao estudo da degradação de polímeros

Independente dos métodos de determinação do peso molecular e da Distribuição do Peso Molecular (DPM), que são básicos na detecção da degradação de polímeros lineares, existe a riqueza dos métodos analíticos convencionais que são geralmente também aplicados. Na degradação de polímeros de baixo peso molecular, geralmente, é impossível separar macromoléculas reagentes de macromoléculas produtos. Na degradação de polímeros de alto peso molecular, investigações analíticas encontram sucesso, porque as macromoléculas são reduzidas a moléculas bem menores, que podem ser separadas por destilação, por cromatografia, etc [26].

A possibilidade de detecção da ruptura de ligação não é a mesma para monômeros e polímeros. Para exemplificar, considere 1000 moléculas de 2,4-dimetilpentano, cujo peso molecular é 100 e uma cadeia de polipropileno com peso molecular de 100000. Para o 2,4-dimetilpentano as conseqüências desta ruptura de ligação

seriam desprezíveis, permanecendo 999 moléculas intactas, fornecendo dois fragmentos de molécula. Na cadeia de polipropileno o efeito seria muito mais dramático; se a ruptura da ligação ocorre no meio da molécula isto resultaria em dois fragmentos de peso molecular de 50000 ao invés de um de 100000. Sem dúvida, a alteração das propriedades do material é considerável.

Uma situação um tanto diferente é encontrada, entretanto, quando produtos gasosos de baixo peso molecular são formados no processo de degradação. Esses produtos são facilmente separados das amostras poliméricas e podem, portanto, ser facilmente analisados (qualitativamente e quantitativamente). Realmente, análises de produtos voláteis tem sido frequentemente aplicadas, especialmente em degradações térmica, fotoquímica e radiolítica. Técnicas sofisticadas foram desenvolvidas para coletar produtos voláteis fracionados. Os sistemas consistem normalmente de uma linha de vácuo, onde uma série de condensadores e manômetros são conectados com a finalidade de coletar os diferentes produtos. Para separação e identificação, são usadas espectrometria de massa e cromatografia gasosa [26].

A análise de produtos voláteis fornece valiosas informações sobre as reações químicas que provocam cisão da cadeia lateral, levando frequentemente à elucidação de mecanismos de degradação. Este tipo de análise é excelente quando há predominância de produtos gasosos, tal como em despolimerizações.

Métodos espectroscópicos utilizados na análise de polímeros com peso molecular elevado, tais como: espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e na região do

ultravioleta-visível (UV-visível), são usados para detectar a formação ou desaparecimento de grupos cromóforos. Ressonância magnética nuclear (RMN) tem sido muito útil para analisar alterações na estrutura molecular do polímero. Com respeito à detecção de espécies intermediárias reativas, ressalta-se a ressonância paramagnética eletrônica (RPE), que permite a detecção e geralmente a identificação de radicais livres.

Existem várias outras técnicas, tais como análise térmica diferencial (DTA²) e calorimetria diferencial de varredura (DSC³), que são importantes em estudos de degradação térmica [26].

2.3.3 OXIDAÇÃO POLIMÉRICA

Polímeros sintéticos podem estar sujeitos à oxidação durante todos os estágios do seu ciclo de vida: a) durante o processamento devido às altas temperaturas envolvidas; b) no estágio final de produção; c) durante o uso final especialmente quando é submetido a altas temperaturas; d) durante e após a exposição à radiação.

Obviamente nem todos os polímeros são igualmente sensíveis à oxidação. Alguns deles, tal como o poli(metacrilato de metila) ou poliestireno cristal, mostram razoável estabilidade, inclusive sob condições de processamento, enquanto que outros, como o polipropileno ou borrachas sintéticas, têm que ser estabilizados sistematicamente para suportar o processamento e alcançar tempos de vida aceitáveis.

² Em inglês, Differential Thermal Analysis (DTA)

³ Em inglês, Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Como consequência da oxidação, pode ocorrer: aumento do índice de fluidez, mudança de cor, perda de transparência, perda de brilho na superfície e perda das propriedades mecânicas. Espera-se que artefatos feitos com plásticos ou borracha tenham uma dada vida útil, na qual não ocorram grandes modificações nas propriedades mecânicas ou na aparência, para preencher os requisitos de um determinado artefato. Frequentemente artefatos de plásticos ou borrachas são partes de um sistema como por exemplo, automóveis, aparelhos elétricos, etc., e neste caso seria desejável que todas as partes plásticas desse sistema durem o mesmo tempo que o conjunto a que fazem parte. Eventualmente, as propriedades físicas de um polímero podem se alterar, de tal ordem, que os artefatos deste polímero, não podem mais ser usados.

O mecanismo de oxidação será abordado considerando a radiólise polimérica, embora outros agentes provoquem mecanismo semelhante. Portanto, em um material polimérico (P) irradiado na presença de oxigênio, pode ocorrer a reação auto-oxidativa:

Iniciação



Propagação

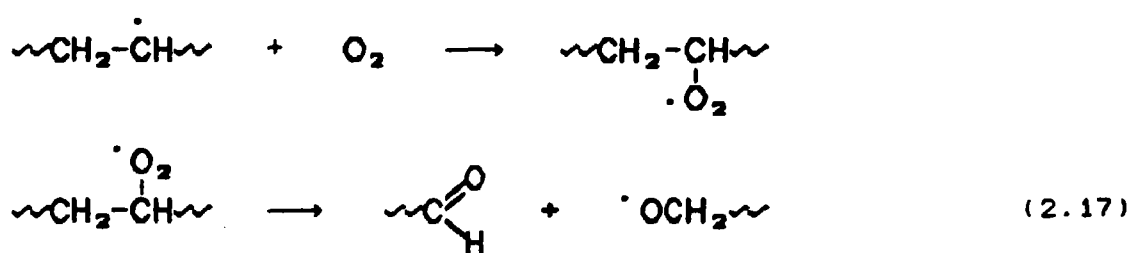


Terminação

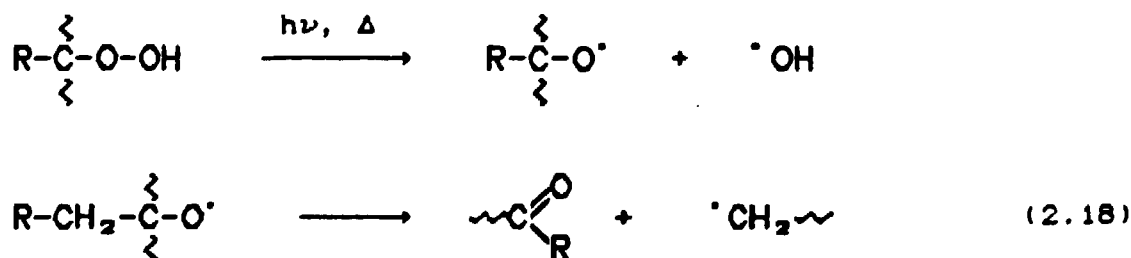


Neste esquema P e P' representam a cadeia polimérica e P[•] o radical primário formado durante a irradiação. É importante notar que o oxigênio é consumido nos passos (2.12) e (2.13), e o radical livre (P[•]) é consumido nos passos (2.14) e (2.16). Portanto, o termo auto-oxidativo é usado para indicar que cada radical (P[•]) consumirá um certo número de oxigênio, a menos que esta reação seja evitada [30,31].

O mecanismo de oxidação pode também provocar a cisão na cadeia principal do polímero, como consequência da degradação oxidativa a partir dos radicais peróxidos PO₂[•] [32].



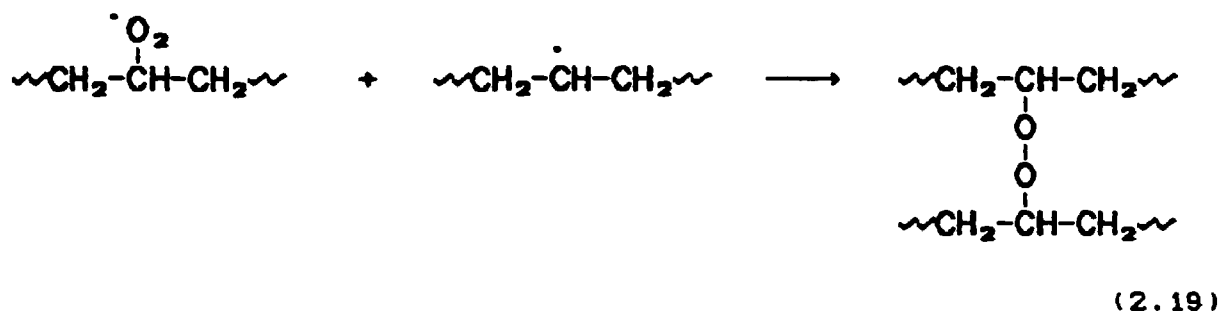
e da decomposição dos hidroperóxidos POOH, por luz ou calor (130 - 150 °C), onde a quebra ocorre na ligação O-O do hidroperóxido [14]:



Chapiro [33] observou a ocorrência dessas reações de oxidação no polietileno.

O fato de grupos carbonilas serem observados por espectroscopia na região do infravermelho, após o polietileno ser

irradiado com uma dose muito baixa, comprova a ocorrência da reação (2.17) [32,33]. Por outro lado, o grupo peróxido também pode ser formado entre cadeias poliméricas adjacentes (reação 2.19):



O aquecimento quebra a ligação peroxidica O-O, produzindo cisões em ambas cadeias. O decréscimo da fração gel evidencia e determina quantitativamente a degradação [29,33].

2.3.4 ASPECTOS TEÓRICOS DA DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

Substâncias poliméricas são caracterizadas por apresentarem uma distribuição de peso molecular (DPM) polidispersa ($\bar{M}_w/\bar{M}_n > 1$), onde \bar{M}_w e \bar{M}_n correspondem ao peso molecular ponderal médio e ao peso molecular numérico médio, respectivamente. Quando se considera que a cisão da molécula polimérica de peso molecular infinito é aleatória, têm-se a seguinte distribuição de peso molecular [25,34].

$$w(p) = (p/u^2)\exp(-p/u) \quad (2.20)$$

onde p é o grau de polimerização de uma molécula, u é o número médio do grau de polimerização, e $w(p)$ é a fração de peso molecular tendo p unidades estruturais. A média ponderal do grau

de polimerização desta distribuição é $2u$. Quando u é grande, a equação (2.20) é equivalente a:

$$w(p) = p\alpha^{p-1}(1-\alpha)^2 \quad (2.21)$$

onde $1-\alpha$ corresponde a $1/u$. A distribuição expressa pelas equações (2.20) e (2.21) é chamada de distribuição "mais provável" ou aleatória. O número médio e a média ponderal do grau de polimerização da equação (2.21) são respectivamente $1/(1-\alpha)$ e $(1+\alpha)/(1-\alpha)$. A distribuição "mais provável" é observada em polímeros que são obtidos por reações de policondensação (por exemplo, o PC), polimerização catiónica e radical com terminação por desproporção [25,35,36].

Equação básica da degradação

Como já foi discutido, se a cisão da cadeia principal ocorre, preferencialmente, próxima à extremidade da molécula polimérica será difícil detectar a diferença do peso molecular. Assim, muitas teorias de degradação polimérica assumem que a probabilidade da cisão ocorrer, em qualquer mero, é a mesma. Também não é fácil estimar a alteração da DPM de polímeros ramificados. Tal dificuldade desaparece quando se considera polímeros lineares [25]. É estabelecida uma teoria estatística de degradação polimérica sob as seguintes suposições [25,37]: (1) todas as moléculas poliméricas são lineares; (2) todos os meros sofrem cisão com igual probabilidade; (3) o peso molecular médio é suficientemente grande; e (4) o número total de cisões na cadeia principal é suficientemente menor do que o número total de meros.

A equação básica que expressa a alteração na DPM de moléculas

poliméricas lineares que sofrem cisões na cadeia principal é:

$$\frac{\partial w(p,y)}{\partial y} = -pw(p,y) + 2p \int_p^{\infty} \frac{w(l,y) dl}{l} \quad (2.22)$$

onde

$$y = \int_0^t r dt \quad (2.23)$$

t é o tempo, p é o grau de polimerização de uma molécula polimérica, r é a probabilidade de um mero sofrer cisão em um tempo t, e w(p,y) é a fração de peso molecular que tem p meros [25,37]. O termo do lado direito da equação (2.22) corresponde ao decréscimo das moléculas, com p meros, devido às cisões na cadeia principal, e o último termo corresponde ao aumento do número de moléculas, com p meros devido às cisões radiolíticas das moléculas com l meros. A quantidade y é o número de cisões na cadeia principal por mero, é chamada de densidade de cisões na cadeia principal. Geralmente r independe de t, logo, y pode ser igual a rt. A equação (2.22) tem a seguinte solução:

$$w(p,y) = \left[w(p,0) + py \int_p^{\infty} \frac{(2 + yl - yp)w(l,0) dl}{l} \right] \exp(-py) \quad (2.24)$$

onde w(p,0) é a fração de peso molecular inicial. É possível deduzir mais informações sobre degradação polimérica da equação (2.24). A expressão seguinte é usada para calcular os pesos moleculares médios:

$$f_j(y) = \int_0^{\infty} p^{j-1} w(p,y) dp, \quad j = 0, 1, 2, \dots \quad (2.25)$$

é chamada de momento j-ésimo da distribuição de peso molecular.

Alteração da distribuição do peso molecular

A alteração na DPM devido a cisões na cadeia principal é expressa pela equação (2.22). Quando os tamanhos moleculares são inicialmente preditos pela função distribuição "mais provável" (equação 2.20), a fração de peso molecular, com p meros sofrendo cisões na cadeia principal, com densidade y , é calculada pela equação (2.26), a qual é deduzida da equação (2.24).

$$w(p,y) = (1/u + y)^2 p \exp[-(1/u + y)p] \quad (2.26)$$

Esta equação é completamente similar a equação (2.20), que dá a distribuição aleatória. Portanto, diz-se que quando uma substância polimérica tem inicialmente uma distribuição de peso molecular aleatória, esta é conservada. Embora ocorra uma grande quantidade de cisões, a conseqüente alteração causada na cadeia principal é apenas a redução do grau médio de polimerização [25]. A equação (2.26) mostra que a altura do pico da curva $w(p,y)$ versus p aumenta com a densidade de cisões y .

Alteração do peso molecular

Cisões na cadeia principal reduzem os pesos moleculares médios de polímeros. \bar{M}_n , \bar{M}_w e \bar{M}_z , como já se sabe, são determinados através da pressão osmótica, do espalhamento de luz, e da sedimentação, respectivamente [25,35]. A alteração nesses pesos moleculares, devido a cisões na cadeia principal, são calculados a partir das equações (2.24) e (2.25). O número médio

do grau de polimerização P_n é dado, na ausência de reticulação, por:

$$1/P_n = 1/u + y \quad (2.27)$$

onde u é o número médio do grau de polimerização antes da irradiação. Esta relação é mantida para qualquer distribuição de peso molecular inicial, ou seja, independe da DPM inicial [25]. Usando $\bar{M}_n(0)$ e $\bar{M}_n(y)$ para expressar o peso molecular numérico médio antes e após a irradiação, respectivamente, obtém-se:

$$uy = [\bar{M}_n(0) - \bar{M}_n(y)]/\bar{M}_n(y) \quad (2.28)$$

onde o valor uy significa o número de cisões na cadeia principal por molécula inicial [26], e pode ser obtido da medida do peso molecular médio numérico.

A média ponderal do grau de polimerização P_w é calculado de $f_2(y)/f_1(y)$, dando:

$$\begin{aligned} P_w(y) &= 2/y - 2/y^2 \int_0^{\infty} \frac{(1 - e^{-py})w(p,0)dp}{p} \\ &= 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-y)^k}{(k+2)!} f_{k+2}(0) \end{aligned} \quad (2.29)$$

que depende da distribuição de peso molecular inicial. Se a distribuição inicial é uniforme, então tem-se:

$$\begin{aligned} P_w(y)/P_w(0) &= 2(uy - 1 + e^{-uy})/(uy)^2 \\ &= 2 \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{(k+2)!} (uy)^k \end{aligned} \quad (2.30)$$

Se a distribuição inicial é aleatória, tem-se:

$$P_w(y)/P_w(0) = 1/(1 + \alpha y) \quad (2.31)$$

que mostra a relação linear entre $P_w(0)/P_w(y)$ e y . Na prática, o valor y é obtido através de medidas da pressão osmótica.

O efeito da radiação ionizante nos polímeros é expresso em função do número de eventos por 100 eV de energia absorvida pelo polímero. O número de cisões (ou produto formado) na cadeia principal, G , é calculado através da relação [25]:

$$G = 100 N_A \alpha / R \quad (2.32)$$

onde N_A é o número de Avogadro e R é a dose de radiação, em elétrons volts (eV), que tem sido absorvida em um mol de meros.

A expressão acima foi simplificada por Charlesby [18,38,39], resultando na seguinte relação:

$$\frac{10^6}{\bar{M}_n(y)} = \frac{10^6}{\bar{M}_n(0)} + 0,104 G R \quad (2.33)$$

onde R é a dose de radiação absorvida em kGy.

A relação (2.33) é linear, e o gráfico $10^6/\bar{M}_n(y)$ vs R fornece o valor G (número de cisões na cadeia principal por 100 eV de energia absorvida), através da declividade da reta.

Viscosidade intrínseca

A viscosidade intrínseca de homopolímeros lineares é expressa pela relação de Mark-Houwink [25,40]:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha \quad (2.34)$$

onde \bar{M}_v é o peso molecular viscosimétrico médio, K e α são constantes que dependem do sistema polímero-solvente e da

temperatura. A viscosidade intrínseca de um sistema polidisperso é dado por:

$$[\eta] = K \int_0^{\infty} (\omega p)^{\alpha} \omega(p) dp \quad (2.35)$$

onde ω é o peso molecular de um mero e $\omega(p)$ é a fração de peso molecular que tem p meros.

Quando as moléculas poliméricas sofrem cisões na cadeia principal, a viscosidade intrínseca se altera com relação ao número de cisões. Utiliza-se as equações (2.24) e (2.35) para os cálculos. Se a DPM é a "mais provável", a viscosidade intrínseca é seguinte:

$$[\eta]_0/[\eta] = (1 + u_y)^{\alpha} \quad (2.36)$$

onde $[\eta]_0$ é o valor da viscosidade intrínseca antes da radiólise. Esta relação significa que o gráfico de $\text{Log } [\eta]_0/[\eta]$ versus u_y é linear, onde u_y pode ser determinado pela medida de \bar{M}_n usando a equação (2.28), ou através de medidas da pressão osmótica.

CAPÍTULO 3

ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS

3.1 ASPECTOS GERAIS

Polímeros são compostos químicos de alto peso molecular (macromolécula), formados por unidades químicas repetitivas. Na química macromolecular, como em geral na química orgânica, a molécula é definida como a menor parte em que os átomos estão ligados entre si através de ligações covalentes.

Em polímeros orgânicos, as ligações C-C assim como as C-heteroátomos (não metálicos) são caracterizadas pelas notáveis energias de ativação e de ligação. A ciência dos catalisadores de polimerização é consequência deste fato. Somente a ligação química C-C é capaz de oferecer uma ampla variedade de polímeros, com um largo espectro de propriedades conhecidas atualmente. Por isso, se caracterizam popularmente certos compostos, como os hidrocarbonetos, de estáveis e inertes.

Os compostos poliméricos estão sujeitos à quebra de ligações causadas por vários agentes, como calor, luz solar, UV, radiação ionizante, etc. Quando isto acontece, as propriedades desses materiais são alteradas significativamente. Os polímeros podem sofrer degradação durante a polimerização, no processamento, na estocagem e durante o uso.

As principais reações químicas responsáveis pela degradação polimérica são reações térmicas, hidrólise, reações radiolíticas, reações induzidas por radicais, reações fotoquímicas, reações de oxidação. Convém ressaltar que as reações oxidativas ocorrem em maior ou menor intensidade, conforme as condições, sempre que o O₂ estiver presente.

Todo polímero contém aditivos estabilizantes, necessários para evitar degradação durante a polimerização, o processamento e a estocagem. Em alguns casos há necessidade de se adicionar estabilizantes específicos, segundo a utilização prevista.

Quando se pretende estabilizar um polímero, é necessário conhecer o mecanismo das reações envolvidas na degradação e o comportamento químico de compostos estabilizantes. Muito se tem pesquisado para evitar a degradação de polímeros usados na indústria automobilística, que são expostos à luz solar. Esses conhecimentos têm servido de base para estabilizar polímeros submetidos à radiação ionizante. Mas a degradação radiolítica apresenta problemas específicos como, o comportamento físico e químico de radicais na matriz polimérica.

Assim nos itens seguintes serão abordados a antioxidação, a fotoestabilização e a estabilidade radiolítica.

3.2 ANTIOXIDAÇÃO

Há muito tempo atrás foi observado que reações de oxidação podem ser inibidas pela adição de pequenas quantidades de substâncias estabilizadoras. O primeiro uso de antioxidantes foi

feito na indústria de pneus há 50 anos atrás, embora polímeros não sintéticos como a borracha natural, contenham antioxidantes naturais.

Nem todos os polímeros são igualmente sensíveis à oxidação. O PMMA é razoavelmente estável, inclusive sob condições de processo; enquanto que polipropileno é estabilizado sistematicamente para suportar as condições de processamento e alcançar tempos de vida útil aceitáveis.

As reações de oxidação são indesejáveis porque podem provocar: diminuição do índice de fluidez, alteração de cor, perda de transparência, perda do brilho superficial, perda de propriedades mecânicas. Essas propriedades podem se alterar de tal maneira que o produto final não pode ser mais usado.

Basicamente os antioxidantes são classificados como: antioxidante primário e antioxidante secundário. A Tabela 2 mostra a função desses antioxidantes e os principais compostos [11].

Tabela 2. Classificação dos antioxidantes [11].

TIPO DE ANTIOXIDANTES	AÇÃO	COMPOSTOS
Primário	Capturadores de radicais	Fenóis estericamente bloqueados Aminas aromáticas secundárias
Secundário	Decompositores de hidroperóxidos	Tioéteres Fosfitos/fosfonitos

O mecanismo de estabilização dos antioxidantes primários e secundários nas reações de oxidação, pode ser sumarizado como mostra a Figura 1.

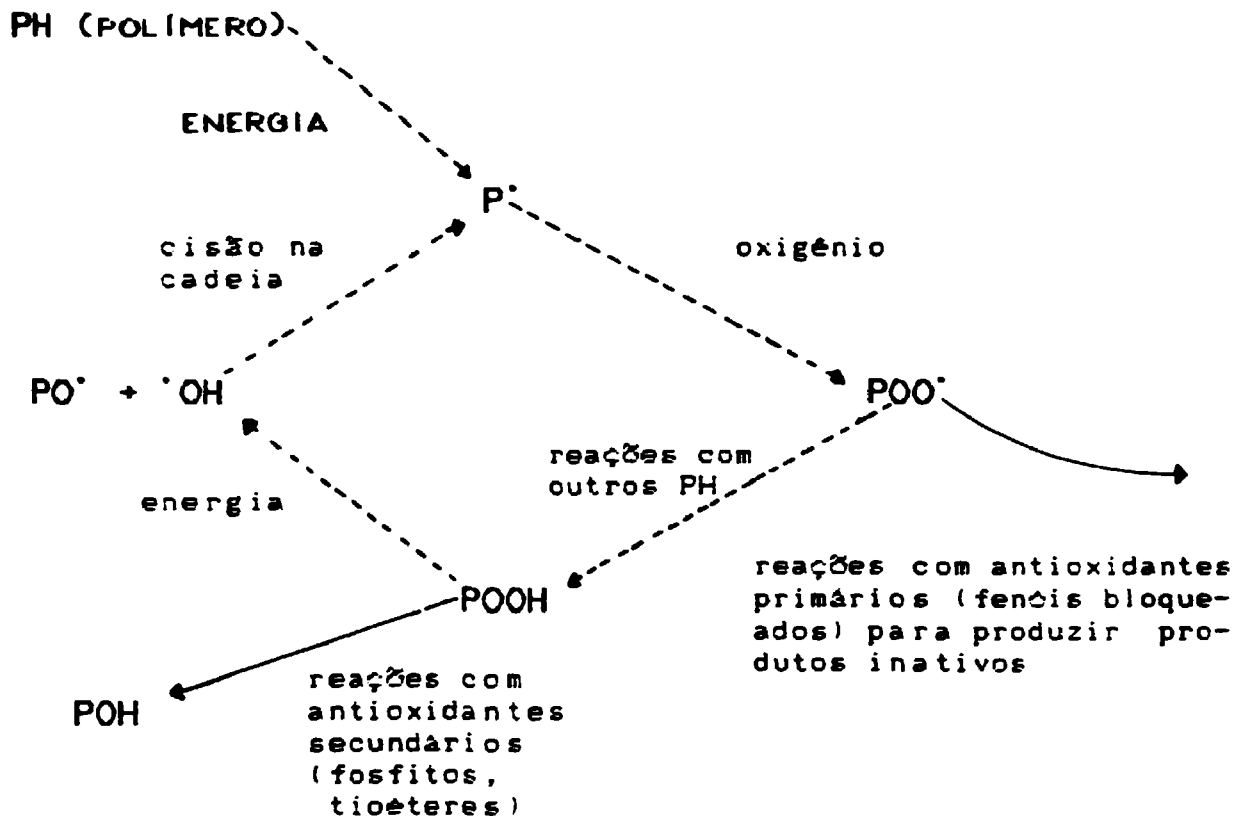


Figura 1. Mecanismo de reações oxidativas e a forma de atuação dos antioxidantes [11].

