



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

A INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COM O POLICARBONATO DUROLON

ADELINA MIRANDA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear

Orientador:
Dr. Valdir Sciani

São Paulo
1996

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

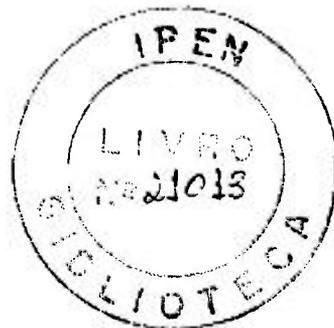
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

A INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COM O
POLICARBONATO DUROLON

ADELINA MIRANDA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do
grau de Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear.

Orientador:
Dr. Valdir Sciani



SÃO PAULO

1996

DEDICATÓRIA

Agradeço aos meus filhos Aline e Vitor pela compreensão dedicação e estímulo nos momentos mais difíceis da execução deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Dr. Valdir Sciani, pela orientação e dedicação.

À todos os colegas do Departamento que me ajudaram na confecção deste trabalho e principalmente aos Engenheiros Bete e Carlos pelas inúmeras irradiações.

Ao colega Eliel, do Departamento de Metalurgia pelos ensaios de tração.

À COPESP pelos ensaios de Dureza.

À colega Zélia, do Serviço de Proteção Radiológica pelos ensaios de RPE.

Ao colega Mauro e a Dra. Selma pela ajuda nos ensaios de viscosidade.

À Direção do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares por me proporcionar esta oportunidade.

A INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COM O POLICARBONATO DUROLON

Adelina Miranda

RESUMO

Os polímeros são utilizados em ambientes sujeitos a radiação ionizante, que causam mudanças nas suas propriedades físicas e químicas. Neste trabalho, o polycarbonato DUROLON, foi caracterizado por meio das alterações das suas propriedades mecânicas, óticas, viscosimétricas e térmicas, após a irradiação com raios gama da fonte de ^{60}Co do IPEN/CNEN-SP com diferentes doses e taxas de dose no ar e em vácuo. Os resultados obtidos mostraram que, quando o PC DUROLON é irradiado, ocorre a cisão das cadeias poliméricas principais, levando a degradação do material com a formação de espécies paramagnéticas do tipo fenóxi e fenil, estando estes radicais associados ao amarelamento do material: quanto maior a dose e a taxa de dose maior a concentração destes radicais formados e conseqüentemente maior o seu amarelamento. O PC DUROLON apresenta excelente estabilidade mecânica quando submetido à irradiação, embora o mesmo não possa ser dito com relação as propriedades óticas. A viscosidade decresce gradativamente com o aumento da dose e da taxa de dose. A temperatura de transição vítrea também diminui com o aumento da dose e da taxa de dose reforçando a indicação da predominância do processo de cisão. Para todos os ensaios realizados, a degradação aumenta tanto com a dose como também com a taxa de dose, sendo maior para as amostras irradiadas no ar, indicando que o oxigênio desempenha um papel importante no material.

THE INTERACTION OF GAMMA IRRADIATION WITH
POLYCARBONATE-DUROLON

Adelina Miranda

ABSTRACT

Frequently, polymers are used in environments exposed to ionizing radiation which can produce changes in its physical and chemical properties. In this work, the commercial polycarbonate-Durolon, was characterized through measurements of its mechanical, optical, viscosimetric and thermal properties, after being irradiated with a ^{60}Co gamma-source at IPEN-CNEN/SP. These irradiations were carried out different doses and dose rates in air and in vacuum. From the results obtained it was shown that irradiation causes degradation in PC mainly by chain scission, leading to the formation of phenoxy and phenyl radicals which are associated with the yellowness of the material. Both, the concentration of radicals and yellowness of PC increase with the irradiation doses and dose rates. The irradiated PC-Durolon shows a good mechanical stability up to the doses analyzed, but on the other hand, its optical properties do not have the same performance. The viscosity and glass transition temperature of the Durolon decreases with the increase of doses and dose rates. This behavior indicates that main chain scission is the predominant process during irradiation. Furthermore, in PC this degradation is higher when the material is irradiated in air, which shows that oxygen also plays an important role in this degradation process.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	
1.1 Considerações gerais	1
1.2 Objetivo	5
2 QUÍMICA DAS RADIAÇÕES	
2.1 Noções preliminares	7
3 IRRADIAÇÃO DE POLÍMEROS	
3.1 Introdução	11
3.2 Espécies reativas produzidas nos polímeros pela radiação ionizante	13
3.3 Efeito da radiação sobre os polímeros	21
3.3.1 Tipos de degradação	23
3.4 Reticulação	26
3.5 Mudança de cor nos polímeros	31
3.6 A influência da taxa de dose absorvida	31
3.7 Produtos gasosos	33
3.8 Efeito pós irradiação	34
3.9 A interação da radiação gama com os policarbonatos	35

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1	Materiais	44
4.2	Irradiações	47
4.3	Métodos	48
4.3.1	Ensaaios mecânicos	48
4.3.2	Ensaaios óticos	53
4.3.3	Ensaaios de viscosidade	55
4.3.4	Ensaaios de Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)	60
4.3.5	Ensaaios de análise térmica do tipo calorimetria exploratoria diferencial (DSC)	62

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

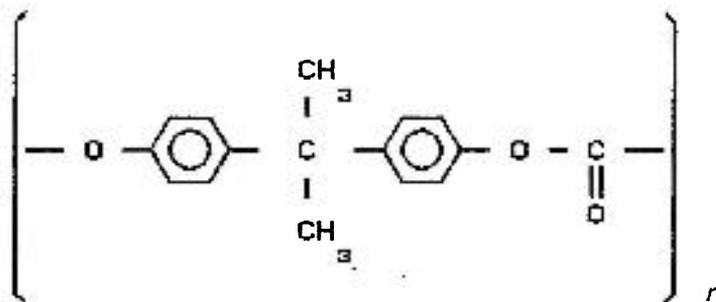
5.1	Efeito da radiação gama nas propriedades mecânicas	65
5.1.1	Tensão de ruptura	65
5.1.2	Elongação	67
5.1.3	Dureza	69
5.2	Efeito da radiação gama nas propriedades óticas	70
5.2.1	Transmitância	70
5.3	Efeito da radiação gama na viscosidade	75
5.3.1	Viscosidade intrínscica e massa molecular	75
5.4	Identificação dos radicais formados durante a irradiação por RPE	78

5.5	Efeito da radiação gama na temperatura de transição vítrea (Tg)	81
5.6	Efeito das condições de irradiação	84
5.6.1	Efeito da variação da taxa de dose sobre a viscosidade	84
5.6.2	Efeito da variação da taxa de dose sobre a transmitância.....	87
5.6.3	Efeito da variação da taxa de dose sobre os radicais formados	88
5.6.4	Efeito da variação da taxa de dose sobre a Tg	90
5.7	Efeito do meio onde é realizada a irradiação..	94
5.7.1	Transmitância	94
5.7.2	Viscosidade	95
5.7.3	Temperatura de transição vítrea (Tg) ...	97
6	CONCLUSÕES	102
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Gerais

Os policarbonatos (PC) são poliésteres lineares do ácido carbônico com compostos di-hidroxilados aromáticos ou alifáticos, são obtidos pela reação entre o bisfenol A e o fosgênio em meio alcalino e apresentam a seguinte estrutura básica [15]:



Os policarbonatos foram obtidos pela primeira vez em 1930 por Carothers e Natta [14] que prepararam diversos policarbonatos alifáticos, os quais não chegaram a ser comercialmente importantes por se hidrolisarem facilmente e por apresentarem baixo ponto de fusão. Em 1941 Whinfield e Dickson [14] anunciaram a descoberta de uma fibra de Polietileno Tereftalato (PET), cujo êxito fez com que pesquisas fossem realizadas a fim de obter polímeros com

núcleos aromáticos na sua cadeia principal. Posteriormente, em 1958 os policarbonatos de bisfenol A foram produzidos, simultaneamente, na Alemanha, pela Bayer e nos Estados Unidos, pela General Electric, sob os nomes comerciais de Makrolon e Lexan, respectivamente [14].

Nos últimos anos houve um considerável aumento dos tipos de PC comerciais disponíveis. As diferenças entre eles estão normalmente relacionadas com a massa molecular, com a presença de um segundo componente polihidroxílico, com aditivos ou com a presença de ramificações na cadeia molecular [32].

O PC DURELON, de fabricação nacional, é um termoplástico de propriedades mecânicas, óticas, térmicas e elétricas excelentes e bem balanceadas substitui, com vantagens, matérias-primas das mais tradicionais como o vidro, o aço e outros plásticos comerciais [10].

Algumas aplicações do PC DURELON podem ser citadas [10]:

a) Na indústria automobilística e na aviação: faróis, para-choques, refletores e lentes de lanternas, partes de painel de instrumentos, janelas de

aviões, lâmpadas indicadoras, etc.

b) Na indústria de eletrodomésticos: carcaças para secadores de cabelo e barbeadores, copos de cafeteira, cabos de talheres, copos de liquidificadores, tanques de água para ferro a vapor, etc.

c) Na indústria de eletro-eletrônicos: sinalizadores diversos, chaves elétricas, lentes para semáforos, interruptores, coberturas para lâmpadas, capas de relês, carcaças de furadeiras, etc.

d) Na indústria óptica: lentes para óculos, binóculos e microscópio, disco laser, etc.

e) Na construção civil, áreas de segurança e no setor industrial: visores, capacetes, filtros para ar comprimido, chapas planas, janelas de metrô e trem, etc.

f) Nas telecomunicações e informática: blocos para centrais telefônicas, conectores, discos para telefone, etc.

g) Na indústria de embalagens: mamadeiras, recipientes para alimentos, etc.

h) No setor médico-hospitalar: filtro para hemodiálise, frascos para plasma sanguíneo, máscaras para oxigênio, frascos para alimentação de animais, catéteres, seringas para animais, etc.

Os materiais baseados em polímeros orgânicos são amplamente usados em ambientes nucleares, ou seja, aceleradores de partículas, laboratórios radioquímicos células de reprocessamento, etc., por causa da sua versatilidade, baixo custo, facilidade de manuseio, resistência a corrosão e mais algumas outras vantagens que os tornam convenientes para inúmeras aplicações [8].

A utilização dos materiais poliméricos em ambientes nucleares, entretanto, é confrontada com o problema da susceptibilidade destes materiais pelos danos de radiação ionizante, resultando mudanças nas propriedades mecânicas e elétricas [8].

Nas suas diferentes aplicações em ambientes nucleares, os materiais poliméricos estão sujeitos a

variações de taxas de dose, de temperatura em ambientes com gases inertes, ar, até vapores e líquidos agressivos. As diferentes combinações destas condições resultam em diferentes efeitos sobre os polímeros e existe, portanto, a necessidade de se fazer uma seleção destes materiais e um prognóstico do seu tempo de vida [8].

1.2 Objetivos

Neste contexto, o objetivo do presente trabalho é caracterizar o PC DUROLON, que é um polímero de fabricação nacional, quando submetido à radiação gama, visando seu possível uso em ambientes nucleares e também contribuir para o estudo do mecanismos de degradação dos policarbonatos em geral.

Para tal, estudou-se os efeitos da radiação gama de uma fonte de ^{60}Co no PC DUROLON com massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v) de 22,600g/mol (IN2700), produzido pela Policarbonatos do Brasil S/A, no intervalo de dose de 0,2 a 1000kGy e diferentes taxas de dose entre 0,22 e 4,20kGy/h no ar e em vácuo.

Assim, para alcançar os dois objetivos propostos, diversos pontos foram abordados:

- estudo da variação da resistência à tração, alongação e transmitância com a dose;

- estudo da influência da variação da taxa de dose;

- estudo dos mecanismos de degradação;

- estudo dos radicais livres produzidos neste particular tipo de policarbonato;

- estudo da variação da massa molecular;

Com isto, obteve-se uma caracterização eficiente, tanto em nível prático sobre a viabilidade de utilização deste policarbonato em ambientes sujeitos à radiação ionizante como também sobre o estudo dos mecanismos de degradação do PC DUROLON em questão para diferentes condições de radiação.

2 QUÍMICA DAS RADIAÇÕES

2.1 Noções preliminares

A química das radiações surgiu da necessidade de se entender os mecanismos da interação da radiação ionizante com a matéria. Por definição, a química das radiações é o estudo das reações químicas induzidas pela absorção da radiação ionizante ou de alta energia - raios X, raios gama, elétrons, prótons, deuteronos, partículas alfa e nêutrons - com a matéria [27].

Os raios X são obtidos quando um elétron energético colide com um alvo sólido, em geral um metal de número atômico alto [27].

As radiações eletromagnéticas emitidas pelo núcleo de isótopos radioativos são chamados raios gama. Estes isótopos ocorrem naturalmente ou eles podem ser produzidos com um espectro de energia discreto, por exemplo, ^{60}Co , que emite raios gama com energias de 1,17 e 1,33MeV [27].

Os raios beta (elétrons energéticos) são emitidos por diversos isótopos radioativos, tais como, estrôncio-90 ou trítio. Ao contrário dos raios gama, os raios beta são emitidos em um intervalo bastante amplo de energia. Os elétrons energéticos podem também ser produzidos por aceleradores de elétrons e são menos penetrantes do que a radiação gama e X [27].

Embora partículas alfa e prótons energéticos possam causar deslocamento do núcleo por colisão, seu efeito principal é, neste caso, a produção de ionização e excitação [27].

Os nêutrons rápidos não interagem com os elétrons orbitais mas transferem energia por meio de colisões elásticas com o núcleo atômico. Como a transferência de energia dos nêutrons rápidos é máxima o efeito principal, é a produção de prótons energéticos dentro do polímero. Para a maioria dos polímeros sua contribuição não é importante [27].

A radiação eletromagnética de comprimento de onda menor do que 250Å , visível e ultravioleta, também pode originar reações químicas, que fazem parte do estudo da fotoquímica [27].

A diferença entre química das radiações e fotoquímica está na energia da radiação que leva a diferentes eventos químicos. Em química das radiações a energia da radiação ionizante é muito maior do que na fotoquímica [27].

Na fotoquímica cada fóton excita apenas uma molécula, produzindo um único e bem definido estado excitado em um componente particular do sistema irradiado [27].

Os diferentes tipos de radiação ionizante podem ser classificados de acordo com a penetração no material. Radiação eletromagnética de alta energia, tais como raios gama de 1 MeV e partículas neutras (nêutrons), podem penetrar aproximadamente um metro em um sólido ou líquido. Por outro lado, partículas carregadas (feixe de elétrons, partículas beta, feixe de prótons e partículas alfa) penetram não mais do que alguns milímetros em sólidos ou líquidos ou alguns centímetros em gases [27].