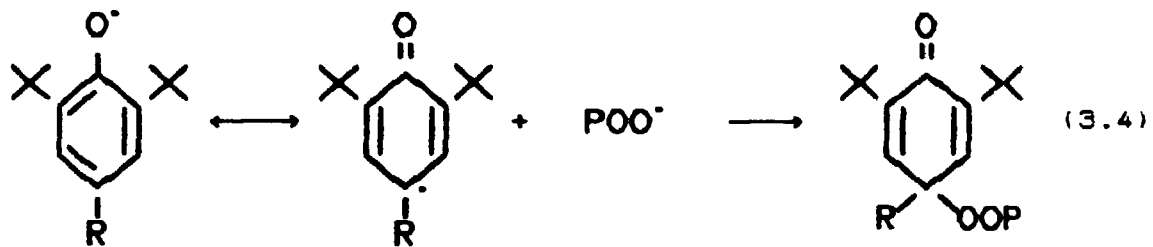
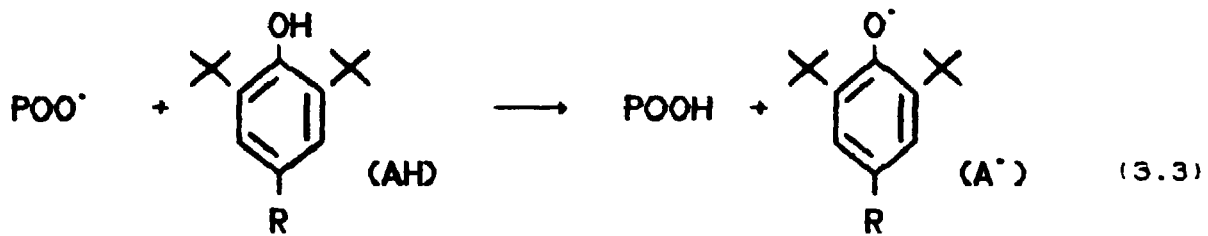
Onde a linha tracejada representa o caminho da degradação e a contínua representa o processo de estabilização.

As reações de propagação da oxidação (3.1) e (3.2),



mostram que se for introduzido um antioxidante primário AH, o radical POO^{\bullet} reagirá com AH, formando um radical A^{\bullet} menos ativo do que PO_2^{\bullet} . Portanto a reação em cadeia promovida pelos radicais peróxidos (PO_2^{\bullet}) é interrompida e a proteção do polímero é

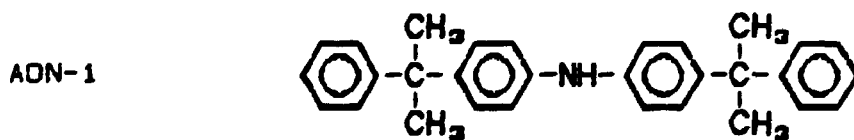
efetivada [11].



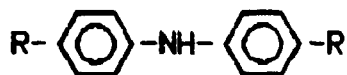
Desta forma, o antioxidante primário AH, captura radicais (3.3) e também participa da reação de terminação (3.4). O produto final desta reação foi isolado em vários casos [41,42].

As aminas secundárias aromáticas são de uso limitado em materiais termoplásticos, apesar de sua eficiência, pois provocam forte alteração na cor do material polimérico. A utilização destes antioxidantes se restringe a certos casos como por exemplo, os elastômeros pretos vulcanizados. O PC, que é um polímero de alta transparência, não deve ser estabilizado por este tipo de antioxidante.

Exemplos de aminas secundárias aromáticas [43]:

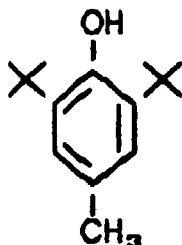


ADN-2



Os fenóis estericamente impedidos são os antioxidantes que apresentam a mais ampla variedade de estruturas e constituem mais de 60% dos produtos comercialmente disponíveis. O BHT é o exemplo mais antigo deste grupo:

BHT

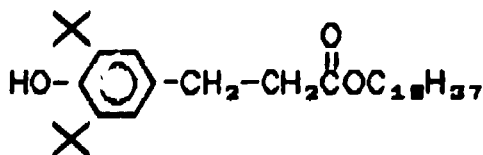


Este composto tem sido usado há vários anos, em vários polímeros, e tem se mostrado efetivo. O BHT apresenta certas desvantagens, tais como: causa algumas vezes mudança de cor; tem elevada volatilidade; tem alta velocidade de migração em alguns polímeros, produzindo perdas de 50 a 90% durante o processamento e/ou envelhecimento. Para compensar estas perdas, concentrações relativamente altas são utilizadas.

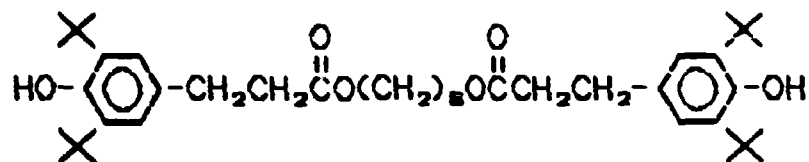
Entretanto, tem sido desenvolvido um grande número de antioxidantes fenólicos, com volatilidade consideravelmente baixa.

Exemplos de antioxidantes fenólicos [43]:

ADF-1



AOF-2

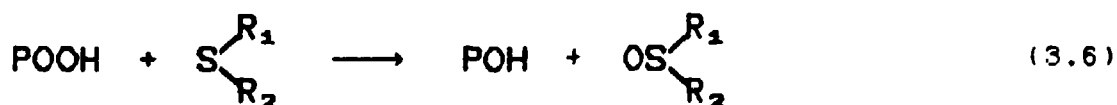


O tipo de antioxidante primário que se prevê utilizar depende do tipo de polímero e das exigências de suas propriedades.

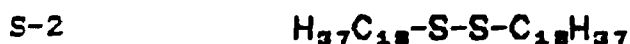
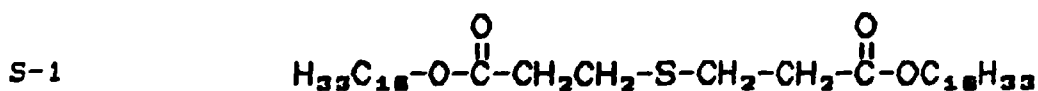
Entre os antioxidantes secundários, que são aqueles que decompõem os hidroperóxidos, os compostos de enxofre e os fosfitos são os grupos representativos mais importantes. Ambos reagem com hidroperóxidos por um mecanismo iônico para formar produtos "estáveis" [11,44].



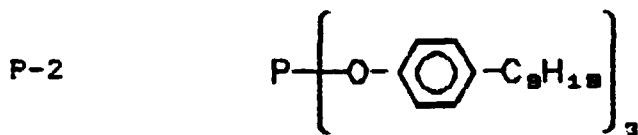
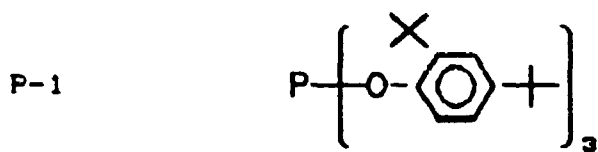
Tioéteres reagem com hidroperóxidos, formando sulfóxidos e álcoois. Os sulfóxidos, são mais eficientes na decomposição de hidroperóxidos do que os sulfetos iniciais [45].



Os tioéteres são éteres de cadeia longa do ácido tiodipropiônico, tal como [43]:



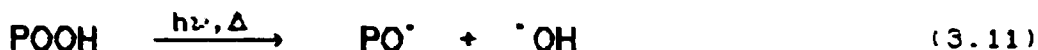
Fosfitos aromáticos e fosfonitos são geralmente escolhidos porque apresentam maior estabilidade hidrolítica, quando comparada aos fosfitos alifáticos [43]:



Frequentemente, combinações de antioxidantes primários e secundários são usadas a fim de se obter um efeito sinérgico. Isso significa que o efeito total das combinações é mais pronunciado do que a soma dos efeitos de cada componente.

3.3 FOTOESTABILIZAÇÃO

Como já se sabe, o material polimérico é frequentemente exposto à luz solar. Dentro do espectro da luz solar, comprimentos de onda entre 290 e 400 nm (ultravioleta) são os principais responsáveis pela fotodegradação de polímeros. Tanto a vida útil como o desempenho do artefato polimérico são seriamente reduzidos. Conseqüentemente, o desenvolvimento de agentes protetores, adequados para plásticos, é um objetivo importante da indústria de aditivos. Durante a polimerização, processamento ou estocagem do polímero, são introduzidos grupos ou impurezas que podem participar do mecanismo de fotodegradação da cadeia polimérica gerando espécies indesejáveis como grupos hidroperóxidos, grupos carbonila, duplas ligações e resíduos catalíticos [11]. As principais reações envolvidas na fotodegradação são as seguintes:



Neste processo, os hidroperóxidos formados são geralmente decompostos por luz ou calor (150°C), formando radicais alcóxido (PO[·]) e hidroxila ([·]OH), que são radicais altamente reativos, promovem cisões da cadeia principal, e têm um tempo de vida muito curto. Enquanto que os radicais peróxidos (POO[·]), muito frequentes nos processos de radiólise e termo-oxidação, são pouco reativos, com tempo de vida relativamente longo [11].

Entre as várias possibilidades para evitar a fotodegradação polimérica destacam-se: a) absorver a luz UV; b) absorver a energia de moléculas excitadas eletronicamente, através da desativação de estados excitados; c) capturar radicais formados. A Tabela 3 exemplifica grupos de compostos orgânicos com características específicas para intervir adequadamente em cada mecanismo de fotoestabilização.

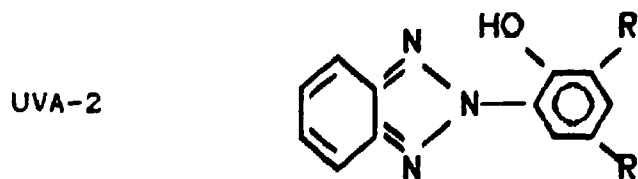
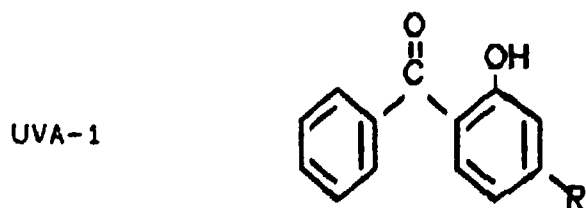
Tabela 3. Principais grupos estabilizantes à luz [11,43].

TIPO DE FOTOESTABILIZANTE	MECANISMOS	GRUPOS
Absorvedores UV	Físicos	UVA-1, UVA-2
Desativadores de estados excitados		Q-1, Q-2
Decompositores de hidroperóxidos	Químicos	P-1, P-2
Capturadores de radicais livres		S-1, S-2
		HALS-1, HALS-2

Absorvedores de luz ultravioleta

Absorvedores UV transformam a energia UV, responsável pela fotodegradação, em energia calorífica aceitável, agindo basicamente como um filtro. Idealmente estes compostos deveriam absorver 100% da luz UV com $\lambda < 400$ nm e, de 100% de transparência para a luz de $\lambda > 400$ nm. Na prática isto não ocorre. Algumas vezes, esses absorvedores absorvem na região visível provocando amarelamento do polímero. É fundamental que esses absorvedores UV sejam fotoestáveis. Uma desvantagem básica deste tipo de fotoestabilização é que há a necessidade de uma camada espessa de absorvedores UV, efetivos e, portanto, não é utilizado em fibras ou filmes. Também, como a fotodegradação ocorre mais intensamente na superfície de materiais poliméricos espessos, a quantidade de absorvedores UV adicionados ao polímero é maior do que a necessária, a não ser que seja possível a migração do centro para superfície.

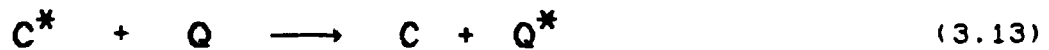
Algumas estruturas de absorvedores UV mais importantes são [43]:



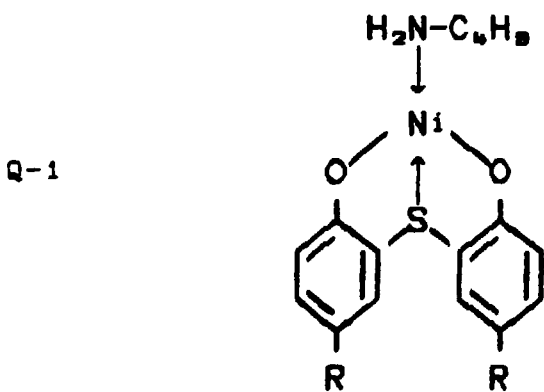
Os absorvedores UV não são eficientes na estabilização radiolítica do PC. O DUROLON (que contém estes estabilizantes) quando irradiado com raios gama, tornou-se amarelo mesmo em doses de 1 kGy [4].

Desativadores de estados excitados⁴

Desativadores são fotoestabilizantes que absorvem a energia da molécula polimérica excitada, através de um processo de transferência de energia.

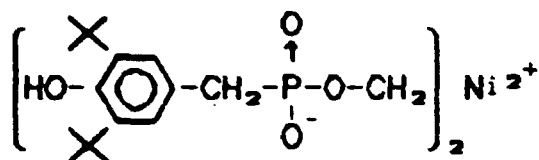


Onde C é um grupo cromóforo no polímero, o qual absorve a energia UV e Q é o desativador. Exemplo de alguns desativadores de estados excitados [43]:



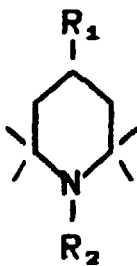
⁴ Em inglês, Quencher

Q-2



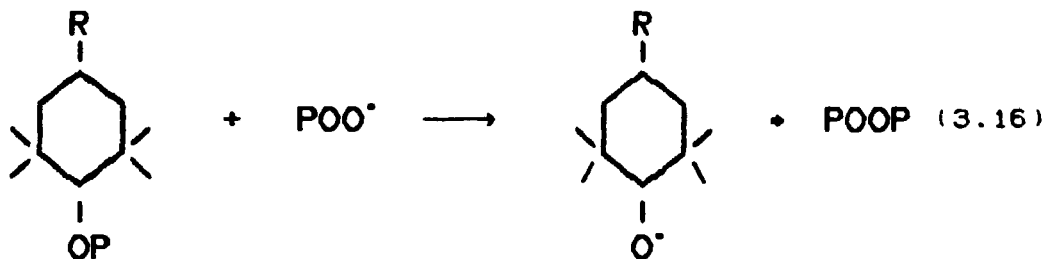
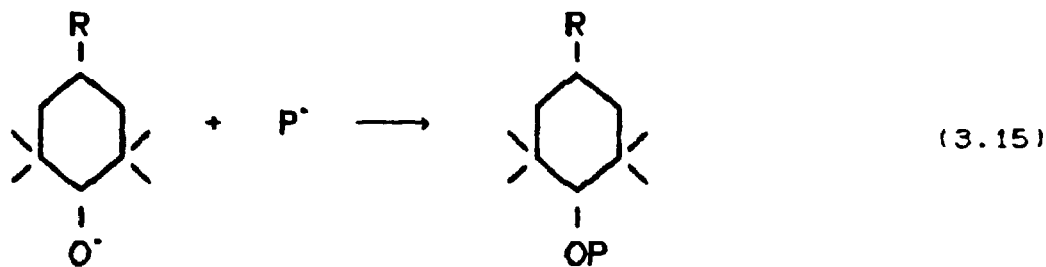
Capturadores de radicais⁵

A fotoestabilização de polímeros também é possível, através da captura de radicais livres, em analogia ao processo termo-oxidativo. Os mais novos desenvolvimentos nesse campo são aminas estericamente impedidas denominadas HALS (*Hindered Amine Light Stabilizers*), que apresentam a seguinte estrutura molecular básica [11]:



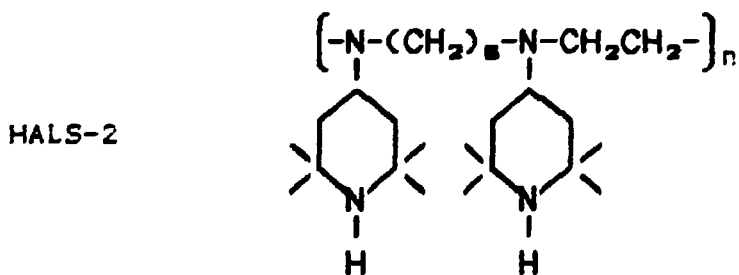
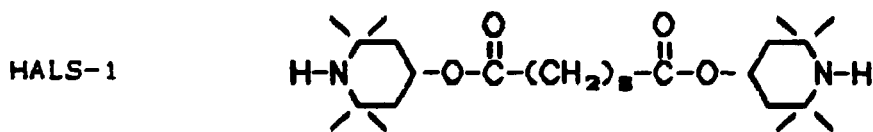
O exato mecanismo de estabilização não foi ainda completamente compreendido, porém acredita-se que a formação de radicais nitróxido, durante condições foto-oxidativas, é o principal meio de estabilização [11,46].

⁵ Em inglês, Radical Scavengers



A eficiência dos HALS tem provado ser tão significativa que eles já estão se tornando um estado de arte em um número de polímeros como: polietileno, polipropileno e ABS [11].

Exemplos de HALS utilizados na fotoestabilização de polímeros [43:



Em alguns casos os HALS devem ser combinados com absorvedores UV para conferir uma ótima proteção. Esses estabilizantes, ao contrário dos absorvedores UV, independem da espessura do polímero.

3.4 ESTABILIDADE RADIOLÍTICA

A estabilização radiolítica de polímeros tem sido alvo de muitos pesquisadores, como consequência da necessidade de desenvolver polímeros, com propriedades cada vez melhores e cujas aplicações envolvem exposição à radiação.

A necessidade de materiais poliméricos, resistentes à radiação ionizante, tem crescido com o aumento da necessidade comercial destes materiais serem empregados em ambientes onde radiações ionizantes estão presentes, como por exemplo em centrais nucleares. A estabilidade radiolítica de polímeros tem sido investigada em muitos aspectos, tais como: propriedades elétricas, mecânicas, térmicas e óticas. Os dados selecionados têm sido compilados em tabelas e figuras, para comparação funcional do limiar dos danos da radiação [47].

A estabilidade radiolítica é estudada em polímeros irradiados no estado sólido, onde a mobilidade das moléculas é muito baixa e o número de mecanismos possíveis de proteção radiolítica é reduzido. Investigações de proteção radiolítica em tais sistemas, podem portanto fornecer informações sobre a natureza das reações químicas que ocorrem no estado sólido [34].

Polímeros contendo anel benzênico em sua estrutura apresentam maior estabilidade radiolítica. Assim, polímeros como o policarbonato e o poliestireno mostram, em geral, maior estabilidade radiolítica do que os alifáticos, devido a uma maior possibilidade de dissipar a energia. Quando o anel benzênico faz parte da cadeia principal, ocorre proteção radiolítica interna,

onde a resistência oferecida aos danos da radiação é grande [29].

A proteção radiolítica externa é obtida através da introdução de aditivos ao sistema polimérico. Aditivos que reduzem os danos da radiação no polímero, são frequentemente chamados de protetores radiolíticos, ou radioprotetores. As quantidades adicionadas são consideravelmente baixas. Embora a energia absorvida diretamente por esses aditivos é mínima, sua presença modifica, consideravelmente, o comportamento do polímero irradiado proporcionalmente maior que a quantidade de aditivos presente [34].

Os aditivos considerados básicos na estabilização radiolítica de polímeros podem ser classificados em:

Desativadores de estados excitados

Moléculas altamente excitadas, formadas na recombinação de elétron-cátion ou na interação de elétrons rápidos com o polímero, podem transferir essa energia para o aditivo. O aditivo pode dissipar a energia sem sofrer alteração química permanente, ou se modificar em um composto estável. Neste último caso, a proteção radiolítica cessará quando todos os aditivos são modificados.

Capturadores de radicais

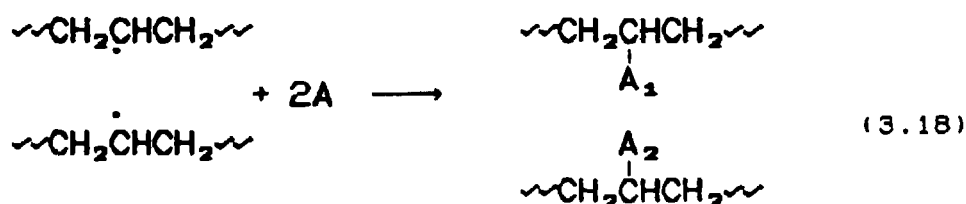
Capturadores de $\cdot\text{H}$ ou de radicais macroalquil, adicionados aos polímeros alifáticos, diminuem a degradação radiolítica impedindo reações de reticulação ou cisão da cadeia principal.

O aditivo pode reagir com um radical formado ($\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OH}$, $\text{PO}_2\cdot$, etc.), antes que este possa provocar a degradação polimérica. Por

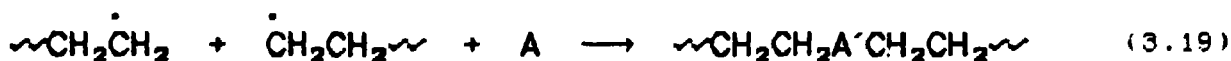
exemplo, a proteção pode ocorrer quando o aditivo AH fornece um átomo de hidrogênio ao radical polimérico, P[•]. O radical A[•] é de baixa reatividade.



Os aditivos podem também impedir a recombinação indesejável de dois radicais poliméricos. Quando a reticulação é indesejável, moléculas aditivadas podem se recombinar com esses radicais para formar cadeias laterais estáveis ou radicais menos reativos [34]:



Quando a cisão da cadeia principal, é indesejável o aditivo protetor pode unir os dois radicais poliméricos formados na radiólise do polímero. É importante ressaltar que não ocorrerá alteração significativa do peso molecular médio:



Capturadores de radicais convencionais, como fenóis, podem evitar a degradação. No entanto fenóis não são aceitos, do ponto de vista médico, porque causam intenso amarelamento, como consequência da formação de compostos como quinonas, proveniente da radiólise de fenóis [48]. Muitos esforços industriais tem sido desenvolvidos para encontrar sistemas antioxidantes que não colore, especialmente os suplementos médicos.

Capturadores de outras espécies

Elétrons e íons, formados na radiólise, podem induzir degradação polimérica, por isso a captura dessas espécies é um processo importante na estabilidade radiolítica. A recombinação elétron-cátion, frequentemente produz moléculas excitadas que levam quase sempre à formação de radicais livres, com conseqüente degradação do polímero. Entretanto, evidência para diferenciar esses processos da desativação de estados excitados é frequentemente raro. Elétrons subexcitados, com energia insuficiente para causar ionização ou excitação, podem reagir com um aditivo de baixo potencial de ionização ou excitação [34].

O oxigênio, que tem uma forte afinidade por elétrons, é capaz de aumentar e modificar alguns dos efeitos da radiação nos polímeros e pode ser responsável pela degradação polimérica [34]. Quando o polímero é irradiado na presença de oxigênio, o aditivo pode reagir com o oxigênio, impedindo a formação de peróxidos instáveis na molécula polimérica, que são responsáveis pela degradação polimérica.

O aditivo protetor pode repartir o dano causado pela radiação. Se um elétron for ejetado de uma molécula polimérica por ionização, o aditivo poderá doar à molécula um elétron e ser suficientemente estável, até ser capaz de capturar outro elétron [34].

Mobilizadores

Até agora se abordou apenas aditivos que na prática reduzem o número de espécies geradas no polímero. Uma alternativa para se

evitar a degradação na radiólise consiste em adicionar um aditivo, não com o objetivo de impedir a formação ou captura de espécies, mas para aumentar a velocidade de decaimento dessas espécies. A rápida auto-reação de radicais minimizará a formação de hidroperóxidos através de suas reações de propagação. Desta forma se reduz os níveis de hidroperóxidos instáveis responsáveis pela degradação do sistema polimérico [49,50].