Na química das radiações cada fóton ou partícula ioniza e excita as moléculas ao longo da trajetória da radiação. Portanto, fótons e partículas de alta energia reagem com as moléculas que estão na sua trajetória originando estados excitados e íons [27].

Define-se estado excitado como sendo a energia

depositada pela radiação ionizante na molécula que não é suficiente para arrancar um elétron de sua órbita, e sim, para passar um elétron de seu estado de menor energia para um estado de maior energia [27].

Define-se ionização, como sendo a energia depositada pela radiação ionizante na molécula, maior do que a energia de excitação, sendo portanto, suficiente para arrancar um elétron orbital [27].

3 IRRADIAÇÃO DE POLÍMEROS

3.1 Introdução

A química das radiações tem recebido considerável atenção na pesquisa de polímeros. A radiação ionizante pode alterar profundamente a estrutura molecular e as propriedades macroscópicas dos materiais poliméricos. Em muitos casos, a dose de radiação absorvida suficiente para induzir mudanças nas propriedades físicas dos polímeros é consideravelmente menor do que a necessária para causar alguma mudança significativa em vidros, cerâmicas ou metais. Em inúmeras aplicações, os materiais poliméricos são especificamente necessários para utilização em ambientes expostos à radiação ionizante por causa das suas várias propriedades, tais como, elasticidade, formabilidade, entre outras. Em determinados casos, como instrumentos confeccionados com materiais poliméricos, por exemplo, painéis de controle em instalações nucleares ou partes integrantes de dispositivos de irradiação (flanges isoladores, visores, etc.), torna-se necessário uma avaliação extensiva da degradação de polímeros induzida por radiação ionizante, bem como, um estudo de métodos para desenvolver materiais poliméricos mais resistentes à radiação [16].

Existem outras aplicações onde os materiais poliméricos são intencionalmente expostos à radiação ionizante como processos em instalações industriais, tais como, esterilização de alimentos, tratamento de águas residuais, etc.[16].

No início dos anos 50, considerável interesse foi dedicado ao uso da radiação ionizante para iniciar processos de polimerização ou para modificar polímeros por tais processos como reticulação e degradação [28].

Assim, hoje existem inúmeros processos industriais que fazem uso da radiação ionizante em polímeros, tais como, vulcanização de borracha natural, reticulação em termoretráteis, etc. Nestes casos, os tipos de radiação mais frequentemente empregados são os raios gama e feixe de elétrons [16].

Portanto, investigando-se polímeros irradiados sob várias condições obtém-se informações sobre alguns dos processos que ocorrem entre a absorção de energia inicial e as mudanças físicas e químicas [8].

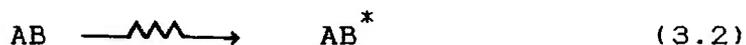
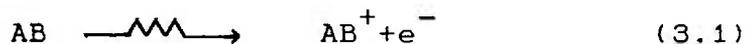
Alguns dos fatores que podem modificar estas reações são o tipo de radiação, a presença do oxigênio e de aditivos, o grau de cristalinidade e a presença do solvente. As reações podem também ser afetadas pela não homogeneidade da energia absorvida, transferência de energia e dos elétrons aprisionados [8].

3.2 Espécies reativas produzidas nos polímeros pela radiação ionizante

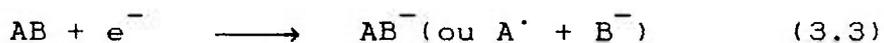
Três tipos de espécies reativas são formadas durante a irradiação e podem ficar aprisionadas nos polímeros: espécies iônicas, radicais livres e peróxidos. Pouco se conhece a respeito da parte dos íons nas transformações químicas em polímeros irradiados [28].

Em muitos casos, o espalhamento Compton é o mecanismo principal da interação da radiação ionizante em polímeros orgânicos [16].

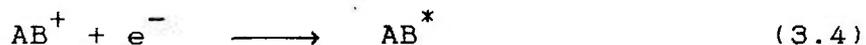
A primeira interação da radiação com a matéria leva a formação de íons positivos (AB^+) e moléculas excitadas (AB^*). Então, em um meio constituído de moléculas de uma substância AB, os eventos primários da química das radiações podem ser escritos [28]:



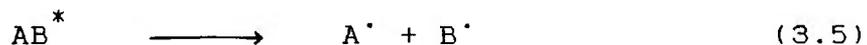
Os elétrons formados por meio do processo (3.1), elétrons primários e^- , normalmente transferem parte da energia cinética para o meio, ionizando e excitando mais algumas moléculas AB. Não tendo mais energia suficiente para excitar ou ionizar mais moléculas, perde o restante de sua energia interagindo com uma molécula neutra:



ou se recombina com um íon positivo:



As moléculas excitadas formadas nas reações (3.2) e (3.4) podem se dissociar para formar radicais livres:



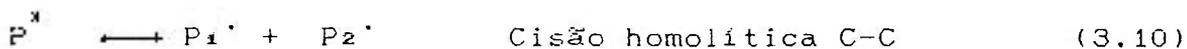
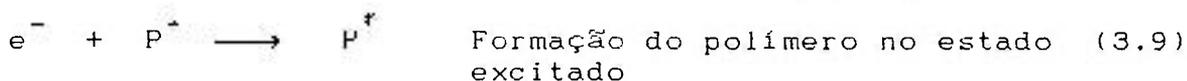
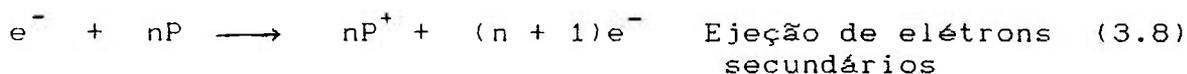
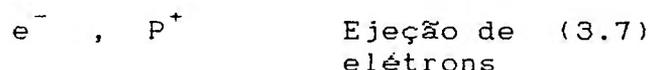
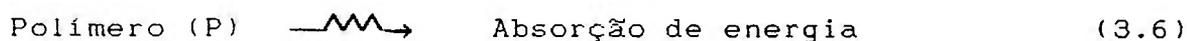
Os íons e radicais livres formados nos polímeros devido à interação da radiação ionizante são os responsáveis pela maior parte das modificações químicas observadas. Se o polímero irradiado é um sólido, os radicais livres intermediários ficam aprisionados por um tempo considerável após a irradiação e causam futuras transformações químicas [28].

A irradiação de polímeros pode produzir reticulação, cisão, formação de gases (CO , CO_2 , H_2 , etc.) etc. O intervalo de tempo para a formação desses eventos são mostrados na Tabela 1 [31].

Tabela 1. Sequência de eventos induzida pela radiação.

Tempo(s)	Processos	Prevenção/Redução
$\approx 10^{-18}$	Eventos primários, elétrons energéticos	Radioprotetores
$10^{-17} - 10^{-15}$	Eventos secundários ejetados, cátions formados	
	Recombinação elétron-cátion	Capturador de e^- e íons
$10^{-12} - 10^{-13}$	Estados excitados, H^{\cdot} e radicais macroalquil formados. Cisão na cadeia oxidativa	Desativador 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

Os produtos químicos resultantes da ocorrência de uma complexa cascata de eventos, típica da interação da radiação gama com os polímeros, é vista nas reações 3.6 a 3.11 [31].



A interação inicial de cada fóton de raio gama com os polímeros produz alguns elétrons rápidos (elétrons primários), similar a irradiação de um feixe de elétrons, os quais em sua trajetória dão origem a elétrons secundários a distância de alguns microns do evento primário [31].

À temperatura ambiente, ocorre rápida recombinação elétron-cátion gerando polímeros em estados altamente excitados (P^*). A temperaturas ($< -100^\circ\text{C}$), os elétrons secundários ejetados podem ser aprisionados na matriz polimérica [31].

O polímero em seu estado excitado (P^*), dissipa seu excesso de energia por meio da cisão das ligações da cadeia polimérica, dando origem aos radicais livres. A cisão da ligação C-H é preferencial à cisão da ligação C-C (cadeia principal), devido ao fato de que ocorre a migração de energia ao longo destas ligações e de que a energia depositada nas ligações C-H não migra [31].

Outra hipótese alternativa é de que, nos estados altamente excitados, as ligações C-C são de fato mais estáveis do que as ligações C-H [31].

Quando os polímeros são expostos à radiação ionizante, as reações ocorrem separadamente, distantes uma das outras, com pouca formação de radicais, em média de dois a quatro. Por outro lado, partículas pesadas ocasionam uma densa ionização, originando traços com uma concentração local alta dos eventos [27].

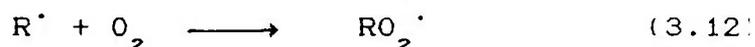
O número de diferentes unidades usadas para descrever a absorção da radiação ionizante pelos materiais é encontrado na literatura. As principais unidades estão relacionadas entre si da seguinte maneira [16]:

$$1\text{Gy} = 100\text{rad} = 1\text{J/kg} = 6,24 \times 10^{15}\text{eV/g} = 10^4\text{erg/g}$$

O oxigênio contribui com a maior parte nos processos de radiação induzida. Se o oxigênio está presente durante a irradiação ou após a irradiação, outros tipos de espécies reativas podem ser formadas, os peróxidos (RO_2^*) [28].

Os peróxidos são em geral estáveis à temperaturas moderadas e se acumulam por uma certa extensão no sistema polimérico. Eles são facilmente decompostos à temperaturas elevadas [28].

Se um polímero é irradiado na presença de oxigênio, os radicais livres produzidos são rapidamente convertidos em radicais peróxidos [28]:

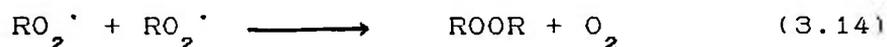


Os peróxidos que permanecem algum tempo aprisionados no sistema podem ser detectados por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). O espectro obtido por medidas de RPE depende da natureza da substância irradiada e também dos parâmetros físicos de irradiação, tais como, temperatura, taxa de dose e dose total. As duas principais reações que envolvem os radicais peróxidos são [28]:

1^o- Abstração do átomo de hidrogênio:



que leva a um processo de peroxidação principal, sendo R' rapidamente convertido em R'O₂[·], e

2^o- Recombinação:

Estas reações competem entre si: a reação (3.13) necessita uma energia de ativação maior e predomina em relação à reação (3.14) à temperaturas elevadas e em polímeros contendo hidrogénios ternários. Também predomina em baixas doses de irradiação, quando a concentração de RO_2^{\cdot} é pequena o suficiente para fazer prováveis combinações. A reação (3.13) é a responsável pelo conhecido processo de auto-oxidação, que ocorre em certos polímeros com baixas doses de radiação.

Os dois processos formados nas reações (3.13) e (3.14), isto é, hidroperóxidos (RO_2H) e diperóxidos ($ROOR$) respectivamente, exibem diferentes propriedades. Os hidroperóxidos são normalmente menos estáveis ao calor do que os diperóxidos [28].

No caso de monómeros ou polímeros, uma pequena quantidade de radiação pode produzir efeitos relativamente grandes. A quantidade de energia absorvida pela matéria devido à radiação ionizante pode ser medida diretamente e o

produto da química das radiações é expresso em termos de um valor G, o qual representa o número de moléculas modificadas por 100eV de energia absorvida.

3.3 Efeito da radiação sobre os polímeros

Os íons e radicais livres formados como produto da química das radiações podem iniciar a polimerização ou a copolimerização em monômeros e degradação e reticulação em polímeros [27].

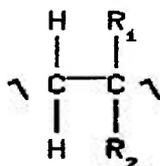
O efeito da radiação sobre os polímeros incluem a formação de produtos gasosos, mas as duas reações as quais causam as maiores alterações nas propriedades dos polímeros são cisão da cadeia polimérica principal (degradação) e ligações químicas entre diferentes moléculas poliméricas (reticulação) [27].

Ambos os processos, degradação e reticulação, coexistem e a predominância de um sobre o outro depende do polímero em questão. Em geral, o efeito da interação da radiação gama nos materiais poliméricos depende principalmente da estrutura química e das condições nas quais o material foi irradiado, tais como, temperatura

ambiente, dose, taxa de dose, etc., e da sua estrutura química [1].

Portanto, os polímeros são classificados em dois grupos, de acordo com seu comportamento quando submetido à radiação: aqueles os quais predominam a reticulação e aqueles que predominam a degradação [27].

A regra geral para os polímeros que degradam e aqueles que reticulam é de que os polímeros que contém unidades tais como [27]:



degradam, ao passo que polímeros que contém as unidades:



reticulam.

Desta maneira, o poli(metil metacrilato) e o poli(isobuteno) degradam e o poli(etileno) reticula. Entretanto, existem muitas exceções para esta regra geral. O fator mais fundamental é a energia livre de propagação: quando ela é pequena, a degradação predomina [27].

3.3.1 Tipos de degradação

Degradação radiolítica

Como visto anteriormente, a exposição de polímeros à radiação gama ou a elétrons acelerados resulta na formação de íons os quais sofrem decomposição e/ou se combinam com elétrons para produzir outras espécies excitadas, as quais são subsequentemente decompostas. A excitação pode ser transferida ao longo da cadeia polimérica pelas ligações C-C e C-H, mas a energia se concentra nas ligações C-H, as quais sofrem mais facilmente cisão e os átomos de H são abundantemente produzidos pela radiólise do C. Em pequena escala ocorrem também em vários polímeros, cisões nas ligações C-C, com a produção de radicais livres [31].

Degradação oxidativa

O oxigênio favorece a degradação, aparentemente pela formação de peróxidos, os quais impedem a recombinação geminada de radicais no final da cadeia [31].

Alguns polímeros que degradam são o poli(isobuteno), poli(metil metacrilato), poli(tetrafluoroetileno) e celulose. O poli(estireno) degrada no ar, mas reticula em vácuo [27].

A massa molecular dos polímeros degradados decresce exponencialmente com a dose e pode ser medida facilmente por meio das propriedades de uma solução, composta pelo polímero adequadamente dissolvido [27].

No caso de materiais poliméricos flexíveis (termoplásticos), os quais predominam a degradação devido à irradiação, o módulo de elasticidade, tensão de ruptura e alongação diminuem [16].

Os métodos de investigação incluem desde a osmometria (massa molecular numérica média \bar{M}_n) até o

espalhamento de luz (massa molecular ponderada média \bar{M}_w). Contudo, o método mais conveniente é o da viscosidade (massa molecular viscosimétrica média \bar{M}_v).