Os aditivos mobilizantes influenciam principalmente no passo da terminação. Em estudos realizados com o polipropileno, foram introduzidos aditivos mobilizantes, que são monômeros, para minimizar o tempo de vida do radical P[•] e, conseqüentemente, o número de radicais disponíveis para oxidação. Esses aditivos promovem uma maior mobilidade da cadeia principal nas regiões amorfas do polímero, porque aumentam o volume livre nesta região contribuindo, assim, para aumentar a velocidade da reação de terminação do radical P[•], acelerando a recombinação da cadeia principal [31].



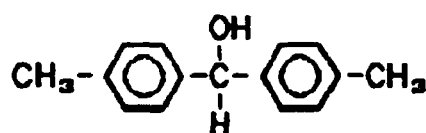
Desta forma, ocorre o decaimento rápido de outros radicais presentes, impedindo reações oxidativas do polímero. A população de radicais pode ser medida diretamente com RPE e, conseqüentemente, ser avaliado a eficiência do aditivo mobilizante.

Novos sistemas de estabilização radiolítica

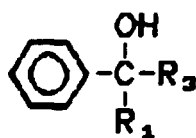
Nos últimos anos, várias patentes publicadas mostraram que a proteção radiolítica também pode ser efetiva, quando agentes

nucleantes são adicionados, para controlar a morfologia de poliolefinas [14]. Esses compostos geralmente tem estruturas do tipo I e II (Figura 2), onde R_1 e R_2 são grupos alquil ou H e R_3 grupos alquil.

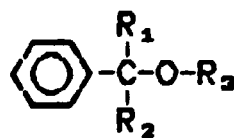
O bis(4-metilfenil)carbinol, benzidrol (Figura 2, III), confere uma retenção superior de elongação na ruptura em placas de polipropileno irradiado com raios gama, quando comparado com um fenol capturador multifuncional [tris(4-hidroxi-3,5-*tert*-butilbenzil isocianurato)] [14]. Além disso, nenhum amarelamento foi observado com o benzidrol, enquanto que, as placas contendo o fenol ficaram intensamente amarelas. Esses compostos pretendem ser particularmente efetivos quando são adicionados em conjunto com piperidinas substituídas [14].



III



I



II

Figura 2. Agentes nucleantes [14].

Alexander, Charlesby e Ross [51] estudaram a degradação do poli(metacrilato de metila) no estado sólido, através de medidas do decréscimo da viscosidade intrínseca, após a irradiação com raios gama, provenientes de uma fonte de ^{60}Co . O número de cisões

na cadeia principal induzida pela radiação, foi encontrada ser proporcional a dose de radiação e, independente da taxa de dose. Filmes finos do polímero contendo 10% de aditivos, foram submetidos a uma dose de 54 kGy. A Tabela 4 mostra as alterações do peso molecular, na ausência e na presença de vários aditivos, onde r_0 é a dose de irradiação necessária para produzir uma certa alteração no peso molecular do polímero e, r é a dose necessária para produzir a mesma alteração, na presença de um aditivo protetor. A redução da degradação radiolítica é dada por r_0/r e a proporção da perda de energia, de uma forma ou de outra, devido à presença do aditivo é dada por $1-r_0/r$, que é chamado de "Coeficiente de proteção". O "Fator captura de energia" representa a proporção de energia desviada pelo aditivo, dividida pela sua concentração. Assim, a presença de benzoquinona (Tabela 4), permite apenas que 30% da energia incidente no sistema polimérico produza degradação. Como o sistema polimérico é composto de 90% de polímero (10% de aditivos), apenas 27% ($0,9 \times 30\%$) da energia incidente produz a degradação nas moléculas poliméricas; os outros 73% dessa energia é desviada ou capturada aleatoriamente pelos 10% de aditivos presente no sistema polimérico. Logo, a proteção conferida pelo aditivo aumenta a capacidade efetiva da molécula aditivada por um fator de 7,3 ($73\%/10\%$) [34].

Na Tabela 5 são apresentados os principais tipos de estabilizadores radiolíticos e as respectivas formas de atuação [14].

Tabela 4. Efeito de aditivos na degradação do PMMA. 10% de aditivos. $r_0 = 54$ kGy [34].

Aditivos	$10^6/\bar{M}v$	Coefficiente de proteção ($1-r_0/r$)	Fator captura de energia
Nada	5,4	0	
Tiourea alil	2,57	0,57	6,1
Tiourea di- <i>m</i> -tolil	1,73	0,72	7,5
Anilina	2,44	0,59	6,3
8-Hidroxiquinolina	1,96	0,66	7,1
Benzoquinona	1,82	0,70	7,3

Tabela 5. Estabilizadores radiolíticos e suas possíveis formas de atuação^a [14].

Estabilizadores	Formas de atuação
Aromáticos polinucleares (propilfluoroeteno, acenafteno, poliestireno, estireno)	Transferência de energia. Capturador elétron-cátion
Aminas aromáticas	Capturador elétron-cátion
Mobilizador	Aumento do volume livre na região amorfa. Promoção de auto-reações de peróxidos
Fenóis, piperidinas, aminas aromáticas	Capturadores de macroperoxídeos, macroalquil
Tio-compostos, fosfitos	Decomposição de hidroperoxídeos
Nucleadores, (piperidinas e benzofenonas substituintes)	Acentuado capturador de radical

^a Estabilização durante e após a radiólise.

Deve ser enfatizado que a Tabela 5 é entendida como um guia geral porque, na prática, somente algumas dessas formas de atuação são possíveis, em quantidades razoáveis de aditivos.

Os problemas de estabilidade dependem não só do tipo de polímero mas, também, das condições de produção, de processamento e do uso final. Isso significa que cada problema definido necessita de um pacote de estabilizantes, altamente específico para alcançar uma ótima estabilidade.

CAPÍTULO 4

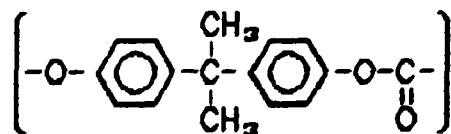
DEGRADAÇÃO RADIOLÍTICA DO POLICARBONATO

4.1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

Nesta seção serão abordadas as considerações gerais da literatura sobre a degradação radiolítica dos policarbonatos. Ênfase, em particular, ao trabalho dos pesquisadores Hama e Shinohara [10]; único trabalho encontrado na literatura, até o momento, que discute os mecanismos de degradação radiolítica do policarbonato. Por outro lado, serão apresentados sucintamente os efeitos da radiação gama nas propriedades mecânicas e óticas do policarbonato DUROLON observados por Araújo na sua dissertação de mestrado [4].

4.1.1 CARACTERÍSTICAS DO POLICARBONATO

Os policarbonatos aromáticos são polímeros lineares que apresentam a seguinte unidade estrutural básica:



Mero do PC

O policarbonato de bisfenol A é um polímero amorfo, peso molecular 10000 - 40000 g/mol, inodoro, higroscópico, insípido e atóxico, isento de cargas e apresenta densidade de 1,2 g/cm³. A presença de grupos benzênicos na cadeia do PC confere-lhe rigidez molecular, temperaturas elevadas de fusão (225-250°C) e de transição vítrea (T_g = 145°C), como também alta resistência radiolítica. Para temperaturas inferiores à T_g, os grupos fenileno, isopropilideno e carbonatos possuem movimentos internos originando transições secundárias no polímero, na faixa de -200°C a 0°C. Assim, ao se aplicar tensões no polímero a temperaturas superiores à transição secundária, os pequenos movimentos internos da cadeia absorvem esta tensão aplicada. Esta capacidade de absorção em um amplo intervalo de temperatura, confere ao polímero elevada tenacidade e resistência ao impacto [1].

Devido a sua estrutura amorfa e T_g ser muito superior à temperatura ambiente, o PC, mesmo sem aditivos específicos, possui baixa contração no molde, ótima resistência ao calor, boa retardância à chama, notável resistência ao impacto, ótima transparência, e excelentes propriedades dielétricas. Esta combinação de propriedades é mantida constante por longo tempo sob uma ampla faixa de condições de temperatura e umidade. Entretanto, há restrição para a exposição contínua do PC à água, em temperaturas acima de 60°C, por causa da hidrólise do material [1]. O PC também possui boa resistência aos ácidos minerais diluídos e orgânicos, álcoois, detergentes e hidrocarbonetos alifáticos, mas é atacado por hidrocarbonetos aromáticos e halogenados, cetonas e gasolina.

A ausência de carbonos secundários e terciários (com relação às ligações entre carbonos da cadeia principal) confere ao polímero uma grande resistência à oxidação, enquanto que a ausência de duplas ligações (exceto as duplas ligações dos anéis benzênicos) confere ótima resistência ao ozônio [1].

Em algumas aplicações, como artefatos médicos radioesterilizáveis e visores utilizados em ambientes onde a radiação ionizante está presente, os policarbonatos são expostos à radiação ionizante, cujo efeito principal é a ocorrência de cisões na cadeia principal com formação de radicais livres. Conseqüentemente, estas cisões promovem a degradação molecular do polímero podendo provocar alterações nas propriedades mecânicas e óticas do material polimérico. Entretanto, no PC nacional DUROLON, as alterações nas propriedades mecânicas são significativas apenas para doses acima de 100 kGy, enquanto que as propriedades óticas sofrem alterações relevantes a partir de 1 kGy [4].

A Tabela 6 apresenta as propriedades gerais do policarbonato nacional, DUROLON [52]; e a Figura 3, mostra uma curva típica de tensão-deformação para policarbonatos de bisfenol A, a qual fornece informações importantes sobre suas propriedades mecânicas [1].

Tabela 6. Propriedades gerais do policarbonato DUROLON (53).

Propriedades		Método de ensaio ASTM	Condições	Resultado ^a	Unidade
M e c â n i c a s	Resistência à tração:				
	Escoamento	D 638		600-700	kgf/cm ²
	Ruptura	D 638		600-850	kgf/cm ²
	Alongamento	D 638		80-140	%
	Resistência ao Impacto Izod	D 256	3,2 mm espessura	80-100	kgf.cm/cm
T é r m i c a s	Temperatura de Distorção ao Calor, HDT	D 648	18,6 kgf/cm ²	134-135	°C
	Fator de expansão linear	D 696		6,0-6,5 (x10 ⁻⁴)	cm/cm/°C
E l é t r i c a s	Resistência dielétrica	D 149	1,6 mm espessura	28-30	kV/mm
	Resistividade Volumétrica	D 237		> 10 ¹⁶	Ω.cm
	Constante dielétrica	D 150	60 Hz 10 ⁶ Hz	2,91 2,85	
	Fator de dissipação dielétrica	D 150	60 Hz 10 ⁶ Hz	6,6x10 ⁻⁴ 9,2x10 ⁻³	
Ô t i c a s	Índice de refração	D 542	25°C 3,2 mm espessura	1,586	
	Transmitância	D 1003		85-91	%
	Haze	D 1003		0,5-2,0	%

^a Policarbonatos = IR-2000, IR-2200, R-2500, IN-2700.

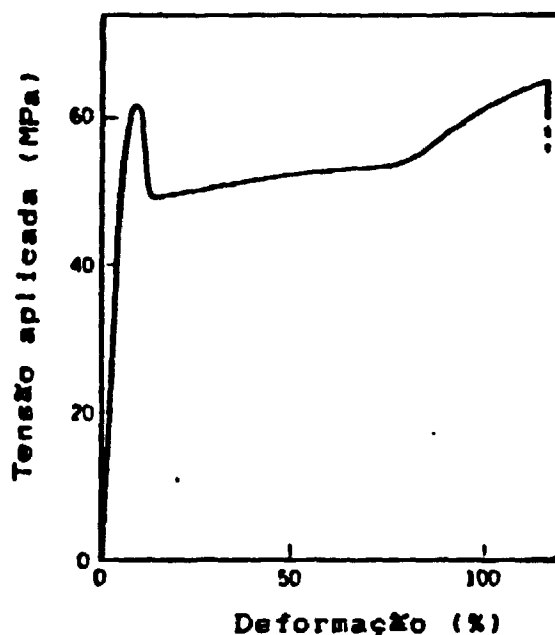


Figura 3. Tensão-Deformação para o policarbonato de Bisfenol A à 23°C [11].

4.1.2 DEGRADAÇÃO RADIOLÍTICA

O mecanismo de degradação do PC irradiado com raios gama foi descrito por Hama e Shinohara usando basicamente as seguintes técnicas: a) RPE, para determinar os radicais livres formados; b) espectrometria de massa para avaliar a formação dos gases produzidos [10].

O PC, de peso molecular igual a 37000 g/mol e sem estabilizantes de processamento, foi irradiado no vácuo a 77 K, com uma dose de 7 kGy. O espectro RPE, da amostra de policarbonato consiste de um singlete. Os espectros RPE foram observados a 77 K e em várias temperaturas, após a amostra ser aquecida, com a

finalidade de estudar o decaimento das espécies paramagnéticas formadas na radiólise. A análise desses espectros RPE indica que a cisão radiolítica na cadeia principal ocorre predominantemente no grupo carbonato do polímero.

A elevação de temperatura causou uma variação no espectro RPE, tanto na forma como na intensidade relativa do singlete. Esta variação ocorre em três regiões de temperatura: 120-183 K, 203-283 K, e acima de 283 K. O espectro RPE obtido em cada região consiste de um singlete assimétrico e não apresenta estrutura hiperfina. O decréscimo das espécies paramagnéticas ocorre com aumento da temperatura, como mostra a Figura 4 [10].

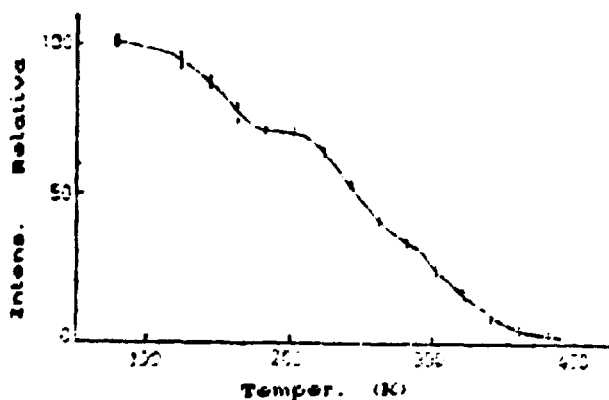


Figura 4. Decaimento da intensidade relativa do singlete obtido por RPE em função da temperatura [10].

A intensidade relativa do singlete foi obtida dividindo-se a Área do espectro RPE, medida a 77 K, após cada aquecimento, pela Área medida a 77 K imediatamente após a radiólise.

A intensidade relativa do singlete aparentemente decai em duas etapas, com o aumento da temperatura. A primeira etapa entre 120 e 183 K e a segunda etapa em temperaturas acima de 200 K. As variações da forma e da intensidade da linha sugerem que, pelo menos três tipos de espécies paramagnéticas, são produzidas na radiólise do polímero a 77 K.

A cor verde escuro, observada após irradiação do PC a 77 K, diminui gradualmente quando se aumenta a temperatura. Essa cor quase desaparece a 183 K, quando mantém uma cor permanente amarela fraca. É provável que a coloração a 77 K está relacionada com a espécie presente na primeira região de temperatura (120-183 K) [10].

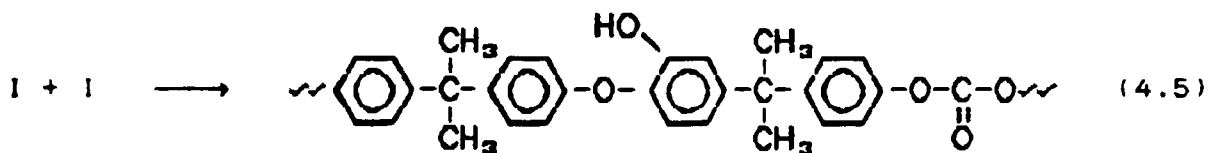
O espectro RPE correspondente às espécies paramagnéticas que decaem na primeira região de temperatura, consiste de um singlete central, que tem as seguintes características: (a) o fator g (tensor de desdobramento espectroscópico) aproximadamente igual a 2,0034, calculado em relação ao padrão Manganês, é próximo do elétron livre ($g_0 \cong 2,0023$ [53]); (b) o singlete é saturado facilmente a baixa potência de microondas; (c) o singlete decresce de intensidade, quando a amostra é irradiada com luz de $\lambda > 7000 \text{ \AA}$ (*photobleaching*) [10].

Como esses fatos, também são observados quando elétrons são aprisionados em vidros orgânicos [54,55], foi sugerido que as espécies correspondentes ao singlete, são responsáveis pela cor verde escuro quando a amostra é irradiada com raios gama, a 77 K.

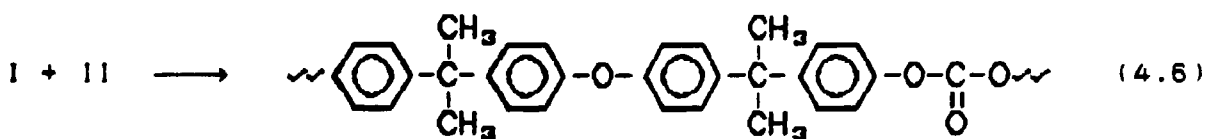
Shirom *et al.* observaram, por RPE, na radiólise do 3-metilpentano, que há a possibilidade de elétrons livres serem

A análise dos resultados de espectrografimetria de massa, mostra que, quando o PC é irradiado com uma dose de 54 kGy, à temperatura ambiente, no vácuo, as concentrações relativa de CO e CO₂ são respectivamente 65,4% e 33,8%, ou seja, CO/CO₂ \cong 2 [10]. Os outros 0,8% dos gases não foram identificados. É esperado, portanto, que a quantidade da espécie I seja cerca de cinco vezes maior que a da espécie II.

O decaimento das espécies, observado na segunda região de temperatura (203-283 K), é devido à recombinação de dois radicais tipo fenóxi produzidos na reação (4.3),



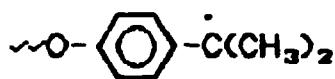
ou devido a recombinação das espécies I e II produzidas na reação (4.4):



O grau de amarelamento é proporcional à dose de radiação [9]. Parece difícil decidir imediatamente qual dessas reações ocorrem na segunda região de decaimento. Radicais fenil são mais reativos do que radicais fenóxi, mas a distância entre um radical fenil e um radical fenóxi é maior do que entre dois radicais fenóxi produzidos na reação (4.3). Além disso, somente um pequeno movimento local das extremidades da cadeia do PC é esperado nesta temperatura (203-283 K). A evidência dos espectros RPE favorece a

recombinação de dois radicais fenóxi, porque é observada uma pequena assimetria na segunda região [10].

O espectro RPE do PC irradiado, observado na terceira região de temperatura ($T \geq 283$ K), apresenta, além do singlete largo uma estrutura hiperfina, quando o espectro é ampliado. O singlete largo pode ser atribuído à superposição de dois sinais correspondentes aos radicais fenóxi e fenil formados na reação (4.4). A estrutura hiperfina é atribuída à espécie III, onde o elétron desemparelhado acopla com os dois grupos metilas. O espectro RPE com estrutura hiperfina torna-se mais evidente quando a amostra é irradiada com raios gama em uma dose de 55 kGy à temperatura ambiente, no vácuo. A concentração da espécie III à 77 K é muito pequena comparada com as outras espécies.



III

Portanto, quando o PC é exposto à radiação gama, à 77 K, a energia é absorvida aleatoriamente no PC e são formadas várias espécies paramagnéticas: elétrons aprisionados, radicais iônicos, fenóxi, fenil e $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$.

Os elétrons aprisionados são responsáveis pela cor verde escura e, decaem termicamente (140 K), se recombinando com radicais ions positivos. Os radicais fenóxi e fenil se recombina, entre 203-283 K e acima de 283 K. O radical $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\cdot}{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$ é formado em pequena quantidade.

4.1.3 VISCOSIDADE INTRINSECA E PESO MOLECULAR

Uma das conseqüências mais importantes observadas tanto na degradação quanto na reticulação de polímeros expostos a radiação ionizante, é a alteração do peso molecular ou da viscosidade intrínseca. Na degradação, ocorre o decréscimo do peso molecular devido às cisões da cadeia principal provocada pela radiação. Para polímeros lineares, o peso molecular viscosimétrico médio (\bar{M}_v) pode ser obtido através da viscosidade intrínseca $[\eta]$ usando a relação de Mark-Houwink $[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha$ [25,40], onde K e α são constantes que dependem do sistema polímero-solvente e da temperatura. Para o policarbonato dissolvido no cloreto de metileno a 20°C, K e α são $1,23 \times 10^{-5}$ e 0,83, respectivamente [59].

$$[\eta] = 1,23 \times 10^{-5} \bar{M}_v^{0,83} \quad (4.7)$$

A Figura 5 mostra a variação da viscosidade intrínseca em função da dose de radiação gama, para vários tipos de policarbonato.

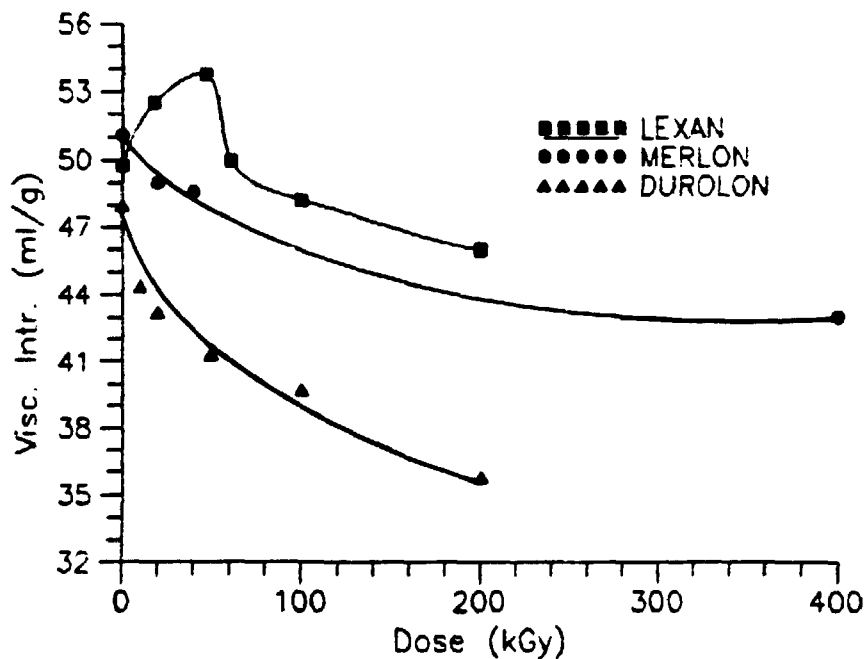


Figura 5. Viscosidade intrínseca vs dose de radiação, para os policarbonatos LEXAN, MERLON e DUROLON.

Observa-se, que a degradação não é uma regra geral para todos os tipos de policarbonatos (Figura 5). O LEXAN, PC produzido pela *General Electric*, quando irradiado com raios gama, a reticulação predomina em doses baixas e a degradação predomina em doses acima de 50 kGy [6,8]; portanto, os dois efeitos estão presentes. No entanto, a degradação é o efeito predominante no MERLON, da *Mobay Chemical Corporation* [9], e no DUROLON, da *Policarbonatos do Brasil S/A*, [4]. Isto mostra que os policarbonatos podem apresentar comportamentos diferentes ao serem irradiados, conforme condições de fabricação e processamento.

Propriedades mecânicas

Ensaio mecânicos foram realizados por Araújo [4] com o PC DURELON, irradiado com várias doses de radiação gama. As Figuras 6 e 7 mostram, respectivamente, a variação da resistência à tração e alongamento no ponto de ruptura, em função da dose de radiação gama.

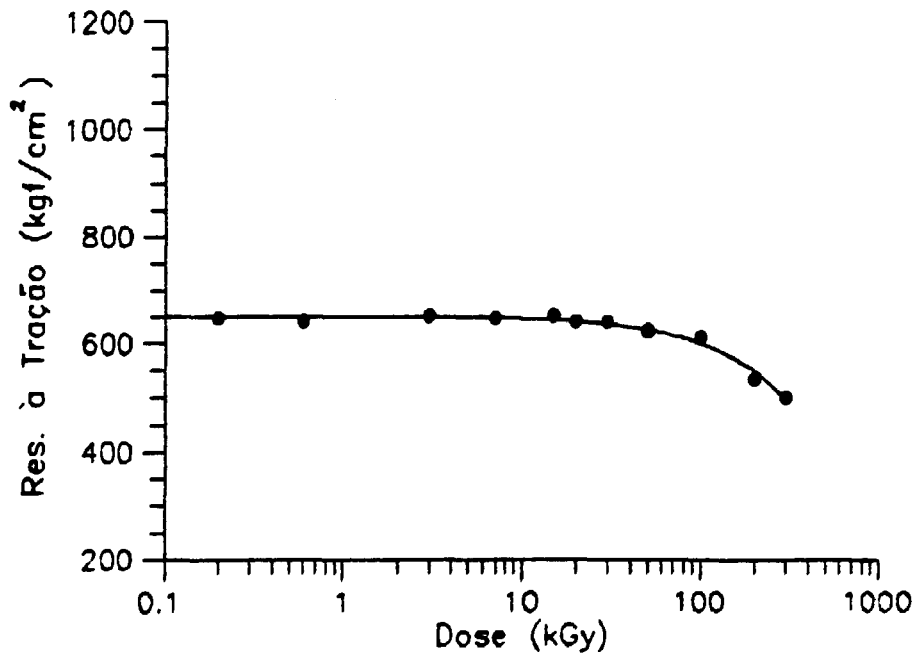


Figura 6. Resistência à tração no ponto de ruptura vs Dose de radiação [4].

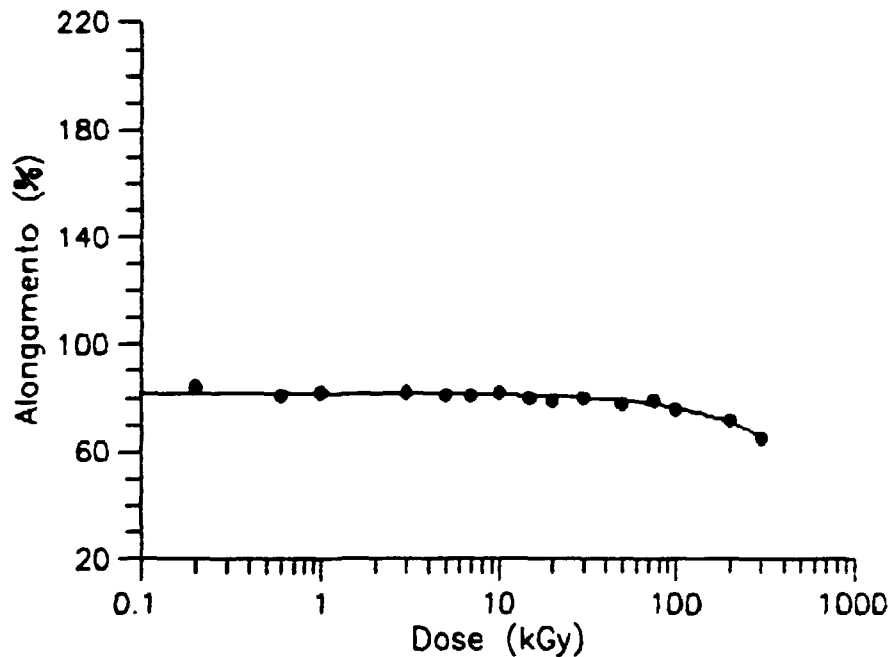


Figura 7. Alongamento no ponto de ruptura vs Dose de radiação [4].

Observa-se, a partir das Figuras 6 e 7, que até 100 kGy não ocorrem alterações significativas nas propriedades de tração do DUROLON, as quais permanecem dentro da faixa especificada pelo fabricante (Tabela 6). Acima desta dose, essas propriedades começam a ser alteradas significativamente.

A Figura 8, apresenta a variação da resistência ao impacto izod em função da dose. Observa-se que esta propriedade permanece inalterada até uma dose de 60 kGy, entretanto, acima desta dose decresce significativamente com o aumento da dose.

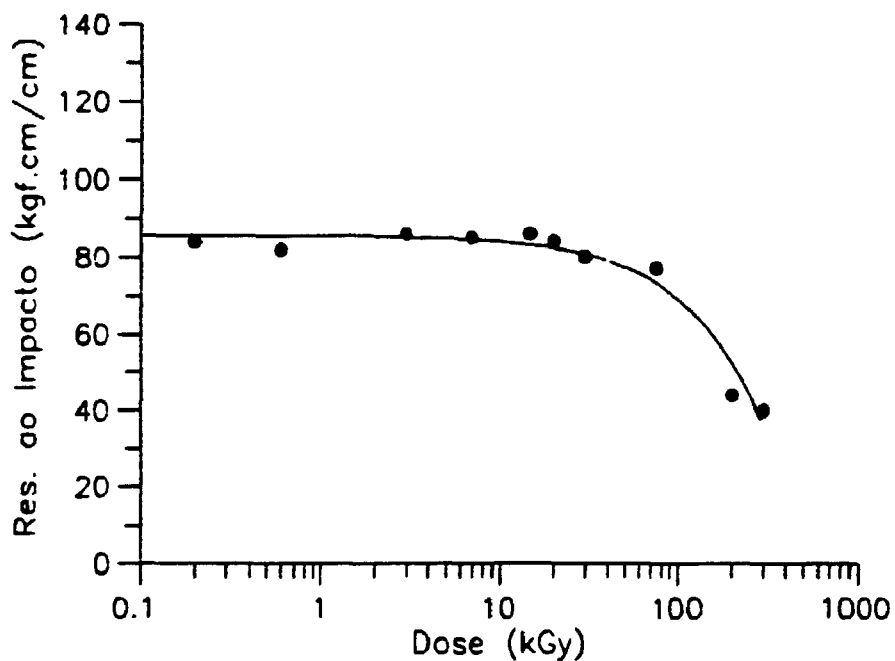


Figura 8. Resistência ao impacto izod vs Dose de radiação [4].

Propriedades óticas

Foi estudada a variação da transmitância e do índice de amarelamento do DUROLON em várias doses de radiação [4], os resultados são apresentados nas Figuras 9 e 10. Observa-se que até 20 kGy, não ocorre alteração significativa na transmitância do DUROLON cujos valores permanecem dentro da tolerância aceita pelo fabricante (Tabela 6), porém, acima desta dose, as alterações no polímero tornam-se relevantes (Figura 9). A Figura 10, mostra com nitidez que acima de 1 kGy o material começa a sofrer alterações óticas (amarelamento) significativas, as quais crescem com o aumento da dose.

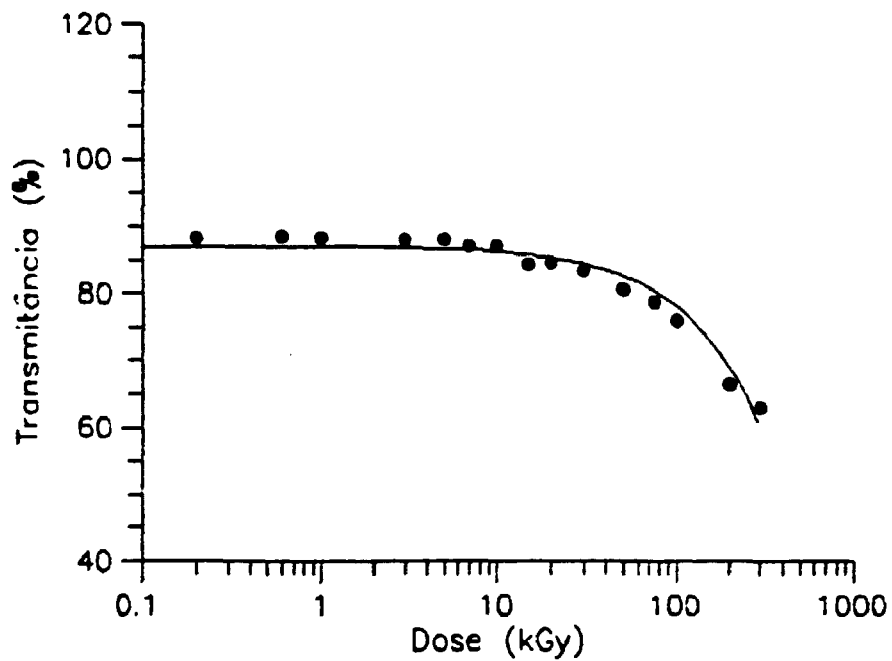


Figura 9. Transmittância vs Dose de radiação [4].

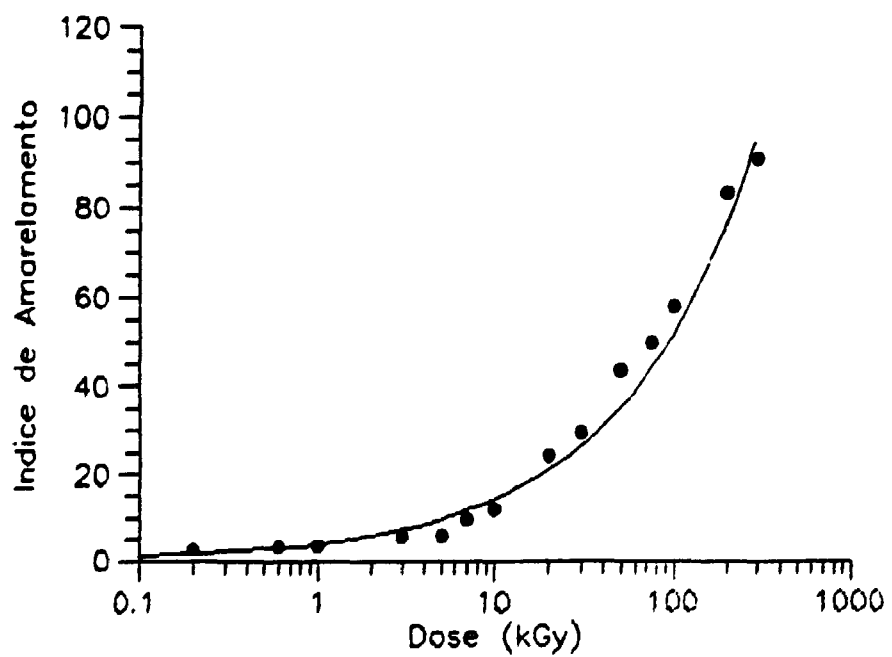


Figura 10. Índice de amarelamento vs Dose de radiação [4].

Conclui-se que a radiação gama não produz alterações relevantes, nas propriedades mecânicas do DUROLON irradiado com doses até 100 kGy. Entretanto, a esterilização por radiação gama, de suprimentos médicos fabricados com PC sem estabilizantes radiolíticos não é recomendável, porque as suas propriedades óticas sofrem alterações significativas. Portanto, torna-se necessário o estudo da introdução de aditivos ao policarbonato, de modo a reduzir o efeito da radiação nas suas propriedades óticas e, permitir a sua esterilização por radiação ionizante [4].

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

O polímero em estudo é o PC DUROLON série IR-2200 ($\bar{M}_v \cong 17000$ g/mol), utilizado em aplicações médicas. Este polímero contém estabilizantes de processamento (estabilizantes à UV e antioxidantes) na sua formulação, necessários para estabilizá-lo desde o processo de produção até o uso final. Esses aditivos não estabilizam o DUROLON quando este é exposto à radiação ionizante [4].

As amostras utilizadas neste capítulo são raspas obtidas a partir de corpos de prova (ensaios mecânicos).

4.2.1 IRRADIAÇÃO

As amostras foram irradiadas, na presença e na ausência de ar, à temperatura ambiente, com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co tipo panorâmica com uma taxa de dose de 2,5 kGy/h

(em julho/91), localizada na Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e na Indústria (GE) do IPEN-CNEN/SP.

4.2.2 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

O estudo das alterações nos grupos funcionais e na estrutura do policarbonato foi realizado utilizando as técnicas de espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) e a Ressonância Magnética Nuclear protônica (RMN (^1H)). Por outro lado, a análise dos radicais formados na radiólise do policarbonato foi realizada através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). As amostras foram preparadas na forma de raspas e depois foram irradiadas à temperatura ambiente.

Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Os espectros FT-IR das amostras foram obtidos por um equipamento FT-IR BOMEM, modelo MB-102, na região de 4000 a 400 cm^{-1} , usando a técnica de filme em janela de KBr. O filme foi preparado dissolvendo-se aproximadamente 4 mg de DUROLON em 0,1 ml de clorofórmio.

Ressonância Magnética Nuclear, RMN (^1H)

Os espectros RMN (^1H) do DUROLON, foram obtidos com o equipamento VARIAN T-60 ESPECTROMETRO NMR, 60 MHz. As amostras foram preparadas dissolvendo-se aproximadamente 50 mg do material polimérico em 4 ml de clorofórmio deuterado.

Os espectros RPE das amostras foram registrados em um equipamento JES-ME ESR. As amostras foram preparadas na forma de raspas em tubos RPE de quartzo. Os espectros das amostras foram obtidos à temperatura ambiente na presença e na ausência de ar (10^{-5} mmHg). Utilizou-se uma linha de alto vácuo na preparação das amostras à vácuo (10^{-5} mmHg).

Transmitância

A transparência a luz visível apresentada por polímeros amorfos, como o PC, ou com baixo grau de cristalinidade é uma das principais propriedades óticas dos materiais poliméricos. É quantitativamente expressa pela transmitância, que é a razão entre a quantidade de luz que atravessa o meio e a quantidade de luz que incide paralelamente à superfície. Nos plásticos comuns, pode-se alcançar até 92%. A quantidade de luz restante é refletida à superfície ou absorvida dentro do material transparente [60].

As análises de transmitância luminosa das amostras foram realizadas usando um espectrofotômetro HITACH modelo 100-400, em $\lambda = 555$ nm, através do método ASTM 1746.

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FT-IR)

A Figura 11 mostra o espectro infravermelho do DUROLON, onde apresenta bandas de absorção características de $\nu_{C=O}$ (1771 cm^{-1}) e

$\nu_{C=O}$ (1225 cm^{-1}) do grupamento ester; evidenciando a natureza poliéster do policarbonato (seção 4.1.1). As bandas mais importantes e que fornecem informações mais relevantes, sobre a estrutura dos compostos aromáticos, são encontradas na região de frequência entre 900 e 675 cm^{-1} [61]. Os anéis aromáticos foram observados nas frequências de 758 cm^{-1} e 669 cm^{-1} . Estas bandas intensas resultam de deformação angular fora do plano das ligações C-H do anel. Observa-se, ainda, uma banda de absorção em 1505 cm^{-1} , atribuída às vibrações do esqueleto envolvendo deformação axial das ligações C-C do anel. A absorção de deformação axial C-H do anel aromático foi identificada em 3022 cm^{-1} . Por outro lado, observaram-se bandas de absorção em 3452 cm^{-1} e 1624 cm^{-1} que foram atribuídas as bandas características, respectivamente, de deformação axial e angular da ligação H-O da água, que provavelmente é absorvida durante a preparação da amostra.

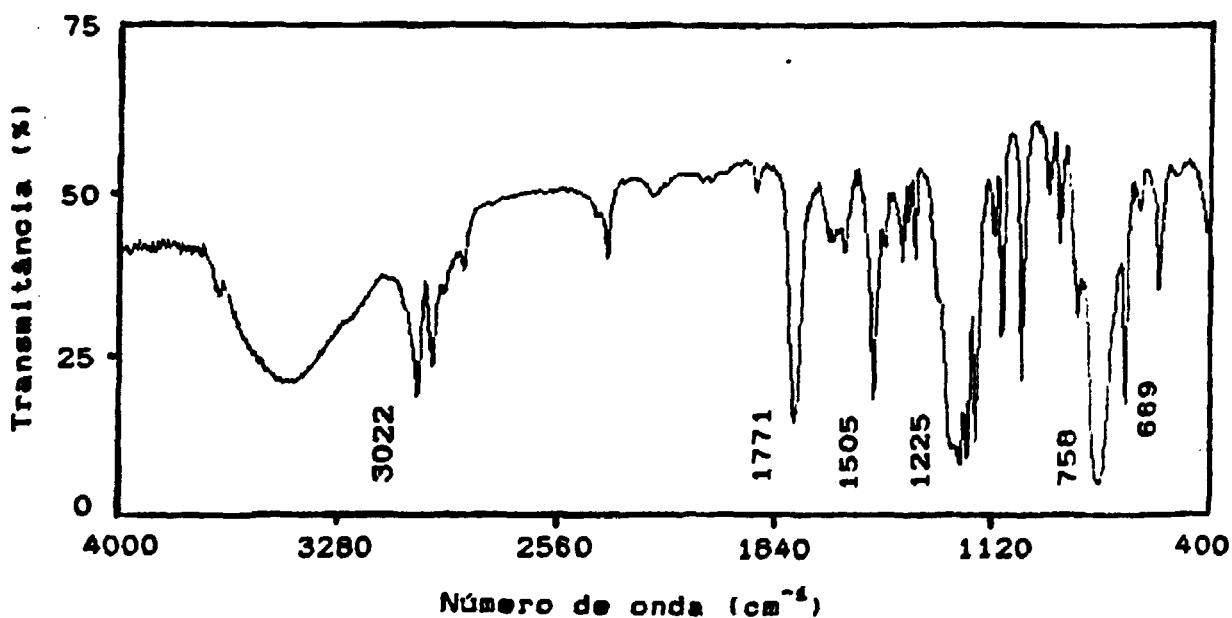


Figura 11. Espectro FT-IR do PC DURLON.

A Figura 12 apresenta os espectros FT-IR do PC DUROLON, com estabilizantes de processamento, na presença de ar, à temperatura ambiente, irradiado nas doses de 250 kGy, 450 kGy e 650 kGy, com o objetivo de detectar mudanças na estrutura química do polímero. O PC irradiado apresentou uma diminuição nas intensidades das bandas de absorção, principalmente na banda característica do grupamento carbonila $\nu_{C=O}$ (1771 cm^{-1}). Essa diminuição observada nas intensidades das bandas pode ser atribuída à mudança de orientação espacial nos grupos funcionais, ou ainda, ao desaparecimento de grupos responsáveis por essas bandas.

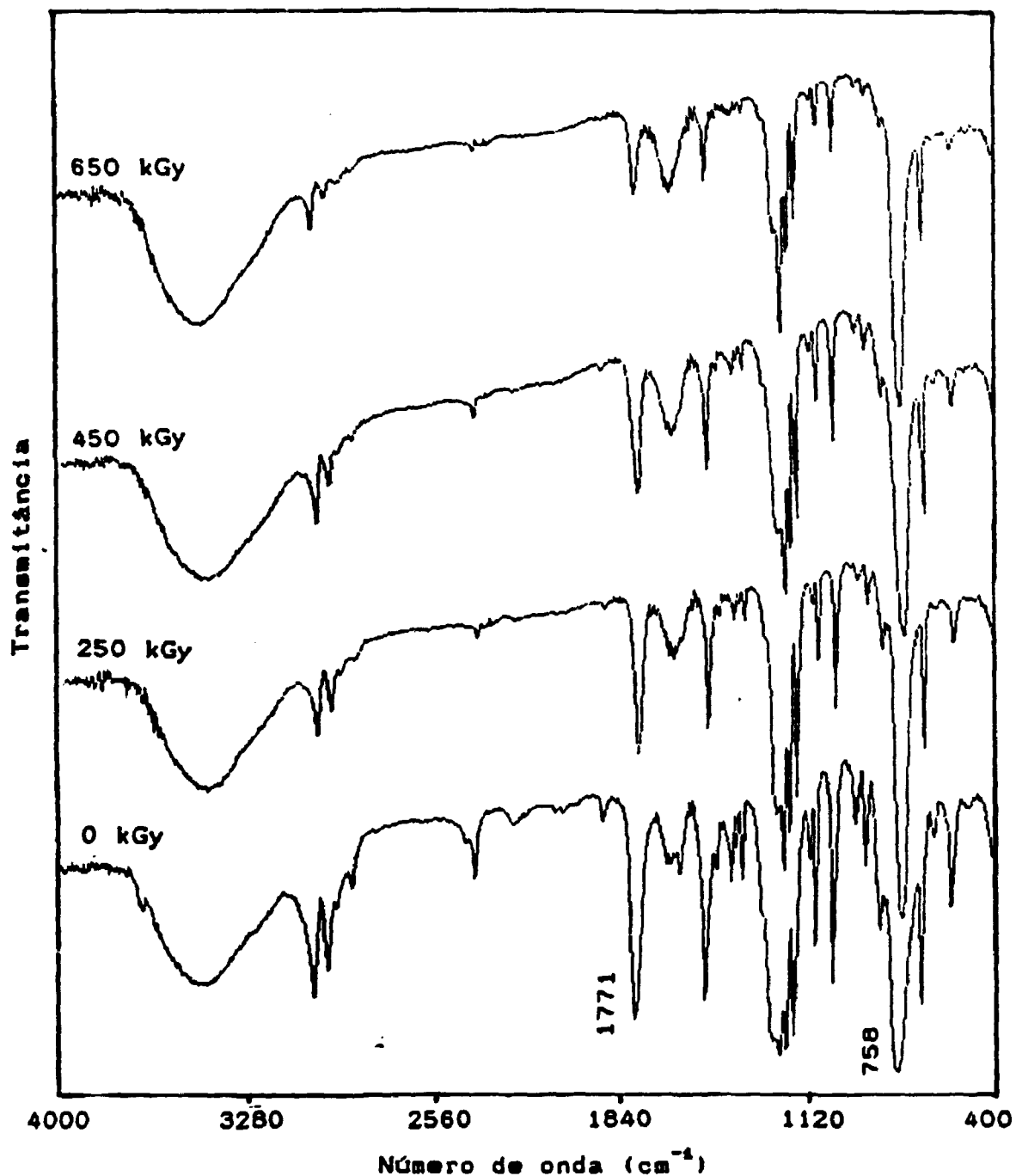


Figura 12. Efeitos da radiação no DUROLON: espectros FT-IR.

Observou-se no DUROLON irradiado com várias doses, o decréscimo nos grupos carbonila, conforme mostra a Figura 12. Portanto, a Figura 13 apresenta a variação relativa do grupo

carbonila (Índice de carbonila) em função da dose de radiação gama absorvida pelo polímero. O índice de carbonila foi determinado através da razão A_{1771}/A_{758} , onde A_{758} é a absorvância correspondente a deformação angular fora do plano das ligações C-H dos anéis aromáticos, considerando-a proporcional à quantidade de polímero na amostra, que não se altera após a irradiação. A_{1771} é a absorvância correspondente à deformação axial C=O característica do grupo carbonila.

O decréscimo do índice de carbonila com o aumento da dose, observado no DUROLON irradiado (Figura 13), confirma a opinião de outros pesquisadores [10], que usaram outros métodos espectroscópicos, e observaram também a quebra da ligação no grupo carbonila da cadeia principal, provocada pela radiação.

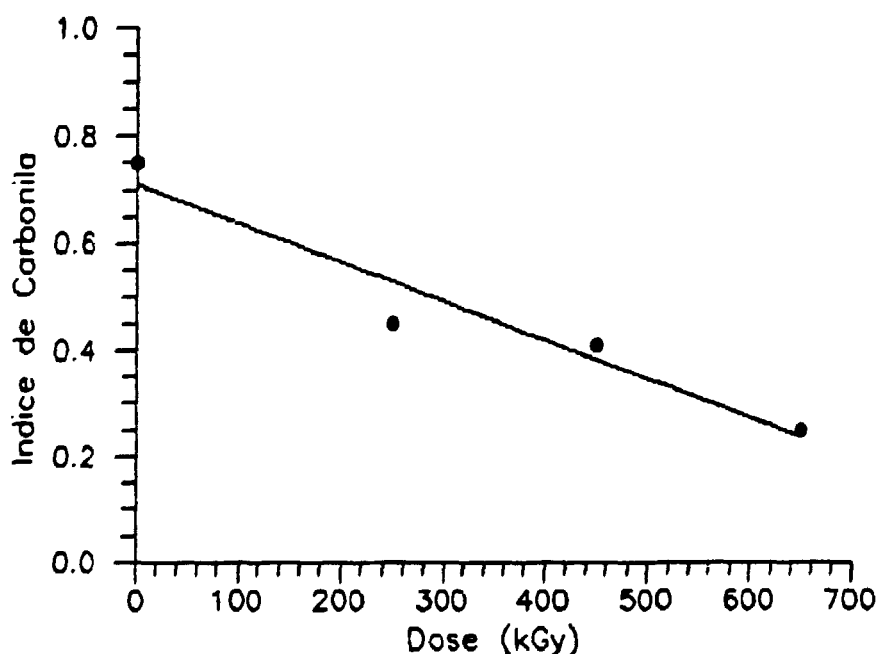


Figura 13. Índice de carbonila vs Dose de radiação.

4.3.2 RESSONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, RMN (^1H)

Os espectros RMN (^1H) do DUROLON (contendo estabilizantes de processo), apresentados na Figuras 14, mostram que as posições dos picos com deslocamentos químicos 1,67 ppm (grupos metilas) e 7,13 ppm (anéis aromáticos) não se alteram quando o DUROLON é irradiado na presença de ar, à temperatura ambiente, com uma dose de 250 kGy. Além disso, grupos ArOH não são observados. Portanto, a recombinação entre os radicais poliméricos, formados pela radiólise do DUROLON, ocorre preferencialmente de acordo com a reação (4.6), embora a literatura [10] sugere também a reação (4.5).