Se $1/\bar{M}_v$ é graficado em função da dose, uma relação linear é obtida. A curva é consequência da química das radiações, que leva à ruptura da cadeia polimérica ou cisão, $G(\text{cisão})$ (Figura 1) [27].

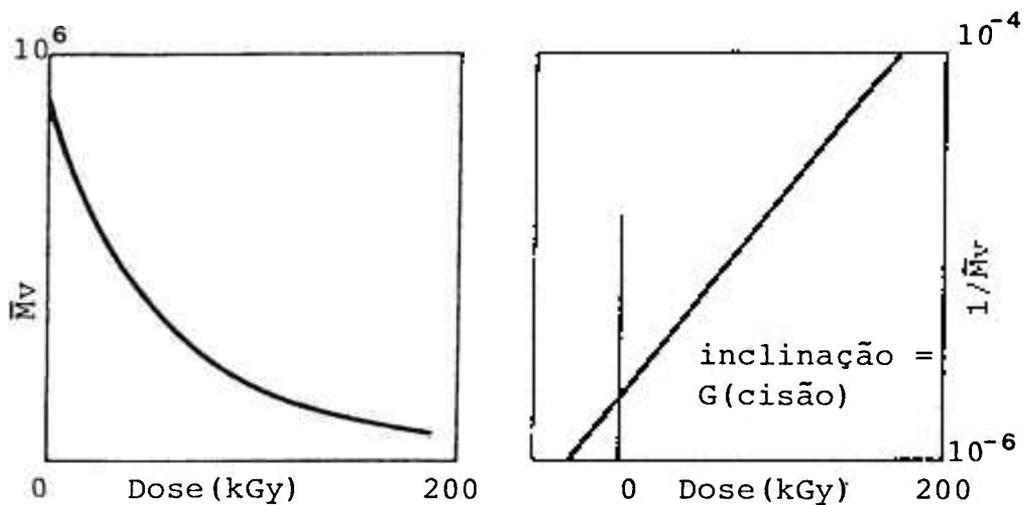


Figura 1. Variação da massa molecular com a dose de radiação para um polímero degradado [27].

Os valores de $G(\text{cisão})$ típicos para polímeros que degradam são mostrados na Tabela 2. O valor para a celulose é muito maior do que para outros materiais poliméricos, provavelmente devido à fraca união das ligações [27].

Tabela 2. G(cisão) à 20°C para polímeros que degradam sobre irradiação.

Poli(isobuteno)	4
Poli(metil metacrilato)	2
Poli(metil celulose)	16
Celulose	11
Poli(óxido etileno)	0.3

Quando a degradação no polímero é predominante, a resistência à tração e a plasticidade são rapidamente perdidas. A diminuição das propriedades físicas são particularmente acentuadas nos poli(tetrafluoroetileno), os quais, quando não irradiados mostram grande resistência mecânica e resistência aos efeitos químicos sobre um amplo intervalo de temperatura [16].

3.4 Reticulação

A reticulação é um processo pelo qual duas cadeias poliméricas são unidas quimicamente para formar uma única, levando a um aumento na massa molecular do polímero [27].

Ainda existem controvérsias em relação aos mecanismos de reticulação. Três processos principais envolvendo radicais podem ser mencionados [27].

a) quebra da ligação C-H de uma cadeia polimérica com a formação de um átomo de hidrogênio, seguido da retirada de um segundo átomo de hidrogênio de uma cadeia próxima formando hidrogênio (H_2). Desta maneira os dois radicais poliméricos se combinam formando a reticulação.

b) migração dos radicais produzidos pela quebra das ligações C-H ao longo das cadeias poliméricas até que duas delas se tornem adjacentes, se unindo formando a reticulação.

c) reação de grupos não saturados com o átomo de hidrogênio para formar radicais poliméricos, que podem então se recombinar.

Nenhuma destas explicações é inteiramente satisfatória. Mais razoável é que, para cada excitação ou ionização, um radical polimérico e um átomo de hidrogênio são formados. Alguns desses átomos de hidrogênio, os quais são liberados com considerável energia cinética, produzem radicais poliméricos secundários. Pares de radicais adjacentes, formados um pela radiação e o outro pelos átomos de hidrogênio, podem então se unirem facilmente com a mínima

chance de interferência de outras moléculas. Se o hidrogênio não forma radicais poliméricos em suas primeiras colisões tornar-se termalizado e então percorre longas distâncias sofrendo numerosas colisões antes de se unir a um segundo átomo de hidrogênio criando um segundo radical. A proteção contra estes radicais dispersos é facilmente obtida com concentrações baixas de aditivos, isto é pela reação do aditivo com o radical polimérico ou pelo aprisionamento do hidrogênio termalizado [27].

Esta explicação para a reticulação, embora atrativa, é um pouco distante da provável. Por exemplo, os aditivos podem influenciar sobre os hidrogênios produzidos, como aprisionar radicais na fase sólida. Nenhuma destas afirmações são adequadamente confirmadas, deve-se levar em conta a mobilidade dos radicais poliméricos em polímeros sólidos [27].

A reticulação ocorre mais facilmente em regiões amorfas entre polímeros cristalinos, onde a cadeia pode-se mover dentro de um rearranjo espacial adequado [28].

A reticulação é facilmente vista pelo ataque da insolubilidade parcial, isto é, a formação de gel. A dose de radiação necessária é conhecida como dose de gel e é a medida da reticulação produzida [28].

Normalmente, junto com a reticulação está presente a degradação (cisão), e a relação do $G(\text{cisão})$ e do $G(\text{reticulação})$ pode ser obtida a partir de um gráfico do tipo mostrado na Figura 2, chamado gráfico de Charlesby-Pinner. Existe uma relação linear entre $S + S^{1/2}$, e a recíproca da dose para um polímero com uma distribuição normal da massa molecular (aqui S é a fração solúvel do polímero). A intersecção de uma curva no ponto $1/\text{Dose} = 0$ fornece a razão $G(\text{cisão})/G(\text{reticulação})$, que corresponde a dose de gel de $(S + S^{1/2})$ [27].

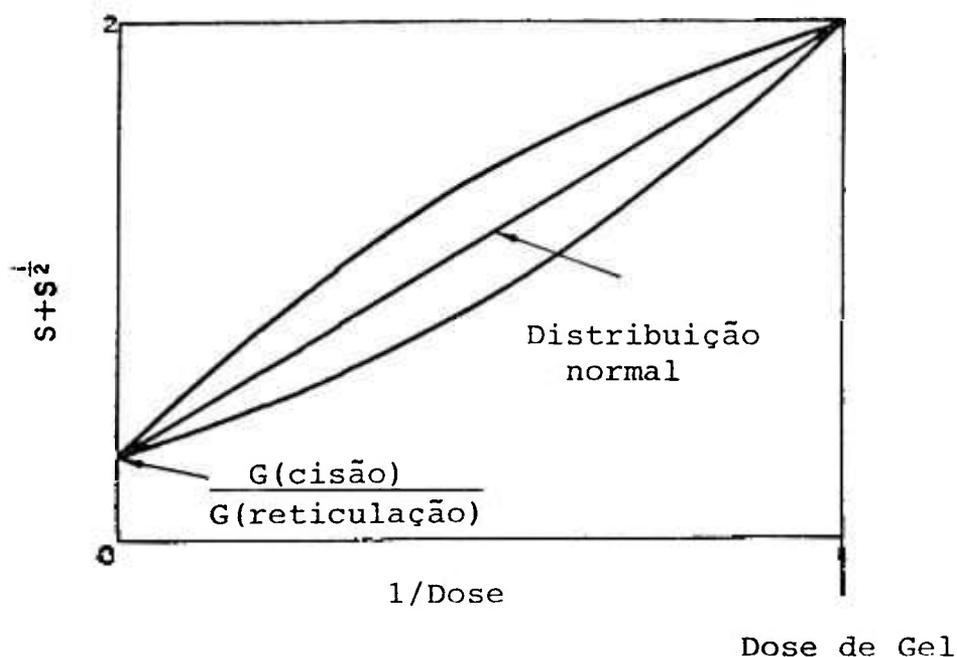


Figura 2. Determinação da dose de gel e a relação de $G(\text{cisão})$ e de $G(\text{reticulação})$ para um polímero irradiado. S é a fração solúvel [27].

A energia necessária para a formação da reticulação ou degradação é indicada por E_c e E_g , respectivamente. Neste caso, é normalmente utilizado o valor de E no lugar do valor de G ($E = 100/G$) [27].

Um aspecto interessante da reticulação em polímeros é o efeito memória: um polímero, pode ser reticulado por irradiação quando aquecido e expandido; se resfriado, depois ele retorna ao seu tamanho e/ou forma que possuía inicialmente. Esta técnica tem sido usada industrialmente em tubos e filmes de poli(etileno) [27].

A flexibilidade, ou propriedades elásticas dos polímeros, são sensíveis à mudanças por reticulação devido a irradiação, levando a uma melhora destas propriedades. Em geral, o módulo de elasticidade e a tensão de ruptura dos polímeros nos quais predomina reticulação aumenta, assim como, a elongação máxima na ruptura diminui [17]. São tais efeitos desejáveis sobre tais propriedades críticas que determinam sua seleção para uma aplicação em particular, que leva a um interesse industrial.

3.5 Mudança de cor nos polímeros irradiados

Os polímeros normalmente sofrem mudanças de coloração quando irradiados por causa da formação de radicais aprisionados. O poli(cloreto de vinila), por exemplo fica marrom, vermelho ou preto com doses entre 50-150kGy, e alguns poliolefinas tendem ao amarelo com doses da ordem de 100kGy. O poliestireno em particular é muito resistente a formação de cor. A presença de pequenas quantidades de impurezas ou aditivos aumentam a formação de coloração induzida por radiação nos materiais poliméricos [16].

3.6 A influência da taxa de dose absorvida

Na presença de oxigênio, a resistência de polímeros à radiação pode depender não somente da dose absorvida mas também da taxa de dose com a qual o polímero foi irradiado. Para diferentes materiais poliméricos, as intensidades dos efeitos da taxa de dose são diferentemente afetadas pela estrutura macromolecular, pela formação e pelas condições de radiação. Existem duas categorias principais de efeitos: os efeitos físicos da taxa de dose, resultantes dos fenômenos de difusão do oxigênio e os efeitos químicos da taxa de dose, resultantes das reações químicas dependentes do tempo da oxidação química. [8].

Existem muitos casos, em que o material apresenta uma menor resistência à radiação para doses sucessivamente mais baixas devido aos efeitos físicos da taxa de dose. Isto se deve ao fato de que a oxidação durante a irradiação causa mais danos que a irradiação na ausência de oxigênio de que quando ocorrem os efeitos da difusão de oxigênio em altas doses, a oxidação no interior diminui ou não existe [8].

Os efeitos físicos da taxa de dose são caracterizados não somente pela dependência da composição molecular do material mas também pela geometria (espessura) da amostra e são desprezíveis para taxas de dose abaixo da qual se aproxima da oxidação homogênea [8].

Por outro lado os efeitos químicos da taxa de dose independem da geometria da amostra e resultam em oxidação acelerada por dose absorvida a baixas taxas de dose, sempre que a dependência tempo/temperatura no mecanismo de oxidação química tem uma escala de tempo da mesma ordem de grandeza da duração do experimento. Também a contribuição da ramificação da cadeia é importante: em irradiações curtas, com taxas de dose altas, pode ser desprezada, mas, ao contrário, durante longos períodos, necessários para atingir a mesma dose com taxas de dose baixas, pode ter uma contribuição no número de radicais formados até maior do que os produzidos pela irradiação. No caso dos efeitos químicos

da taxa de dose não existe um limiar abaixo do que seria desprezível, mas tais efeitos tem sua importância cada vez maior para taxas de dose cada vez mais baixas [8].

3.7 Produtos gasosos

A formação de produtos gasosos acompanha a degradação de polímeros por radiação ionizante. Os gases produzidos refletem tanto a composição atômica, como a estrutura molecular do polímero [8].

Os produtos gasosos devido à irradiação são produzidos em quantidades substanciais, os quais devem ser considerados, principalmente quando a irradiação do material é feita em um recipiente fechado [8].

Um procedimento típico para a monitoração dos produtos gasosos envolve a colocação de uma série de amostras conhecidas em um tudo de vidro selado contendo uma pressão de O_2 conhecida. Após a irradiação, cromatografia gasosa e espectrômetro de massa são usadas para determinar a geração dos produtos gasosos (H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , etc.) [8].

3.8 Efeito pós-irradiação

Outro importante efeito dependente do tempo sobre a resistência dos polímeros à radiação, que ocorre em alguns materiais, é a degradação oxidativa após a irradiação. O mecanismo de degradação pós-irradiação é similar ao efeito químico da taxa de dose. Ocorre quando espécies reativas formadas no decorrer da irradiação, particularmente radicais aprisionados ou peróxidos, continuam a reagir com radicais livres ou com o oxigênio atmosférico [8].

O processo rápido de reação do O_2 com os radicais após a irradiação é facilmente visto pela observação de espectros de RPE ou UV das amostras pré-irradiadas [8].

Os efeitos pós-irradiação sobre as propriedades físicas do material podem ser severos. Em alguns casos o material irradiado pode mostrar uma pequena mudança aparente imediatamente após a exposição à radiação assim como uma degradação pode ocorrer lentamente durante um período de tempo, tais como, semanas, meses, ou alguns anos [8].