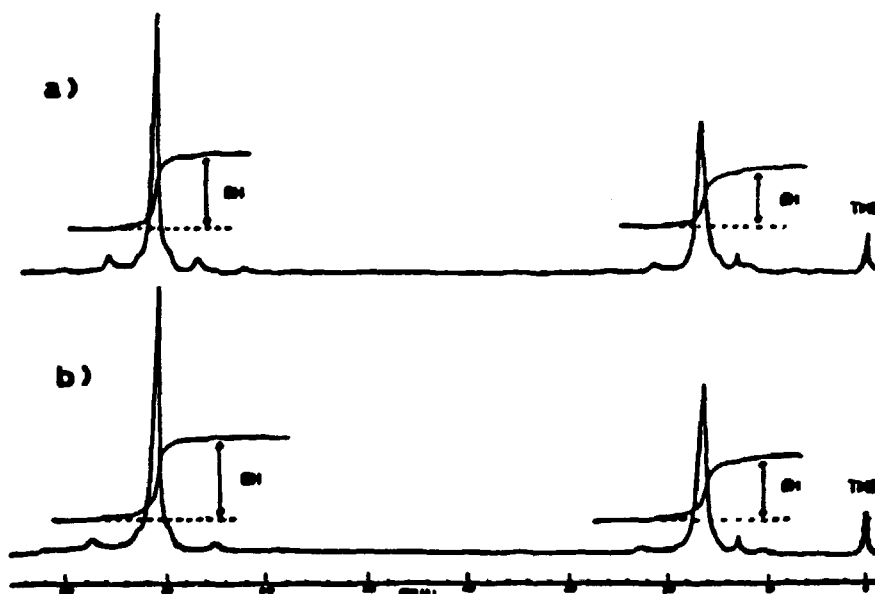


Figura 14. Espectros RMN (^1H) do PC DUROLON: a) não irradiado; b) dose = 250 kGy.

Pequenas bandas satélites, observadas nos espectros, são geralmente encontradas junto a picos de absorção muito fortes dispostas simetricamente. Estas bandas resultam da não homogeneidade do campo magnético e da rotação do tubo que contém a amostra, sendo facilmente reconhecidas por sua simetria.

4.3.3 RESSONANCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

A Figura 15 mostra o espectro RPE do policarbonato DUROLON (com estabilizantes de processo), obtido à temperatura ambiente, no ar, irradiado com uma dose de 100 kGy, também no ar e à temperatura ambiente, nas seguintes condições: campo magnético de 3345×10^{-4} T com varredura de $\pm 100 \times 10^{-4}$ T, microondas de 9,3 GHz, potência de 0,1 mW, ganho de $2,5 \times 100$, resposta de 0,3 s, e modo largura de $0,5 \times 10^{-4}$ T. As espécies paramagnéticas observadas foram identificadas como sendo radicais poliméricos fenóxi e fenil, apresentando singletes com fatores g de 2,0030 e 2,0049, respectivamente. Deve-se frisar que o radical fenil é instável na matriz polimérica e decai com rapidez considerável em relação ao radical fenóxi. Essa observação, já mencionada por Shinohara [10], facilitou a distinção entre os radicais no espectro RPE do DUROLON. Os fatores g indicam as posições das espécies paramagnéticas com relação ao campo magnético aplicado na condição ressonante, $\Delta E = h\nu = g\mu_0 H_1$ [54]. No DUROLON irradiado, esses fatores foram calculados em relação ao padrão manganês, $g_1 = 1,981$, através da equação [62]:

$$g = g_1 (1 + \Delta H/H_1) \quad (4.8)$$

onde ΔH é a diferença, em Tesla, entre o quarto pico do padrão manganês (g_1) e o pico em estudo. Por outro lado, H_1 é o campo aplicado na condição ressonante da amostra.

Nenhuma estrutura hiperfina foi observada, quando o espectro é ampliado. Portanto, a espécie III (apresentada na seção 4.1.2) característica de estrutura hiperfina, não foi detectada na radiólise do DUROLON.

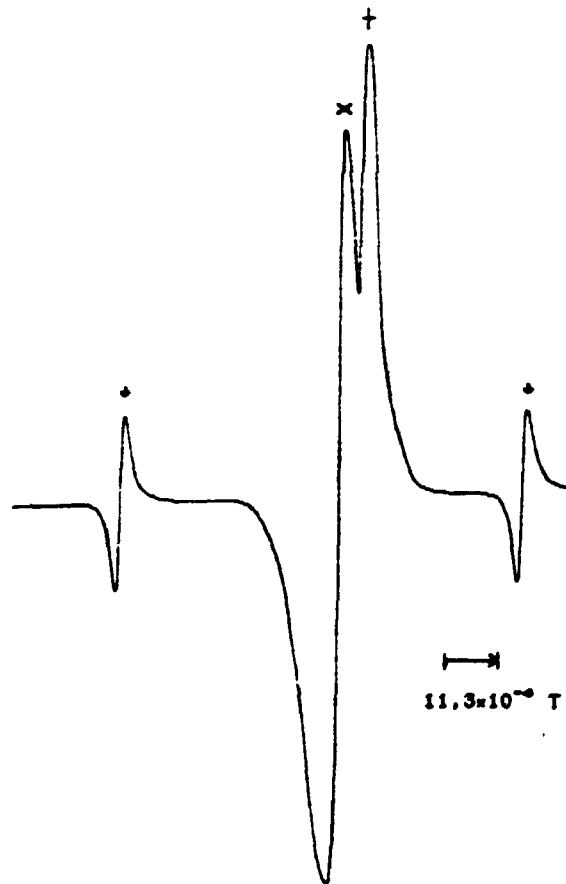


Figura 15. Espectro RPE do DUROLON irradiado no ar à temperatura ambiente com uma dose de 100 kGy. + radical fenóxi, X radical fenil, v padrão Mn^{2+} .

Os radicais fenóxi e fenil formados na matriz polimérica durante a irradiação do polímero, decaem lentamente a temperatura ambiente.

O decaimento dos radicais formados na radiólise do PC, é analisado através da variação do rendimento relativo desses radicais em função do tempo. Esse rendimento relativo é calculado através da razão entre a altura do pico correspondente ao radical em estudo e a altura do pico manganês que é tomado como padrão. Por outro lado, é estudada a influência de diversos fatores no decaimento dos radicais, obtendo-se informações importantes do comportamento dos radicais na matriz polimérica.

Influência dos estabilizantes de processamento

A Figura 16 mostra o rendimento relativo dos radicais fenóxi e fenil em função do tempo, imediatamente após a irradiação, para o PC DUROLON puro, na ausência de estabilizantes de processamento e na presença de ar.

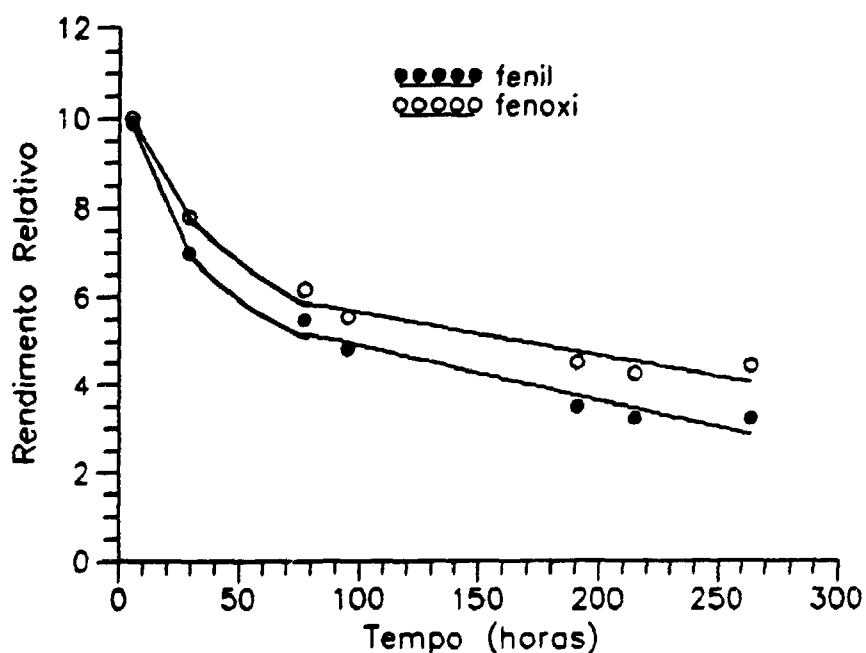


Figura 16. Rendimento relativo dos radicais vs Tempo. DUROLON puro irradiado com 100 kGy, na presença de ar, à temperatura ambiente.

A Tabela 7 mostra as velocidades de decaimento (V_d) dos radicais fenóxi e fenil, formados na radiólise do PC DUROLON puro, calculados a partir das declividades das retas que melhor se ajustam aos pontos experimentais, em duas regiões de decaimento.

Tabela 7. Velocidade de decaimento (V_d) dos radicais fenóxi e fenil (PC puro).

Radical	V_d	Região (horas)
Fenil	-0,12	5 - 30
Fenóxi	-0,10	
Fenil	-0,012	100 - 260
Fenóxi	-0,010	

Analisando a Figura 16 e a Tabela 7 observa-se que nas primeiras 30 horas após a irradiação, ambos os radicais decaem 10 vezes mais rápido do que após 100 horas de irradiação. Além disso, após a irradiação os radicais fenil e fenóxi decaem com velocidades aproximadamente iguais, sugerindo a ocorrência de recombinação geminada fenóxi-fenil, reação (4.6).

A Figura 17 mostra o rendimento relativo dos radicais fenóxi e fenil formados na radiólise do PC aditivado com estabilizantes de processamento. As velocidades de decaimento, em duas regiões, são apresentadas na Tabela 8.

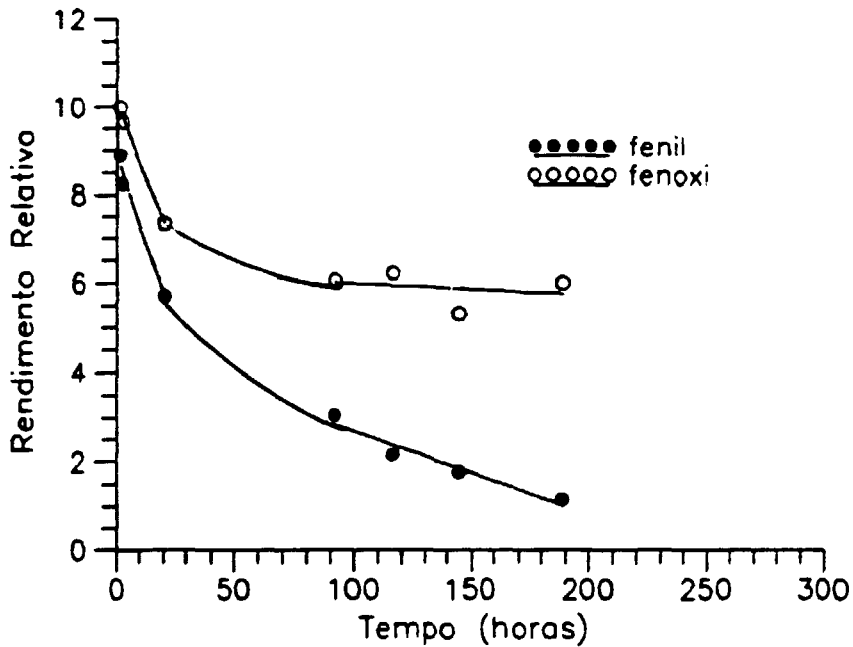


Figura 17. Rendimento relativo dos radicais vs Tempo. DUROLON com estabilizantes de processamento, irradiado (100 kGy) no ar à temperatura ambiente.

Tabela 8. Velocidade de decaimento (V_d) dos radicais. DUROLON com aditivos de processamento.

Radical	V_d	Região (horas)
Fenil	-0,15	0 - 20
Fenóxi	-0,14	
Fenil	-0,019	100 - 200
Fenóxi	-0,003	

Nas duas regiões de decaimento existem competições entre reações aditivos-radicaís e recombinação geminada fenóxi-fenil. Os valores aproximados das velocidades de decaimento dos radicais, instantes após o término da irradiação (0 a 20 horas), no PC aditivado com estabilizantes de processamento, mostra a

predominância de recombinação geminada fenóxi-fenil nesta região. Após 20 horas, o aditivo presente no DUROLON reage preferencialmente com o radical fenil reduzindo a probabilidade de recombinação geminada entre os radicais, aumentando assim a concentração do radical fenóxi. Portanto, é nítida a influência dos estabilizantes de processo no decaimento dos radicais formados no processo de irradiação do policarbonato.

Influência do Ar

O PC é higroscópico e pode absorver a umidade do ar. Como a água e o oxigênio podem influenciar no decaimento dos radicais é importante estudar a influência do ar na radiólise do PC. A Figura 18 mostra o espectro RPE do DUROLON (com estabilizantes de processo) irradiado com uma dose de 100 kGy no vácuo (10^{-5} mmHg), à temperatura ambiente. Esse espectro RPE, similar ao apresentado na Figura 15, foi obtido à temperatura ambiente, no vácuo, nas seguintes condições: campo magnético de 3345×10^{-4} T com varredura de $\pm 100 \times 10^{-4}$ T, microondas de 9,3 GHz, potência de 0,1 mW, ganho de $7,1 \times 10$, resposta de 0,3 s, e modo largura de $0,5 \times 10^{-4}$ T. Não foi observada a formação de radicais peróxidos no DUROLON irradiado, uma vez que esses radicais produzem singletes com alto fator g, cujos valores são acima de 2,0155 [54]. Portanto, acima do valores calculados para os radicais fenóxi e fenil ($g_{\text{fenóxi}} = 2,0030$, $g_{\text{fenil}} = 2,0049$). Além disso, os radicais peróxidos caracterizam a geração de processos auto-oxidativos em polímeros irradiados no ar, levando a um aumento na população dos radicais na matriz polimérica. O comportamento desses radicais com

o tempo é uma curva crescente, sendo, no entanto, diferente da curva apresentada pelo decaimento dos radicais formados na radiólise do PC irradiado no ar (Figura 17). Portanto, não é esperado processos auto-oxidativos no DUROLON irradiado no ar.

A Figura 19 mostra o rendimento relativo dos radicais fenóxi e fenil formados na radiólise do DUROLON (com estabilizantes de processo) no vácuo.

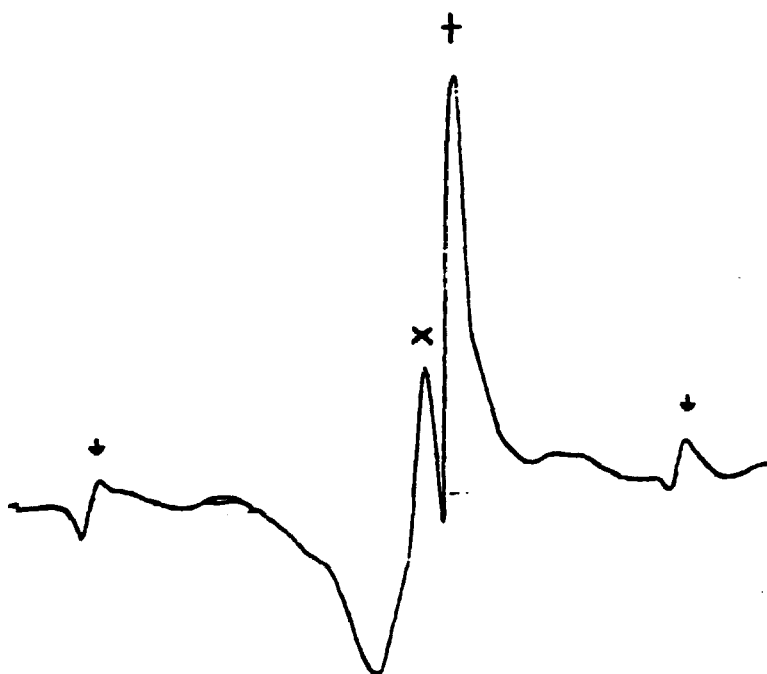


Figura 18. Espectro RPE do DUROLON irradiado com 100 kGy no vácuo (10^{-5} mmHg) à temperatura ambiente. † radical fenóxi, X radical fenil, † padrão Mn^{++} .

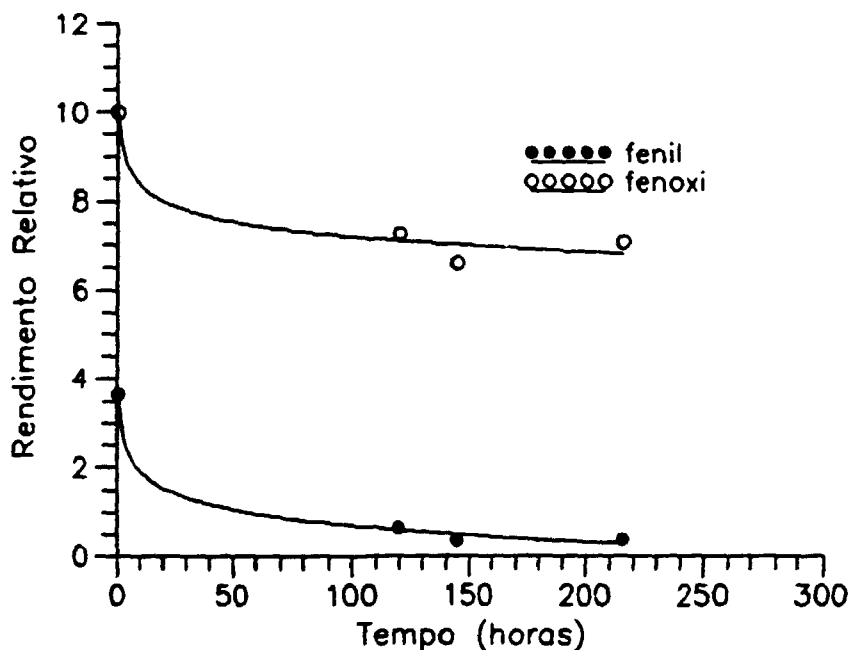


Figura 19. Rendimento relativo dos radicais vs Tempo. DUROLON, com estabilizantes de processo, irradiado com 100 kGy, no vácuo, à temperatura ambiente.

Comparando-se as Figura 19 e 17, observa-se uma diferença significativa na população dos radicais fenil, instantes após o término da irradiação, ou seja em 0 hora. Sugere-se que na ausência de ar, durante o processo de irradiação, o estabilizante de processo (presente no DUROLON) reage preferencialmente com o radical fenil, diminuindo a probabilidade de recombinações geminadas fenóxi-fenil. Consequentemente o rendimento relativo do radical fenóxi decresce apenas 20% na ausência de ar (Figura 19) e 40% na presença de ar (Figura 17). Portanto, o ar influencia no decaimento dos radicais interferindo na eficiência dos estabilizantes de processo.

As velocidades de formação dos radicais fenóxi e fenil são,

$V_f(\text{fenóxi}) = V_f(\text{fenil})$, porque esses radicais são formados simultaneamente conforme reação (4.4). Por isso, a presença ou ausência de ar não altera a relação entre as V_f dos radicais fenóxi e fenil. Embora essa relação entre as V_f dos radicais não depende do ambiente de irradiação e nem da presença de estabilizantes no PC, as velocidades de decaimento dos radicais, V_d , dependem fortemente desses fatores. Portanto, comparando-se as Figuras 19 e 17, observa-se que:

$$\left(\frac{V_f}{V_d} \right)_{\text{vácuo}} < \left(\frac{V_f}{V_d} \right)_{\text{ar}} \quad \text{e} \quad \left(\frac{V_f}{V_d} \right)_{\text{vácuo}} > \left(\frac{V_f}{V_d} \right)_{\text{ar}}$$

radicais fenil
radicais fenóxi

(4.9)

O radical fenóxi reage preferencialmente com o radical fenil, através da reação de recombinação geminada, mesmo na presença de ar e de estabilizantes de processo. Por outro lado, observa-se que o radical fenil reage preferencialmente com os estabilizantes de processo.

Influência do Calor

Amostras de DUROLON (com estabilizantes de processamento) foram irradiadas e submetidas a um tratamento térmico, imediatamente após o término da irradiação (100 kGy). A Figura 20 mostra o rendimento relativo dos radicais em função do tempo de aquecimento da amostra colocada em uma estufa a 100°C. Os radicais decaem com velocidades diferentes nas regiões de 0 a 5 e de 5 a 80 minutos.

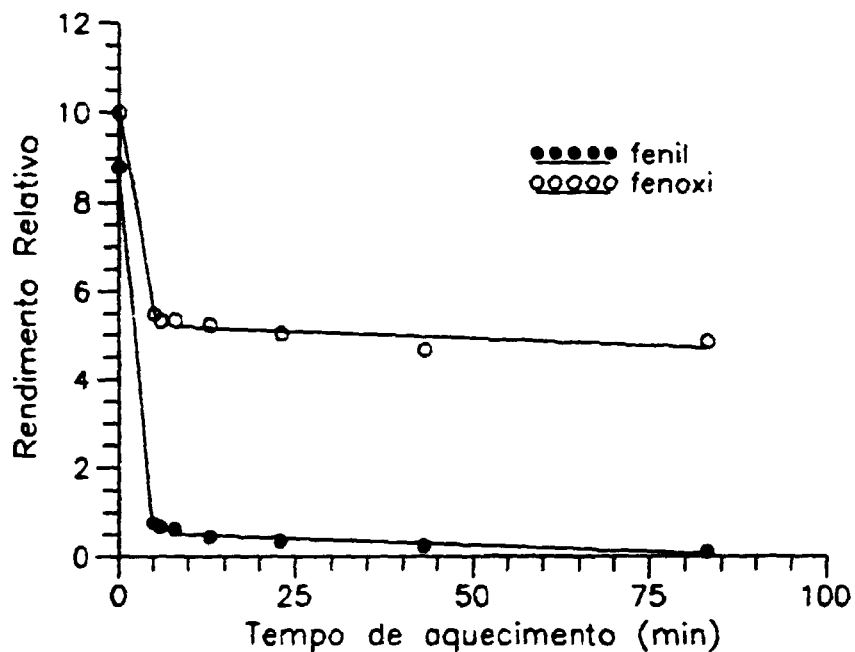


Figura 20. Rendimento relativo dos radicais vs Tempo de aquecimento. DUROLON irradiado (100 kGy), à temperatura ambiente e aquecido a 100°C.

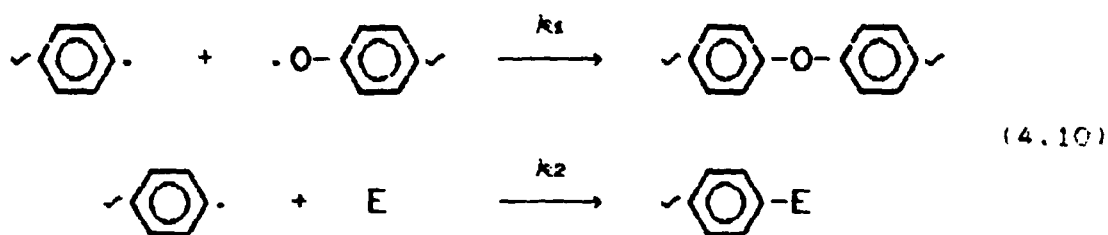
As velocidades de decaimento dos radicais são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Velocidades de decaimento (V_d) dos radicais fenóxi e fenil.

Radical	V_d	Região (min)
Fenil	-1,61	0 - 5
Fenóxi	-0,90	
Fenil	-0,0058	5 - 80
Fenóxi	-0,0062	

Nos primeiros 5 minutos de aquecimento, observa-se que $V_d(\text{fenil}) \cong 2 V_d(\text{fenóxi})$ (Tabela 9) e a população dos radicais fenóxi decaem 45%, enquanto que a população dos radicais fenil

decaem 93% (Figura 20). Por isso, sugere-se que a velocidade de recombinação fenóxi-fenil (k_1) e a velocidade de reação estabilizante-fenil (k_2) são aproximadamente iguais, ou seja:



onde $k_1 \cong k_2$, e E representa o estabilizante de processo. Quando é fornecido energia às moléculas, o fenil apresenta a mesma reatividade com o fenóxi e com o estabilizante de processo (reação 4.10). Observa-se também que o radical fenóxi reage apenas com o radical fenil.

Entretanto, após 5 minutos de aquecimento ocorre apenas recombinação geminada entre os radicais fenóxi e fenil uma vez que estes radicais apresentam velocidades de decaimento aproximadamente iguais ($V_d \cong -0,006$) (Tabela 9). Visto que, na primeira região (0 - 5 min) todo estabilizante de processo é consumido pelo radical fenil reduzindo a população deste radical em 93% e que o radical fenóxi reage apenas com o radical fenil, os outros 7% restantes dos radicais fenil reagem com os outros 55% restantes dos radicais fenóxi de forma geminada.

O fornecimento de energia térmica ao sistema polimérico proporciona um aumento na energia cinética dos radicais e estabilizantes, aumentando assim a mobilidade dessas espécies no sistema e consequentemente a reatividade entre elas.

Influência dos radicais no amarelamento

As amostras utilizadas nos ensaios de transmitância e de RPE foram irradiadas simultaneamente, nas mesmas condições de irradiação (100 kGy, temperatura ambiente, na presença de ar) com a finalidade de estudar a participação dos radicais no amarelamento do policarbonato DUROLON irradiado.

A Figura 21 mostra a transmitância em função do tempo após o término da irradiação do DUROLON. Observa-se o aumento da transmitância com o tempo, evidenciando a absorção de luz na região visível de espécies paramagnéticas formadas na radiólise do DUROLON e que ao decaírem formam compostos que não absorvem luz.

A Figura 22 mostra a transmitância em função do tempo de aquecimento, para amostras aquecidas a 100°C, logo após a irradiação.

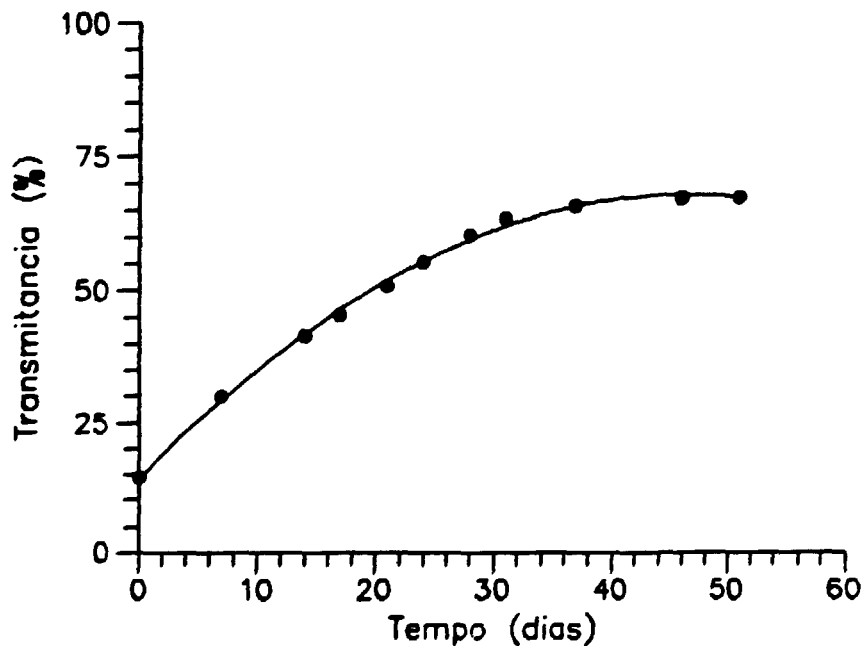


Figura 21. Transmitância vs Tempo, para o DUROLON irradiado com 100 kGy, à temperatura ambiente, no ar.

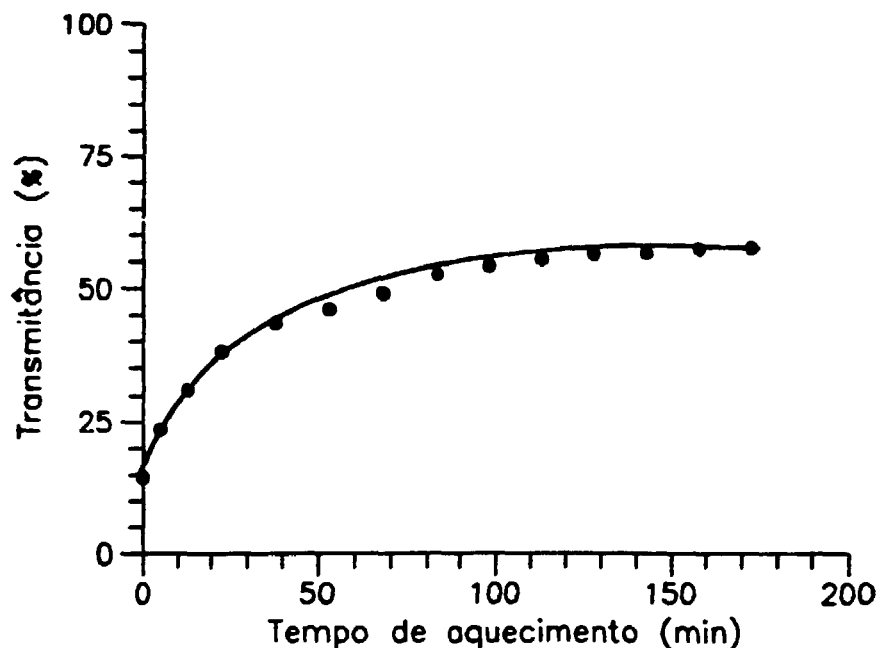


Figura 22. Transmitância vs Tempo de aquecimento, para o DUROLON irradiado com 100 kGy, à temperatura ambiente, no ar.

Na primeira região de decaimento, 0 a 5 minutos de aquecimento, a Figura 22 mostra que a transmitância aumentou de 15 a 25%; embora os radicais fenil tenham decaído 93% e os radicais fenóxi 45% (Figura 20). Sugere-se que o decaimento dos radicais fenóxi, nesta região, é responsável pelo aumento da transmitância. É interessante notar que o radical fenil não participa diretamente deste aumento de transmitância, embora ele decaia. Na região de 5 a 80 minutos de aquecimento, o aumento observado na transmitância é atribuído, também, ao decaimento dos radicais fenóxi através de um mecanismo de recombinação geminada fenóxi-fenil cujo composto formado (difetil éter) é incolor [63]. Após 80 minutos de aquecimento observa-se apenas o decaimento lento dos radicais fenóxi com ligeiro aumento da transmitância. Portanto, o

amarelamento observado no PC irradiado é atribuído, principalmente, aos radicais fenóxi formados na radiólise do polímero que permanecem estáveis na matriz polimérica.

Por outro lado, na radiólise do PC, não é esperado a formação das estruturas poliméricas fenil malicitato e benzofenonas, absorvedoras de luz na região visível, típicas da fotólise do PC [43]; por que não foram observados radicais poliméricos carbonilas nos espectros RPE do PC irradiado (Fig. 15 e 18), que são espécies intermediárias na formação dessas estruturas.

4.4 CONCLUSÕES

A análise espectroscópica na região do infravermelho demonstra, com nitidez, que a cisão na cadeia principal do DUROLON provocada pela radiação gama ocorre no grupamento carbonila, como indica o decréscimo no índice de carbonila em função do aumento da dose (Figura 13). Os radicais poliméricos fenóxi e fenil formados na radiólise do DUROLON se recombinaem predominantemente pelo mecanismo fenóxi-fenil (equação 4.6), como mostra a análise de Ressonância Magnética Nuclear protônica. Diversos fatores (estabilizantes, ar, calor) influenciam no decaimento dos radicais com o tempo. O amarelamento observado no DUROLON, consequente da irradiação, é atribuído aos radicais fenóxi que permanecem estáveis na matriz polimérica absorvendo luz na região visível e decaem lentamente à temperatura ambiente.

CAPÍTULO 5

ESTABILIDADE RADIOLÍTICA DO POLICARBONATO

5.1 INTRODUÇÃO

Os policarbonatos exibem, devido a sua natureza amorfa, excepcional transparência (90%). Por isso, é um dos plásticos de engenharia mais procurado em aplicações onde esta propriedade ótica é fundamental. Portanto, torna-se importante a estabilização à radiação ionizante deste polímero, uma vez que eles são utilizados na fabricação de artefatos médicos esterilizáveis por radiação ionizante. Pois, como mencionado no capítulo 4, quando este polímero é submetido à radiação gama, sofre cisões na cadeia principal levando à degradação molecular, com consequente formação de espécies paramagnéticas que alteram as propriedades óticas, diminuindo a transparência e induzindo cor no material.

As proteções radiolíticas conseguidas nos policarbonatos LEXAN (*General Electric*) e MAKROLON (*Bayer*), com relação à transparência (propriedade ótica), são respectivamente 50% [64] e 60% [65], quando estes policarbonatos são submetidos a irradiação gama na faixa de dose de esterilização. Entretanto, no PC nacional DUROLON foi conseguida, neste trabalho, uma proteção à radiação gama de 92% na transparência, através de uma mistura sinérgica (1%) de dois aditivos estabilizantes (originalmente) à luz UV e à

termo-oxidação.

Neste trabalho foi desenvolvido uma técnica simples, através do método viscosimétrico, que permite determinar quantitativamente a degradação e estabilização molecular de materiais poliméricos expostos à radiação ionizante.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 ADITIVOS

Foram realizados testes com vários estabilizantes UV e antioxidantes comerciais nacionais. No entanto apenas dois aditivos, que serão chamados de A e B, de ação protetora diferente, mostraram eficiência na proteção à radiação gama, quando incorporados ao policarbonato DUROLON (série IR-2200, usado em aplicações médicas). O aditivo A (à base de níquel) é um *quencher*, portanto, confere proteção à molécula polimérica através da desativação de estados excitados. O aditivo B (à base de amina estericamente impedida, HALS) é um *radical scavenger*, protegendo a molécula através da captura ou bloqueio de radicais livres formados na radiólise do polímero. Os aditivos A e B são caracterizados pela baixa volatilidade e alta resistência a migração. São originalmente estabilizantes à foto e termo-oxidação, porém quando misturados em uma concentração bem definida tornam-se, também, excelentes estabilizantes à radiação ionizante. Estes aditivos foram utilizados sem serem submetidos a nenhum tratamento químico.

5.2.2 ANÁLISES ESPECTROSCÓPICAS

Os espectros de FT-IR foram obtidos usando o equipamento FT-IR BOMEM, MB-102, no intervalo de 4000 a 400 cm^{-1} , pela técnica de filme em janela de KBr. A preparação do filme foi realizada usando aproximadamente 4 mg do policarbonato em 0,1 ml de clorofórmio.

Os espectros de ressonância magnética nuclear protônica, RMN (^1H), foram obtidos em um equipamento BRUKER AC 200, 200 MHz. As amostras foram preparadas dissolvendo-se aproximadamente 50 mg do PC em 4 ml de clorofórmio deuterado.

5.2.3 IRRADIAÇÃO

As amostras de policarbonatos DUROLON, série IR-2200 que contém estabilizantes de processamento, foram preparadas na forma de filmes (espessura $\cong 0,2$ mm) com e sem aditivos estabilizantes à radiação (A e B). Esses filmes foram irradiados na faixa de dose de 0 a 60 kGy, com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co (taxa de dose = 2,5 kGy/h), no ar à temperatura ambiente.

5.2.4 ANÁLISES VISCOSIMÉTRICAS

Preparação dos filmes

Filmes de policarbonatos DUROLON (série IR-2200) com espessuras de aproximadamente 0,2 mm foram preparados, com e sem aditivos radioprotetores, a partir de soluções (concentração de

0,06 g/ml) em cloreto de metileno purificado. O solvente foi purificado com a finalidade de desidratá-lo, uma vez que o policarbonato se hidrolisa. Esta desidratação foi realizada com cloreto de cálcio (24 horas) seguido de destilação com aquecimento de 40 a 50°C. A solução polimérica foi derramada em uma placa de Petri 150x15 mm e colocada, por uma hora, em uma estufa a vácuo nas condições de 35 - 45°C e 100 - 110 mmHg.

Viscosidade Intrínseca e Peso Molecular

As alterações no peso molecular do DUROLON, induzidas pela radiação gama, foram analisadas através do método viscosimétrico. O peso molecular viscosimétrico médio, \bar{M}_v , foi determinado através da viscosidade intrínseca, $[\eta]$, usando a relação (4.7) deduzida por Schnell [60].

A viscosidade intrínseca dos filmes do policarbonato foi determinada a partir da viscosidade relativa (ν_{rel}) da solução do policarbonato dissolvido em cloreto de metileno a 20°C na concentração $C = 6,00 \pm 0,15$ g/l, utilizando um viscosímetro tipo UBBELOHDE.

Viscosidade relativa

$$\nu_{rel} = \nu/\nu_0 = t/t_0 \quad (5.1)$$

ν e ν_0 são respectivamente a viscosidade cinemática da solução polimérica e do solvente (cloreto de metileno). Por outro lado, t e t_0 são respectivamente os tempos de escoamento da solução e do solvente necessários para que o líquido atravessasse as duas marcas do viscosímetro, que resulta na medida da viscosidade cinemática.

A viscosidade relativa foi determinada como a média de oito medidas das viscosidades cinemáticas ν e ν_0 , com desvio padrão de $\pm 0,02$.

Viscosidade específica

$$\nu_{\text{esp}} = \nu_{\text{rel}} - 1 \quad (5.2)$$

Viscosidade reduzida

$$\nu_{\text{red}} = \nu_{\text{esp}} / C \quad (5.3)$$

Viscosidade intrínseca

$$[\eta] = \nu_{\text{red}} / (1 + k \nu_{\text{esp}}) \quad (5.4)$$

A relação (5.4) foi deduzida por Schulz-Blaschke [1], onde para o policarbonato a constante k é igual a 0,28. Esta relação, permite determinar facilmente $[\eta]$ porque evita ensaios experimentais necessários no método convencional, onde a $[\eta]$ é determinada a partir da equação $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \nu_{\text{red}}$.

5.2.5 CALCULO DO GRAU DE DEGRADAÇÃO (Valor G)

Em polímeros irradiados, cujo efeito predominante é a cisão na cadeia principal, o número de cisões aleatórias na cadeia principal é proporcional à dose de radiação absorvida [18,66]. O grau de degradação molecular, provocada pelas cisões, pode ser determinado através do valor G (número de cisões na cadeia principal por 100 eV de energia absorvida) usando a equação (2.33), deduzida por Charlesby [18,23]. No entanto, devido as dificuldades experimentais em se determinar o peso molecular

número médio (\bar{M}_n), obtido por pressão osmótica, esta equação pode se tornar inconveniente.

Portanto, foi necessário deduzir uma expressão que relaciona \bar{M}_v , G e R, facilitando assim a determinação do valor G. Visto que \bar{M}_v é obtido facilmente por medidas viscosimétricas.

Quando a substância polimérica tem a distribuição de peso molecular aleatória, isto é a "mais provável", por exemplo o PC, é válida a seguinte relação [25,28]:

$$\bar{M}_v^\alpha = \Gamma(\alpha + 2) \bar{M}_n^\alpha \quad (5.5)$$

Então, usando a expressão acima, deduz-se a partir da equação (2.33) uma relação entre \bar{M}_v , G e R (em kGy):

$$\frac{10^\alpha}{\bar{M}_v} = \frac{10^\alpha}{\bar{M}_{v0}} + \frac{0,104}{\{\Gamma(\alpha+2)\}^{1/\alpha}} G R \quad (5.6)$$

A expressão acima é conveniente, pois a determinação de \bar{M}_v é feita de maneira muito simples através da viscosidade intrínseca (equação (2.7)).

Por outro lado, a equação (2.34) torna-se:

$$[\eta] = K \Gamma(\alpha+2) \bar{M}_n^\alpha \quad (5.7)$$

onde \bar{M}_n é o peso molecular numérico médio do polímero, e $\Gamma(\alpha+2)$ é a função gama.

Portanto, para o sistema em estudo (PC, cloreto de metileno, 20°C) α é igual a 0,83 e a equação (5.6) resulta em:

$$\frac{10^\alpha}{\bar{M}_v} = \frac{10^\alpha}{\bar{M}_{v0}} + 0,054 G R \quad (5.8)$$

onde \bar{M}_{v0} e \bar{M}_v são os pesos moleculares viscosimétricos médios antes e após a irradiação, respectivamente. A relação (5.8) é

linear e a declividade da reta fornece facilmente o valor G (cisões) que indica o grau de degradação molecular no polímero. Além disso, os fatores de proteção radiolítica conferidos quando se introduz aditivos radioprotetores são, também, obtidos através dos parâmetros da regressão linear dada pelo gráfico $10^6/\bar{M}_v$ vs R.

5.2.6 TRANSMITANCIA

As medidas de transmitância dos filmes de policarbonatos foram realizadas usando o espectrofotômetro HITACH, 100-400 em $\lambda = 555$ nm.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 DETERMINAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO ÓTIMA DE ADITIVOS

Realizou-se testes com vários estabilizantes à luz UV e antioxidantes comerciais, usados na estabilização foto e termo-oxidativa de materiais poliméricos. Entretanto, apenas dois aditivos, A (desativador de estados excitados) e B (capturador de radicais) de ação protetora diferente, mostraram eficiência na proteção à radiação gama. Portanto, foi necessário determinar a concentração ótima dos aditivos que confere a máxima proteção radiolítica ao sistema polimérico, na faixa de dose de esterilização de artefatos médicos. Esses aditivos foram estudados individualmente e misturados no DUROLON, com a finalidade de se observar possíveis efeitos sinérgicos.

As Figuras 24 a 26, e a Tabela 10, mostram a variação do recíproco do peso molecular médio viscosimétrico, $10^6/\bar{M}_v$, em função da dose de radiação R, para o DUROLON na ausência de aditivos radioestabilizantes (Controle) e na presença dos aditivos A e B, em concentrações individuais de 0,4%, 1% e 2% de peso total.

Tabela 10. Dados experimentais de $10^6/\bar{M}_v$ vs R. DUROLON sem e com aditivos A e B a 0,4%, 1% e 2%.

Dose (kGy)	Controle	0,4%		1%		2%	
		A	B	A	B	A	B
0	59,70	59,70	59,70	59,70	59,70	59,70	59,70
20	62,08	61,50	63,71	60,33	62,43	64,44	64,51
40	79,85	67,33	71,65	62,15	62,89	65,55	76,84
60	98,09	87,28	83,29	63,72	73,60	69,91	84,37

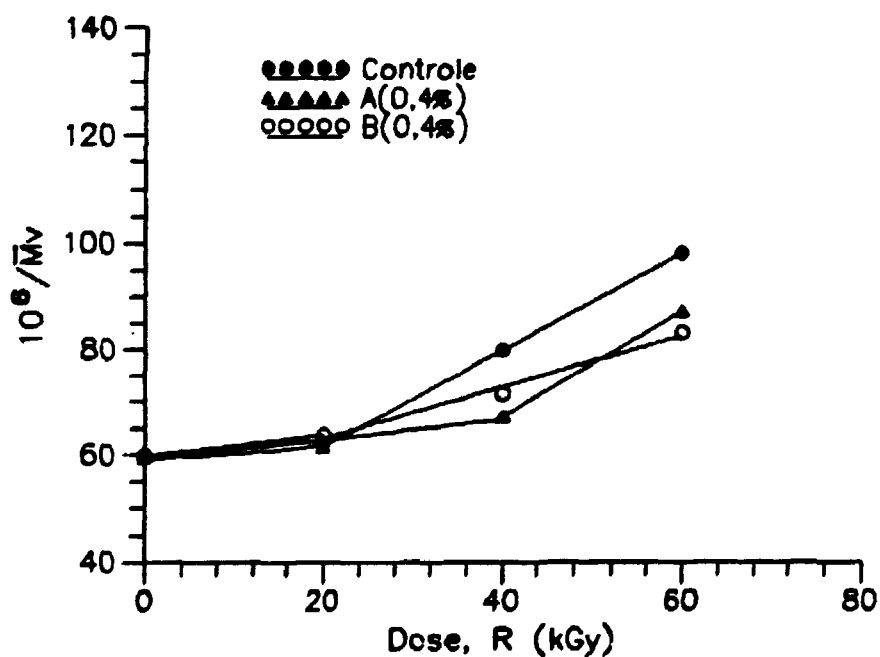


Figura 24. Efeito dos aditivos A e B a 0,4% na radiólise do DUROLON.

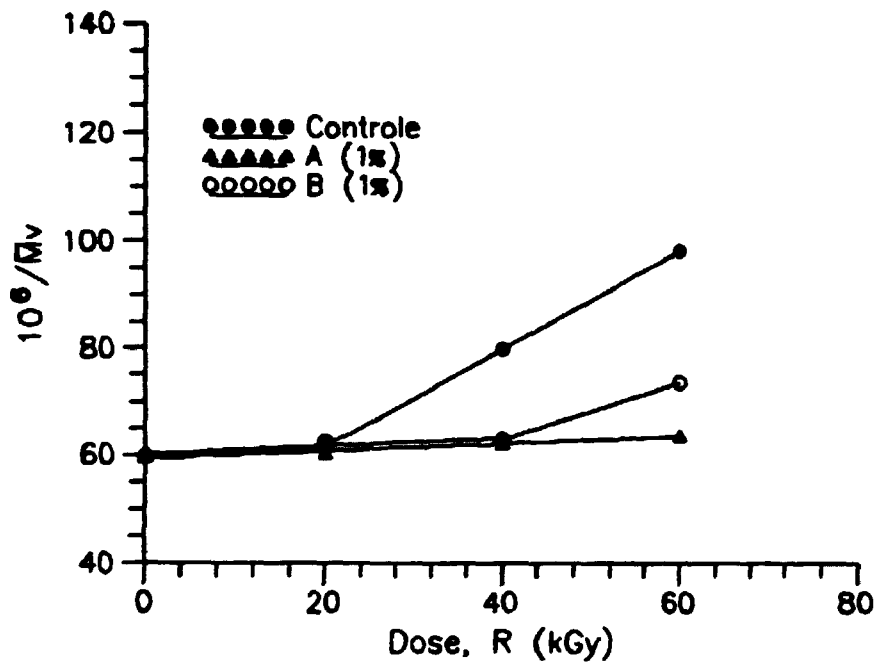


Figura 25. Efeito dos aditivos A e B a 1% na radiólise do DUROLON.

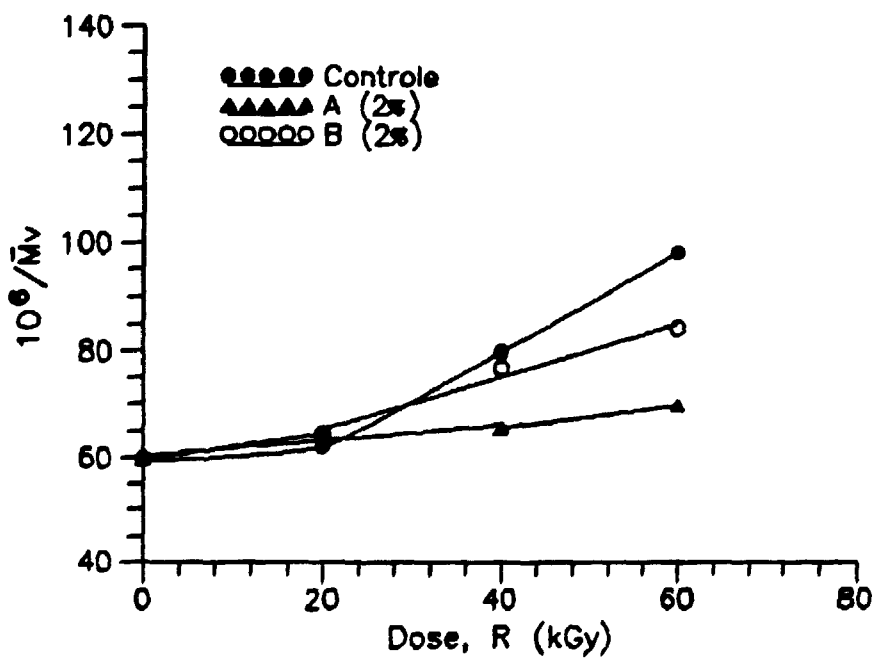


Figura 26. Efeito dos aditivos A e B a 2% na radiólise do DUROLON.

A Tabela 11, fornece os valores dos parâmetros da análise de regressão linear dos resultados experimentais mostrados nas Figuras 24 a 26, nas regiões de melhor linearidade dos pontos experimentais de forma a incluir assim, a faixa de dose de esterilização 20 - 40 kGy. A reta de regressão $y = mR + c$, calculada pelo método dos mínimos quadrados, sendo y e R parâmetros estimadores de $10^6/\bar{M}v$ e da dose de radiação, respectivamente, é utilizada para determinar o valor G e estimar a proteção molecular promovida pelos aditivos, quando o DUROLON é irradiado.