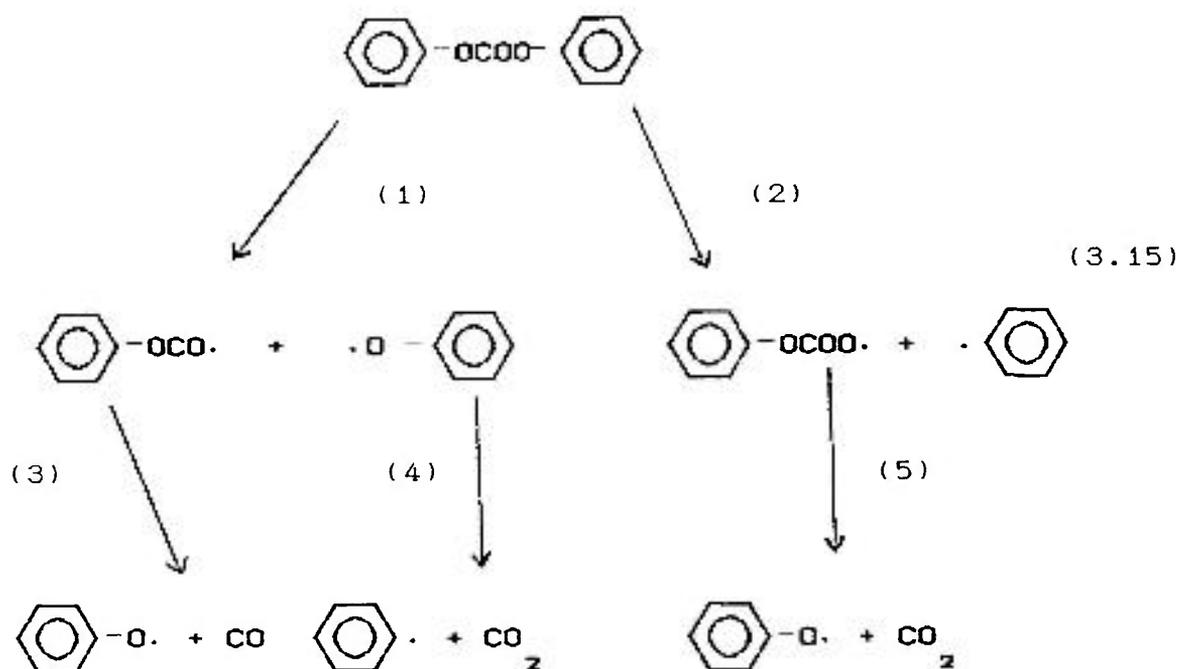
3.9 A interação da radiação gama com os policarbonatos

Poucas investigações foram publicadas sobre o efeito químico nos policarbonatos pela radiação ionizante. Evidências obtidas indicam que ocorre sobretudo cisão da cadeia polimérica principal (degradação) mas não é uma regra geral para todos os tipos de polímeros. No policarbonato LEXAN, produzido pela General Electric, quando submetido à irradiação ionizante predomina a reticulação abaixo de 50kGy e a cisão das cadeias poliméricas em doses acima de 50kGy [6].

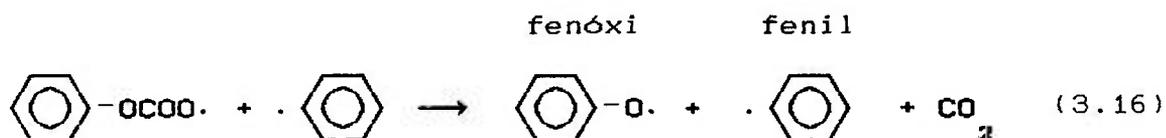
Segundo estudos feitos por Golden [17] sobre os mecanismos de degradação dos policarbonatos, mostram que a degradação devido à influência da radiação ionizante ocorre mais facilmente no iso-propileno e nas ligações dos grupos carbonila do que nos anéis benzênicos, que são altamente resistentes à ruptura.

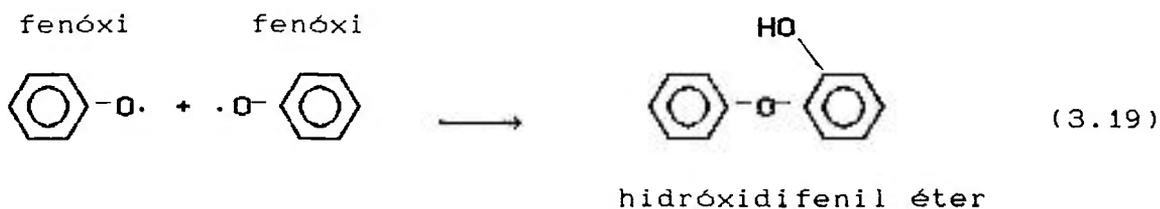
No processo de degradação, as ligações dos grupos carbonila sofrem rupturas consideráveis devido à influência da radiação ionizante, levando à produção de monóxido e dióxido de carbono em alta quantidade [17,20].

Os vários produtos isolados da ruptura das ligações dos grupos carbonila podem ser facilmente vistos no seguinte esquema [17]:



Após a ruptura das cadeias poliméricas, originando os radicais fenóxi e fenil, ocorre a recombinação destes radicais formando então o difenil éter e o hidróxidifenil éter pelas seguintes reações:





O aumento da formação dos grupos hidroxil e o aumento na relação CO/CO_2 e o valor de $G(\text{cisão})$ observado devido à irradiação do polímero em oxigênio são evidências da combinação dos radicais fenóxi e fenil com o oxigênio, os quais reduzem o grau de recombinação entre os dois radicais [171].

Os resultados mostram que as ligações dos grupos carbonila na molécula do polímero são muito susceptíveis à degradação e sugerem que o efeito de aprisionamento dos

radicais formados, fenóxi e fenil, devido à ruptura destes grupos dão origem às reações de recombinação destes radicais formados e este efeito de aprisionamento dos radicais é um fator muito importante na redução da taxa de cisão e tende a aumentar a estabilidade do polímero à irradiação [17].

Estudos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) de radicais livres produzidos pela irradiação dos policarbonatos foram relatados por alguns autores, tais como, Hama & Shinohara [20] O espectro de RPE obtido por estes autores, com fator g que indica as posições das espécies paramagnéticas com relação ao campo magnético aplicado na amostra, encontrado de 2,0034, é composto de um único sinal pontiagudo, alguns sinais únicos amplos e um pequeno sinal com estrutura hiperfina e provavelmente associados aos elétrons aprisionados, radicais de ions positivos, radicais livres do tipo fenóxi e fenil e radicais $\dot{O}-\overset{\cdot}{C}H_2-C(CH_3)_2$. Após a irradiação a temperatura de 77K o material foi submetido a recozimentos isócronos.

A elevação da temperatura causou variação do espectro tanto na forma da linha como na intensidade. A variação da forma da linha acontece em três regiões, isto é, 120-183K, 203-283K e em 283K.

A concentração das espécies paramagnéticas produzidas no PC, irradiado com raios gama a 77K foi determinada pela comparação do espectro de RPE com o difenil picrilhidrazil (DDPH) de concentração conhecida. O valor de G, determinado pela formação das espécies paramagnéticas produzidas no PC irradiado com raios gama a 77K, foi de 1,8 [20].

Sabe-se que os gases dominantes envolvidos são CO e CO₂, quando o PC é irradiado, resultado este confirmado por análises de espectrometria de massa. Para o PC irradiado com raios gama, a temperatura ambiente, com uma dose de 54kGy, as concentrações relativas do CO e CO₂ foram de 65,4% e 33,8% respectivamente. O restante, 0,8% dos gases não foi identificado. A produção absoluta de gases envolvidos também não foi determinada.

O espectro de RPE observado à temperatura ambiente mostrou-se comparativamente estável, embora decaia gradualmente e apresenta uma estrutura hiperfina, somada a um singlete largo, que pode ser visto em altas ampliações. O singlete largo pode ser atribuído à superposição de dois espectros associados aos radicais livres do tipo fenóxi e fenil.

O espectro de RPE com estrutura hiperfina aparece mais evidente nas amostras irradiadas com raios gama à temperatura ambiente para uma dose de 55kGy, como mostra a Figura 3.

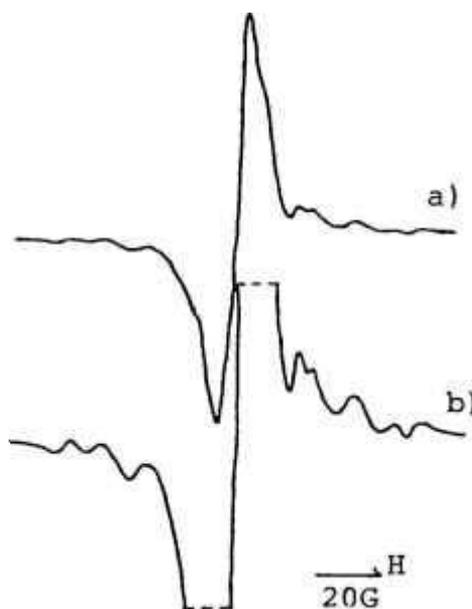
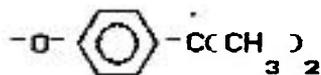


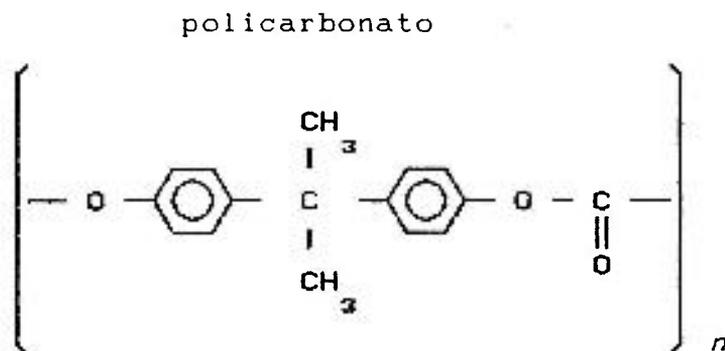
Figura 3. Espectro de RPE dos radicais estáveis a temperatura ambiente, medido à 27°C após irradiação gama a temperatura ambiente. Amplificação (b) é 3,2 vezes (a).

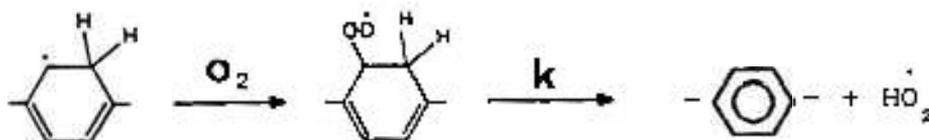
Este espectro provavelmente está associado a um radical livre composto por dois grupos metil na cadeia principal, considerando que existam vários sinais.



Existe também outra hipótese levantada por Howard [21] de que a fotólise e radiólise de polímeros contendo anéis fenil tais como o poliestireno, policarbonato etc., geram uma concentração apreciável de radicais ciclohexadienil formados via adição de átomos de hidrogênio sobre o anel fenil.

No policarbonato, os radicais alquil, do tipo ciclohexadienil, são estáveis a 20°C na ausência de oxigênio, visto que os correspondentes radicais peróxidos são instáveis a baixas temperaturas [12], sendo a instabilidade causada pela decomposição monomolecular, de acordo com a reação:





Com uma constante de velocidade $k \gg 3 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 25°C .

Outros estudos de RPE do policarbonato irradiado com raios gama, feito por Acierno, La Mantia, Spadaro, Titomolio & Calderaro [1], mencionam também a existência dos radicais ciclohexadienil com formação de radicais peróxidos.

Segundo os autores, são observadas linhas de baixa densidade ao redor do espectro principal, as quais tornam-se mais acentuados sob aquecimento até a temperatura ambiente, em vácuo, e são atribuídas aos radicais do tipo ciclohexadienil. Ao contrário, aquecendo-se o policarbonato, no ar, resulta na perda do espectro do radical ciclohexadienil e o aparecimento de espectros paralelos e perpendiculares característicos de radicais peróxidos, ROO, o que vem de acordo com a hipótese de Howard [21] (Figura 4).

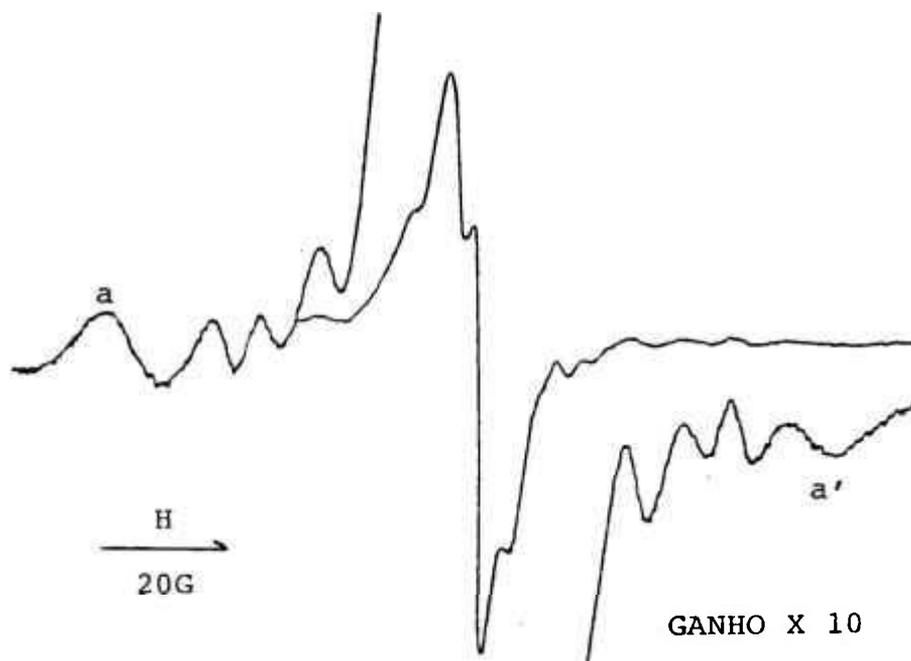


Figura 4. Espectro do policarbonato irradiado com raios gama à 77K em vácuo após aquecimento até a temperatura ambiente, mostrando linhas características dos radicais ciclohexadienil (linhas a e a').

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais

O material utilizado no presente trabalho foi o policarbonato DUROLON com massa molecular viscosimétrica média (Mv) sem irradiação, de 22.600g/mol (IN 2700), fabricado pela Policarbonatos do Brasil S/A. O material foi fornecido para estudo em forma de placa com 6mm de espessura e área de 1m².

Como os policarbonatos em geral, o DUROLON é um poliéster linear do ácido carbônico com compostos di-hidroxilados aromáticos ou alifáticos, obtidos pela reação entre o bisfenol A e o fosgênio em meio alcalino [15].

A Tabela 3 apresenta as propriedades gerais do PC DUROLON, segundo especificações do fabricante [10].

Tabela 3. Propriedades gerais do PC DUROLON 2700 [10].

PROPRIEDADES	MÉTODO ASTM	RESULTADO PC 2700	UNIDADES
Mecânicas			
Resistência à tração na Ruptura	D638	68,6	MPa
Elongação na Ruptura	D638	100	%
Resistência à Flexão	D790	90,2	MPa
Resistência ao Impacto IZOD	D256	867	J/m
Térmicas			
Temperatura de Distorção ao Calor (HDT)	D648	135	°C
Coefficiente de Expansão Linear	D696	$6,5 \times 10^{-5}$	cm/cm/°C
Óticas			
Transmitância	D1003	70-80	%
Índice de Refração	D542	1,586	%
Elétricas			
Resistência Dielétrica	D149	30	kV/mm
Resistência Volumétrica	D257	10^{16}	Ohm.cm

Considerando-se a temperatura ambiente, o módulo de elasticidade e a tensão máxima de ruptura estão no mesmo intervalo do que o de outros termoplásticos, mas o impacto e a ductilidade são notavelmente melhores [13].