Tabela 11. Parâmetros da regressão linear da curva $10^6/\bar{M}v$ vs R . DUROLON sem e com aditivos A e B à 0,4, 1 e 2%.

y ($10^6/\bar{M}v$)	m	c	r^2	r	Região de dose(kGy)
Controle	0,90	44,00	0,99994	0,99997	20 - 60
A (0,4%)	0,19	59,03	0,91492	0,95651	0 - 40
A (1%)	0,07	59,40	0,96740	0,98357	0 - 60
A (2%)	0,15	60,31	0,88625	0,94141	0 - 40
B (0,4%)	0,50	53,30	0,98824	0,99410	20 - 60
B (1%)	0,08	60,08	0,85559	0,92498	0 - 40
B (2%)	0,50	55,38	0,98090	0,99040	20 - 60

Em todas as retas de regressão linear, apresentadas na Tabela 11, os coeficientes de correlação linear de Pearson, r , mostram uma alta correlação linear positiva entre os dados de $10^6/\bar{M}v$ e R , com valores acima de 90 %. Portanto, o coeficiente de determinação, r^2 , que exprime a proporção da variação total de $10^6/\bar{M}v$ que é "explicada" pela reta de regressão, fornece valores que indicam a grande utilidade do traçado da reta de regressão,

para o DUROLON Controle, A e B, uma vez que ela consegue explicar mais de 86 % da variação total de $10^6/\bar{M}_v$.

Fatores de Proteção e Degradação

A partir dos estimadores estatísticos das retas de regressão linear apresentados na Tabela 11, determinou-se o grau de Proteção, P, a Captura de Energia, CE, e o grau de degradação, G (cisões), para o DUROLON na ausência (Controle) e na presença dos aditivos A e B. Esses fatores são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Efeito de aditivos na degradação e estabilização radiolítica do DUROLON. Aditivos a 0,4, 1 e 2 %.

Aditivos	P (%)	CE	G
Controle	-	-	16,7
A (0,4%)	79	197,7	3,5
A (1%)	92	92,1	1,3
A (2%)	83	41,7	2,8
B (0,4%)	44	110,6	9,3
B (1%)	91	91,1	1,5
B (2%)	44	22,6	9,3

Os fatores de proteção P e CE, representam a redução no número de cisões promovida pelo aditivo radioprotetor, correspondendo assim, respectivamente, à proporção da perda de energia devido a presença do aditivo radioprotetor no polímero e à proporção de energia desviada ou capturada pelo aditivo dividida pela sua concentração.

$$P = \frac{G_c - G_A}{G_c} \quad (5.9)$$

$$CE = \{1 - (1 - P) \times (1 - [Ad])\} / [Ad] \quad (5.10)$$

onde G_c e G_A são, respectivamente, os valores G (cisões) do DUROLON na ausência (Controle) e na presença dos aditivos radioprotetores. A concentração do aditivo é representada por $[Ad]$. O grau de degradação, ou seja o valor G é determinado facilmente através das declividades das retas de regressão dada pela Tabela 11 e usando a equação (5.8), onde $m = 0,054 G$.

Portanto, pela Tabela 12, observa-se que o aditivo A na concentração de 1% confere uma proteção de 92% ao DUROLON, quando irradiado na faixa de esterilização, reduzindo a degradação polimérica de 16,7 para 1,3. Assim, na presença do aditivo A (1%), apenas 8% da energia incidente no sistema polimérico causa degradação quando comparada com o efeito observado na ausência de aditivos. Como, nesse caso, existe 99% em peso de polímero no sistema polimérico, somente 7,9% ($0,99 \times 8\%$) da energia incidente produz a degradação observada nas moléculas poliméricas; os outros 92,1% dessa energia é desviada ou capturada, por um mecanismo de desativação de estados excitados, pelos 1% de aditivos presente no sistema. Portanto, a proteção conferida pelo aditivo aumenta a capacidade efetiva da molécula polimérica por um fator de 92,1 ($92,1\%/1\%$) (equação (5.10)). A análise realizada para o aditivo B é análoga a do aditivo A, sendo que a proteção ao sistema polimérico ocorre através da captura de radicais formados pela radiólise do DUROLON. Portanto, o grau de proteção (P) está relacionado com a proteção estabelecida pelo aditivo radioprotetor ao sistema polimérico como um todo, e o fator captura de energia (CE) está intrinsecamente relacionado com a quantidade de aditivos

que confere a proteção radiolítica ao polímero.

Observa-se, na Tabela 12, que os aditivos A e B nas concentrações de 1% conferem melhor proteção ao sistema polimérico, uma vez que os coeficientes de proteção são respectivamente iguais a 92% e 91%; com valores G iguais a 1,3 e 1,5. Portanto, esses valores mostram que até 40 kGy é insignificante a diferença entre a proteção conferida pelo aditivo A e o B, no entanto acima de 40 kGy a Figura 25 mostra que o aditivo A é mais eficiente na proteção do que o aditivo B.

A Figura 27 mostra a variação do grau de proteção em função da concentração do aditivo, para uma melhor visualização do efeito da concentração dos aditivos na proteção radiolítica do DUROLON.

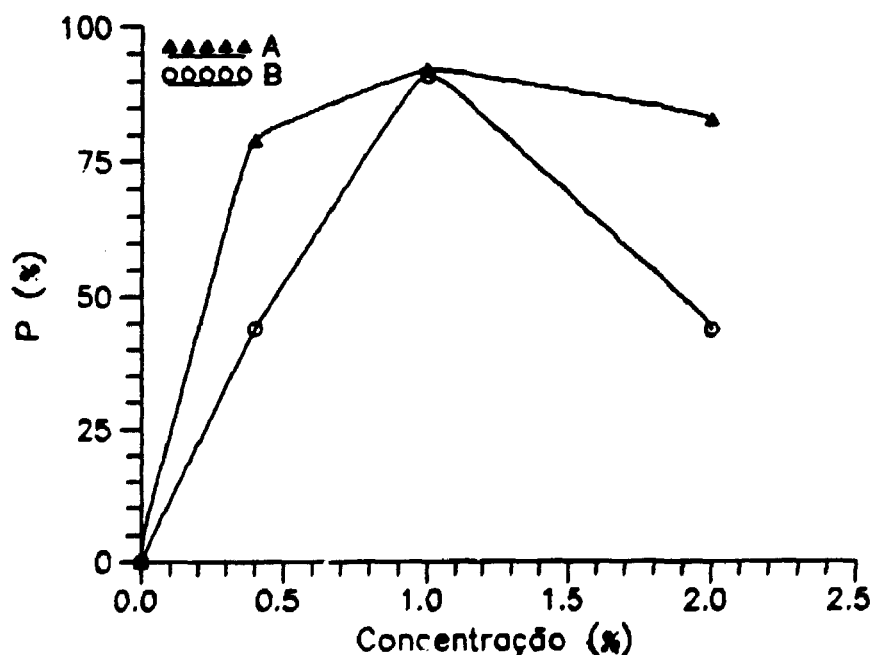


Figura 27. Efeito da concentração dos aditivos A e B na proteção radiolítica do DUROLON.

Observa-se, que nos dois aditivos estudados, A e B, a concentração que confere a máxima proteção ao sistema polimérico é igual a 1%. Acima deste valor ocorre diminuição na proteção do polímero, sugerindo saturação no sistema polimérico por dosagem elevada de aditivos. Portanto, a concentração ótima dos aditivos deve ser igual a 1% do peso total.

5.3.2 SINERGISMO

A ação cooperativa, protetora, e estabilizante da mistura de dois aditivos, tais que o efeito total é maior do que a soma dos dois efeitos independentes, é chamado de sinergismo. Este fenômeno é de grande importância no estudo da estabilidade de materiais poliméricos. Numerosos estudos de sinergismo tem sido direcionados para selecionar misturas de estabilizantes que manifestem efeitos sinérgicos [67].

Por outro lado, sinergismo é também definido como um fenômeno em que a ação protetora de uma mistura é maior do que a ação do componente mais efetivo, tomado na concentração igual à concentração total dos componentes na mistura. Esta definição que foi proposta por Neiman [68], é universal e independente do regime em que ocorrem os processos (estacionário ou não estacionário) e das alterações do regime.

Na seção anterior determinou-se a concentração ótima dos aditivos (1%) que confere a máxima proteção ao sistema polimérico. Observou-se, também, que entre os dois aditivos estudados, A e B, o aditivo A é o mais efetivo na proteção radiolítica (0 - 60 kGy),

conforme mostra a Figura 25. Os aditivos foram misturados de forma que a concentração total foi de 1%, com a finalidade de observar se ocorre o efeito sinérgico.

A Tabela 13 e a Figura 28 mostram a variação do recíproco do peso molecular médio viscosimétrico em função da dose de radiação, para o DUROLON na ausência de aditivos (Controle) e com misturas homogêneas dos aditivos A e B na concentração total de 1%. As concentrações individuais dos aditivos A e B serão omitidas neste trabalho porque envolve segredo industrial.

Tabela 13. Dados experimentais de $10^6/\bar{M}_v$ vs R. DUROLON Controle e com misturas dos aditivos A e B a 1%.

Dose (kGy)	Controle	%A < %B	%A = %B	%A > %B
0	59,70	59,70	59,70	59,70
20	62,08	65,04	60,99	60,15
40	79,85	67,85	64,78	60,60
60	98,09	71,69	67,79	64,47

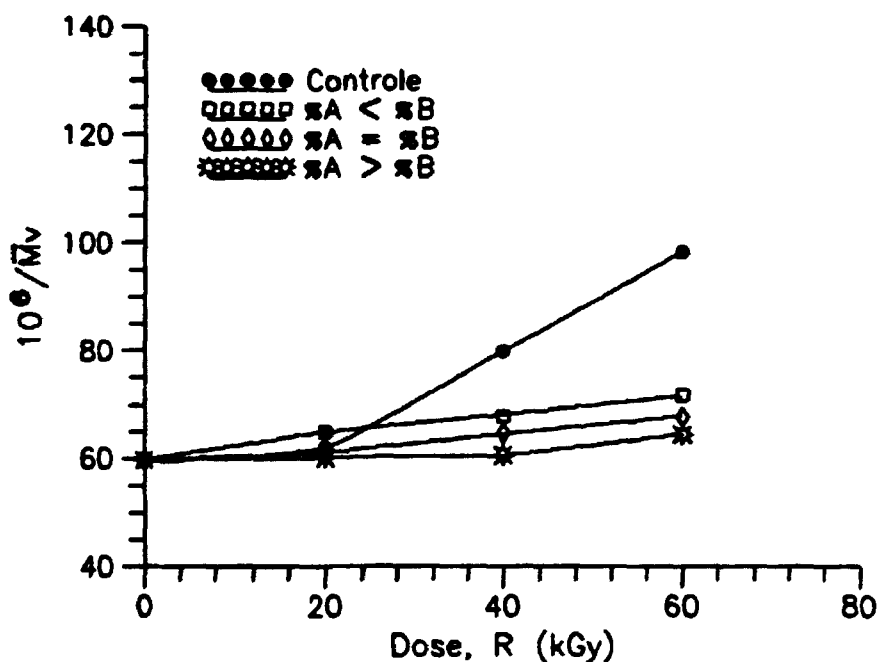


Figura 28. Efeito das misturas dos aditivos A e B a 1% na radiólise do DUROLON.

A Tabela 14 fornece os parâmetros da regressão linear realizada nos dados experimentais, $10^6/\bar{M}_v$ e R, apresentados na Tabela 13 e Figura 28, necessários na determinação dos fatores de proteção e degradação do DUROLON aditivado com as misturas dos aditivos A e B a 1%.

Tabela 14. DUROLON contendo misturas de A e B, na concentração total de 1%.

$y(10^6/\bar{M}_v)$	m	c	r^2	r	Região (kGy)
Controle	0,90	44,00	0,99994	0,99997	20 - 60
%A < %B	0,17	61,54	0,99207	0,99603	20 - 60
%A = %B	0,17	57,72	0,99563	0,99781	20 - 60
%A > %B	0,02	59,70	0,99996	0,99998	0 - 40

Na tabela acima, %A < %B corresponde ao DUROLON aditivado com uma mistura homogênea de aditivos que contém A em um percentual menor que o aditivo B, todavia a concentração total de aditivos é de 1%. Verifica-se, através dos coeficientes de correlação linear e determinação, r e r^2 , a elevada correlação linear entre os dados experimentais das duas grandezas em questão, cujos valores ultrapassam 99%, justificando o traçado da reta de regressão $y = n R + c$ como melhor curva de ajuste dos pontos.

Fatores de Proteção e Degradação

Os fatores de proteção, P e CE, e degradação G são determinados de maneira análoga à seção 5.3.1, utilizando as equações (5.8), (5.9) e (5.10). Portanto, a partir dos parâmetros estatísticos (Tabela 14) das retas de regressão das misturas dos aditivos A e B incorporadas ao DUROLON, calculou-se esses fatores os quais são apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Efeito da mistura de aditivos na degradação do DUROLON. Concentração total de 1%.

Mistura de Aditivos	P (%)	CE	G
Controle	-	-	16,7
%A < %B	80	80,2	3,3
%A = %B	80	80,2	3,3
%A > %B	98	98,0	0,4

Pela definição de Neiman [69], o efeito sinérgico ocorre quando a ação protetora de uma mistura de dois aditivos é maior do que a ação individual do aditivo mais efetivo (no caso, o aditivo

A), tomados em concentrações iguais. Portanto, comparando os valores dos graus de proteção, P, das misturas (Tabela 15) com a proteção conferida pelo aditivo A (1%), ou seja, P = 92% (Tabela 12); observa-se a ocorrência de sinergismo apenas na mistura AB, onde %A > %B, pois esta promove uma proteção ao DUROLON de 98%, na faixa de dose de esterilização (0 - 40 kGy). Além disso, o número de cisões na cadeia principal, representado pelo valor G, reduz de 16,7 para apenas 0,4, quando o DUROLON é irradiado na presença da mistura sinérgica AB.

Em princípio, um estabilizador radiolítico ideal deve satisfazer uma condição básica: deve ser simultaneamente um capturador de radicais altamente eficiente e um desativador de estados excitados [68]. Esta condição foi observada na eficiência da mistura sinérgica AB que é composta pelo absorvedor de energia de excitação, aditivo A (*quencher*), e do capturador de radicais, aditivo B (*radical scavenger*).

O sinergismo, provavelmente, ocorre segundo um mecanismo de desativação de estados excitados do aditivo B pelo aditivo A, tornando o aditivo B mais eficiente na presença do aditivo A. Além disso, observando a Figura 25 na região de 0 a 60 kGy verifica-se que o aditivo A é mais eficiente do que o aditivo B quando introduzidos independentemente no polímero, na concentração ótima de 1%. Portanto, provavelmente, as cisões na cadeia principal que levam a degradação do polímero são produzidas, principalmente, por reações envolvendo estados excitados de moléculas poliméricas.

Uma consequência importante deste mecanismo é a dependência do efeito sinérgico com a concentração: quanto maior a

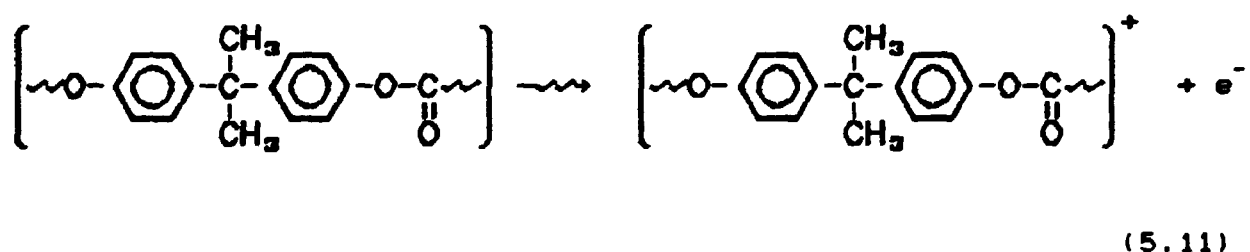
concentração de um desativador em uma mistura sinérgica, maior será os efeitos de desativação e sinergismo [68].

5.3.3 MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO

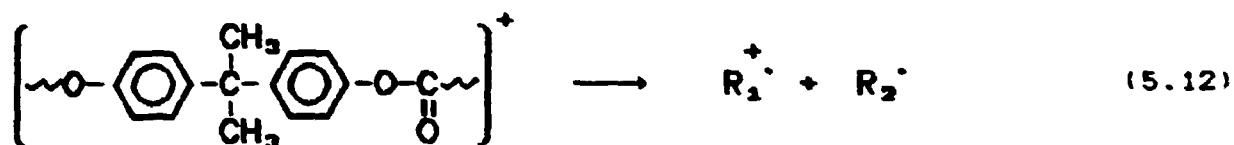
A estabilidade radiolítica do DUROLON é atingida basicamente por dois processos: (1) desativação de estados excitados moleculares, e (2) captura ou bloqueio de radicais. A combinação de aditivos estabilizantes que apresenta essas duas características, mostra alta eficiência na proteção à radiação ionizante, conforme demonstrado na seção anterior.

Reações elementares da degradação do PC

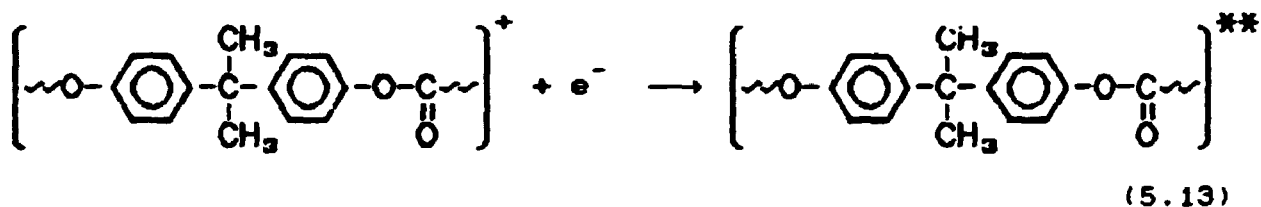
A degradação do PC pela radiação gama (^{60}Co) é iniciada, preferencialmente por efeito Compton, através da ionização de moléculas poliméricas que se encontram no caminho da radiação:



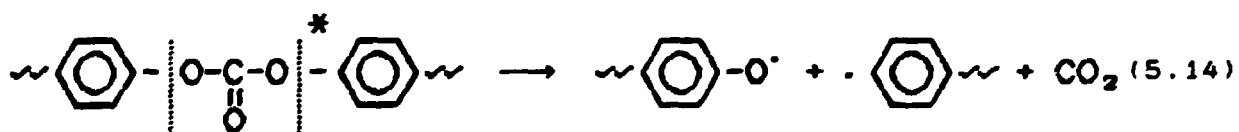
A ionização produz deficiência no número de elétrons ligantes, levando ao enfraquecimento ou quebra das ligações,



Como consequência da ionização pela ação direta da radiação (equação (5.11)), elétrons primários altamente energéticos são produzidos. Esses, por sua vez, podem causar ionização e excitação molecular até serem termalizados. Quando elétrons termalizados são capturados por um campo coulombiano de íons poliméricos, ocorre neutralização da carga, produzindo moléculas altamente excitadas:



A energia de excitação pode ser rapidamente relaxada para níveis de excitação mais baixos, e migrar para alguma ligação particular do polímero, resultando em uma cisão homolítica. No policarbonato, essas cisões ocorrem preferencialmente nos grupos carbonilas, como predice Hama e Shinohara [10] e foi confirmada, neste trabalho, por espectroscopia no infravermelho.



Parte dos radicais formados no processo se recombinam, preferencialmente, por um mecanismo fenóxi-fenil (equação (4.6)). Uma parte dos radicais fenóxi permanece estável na matriz

polimérica absorvendo luz na região visível causando amarelamento no polímero.

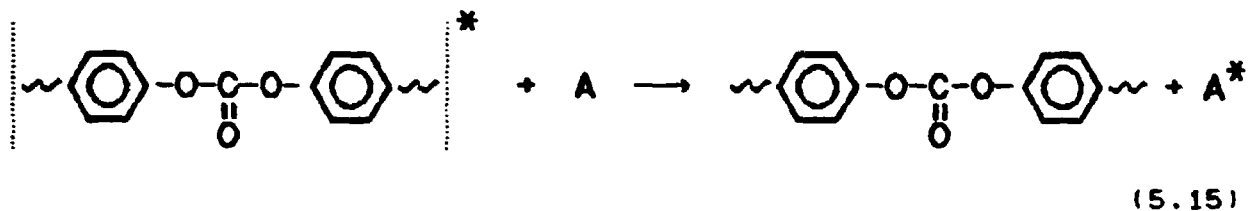
Princípios de estabilização radiolítica

Quando aditivos radioprotetores (desativadores) são incorporados ao sistema polimérico, pode ocorrer transferência de energia de excitação das moléculas poliméricas para os aditivos, evitando cisões na cadeia principal do polímero. A eficiência da transferência de energia intermolecular depende do comprimento da cadeia polimérica, sendo menor em cadeias curtas do que em longas, devido a baixa probabilidade desta transferência [47].

Como foi demonstrado na seção anterior, a estabilidade do DUROLON é alcançada através da mistura de um desativador de estados excitados e um capturador de radicais.

A energia de excitação migra ao longo da cadeia podendo ficar sitiada por longo tempo (10^{-12} a 1 s) em grupos cromóforos do polímero [69]. No policarbonato é provável que os anéis aromáticos retenham a energia de excitação por um tempo maior do que os grupos carbonílicos, devido ao fenômeno de ressonância eletrônica existente nos anéis que também protegem o polímero. Portanto, provavelmente, o tempo de permanência da energia de excitação, principalmente nos grupos aromáticos, é maior do que o tempo de transferência dessa energia para o aditivo desativador A; tornando assim esse aditivo eficiente à proteção radiolítica do sistema polimérico. Os aditivos desativadores de estados excitados (A) localizados na vizinhança desses grupos, reduzem a probabilidade de cisões na molécula e conseqüentemente a formação de radicais.

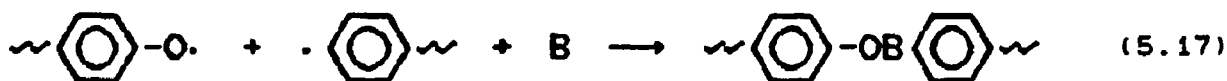
Portanto, quando se adiciona a mistura sinérgica AB no DUROLON, o componente A impede a reação de cisão (5.14) porque captura a energia de excitação.



O aditivo A, da mistura sinérgica AB, absorve a energia de excitação da molécula, transformando esta energia em calor:



Entretanto, como esses aditivos não são totalmente eficientes, os radicais residuais formados no processo (reação 5.14) que se encontram estáveis na matriz, podem ser capturados pelo aditivo B, que promove a união entre eles impedindo alterações significativas no peso molecular do polímero.



No DUROLON, a mistura radioestabilizante AB (%A > %B) confere uma proteção radiolítica à molécula polimérica de 98% (Tabela 16). Sendo, portanto, excelente radioprotetor.

5.3.4 TRANSMITANCIA

A Figura 29 e a Tabela 16 apresentam a variação da transmitância luminosa em função da dose de radiação para o

DUROLON na ausência de aditivos radioprotetores (Controle) e na presença da mistura sinérgica AB (1%). A transmitância é definida como sendo a razão entre a energia transmitida pela incidente de uma fonte de luz que atravessa a amostra. Desta forma, em polímeros transparentes, como o PC, esta técnica permite observar o escurecimento provocado pela radiação devido aos fenômenos de absorção da radiação pelo o polímero.

Tabela 16. Dados experimentais da Transmitância vs R. DUROLON Controle com aditivos AB (1%).

Dose (kGy)	Controle	AB
0	87,30	85,80
20	86,80	85,70
40	81,80	85,00
60	77,40	84,40

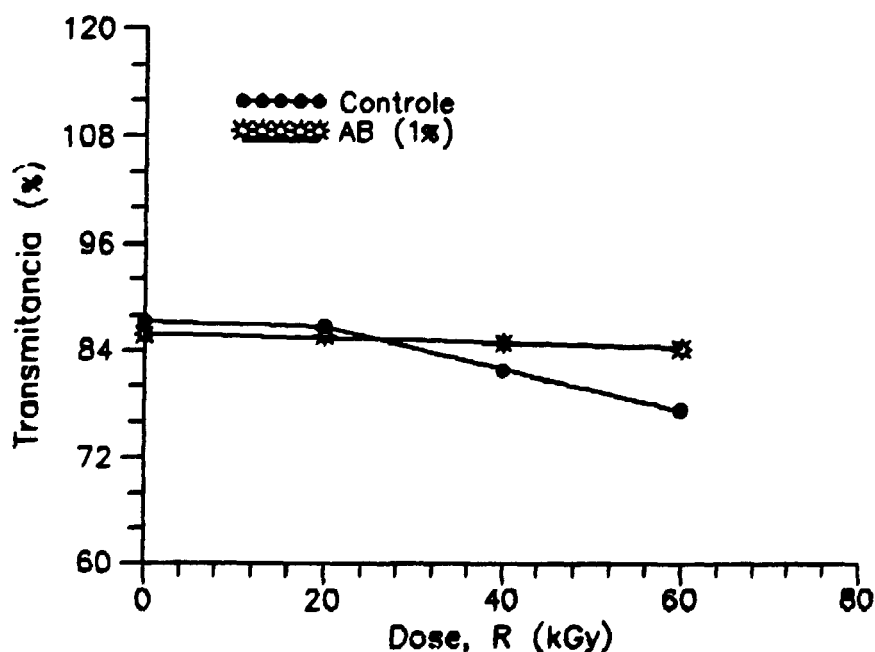


Figura 29. Efeito da radiação gama na Transmitância do DUROLON aditivado com a mistura sinérgica AB (1%).