A curva tensão-deformação para o policarbonato é típica de um material dúctil, consistindo de uma região inicial que segue a Lei de Hooke (deformação elástica) seguida de uma deformação plástica até a elongação máxima na ruptura de 100% (Figura 5) [13].

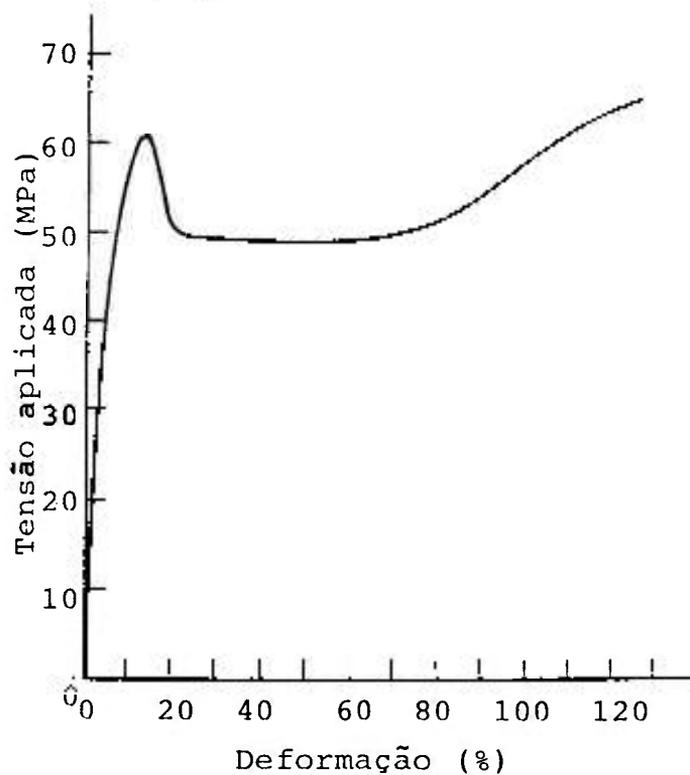


Figura 5. Curva tensão-deformação para o policarbonato à 23°C [13].

4.2 Irradiações

A avaliação da influência da radiação gam no PC DUROLON foi feita analisando-se os resultados obtidos em amostras irradiadas em uma fonte de ^{60}Co , do tipo panorâmica da Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e na Indústria-TE do IPEN. A dose máxima utilizada de 1000kGy foi adotada considerando-se um compromisso de dose suficiente para verificação de danos significativos e tempos de irradiação razoáveis (aproximadamente 30 dias). A variação da taxa de dose entre 0,22 e 4,20kGy/h foi obtida posicionando as amostras a diferentes distâncias da fonte. A atividade da fonte (em maio/95) era de 3000Ci.

As amostras submetidas à irradiação no ar foram fixadas em suportes de alumínio e foram posicionadas de frente para a fonte, propiciando uma irradiação homogênea. Tomou-se o cuidado de não sobrepor qualquer material entre a fonte e a amostra.

As amostras submetidas à irradiação em vácuo possuíam dimensão de $(12 \times 50) \text{mm}^2$, as quais foram seladas em tubos de quartzo após vácuo dinâmico de 10^{-6} Torr. Também foram fixadas em suportes de alumínio do mesmo modo que as amostras irradiadas no ar.

4.3 Métodos

Para avaliação do efeito da radiação no policarbonato diversos tipos de ensaios foram realizados:

4.3.1 Ensaio Mecânicos

Como todos os outros materiais, os polímeros estão sujeitos à ruptura mecânica quando submetidos a condições de carga máxima, ou seja, uma tensão excessivamente alta levando à ruptura do material [2].

Com efeito da tensão, definida como sendo a força exercida sobre uma determinada área da secção transversal original, tem-se a deformação [36].

Uma curva tensão-deformação pode ser considerada como um bom início para a caracterização de um dado polímero, onde pode ser visto a elongação. A curva mostra a tensão de ruptura e a área sob a curva (o trabalho para a ruptura) é uma indicação grosseira da resistência do polímero [2].

A Figura 6 mostra curvas esquemáticas tensão-deformação para quatro materiais bastante diferentes: duro e quebradiço, duro e compacto, mole e compacto e mole e fraco [2].

(a)-Duro e quebradiço- Materiais que se caracterizam por elevado módulo de elasticidade. Não existe ponto definido de escoamento e a elongação na ruptura é baixo.

(b)-Duro e compacto- Tais materiais tem alto módulo de elasticidade, resistência ao escoamento, resistência máxima à tração e elongação na ruptura.

(c)-Mole e compacto- Tais materiais tem baixo módulo de elasticidade e ponto de escoamento. A elongação na ruptura é elevada e a resistência máxima à tração é geralmente muito mais elevada do que a resistência ao escoamento.

(d)-Mole e fraco- Tais materiais tem baixo módulo de elasticidade, baixa resistência ao escoamento e baixa resistência máxima à tração e a elongação na ruptura é baixo [2].

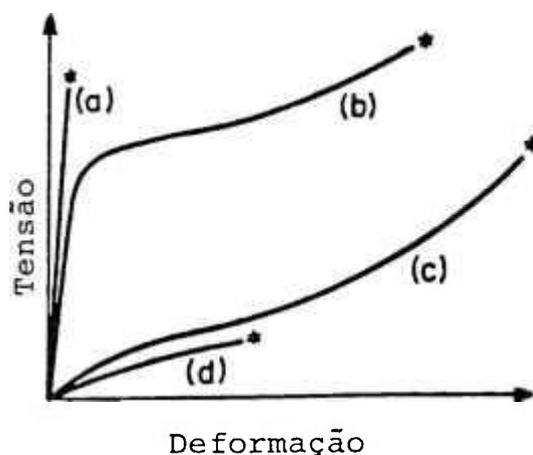
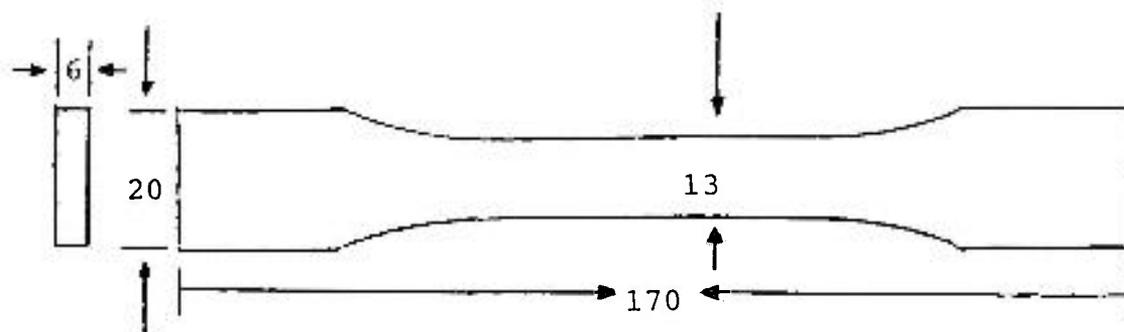


Figura 6. Curvas Tensão-Deformação para quatro materiais: (a) duro e quebradiço; (b) duro e compacto; (c) mole e compacto; (d) mole e fraco.

O policarbonato, quando submetido a ensaios mecânicos do tipo tensão-deformação, apresenta não só uma tensão de ruptura alta como também um valor para a elongação alto, o que leva a classificá-lo como duro e compacto.

Para os ensaios mecânicos do tipo tensão-deformação, no qual foi submetido o policarbonato DUROLON, utilizou-se uma máquina Instron, modelo 1125, do Departamento de Metalurgia-MM do IPEN. Os corpos de prova foram confeccionados de acordo com a norma ASTM-D638, conforme Figura 7.



Dimensões em mm

Figura 7. Corpo de prova para ensaios mecânicos conforme a norma ASTM D638.

Para cada valor de dose foram utilizados 5 corpos de prova, com a velocidade da ponte de 50mm/min, que permitiu uma duração do ensaio de aproximadamente 3 minutos para as amostras não irradiadas, duração esta dentro da especificação da norma. Destes ensaios foram determinadas a resistência à tração e a elongação no ponto de ruptura.

Outro ensaio mecânico também útil para caracterizar materiais poliméricos e que fornece resultados significativos é a dureza, que é definida pela resistência da superfície do material à penetração. Como se pode esperar, a

dureza e a resistência a tração estão intimamente relacionadas. A escala Rocwell de dureza, uma das mais comuns, é medida pela profundidade de penetração de uma pequena bilha padronizada. A penetração desta bilha, que é uma esfera de aço duro ou de carbeto de tungstênio, é feita mediante uma força pré-fixada. Muitas escalas Rocwell foram estabelecidas para materiais com diferentes faixas de dureza. Estas escalas diferem entre si nas dimensões da bilha e na carga aplicada [36].

No presente trabalho a esfera utilizada foi de carbeto de tungstênio e a escala adotada foi a M.

Os ensaios mecânicos do tipo Dureza Rocwell na escala M foram realizados no Laboratório de Ensaio Mecânicos da COPESP II, sendo efetuadas em média 5 indentações em cada corpo de prova de $(20 \times 35) \text{mm}^2$, de acordo com a norma ASTM-D785, e os resultados foram comparados com os obtidos nos ensaios de tensão-deformação.

Tanto para os ensaios mecânicos do tipo tensão-deformação como para os do tipo dureza a taxa de dose utilizada na irradiação do policarbonato DUROLON foi de $1,5 \text{kGy/h}$, com intervalo de dose entre 0 à 500kGy , sendo as irradiações realizadas no ar à temperatura ambiente.

4.3.2 Ensaio Ótico

As alterações nas propriedades óticas foram avaliadas por meio da modificação na coloração do policarbonato, portanto na taxa de luz por ele transmitida, no caso, da transmitância do material.

A transmitância, por sua vez, é definida como sendo a razão entre a luz transmitida, que atravessa o corpo de prova, pela luz incidente [5].

O índice de refração é aproximadamente $n=1,5$ para a maioria dos materiais poliméricos e, por consequência, a transparência pode ser no máximo de 96%, com uma perda de 4% da luz sendo refletida na interface polímero-ar. No caso do policarbonato estudado, a transparência é de aproximadamente 86% [11].

O mais transparente dos polímeros é o poli(metil metacrilato), Figura 8, que tem no máximo 92% de transparência, no intervalo de 430-1110nm. A maioria dos polímeros geralmente absorvem radiação infravermelho, que é o caso também do policarbonato [11].

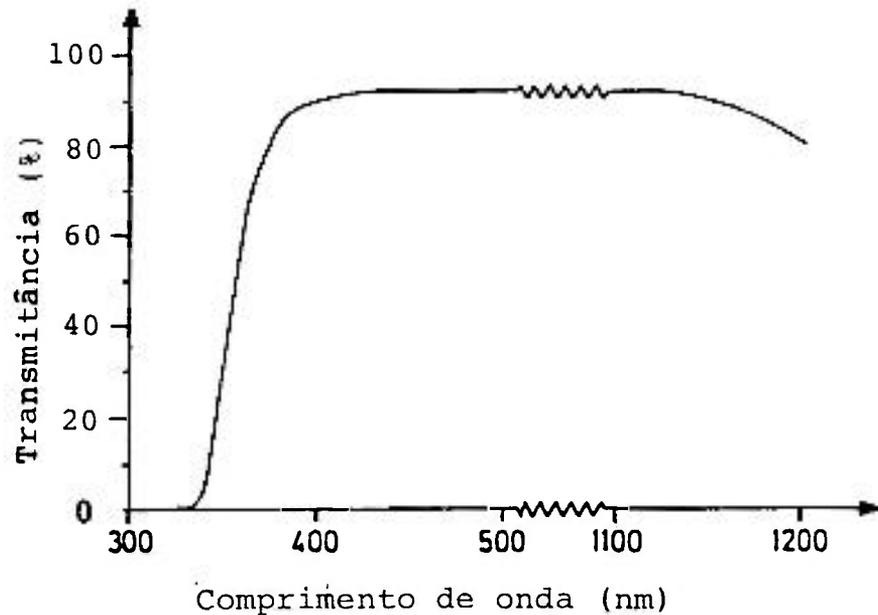


Figura 8. Transmitância em função do comprimento de onda para o poli(metil metacrilato) (PMMA) [11].

No presente trabalho, as alterações nas propriedades óticas foram analisadas por meio de ensaios de transmitância, em corpos de prova de $(12 \times 50) \text{mm}^2$, utilizando-se um espectrofotômetro Hitachi, modelo 100-40, da Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e na Indústria-TE do IPEN, com um comprimento de onda de 555nm.

Quanto às condições de irradiação, as amostras foram irradiadas com taxas de dose entre 0,22 e 4,20kGy/h e doses entre 0 e 500kGy, à temperatura ambiente no ar e em vácuo. Neste caso elas foram seladas em tubos de vidro com pressão de 10^{-6} Torr.

4.3.3 Ensaio de Viscosidade

A determinação da viscosidade de soluções poliméricas é um método frequentemente utilizado para caracterizar polímeros por causa de ser rápido e simples [30].

Para uma série de polímeros o volume das macromoléculas aumenta com a massa molecular e isto também ocorre com o policarbonato. Dessa forma, o aumento da viscosidade se relaciona com a massa molecular. A viscosidade relativa, n_{rel} , está relacionada com a viscosidade específica, n_{esp} , por meio da relação:

$$n_{esp} = n_{rel} - 1 = (n - n_0)/n_0 = (t - t_0)/t_0 \quad (4.1)$$

onde t e t_0 são respectivamente as medidas dos tempos de escoamento da solução polimérica e do solvente utilizado [30].

A viscosidade, n , de uma série de soluções de polímeros diluídos (normalmente entre 10^{-3} a 10^{-2} g/mL) é

comparada à do solvente, n_0 , pela seguinte equação:

$$n_{\text{esp}}/C = \frac{(n - n_0)}{n_0 \times C} = \frac{(t - t_0)}{t_0 \times C} \quad (4.2)$$

onde a viscosidade específica, n_{esp} , dividida pela concentração, C , é denominada viscosidade reduzida, n_{red} . Por causa da interação entre as moléculas, este resultado é dependente da concentração e o gráfico de n_{esp}/C vs C é uma linha reta, a qual permite uma extrapolação para uma diluição infinita [7]. A intersecção é denominada limite da viscosidade relativa ou viscosidade intrínseca, com o símbolo $[n]$, isto é [18]:

$$[n] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{n_{\text{esp}}}{C} \quad (4.3)$$

A viscosidade intrínseca pode também ser determinada de uma maneira mais simples, por meio da relação deduzida por Schulz-Blaschke [8]:

$$[n] = n_{\text{red}} / (1 + k n_{\text{esp}}) \quad (4.4)$$

onde k é uma constante, valendo 0,28 para o PC [8].

A viscosidade das soluções poliméricas é medida com três tipos de viscosímetros: capilar, rotacional e viscosímetro de bola. A viscosidade intrínseca é mais frequentemente determinada com viscosímetros capilares [30].

Os dois tipos de viscosímetros capilares são o OSTWALD e UBBELOHDE (Figura 9), sendo o do tipo UBBELOHDE o mais utilizado na caracterização de polímeros. Os viscosímetros capilares tem em média de 10 a 20cm de comprimento e um diâmetro interno entre 0,3 e 0,4mm [30].

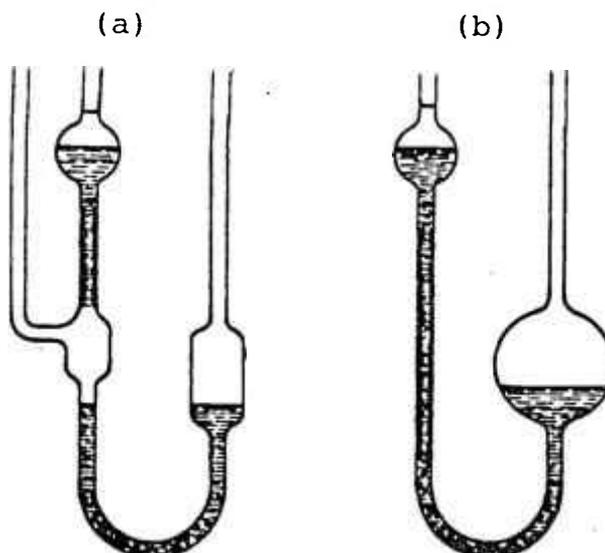


Figura 9. Diagrama mostrando o Viscosímetro UBBELOHDE (a) e o Viscosímetro OSTWALD (b) [30].

O diâmetro do capilar de um viscosímetro é selecionado de maneira que a viscosidade relativa, n_{rel} , esteja entre 1,2 e 2 e a concentração da solução do polímero entre 0,1 e 1 g/100cm³ [30].

O clorofórmio e o cloreto de metileno são os solventes utilizados nos policarbonatos. O Cloreto de Metileno é um solvente de baixa flamabilidade e toxicidade e é o mais utilizado. Os hidrocarbonetos, álcoois alifáticos, éteres e cetonas não dissolvem os policarbonatos [13].

No caso do policarbonato DUROLON, para se obter uma viscosidade relativa de 1,8, a concentração utilizada foi de 0,8 g/100cm³ em Cloreto de Metileno e foram efetuadas, em média, cinco medidas de viscosidade para cada dose de irradiação.

Outra grandeza importante no estudo do efeito da radiação em polímeros é o número de cisões da cadeia polimérica principal por 100 eV de energia absorvida (G dos radicais). No caso de polímeros cujo efeito predominante é a cisão, G é proporcional à dose de radiação absorvida, que pode ser deduzido a partir de medidas da viscosidade intrínseca, $[\eta]$.

A relação entre a viscosidade intrínseca, $[\eta]$, e a massa molecular viscosimétrica média, \bar{M}_v , é dada pela relação de Mark-Houwink [9,35]:

$$[\eta] = K\bar{M}_v^a \quad (4.5)$$

onde K e a são constantes relacionadas com o solvente utilizado. No caso do PC DUROLON, para o solvente utilizado, o Cloreto de Metileno, K e a valem respectivamente $1,23 \times 10^{-5}$ dL/g e 0,83 à 20°C [29].

A partir do gráfico de $10^6/\bar{M}_v$ vs dose, obtém-se o valor do coeficiente de degradação (G), dado por [3]:

$$10^6/\bar{M}_v = 10^6/\bar{M}_{v_0} + 0.054GR \quad (4.6)$$

onde \bar{M}_{v_0} e \bar{M}_v são as massas moleculares médias viscosimétricas antes e após a irradiação e R é a dose absorvida.

As alterações da massa molecular, conseqüentemente do coeficiente de degradação (G), foram determinadas utilizando-se um viscosímetro do tipo UBBELHODE com um tamanho de capilar de 0,58mm, para posterior cálculo da viscosidade intrínseca, $[\eta]$, e da massa molecular viscosimétrica média, \bar{M}_v .

As condições de irradiação adotadas foram as mesmas dos ensaios óticos.

4.3.4 Ensaio de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é um método de alta sensibilidade para a detecção de radicais livres [23].

Em geral os polímeros são diamagnéticos, isto é, todos os momentos magnéticos eletrônicos são compensados em pares pelos spins opostos. Os elétrons desemparelhados aparecem somente pela ruptura das ligações e é o que ocorre no policarbonato DUROLON quando submetido à radiação [23].

Assim, é possível detectar, os radicais livres obtidos pela ruptura da cadeia polimérica principal do policarbonato DUROLON quando submetido à radiação gama, pois eles possuem vida suficientemente longa e estão presentes em concentrações compatíveis com a sensibilidade do equipamento e não produzem sinais com largura de linha demasiadamente grande.

As espécies que foram observadas, ou seja os radicais livres, são as que foram aprisionadas na amostra após o aparecimento dos produtos primários da absorção de energia pela matéria, como efeito da irradiação no PC DUROLON.

A identificação dos radicais livres formados no PC DUROLON submetido à radiação gama foi feita por meio dos espectros de RPE obtidos em um equipamento Jes-Me ESR, do Departamento de Proteção Radiológica-NP do IPEN. Para os ensaios de RPE as amostras de policarbonato DUROLON foram irradiadas à temperatura ambiente no ar com raios gama com taxas de dose entre 0,22 e 4,20kGy/h e doses entre 0 e 500kGy.

4.3.5 Ensaios de Análise Térmica do tipo Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Um parâmetro importante de um polímero amorfo é a temperatura de transição vítrea, T_g , que está relacionada com a movimentação de segmentos na região amorfa do polímero durante sua transição do estado sólido para o líquido [34].

Vários métodos são conhecidos para determinar a T_g . Alguns deles dependem das mudanças em função da temperatura de alguns parâmetros físicos, tais, como volume específico, coeficiente de expansão, capacidade térmica, constante dielétrica ou de módulos dinâmicos. A análise térmica é frequentemente aplicada para a determinação de T_g [26].

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC-Differential Scanning Calorimeter) é uma técnica de análise térmica que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de um material em função da temperatura. No DSC, duas amostras são encapsuladas, uma delas de referência, que é simplesmente um cadinho vazio, e a amostra propriamente dita, com a substância a ser medida, as quais são termicamente isoladas uma da outra e são aquecidas

em ambientes idênticos à uma taxa de aquecimento e resfriamento linear conforme Figura 10 [34].

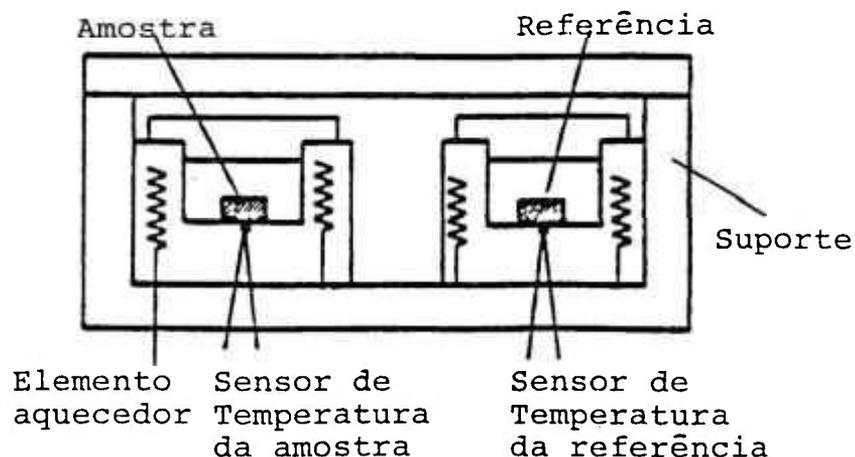


Figura 10. Representação esquemática da célula de medida do DSC [34].

A curva resultante é chamada termograma ou espectro térmico, onde são detectadas informações relevantes sobre a temperatura, taxa de aquecimento, taxa de resfriamento e taxa de transformação [34].

Por esta técnica pode-se medir além da temperatura de transição vítrea, as temperaturas de fusão, cristalização, oxidação, e os valores de entalpia em cada processo conforme Figura 11 [24].

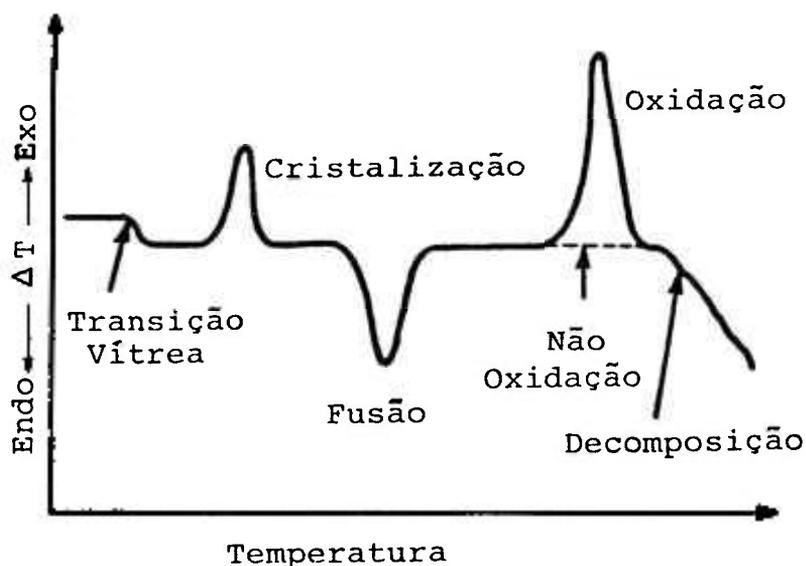


Figura 11. Curva esquemática DSC de um polímero típico [28].

No caso do policarbonato DUROLON as curvas DSC foram obtidas por meio do equipamento Shimadzu-DSC-50, da Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e na Indústria-TE do IPEN. O cálculo da temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras foi obtido por meio da segunda curva de aquecimento do material. O cadinho utilizado para o encapsulamento das amostras foi de alumínio e os ensaios foram realizados em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50mL/min. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

As amostras para obtenção das curvas DSC foram obtidas através das amostras usadas para as medidas óticas e portanto as condições de irradiação foram as mesmas dos ensaios óticos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efeito da radiação gama nas propriedades mecânicas

5.1.1 Tensão de ruptura

A Figura 12 mostra a resistência à tração no ponto de ruptura em função da dose absorvida para o policarbonato DUROLON. O valor inicial, sem irradiação, de 65,7MPa está dentro das especificações do fabricante, Policarbonatos do Brasil S.A. Pode-se observar que, até 20kGy não ocorrem alterações significativas na resistência à tração no ponto de ruptura. Acima deste valor nota-se um decréscimo gradativo chegando a uma queda de 15% de seu valor inicial para uma dose de 500kGy.

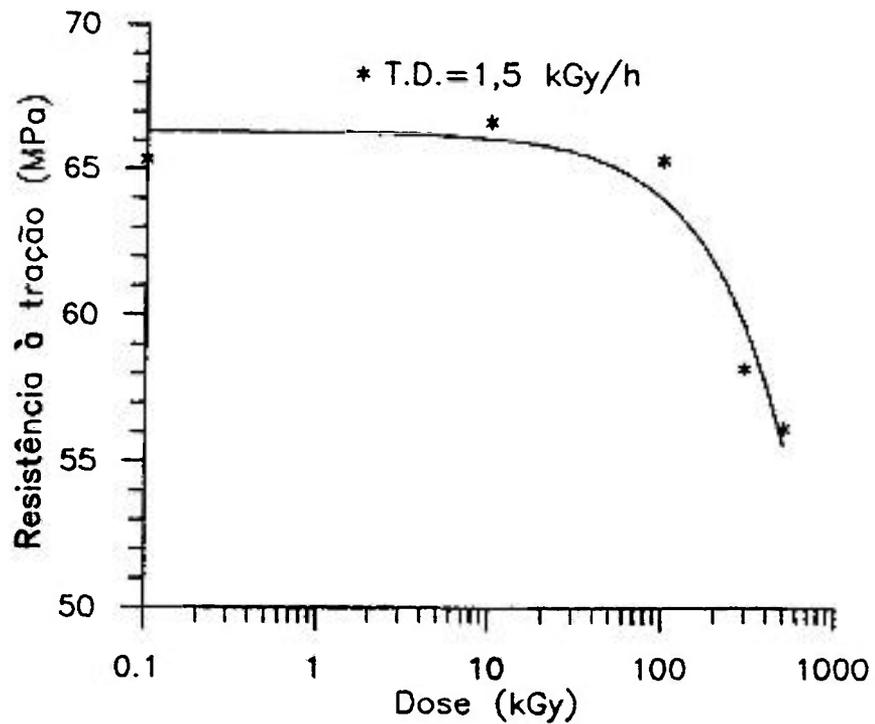


Figura 12. Resistência à tração no ponto de ruptura em função da dose absorvida para o PC DUROLON.

Para o PC DUROLON, conforme Figura 12, para 200kGy tem-se uma redução na resistência à tração de apenas 7% do valor inicial.

Normalmente, quando ocorre uma queda na resistência à tração, predomina o fenômeno da cisão das cadeias poliméricas, que leva à degradação do material. Pela Figura 12, tem-se a indicação de que este fenômeno ocorre no PC DUROLON. Esta não é uma regra geral para todos os policarbonatos. Por exemplo, no LEXAN, até 50kGy ocorre

reticulação e acima de 50kGy ocorre a cisão, portanto, os dois efeitos estão presentes, e os policarbonatos apresentam diferentes comportamentos quando são irradiados, conforme as condições de fabricação e processo [6].

5.1.2 Elongação

A elongação máxima na ruptura em função da dose pode ser vista na Figura 13. Aqui também, não é notada dependência significativa da elongação no ponto de ruptura entre 0 e 20kGy, apresentando seu valor original, sem irradiação, de 102%, valor este de acordo com as especificações do fabricante. Acima de 20kGy nota-se um decréscimo acentuado, chegando a metade do seu valor inicial para uma dose de 500kGy .