Observa-se pela Figura 29 que até 20 kGy o DUROLON não sofre alteração significativa. Acima desta dose é nítido o decréscimo da transmitância no DUROLON Controle. Por outro lado, o DUROLON com o aditivo AB demonstra uma ótima estabilidade à radiação, uma vez que a curva é praticamente constante na região de dose de esterilização. A Tabela 17 mostra a análise de regressão linear dos dados apresentados pela Tabela 16 e Figura 29.

Tabela 17. Parâmetros da regressão linear da Transmitância do DUROLON Controle e AB (1%) em função da dose.

y(Transm.)	m	c	r ²	r	Região (kGy)
Controle	-0,24	91,40	0,99864	-0,99932	20 - 60
AB	-0,02	85,96	0,93243	-0,96562	0 - 60

A reta de regressão $y = m R + c$ representa a melhor curva de ajuste dos pontos experimentais, com y e R estimadores estatísticos da transmitância e dose de radiação, respectivamente. Os coeficientes de correlação linear, r , e determinação, r^2 , nos dois casos, indicam forte correlação linear inversa entre os dados da transmitância e dose de radiação gama com valores acima de 90%.

Em analogia a degradação molecular determinada a partir da declividade da reta que fornece o valor G (equação 5.8), utiliza-se as declividades das retas m dadas na Tabela 17, assumindo-as como as degradações óticas do polímero conseqüente da irradiação. Pois, quanto maior a inclinação da curva maior a degradação ótica sofrida pelo material polimérico. Portanto, a degradação ótica (amarelamento) do DUROLON Controle é igual a 24%

e do DUROLON AB (radioestabilizado) é de apenas 2%, o que corresponde a uma redução na cor de 92%.

5.3.5 CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DO PC RADIOESTABILIZADO

Nesta seção será caracterizado, através de métodos espectroscópicos, o policarbonato radioestabilizado com a mistura sinérgica AB a 1%, desenvolvido neste trabalho, o qual será designado por DUROLON AB. Foram realizadas análises de FT-IR e RMN (^1H) com o objetivo de determinar se o aditivo radioprotetor AB (1%), incorporado ao DUROLON produz alguma alteração na estrutura molecular do polímero, embora a quantidade de aditivos usada (1%) esteja dentro da faixa utilizada pela indústria de polímeros.

É importante a caracterização de sistemas poliméricos após a introdução de aditivos visto que, quantidades elevadas de aditivos podem prejudicar o desempenho do polímero levando a alterações drásticas das suas propriedades, uma vez que os aditivos diminuem o volume livre intermolecular das moléculas poliméricas. Além disso, podem ocorrer também reações químicas indesejáveis entre os aditivos e as moléculas poliméricas, em número elevado, alterando a estrutura molecular do polímero.

Espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR)

A Figura 30 mostra o espectro FT-IR do DUROLON AB. Observa-se que o espectro apresenta as mesmas bandas características do policarbonato Controle (sem aditivos radioprotetores) (Figura 11). Não foi observado bandas de absorção das ligações H-O da água,

mostrando que o PC não absorveu a água presente no ar.

Observa-se que a quantidade de aditivos radioprotetores usada no DUROLON AB não interfere na estrutura molecular do policarbonato, uma vez que não ocorre modificações significativas nem o aparecimento de grupos funcionais, no espectro do DUROLON AB quando comparado com o DUROLON Controle (Figura 11). Portanto, não ocorre reações químicas relevantes entre o polímero e os aditivos.

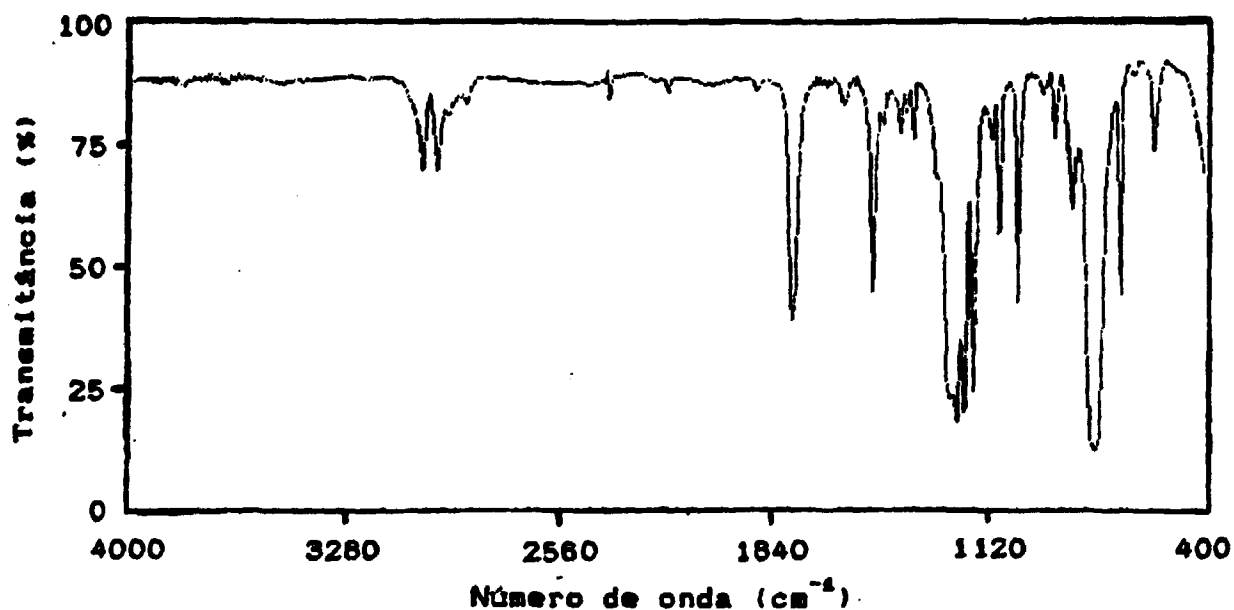


Figura 30. Espectro FT-IR do DUROLON AB.

Ressonância Magnética Nuclear, RMN (¹H)

A Figura 31 apresenta o espectro de ressonância magnética nuclear protônica do DUROLON AB. Observa-se apenas dois picos intensos nos deslocamentos químicos 7,15 ppm e 1,68 ppm referente

aos anéis aromáticos e grupos metilas, respectivamente. O primeiro pico apresenta um desdobramento hiperfino, atribuído aos prótons dos anéis aromáticos que possuem vizinhanças químicas diferentes. Neste experimento foi usado um equipamento RMN de 200 MHz de frequência onde esse desdobramento é bem resolvido. Entretanto, a integral do sinal corresponde aos oito prótons dos dois anéis aromáticos presentes na estrutura do PC (seção 4.1.1). Esse espectro é similar ao do DUROLON Controle apresentado na Figura 14(a). Portanto, a pequena quantidade (1%) de aditivos radioprotetores presente no DUROLON AB não interfere na estrutura química do policarbonato.

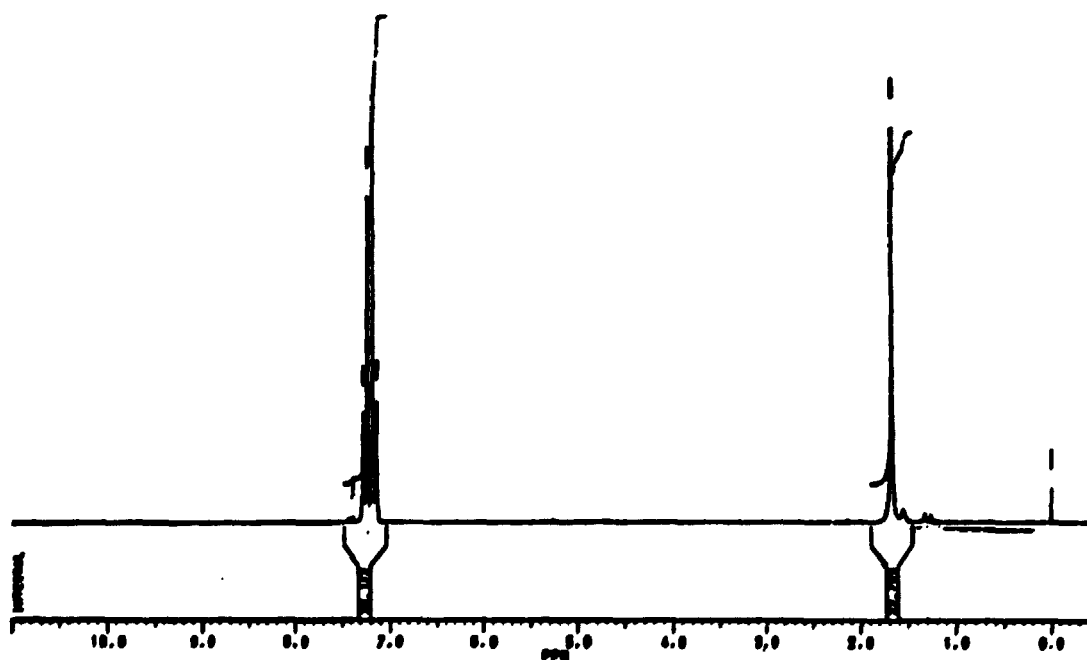


Figura 31. Espectro RMN (^1H) do DUROLON AB.

As técnicas de FT-IR e RMN são poderosas para observar pequenas mudanças na estrutura de polímeros. Entretanto, no DURELON AB não foi observado nenhuma alteração significativa que pudesse ser atribuído a grupos funcionais formados por reações químicas entre o aditivo radioprotetor AB e as moléculas de policarbonatos.

5.4 CONCLUSÕES

Dentre os aditivos comerciais testados, produzidos originalmente para estabilização à fotodegradação e termo-oxidação, apenas dois mostraram eficiência à proteção radiolítica do DURELON: um desativador de estados excitados (*quencher*) e um capturador de radicais (*radical scavenger*). A concentração ótima, em ambos os aditivos incorporados independentemente no polímero, que oferece a melhor proteção foi determinada em 1% do peso total. Os dois aditivos, A (desativador) e B (capturador), quando misturados (%A > %B) produzem efeito sinérgico no sistema polimérico gerando uma proteção radiolítica molecular de 98%; reduzindo a quebra da cadeia principal que leva a degradação, de 16,7 para apenas 0,4. O aditivo A é mais efetivo do que o aditivo B, na faixa de dose de 0 a 60 kGy, sugerindo que as cisões na cadeia principal, provocada pela radiação gama, são geradas principalmente por mecanismo de energia de excitação molecular. O sinergismo ocorre segundo um mecanismo de desativação de estados excitados do aditivo B promovido pelo aditivo A, ou seja, o aditivo A protege o aditivo B tornando-o mais eficiente à

proteção radiolítica. As medidas de transmitância de filmes do DURELON Controle (sem aditivos radioprotetores), irradiados na faixa de dose de esterilização, apresenta uma degradação ótica de 24% enquanto para o DURELON AB é de apenas 2%, correspondendo a uma proteção ótica de 92%. Os resultados demonstram que o DURELON AB pode ser esterilizado por mais de uma vez.

As análises espectroscópicas, FT-IR e RMN (^1H), realizadas no DURELON AB mostraram que a pequena quantidade de aditivos radioprotetores AB usada, 1%, não altera a estrutura molecular do DURELON. Portanto, não ocorrem reações químicas significativas entre os aditivos radioprotetores e as moléculas do policarbonato DURELON, não interferindo assim nas propriedades do material.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

As cisões na cadeia principal causada pela interação da radiação gama com o PC ocorrem nos grupos carbonilas, conforme demonstra a espectroscopia no infravermelho (FT-IR). Os radicais poliméricos fenóxi e fenil formados na radiólise do DUROLON se recombina predominantemente pelo mecanismo fenóxi-fenil, como mostra a análise de Ressonância Magnética Nuclear protônica. O amarelamento observado no DUROLON, conseqüente da irradiação, é atribuído aos radicais fenóxi que permanecem estáveis na matriz polimérica absorvendo luz na região visível e decaem lentamente à temperatura ambiente.

Apenas dois aditivos, empregados originalmente na estabilização foto e termo-oxidativa, mostraram eficiência à proteção radiolítica do DUROLON: um desativador de estados excitados (*quencher*) e um capturador de radicais (*radical scavenger*). A concentração ótima, em ambos os aditivos incorporados independentemente no polímero, que oferece a melhor proteção foi determinada em 1% do peso total. Os dois aditivos, A (desativador) e B (capturador), quando misturados (%A > %B) produzem efeito sinérgico no sistema polimérico gerando uma excelente proteção radiolítica molecular de 98%; reduzindo a quebra da cadeia principal que leva a degradação, de 16,7 para

apenas 0,4. O aditivo A é mais efetivo do que o aditivo B, na região de 0 a 60 kGy, sugerindo que as cisões na cadeia principal, provocada pela radiação gama, são geradas principalmente por mecanismo de energia de excitação molecular. O sinergismo ocorre segundo um mecanismo de desativação de estados excitados do aditivo B promovido pelo aditivo A, ou seja, o aditivo A protege o aditivo B tornando-o mais eficiente à proteção radiolítica. As medidas de transmitância de filmes do DUROLON Controle (sem aditivos radioprotetores), irradiados na faixa de dose de esterilização, apresenta uma degradação ótica de 24% enquanto que para o DUROLON AB é de apenas 2%, correspondendo a uma proteção ótica de 92%. Os resultados demonstram que o DUROLON AB pode ser esterilizado por mais de uma vez mantendo-se ainda estável à radiação gama.

As análises espectroscópicas, FT-IR e RMN (¹H), realizadas no DUROLON AB mostraram que a pequena quantidade de aditivos radioprotetores AB usada, 1%, não altera a estrutura molecular do DUROLON. Portanto, não ocorrem reações químicas significativas entre os aditivos radioprotetores e as moléculas do policarbonato DUROLON, não interferindo assim nas propriedades do material.

Neste trabalho foi desenvolvida a equação matemática: $10^6/\bar{M}_v = 10^6/\bar{M}_{v0} + 0,054 G R$, que permite calcular facilmente os valores quantitativos do grau de degradação, G, e de proteção radiolítica, P e CE, induzidos pelos aditivos radioprotetores incorporados ao polímero.

A relevância do trabalho está no desenvolvimento de um método simples para determinar quantitativamente a degradação e a

estabilização molecular de polímeros. Além disso, a proteção à radiação gama, na região de esterilização de suprimentos médicos, nos policarbonatos da *General Electric* (LEXAN) e da *Bayer* (MAKROLON), com relação à transparência (propriedade ótica), são respectivamente de 50% e 60%, enquanto que no policarbonato nacional DUROLON foi conseguida 92%. Os conhecimentos gerados neste trabalho beneficiarão quatro tipos de indústrias brasileiras: fabricantes da matéria prima, dos artefatos médicos e dos aditivos, além de empresas especializadas em irradiação de materiais.

Alguns resultados desse trabalho serão publicados e apresentados no simpósio internacional: *Symposium on Lifetime, Degradation and Stability of Macromolecular Materials* (in Chicago, August 22-27, 1993). Além disso, o professor A. Iu Orlov (Karpov Institute of Physical Chemistry - Ulitsa Obukha, Moscow, USSR) da Rússia, em correspondência recente, mostrou interesse sobre o assunto e solicita todos os trabalhos sobre irradiação do policarbonato.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING, Wiley-Interscience, 2^a Ed., New York, v. 11, p. 648-718, 1988.
- [2] SKIENS, W. E. *Radiat. Phys. Chem.*, 15:47-57, 1980.
- [3] MASEFIELD, J. DIETZ, G. R. & OWENS, W. M. *Radiat. Phys. Chem.*, 15:91-7, 1980.
- [4] ARAÚJO, E. S. *Estudo dos Efeitos da Radiação Gama nas Propriedades Mecânicas e Ópticas dos Policarbonatos*, Recife, 1991 (Dissertação de Mestrado, DEN-UFPE/PE).
- [5] LANDFIELD, H. *Radiat. Phys. Chem.*, 15:34-5, 1980.
- [6] ACIERNO, D., SPADARO, G. & CALDERARO, E. *Radiat. Phys. Chem.*, 27(6):461-68, 1986.
- [7] WILSKI, H. *Radiat. Phys. Chem.*, 29(1):1-14, 1987.
- [8] ACIERNO, D. & CALDERARO, E. *Radiat. Phys. Chem.*, 16:95-9, 1980.
- [9] BAILEY, J. V. & MAAG, L. *Mobay Chemical Corporation, Pittsburg, PA 15205*, 1982.
- [10] HAMA, Y. & SHINOHARA, X. *J. Polym. Sci.*, A-1, 8:651-63, 1970.
- [11] CIBA-GEIGY, *Degradação de Polímeros e Princípios de Estabilização*, 1988.
- [12] SPINKS, J. W. T. & WOODS, R. J. *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1964.
- [13] O'DONNELL, J. H. & SANGSTER, D. F. *Principles of Radiation Chemistry*, Edward Arnold, London, 1970.
- [14] SCOTT, G. *Mechanisms of Polymer Degradation an*

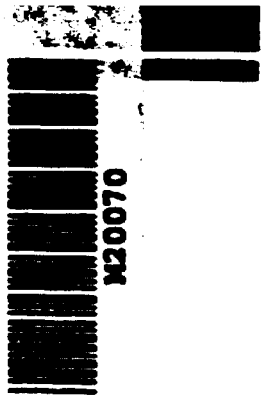
Stabilization, Elsevier Applied Science, London, 1990.

- [15] MAKHLIS, F. A. *Radiation Physics and Chemistry of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1975.
- [16] PARTRIDGE, R. H. *J. Chem. Phys.*, 52:2485, 1970.
- [17] TSUDA, M. & OIKAWA, S. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 17:3759, 1979.
- [18] CHARLESBY, A. *Radiat. Phys. Chem.*, 18:(1-2):59-66, 1981.
- [19] IBRAHIM, E. M., SAYED, A. M. & DAWOOD, R. I. *Nuclear, Instr. and Methods*, 150:555, 1978.
- [20] PATEL, G. N. & KELLER, A. *J. Polym. Sci.*, 14:303, 1976.
- [21] PINERI, A., BERTICAT, P. & MARCHALS, E. *J. Polym. Sci.*, 14:1325, 1976.
- [22] HARWOOD, J. J., HAUSNER, H. H., MORSE, J. G. & RAUCH, W. G. *Effects of Radiation on Materials*, Reinhold, New York, p. 273, 1958.
- [23] CLEGG, D. W. & COLLYER, A. A. *Irradiation Effects on Polymers*, Cap. 2, Elsevier Science Publishing, New York, 1991.
- [24] ALEXANDER, P. & CHARLESBY, A. *Proc. Roy. Soc., London, Ser. A*(230):136, 1955.
- [25] DOLE, M. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, New York, v. I, 1972.
- [26] SCHNABEL, W. *Polymer Degradation - Principles and Practical Applications*, Macmillan Publishing Co., New York, 1981.
- [27] SAEMAN, J. F., MILLETT, M. & LAWTON, E. J. *Ind. Eng. Chem.*, 44:2848, 1952.
- [28] CHARLESBY, A. *J. Polym. Sci.*, 15:263-70, 1955.
- [29] CAMPBELL, F. J. *Radiat. Phys. Chem.*, 18(1-2):109-23, 1981.
- [30] WILLIAMS, J. L., DUNN, T. S., SUGG, H. & STANNETT, V. *Radiat. Phys. Chem.*, 9:445-54, 1977.

- [31] WILLIAMS, J. L. & DUNN, T. S. *Radiat. Phys. Chem.*, 22(1-2): 209-14, 1983.
- [32] DENARO, A. R. & JAYSON, G. G. *Fundamentals of Radiation Chemistry*, Butterworth, London, 1972.
- [33] CHAPIRO, A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience, New York, 1962.
- [34] CHARLESBY, A. *Atomic Radiation and Polymers*, Pergamon Press, Oxford, 1960.
- [35] FLORY, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1953.
- [36] JORDAN, D. O. & MATHIESON, A. R. *J. Chem. Soc.*, 2358, 1952.
- [37] SAITO, O. *J. Phys. Soc. Japan*, 13:198, 1451, 145, 1958.
- [38] CHARLESBY, A. *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society, 66:1-21, 1967.
- [39] CHARLESBY, A.; *Radiat. Phys. Chem.*, 9:17-29, 1977.
- [40] TOBOLSKY, A. V. & MARK, H. F. *Polymer Science and Materials*; Wiley-Interscience, New York, Cap. 5, 1971.
- [41] KOCH, J.; *Angew. Makromol. Chem.*, 20:21-35, 1971.
- [42] POSPISIL, J. & COWORKERS *Angew. Makromol. Chem.*, 65:197, 1977.
- [43] GACHTER, R. & MÜLLER, H. *Plastics Additives Handbook*, 3^d ed., Hanser Publishers, New York, 1990.
- [44] GEUSKENS, G. *Anais do 1 Congresso Brasileiro de Polímeros*, São Paulo, v.1, p. 272-75, 1991.
- [45] HAWKINS, W. L. *Polymer Stabilization*, John Wiley & Sons, London/New York, 1972.
- [46] CHAKRABORTY, D. B. & SCOTT, G. *Chem. Ind.*, 237, 1978.
- [47] JELLINEK, H. H. G. *Degradation and Stabilization of Polymers*, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, v.1, 1983.

- [48] WILLIAMS, J. L. & DUNN, T. S. *Radiat. Phys. Chem.*, 15:59, 1980.
- [49] DUNN, T. S. & WILLIAMS, J. L. *Indust. Irradiat. Tech.*, 1:33, 1983.
- [50] WILLIAMS, J. L., DUNN, T. S. & STANNETT, V. T. *Radiat. Phys. Chem.*, 19:291, 1982.
- [51] ALEXANDER, P. CHARLESBY, A. & ROSS, M. *Proc. Roy. Soc.*, A(223):392, 1954.
- [52] DUROLON, *Technical Bulletin/Physical Properties*, Policarbonatos do Brasil S/A, Salvador, 1985.
- [53] BERSOHN, M. & BAIRD, J. C. *An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*, Benjamin, IC. (ed.); New York, 1966.
- [54] SMITH, D. R. & PIERONI, J. J. *Can. J. Chem.*, 43:876, 1965.
- [55] SMITH, D. R. & PIERONI, J. J. *Can. J. Chem.*, 43:2141, 1965.
- [56] SHIROM, M., CLARIDGE, R. F. C. & WILLARD, J. E. *J. Chem. Phys.*, 47:286, 1967.
- [57] GILBERSON, R. C. *Mod. Plastics*, 39:143, 1962.
- [58] REDING, F. P., FANCHER, T. A. & WHITMAN, R. D. *J. Polym. Sci.*, 54:556, 1961.
- [59] SCHNELL, H. *Angewandte Chemie*, 68:633-40, 1956.
- [60] MAND, E. B. *Polímeros como Materiais de Engenharia*, Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1991.
- [61] SILVERSTEIN, R. M., BASSLER, G. C. & MORRILL, T. C. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Ed. Guanabara, 3^a ed., Rio de Janeiro, p. 73-78, 1979.
- [62] JEOL ESR (catálogo), *ESR spectra - JEOL JES-PE-3X*, JEO Inc., USA, 1970.
- [63] WEAST, R. C. *Handbook of chemistry and physics*, 57^a ed., CRC Press, Cleveland, Ohio, 1977.
- [64] MODERN PLASTICS INTERNATIONAL, *june*, p. 65, 1988.

- [65] MODERN PLASTICS INTERNATIONAL, *April*, p. 74, 1989.
- [66] CHARLESBY, A.; *Radiat. Phys. Chem.*, 26(5):463-71, 1985.
- [67] EMANUEL, N. M. & BUCHACHENKO, A. L. **Chemical Physics of Polymers Degradation and Stabilization**, VNU Science Press, Utrecht, 1987.
- [68] NEIMAN, M. B. (ed.) **Ageing and Stabilization of Polymers**, Nauka, Moscow, 1964.
- [69] MORT, J. & PFISTER, G. **Electronic Properties of Polymers**, John Wiley and Sons, New York, Cap. 5, 1982.



Cidade Universitária - "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
Travessa R nº 400 - Caixa Postal 11040 - Pirêneas
Telefone (PABX) 211-8011 - End. Telefônico IPENUCLEAR
Telex (11) 80000 - IPEN - BR
São Paulo - Brasil