Este é um resultado importante, pois, na prática, quando não se necessita de uma descrição de todas as propriedades de um polímero, a elongação no ponto de ruptura é uma grandeza significativa. Não a elongação por si só, mas o valor da dose para o qual a elongação decresce até a metade de seu valor original. Tal parâmetro é utilizado em compilações de dados de materiais poliméricos como uma medida da estabilidade de polímeros devido à irradiação [37].

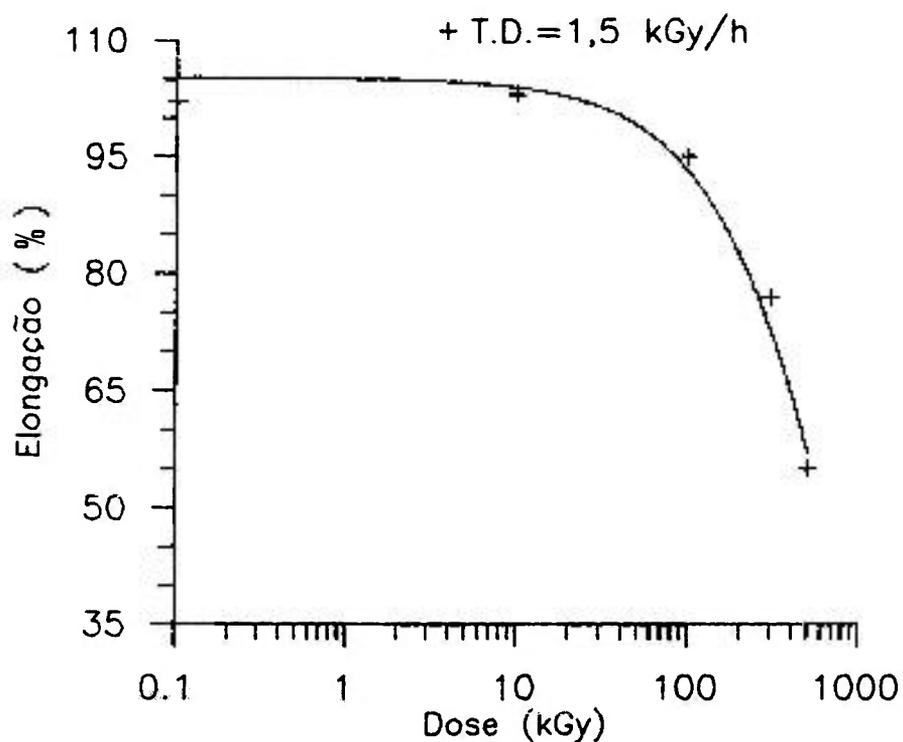


Figura 13. Variação da elongação máxima na ruptura em função da dose absorvida para o PC DUROLON.

Por meio da Figura 13 observa-se que o PC DUROLON apresenta um valor inicial sem irradiação para a elongação de 102%, valor este, relativamente alto, que demonstra sua excelente ductilidade, permitindo, desta maneira, que o material seja facilmente usinado sem quebras ou fissuras.

5.1.3 Dureza

A Figura 14 mostra a Dureza Rockwell na escala M em função da dose absorvida. O comportamento é idêntico ao obtido com a resistência à tração no ponto de ruptura, conforme a Figura 12. Nota-se que, para uma dose de 1000kGy o valor obtido sofre uma queda de 30% do valor original.

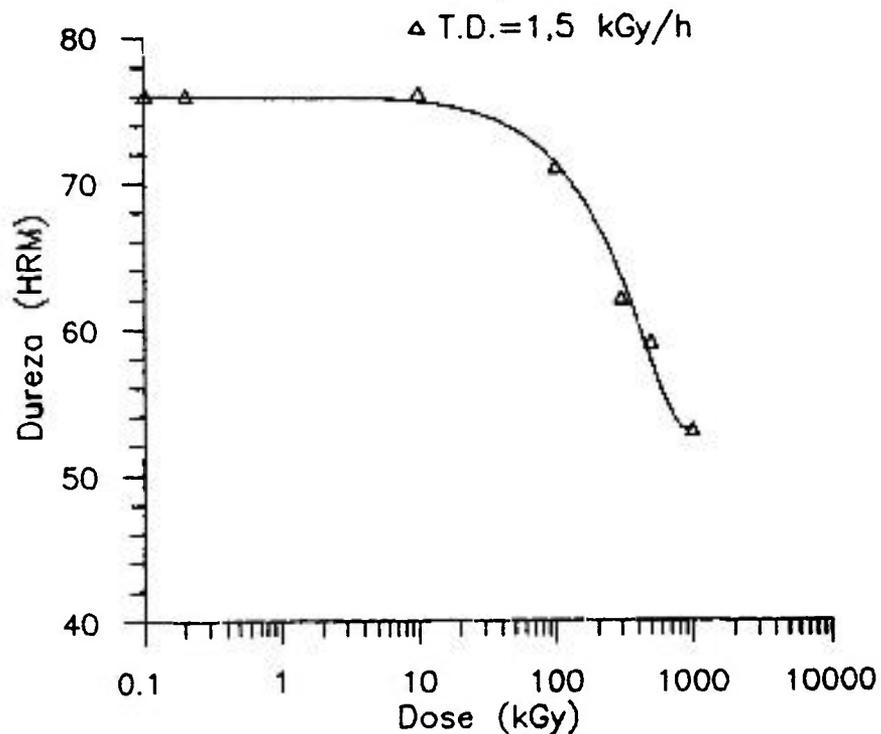


Figura 14. Variação da Dureza em função da dose para o PC DUROLON.

Aqui também, para os ensaios de dureza, como para os ensaios de resistência a tração no ponto de ruptura, o policarbonato apresenta uma excelente resistência mecânica quando submetido à radiação, permitindo chegar a uma dose alta de 1000kGy apresentando somente uma queda de 30% de seu valor inicial sem irradiação.

Comparando-se os resultados obtidos da resistência à tração, alongação e dureza com os obtidos com outros materiais alternativos, por exemplo, o poli(metilmetacrilato) PMMA [4], nota-se que o PC DURELON possui uma excelente estabilidade mecânica quando submetido à radiação gama sendo facilmente usinável, devido à sua ductilidade, torna-se um material candidato a confecção de peças a serem utilizadas em ambientes nucleares, onde estas propriedades são importantes, por exemplo, flanges.

5.2 Efeito da radiação gama nas propriedades óticas

5.2.1 Transmitância

A Figura 15 mostra a variação da transmitância em função do tempo decorrido após o término da irradiação para diferentes doses.

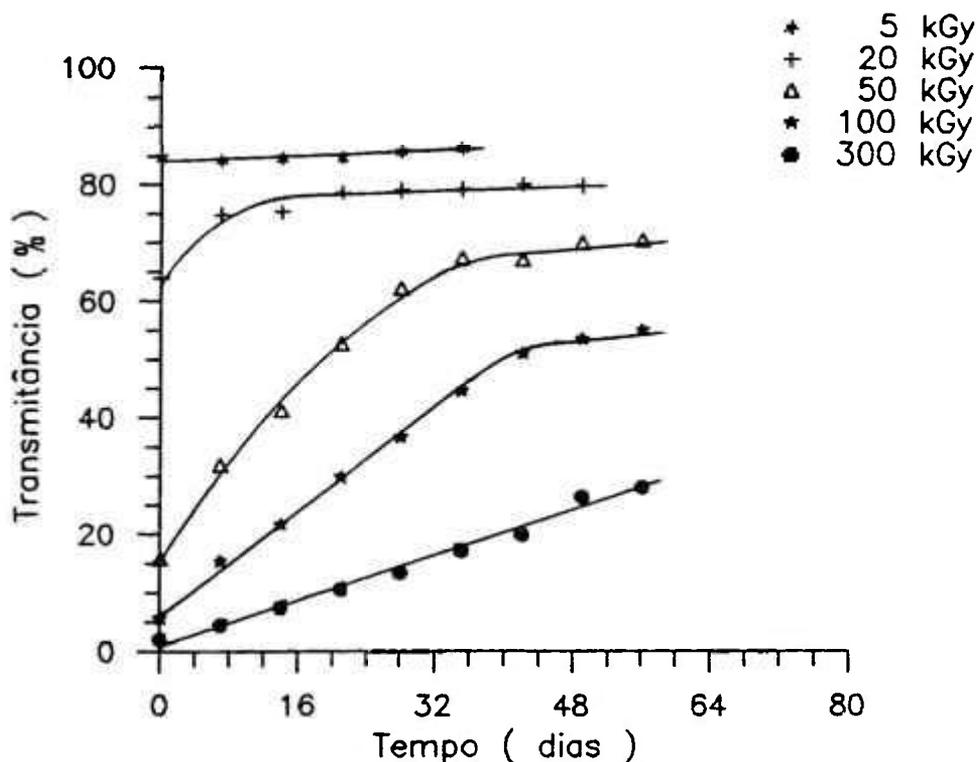


Figura 15. Variação da transmitância em função do tempo decorrido após o término da irradiação para diferentes doses.

Observa-se um aumento na transmitância, que tende a um valor estável, mostrando um certo processo de estabilização da coloração do material.

Quando o PC DURELON é irradiado à temperatura ambiente observa-se que as amostras obtêm uma coloração inicialmente verde. A intensidade da coloração aumenta com o aumento da dose, conseqüentemente com o aumento da degradação

do material. Durante a estabilização da coloração do material, vista na Figura 15, o verde inicial decresce gradativamente, dando lugar a uma coloração final amarela.

Este efeito foi observado no PMMA e o mesmo ocorre com o PC DUROLON, onde a princípio, a massa molecular decresce consideravelmente, com a evolução de gases tais como, CO_2 , CO , H_2 , e CH_4 , o que significa que o polímero sofre degradação durante a irradiação. O polímero desenvolve uma cor amarela, que muda para um marrom com doses de radiação alta. A cor é mantida em vácuo mas desaparece quando exposto ao ar. O desaparecimento da cor começa pela superfície do material polimérico e se move até o interior à temperatura ambiente. Se a temperatura é aumentada para 80°C o fenômeno da descoloração é acelerado. Esta descoloração é atribuída essencialmente a formação de radicais livres, durante a irradiação do polímero, que quando aprisionados no polímero, reagem com o oxigênio e são destruídos [18].

Na Figura 15 pode-se observar que o tempo para que a amostra perca totalmente a coloração verde e permaneça somente a coloração amarela depende da dose na qual foi submetida o material: quanto maior a dose, maior o tempo de estabilização da coloração da amostra. Isto é de se esperar, pois quanto maior a dose maior a concentração de radicais livres formados. Isto sugere que existe alguns tipos de

radicais livres aprisionados que vão decaindo lentamente com o tempo e que estes radicais são os responsáveis pela coloração verde.

Outra maneira de visualizar o efeito da variação da transmitância com o tempo de estabilização da coloração da amostra é por meio da Figura 16, que expressa curvas da transmitância medida a diferentes tempos após o término da irradiação em função da dose.

Pela curva a), medida logo após o término da irradiação, nota-se que até 5kGy não ocorrem alterações significativas no PC DUROLON. Acima deste valor a transmitância cai acentuadamente, chegando a 3% para uma dose de 300kGy, alterando sobremaneira as propriedades óticas.

Nota-se também na Figura 16 que o processo de estabilização da coloração da amostra é mais pronunciado em doses maiores que 10kGy.

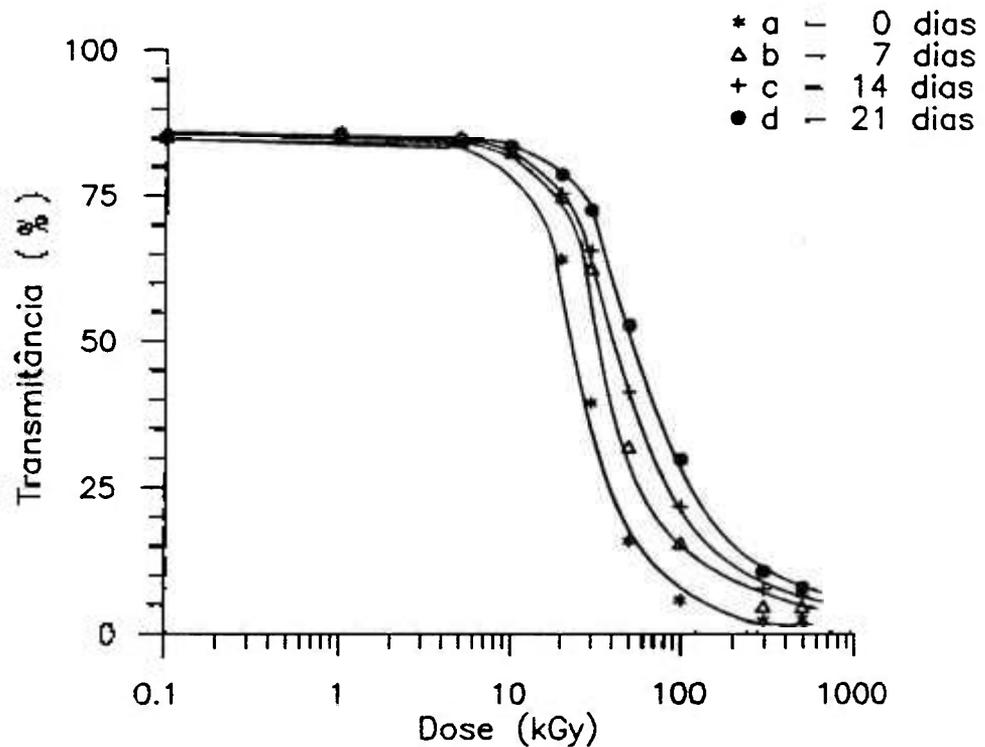


Figura 16. Variação da transmitância medida a diferentes tempos após o término da irradiação em função da dose.

Em termos práticos, se de um lado o PC DUROLON possui excelente estabilidade mecânica quando submetido à radiação gama, o mesmo não pode ser dito em relação às propriedades óticas, onde acima de 5kGy a transparência do material decresce acentuadamente, dose esta relativamente baixa para aplicações nucleares.

5.3 Efeitos da radiação gama na viscosidade

5.3.1 Viscosidade intrínseca e massa molecular

A variação da Viscosidade Intrínseca ($[\eta]$) em função da dose para o PC DUROLON é vista na Figura 17.

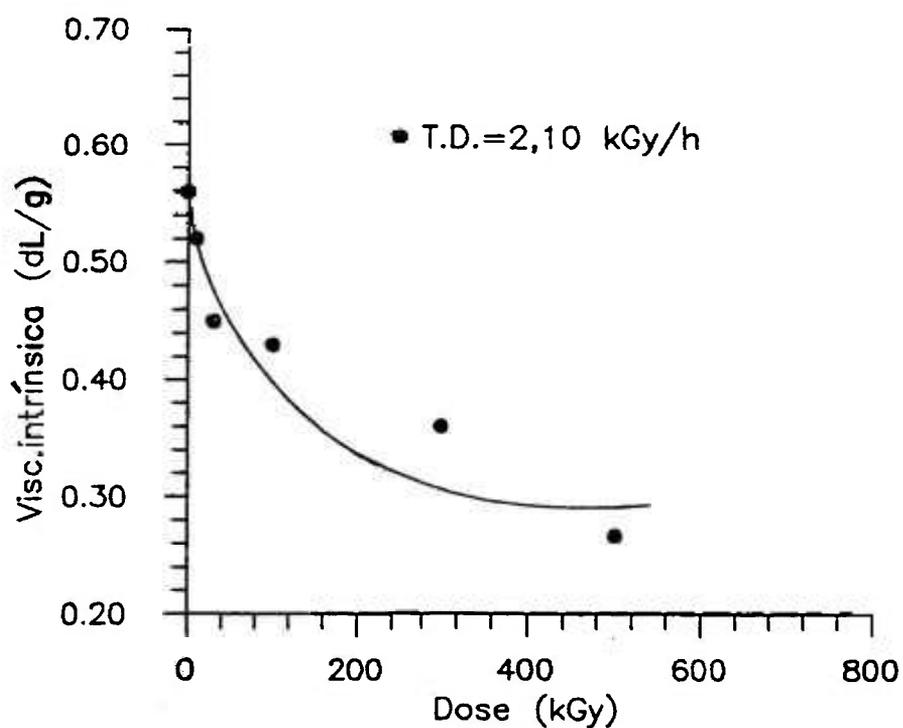


Figura 17. Variação da Viscosidade Intrínseca em função da dose para o PC DUROLON.

O policarbonato normalmente tem viscosidade intrínseca no intervalo de 0,50-0,55dL/g, determinada em clorofórmio à 30°C [13].

Como visto no Capítulo 4, a massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v) está relacionada com a viscosidade intrínseca $[\eta]$, por meio da relação (4.5).

A variação do inverso da Massa Molecular Viscosimétrica Média (\bar{M}_v) em função da dose de radiação para o PC DUROLON é visto na Figura 18.

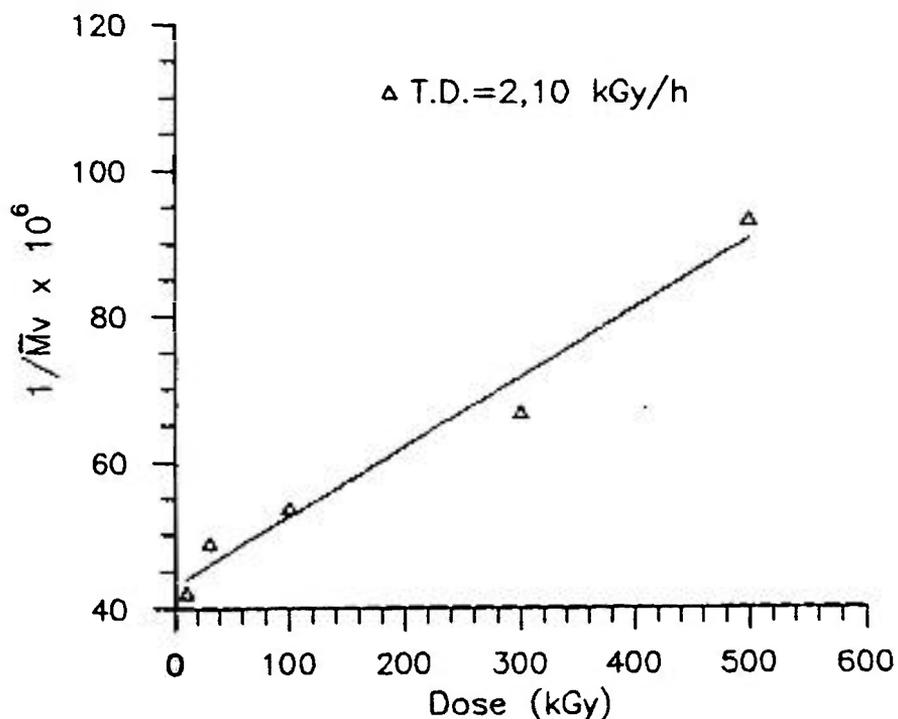


Figura 18. Variação do inverso da massa molecular viscosimétrica média em função da dose para o PC DUROLON.

Nota-se que a viscosidade do material diminui com o aumento da dose absorvida, indicando que ocorre uma diminuição (cisão) das cadeias poliméricas levando a degradação do material por irradiação, o que está de acordo com os resultados citados anteriormente. O valor inicial da viscosidade intrínseca $[\eta]$ sem irradiação é de aproximadamente 0,56dL/g, chegando a 0,27dL/g para uma dose de 500 kGy, o que representa uma queda de 48% do seu valor inicial.

Aqui também pode-se concluir que o PC DUROLON é um polímero bem resistente à radiação, pois para uma dose relativamente alta, de 500kGy, houve uma queda de 50% da viscosidade do material e o mesmo foi observado com relação à alongação.

Pela Figura 17, apenas houve diminuição da viscosidade devido a radiação, o que reforça a indicação de que ocorre um processo de cisão. Como já foi visto anteriormente ocorre inicialmente para alguns tipos de policarbonato, como no caso do LEXAN [6], um aumento na viscosidade, o que é atribuído ao fenômeno de reticulação.

5.4 Identificação dos radicais formados durante a irradiação por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

O espectro de RPE de uma amostra irradiada a temperatura ambiente com uma dose de 100kGy no ar, medido logo após a irradiação pode ser visto na Figura 19. O espectro foi obtido utilizando-se as seguintes condições de ensaio: campo magnético de 3380G com varredura de ± 250 G, potência de 0,1mW, ganho de $5,0 \times 10^3$, resposta de 0,3s e módulo de largura de 5,0G.

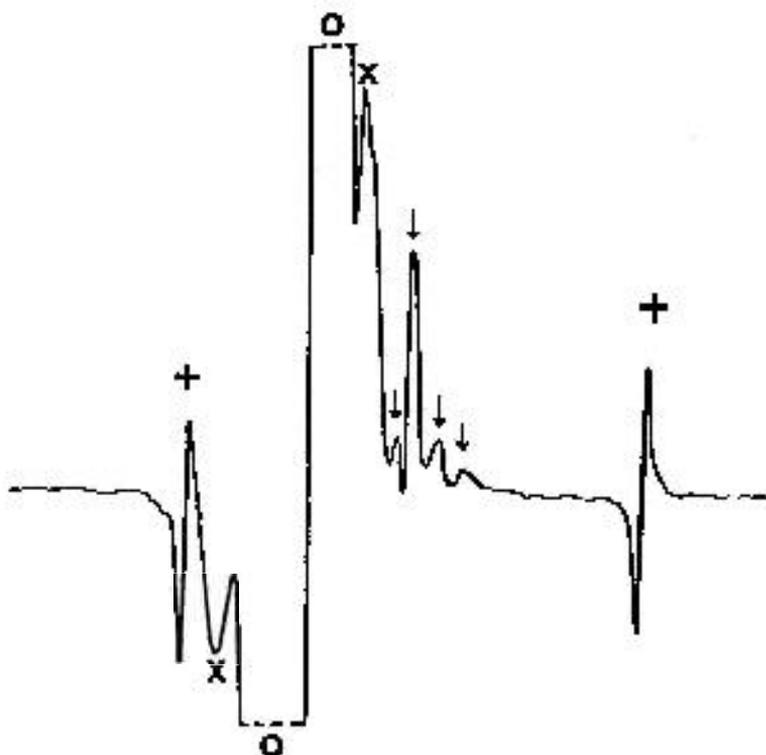


Figura 19. Espectro de RPE à temperatura ambiente no ar para uma dose de 100kGy, medido logo após a irradiação.

+ - padrão Mn^{++} , x - radical fenil,

o - radical fenóxi, ↓ - estrutura hiperfina.

Pode-se ver um espectro com estrutura hiperfina somado a mais dois sinais pontiagudos. Os dois sinais pontiagudos podem ser atribuídos aos radicais livres do tipo fenóxi e fenil produzidos pela ruptura dos grupos carbonila na cadeia principal devido a radiação gama, como foi observado por Golden & Hama [17,20]. À medida que ocorre a recombinação entre os radicais fenóxi e fenil, o sinal do radical fenil visto no espectro de RPE desaparece e portanto a recombinação passa a ser vista pela superposição de dois sinais, um sinal largo que estaria associado ao radical fenil e um sinal amplo que estaria associado ao radical fenóxi.

Considerando-se que existem vários sinais, a estrutura hiperfina do espectro de RPE pode estar provavelmente associada a um radical livre composto por dois grupos metil na cadeia principal, como foi suposto por Hama & Shinohara [20].

Também a hipótese de Howard [21] e Acierno [1] deve ser levada em consideração, uma vez que foi observado no PC DUROLON o mesmo que foi observado no policarbonato por eles investigado: amostras de PC DUROLON irradiadas em vácuo e mantidas em vácuo após irradiação, permaneceram com a coloração inicial verde, não havendo, portanto, a estabilização da coloração do material que dá lugar à coloração final amarela. Isto pode levar à suposição de que

exista um ou talvez mais radicais aprisionados que se recombinaem com o oxigênio. Segundo a hipótese de Golden [17], estes radicais seriam o fenóxi e o fenil e segundo Howard [21] este radical seria o ciclohexadienil. Também, este radical que decai, se recombinaado com o oxigênio, é o responsável pela cor verde observada, já que esta coloração só desaparece quando a amostra entra em contato com o ar.

Sabe-se que o fator g indica as posições das espécies paramagnéticas com relação ao campo magnético aplicado na condição ressonante, isto é [22]:

$$E = h\mu = g\mu_o H_1 \quad (5.1)$$

O fator g para o policarbonato foi calculado em relação ao padrão Manganês, ($g_1=1,981$), por meio da seguinte equação:

$$g = g_1 (1 + \Delta H/H_1) \quad (5.2)$$

Onde ΔH é a diferença, em Gauss, entre o quarto pico do padrão Manganês (g_1) e o pico em estudo, e H_1 é o campo aplicado na condição ressonante da amostra.

O fator g, calculado para o PC DUROLON, foi de 2,0047, relacionado ao pico central, que é maior e pontiagudo, é associado ao radical fenóxi. A título de comparação, o fator g encontrado para outro tipo de PC DUROLON [3] foi de 2,0049.

5.5 Efeito da radiação gama na temperatura de transição vítrea (Tg)

Sabe-se que a diminuição do comprimento da cadeia polimérica ou diminuição da massa molecular devido a degradação do material, ocasiona uma diminuição na Tg. Por outro lado, o aumento do comprimento da cadeia ou o acréscimo da massa molecular ocasiona um aumento na Tg [33].

A temperatura de transição vítrea (Tg) em função da dose absorvida é mostrada na Figura 20.

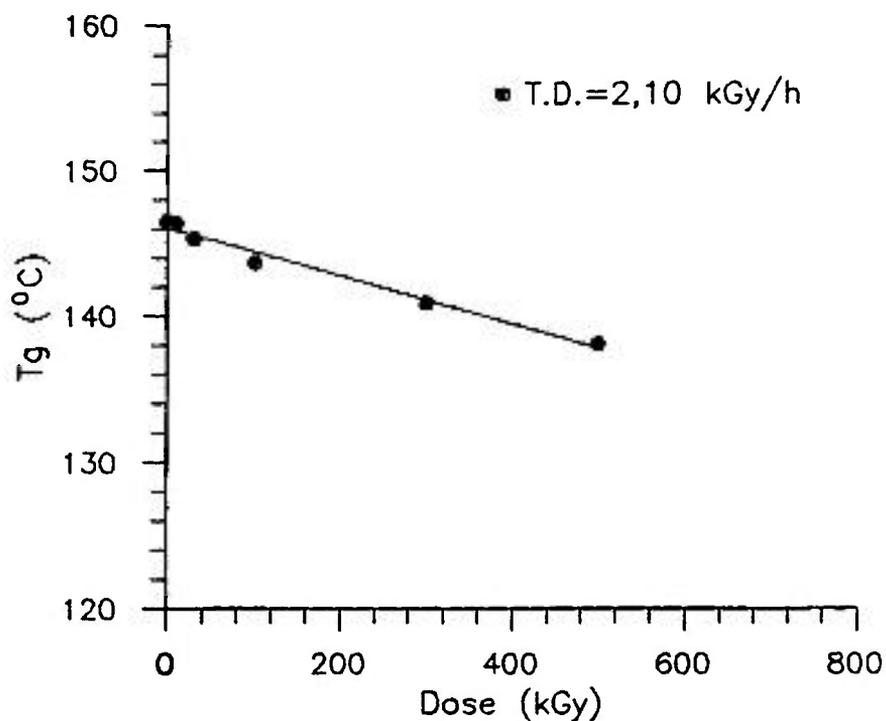


Figura 20. Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) em função da dose.

O policarbonato apresenta alta estabilidade hidrolítica atribuída em parte a alta temperatura de transição vítrea (149°C), maior do que o poliestireno (100°C), nylon-6,6 (45°C) e polietileno (-45°C) [13].

Um alto valor da T_g indica uma excelente estabilidade dimensional e resistência à tração, ambas propriedades do policarbonato [13].

Abaixo de sua Tg, muitos polímeros amorfos são rígidos e frágeis sob tensão, o policarbonato é uma exceção [13].

Pode-se observar que a temperatura de transição vítrea (Tg) encontrada para o PC DUROLON em questão, sem irradiação é de 147°C.

Na Figura 20 observa-se também que, à medida que aumenta a dose recebida pelo material ocorre uma diminuição da temperatura de transição vítrea (Tg). Isto pode ser atribuído ao fato de que, quando o PC DUROLON é irradiado, ocorre, a ruptura da cadeia polimérica principal, nos grupos carbonila [21], levando à degradação do material, e uma diminuição da massa molecular, portanto, a uma diminuição da temperatura de transição vítrea (Tg).

Assim, tanto aqui como também nos ensaios de viscosidade, torna-se evidente que no PC DUROLON, o efeito de degradação é o predominante.

5.6 Efeito das condições de irradiação

5.6.1 Efeito da variação da taxa de dose sobre a viscosidade

A Figura 21 mostra o gráfico de $10^6/\bar{M}_v$ em função da dose absorvida para diferentes taxas de dose.

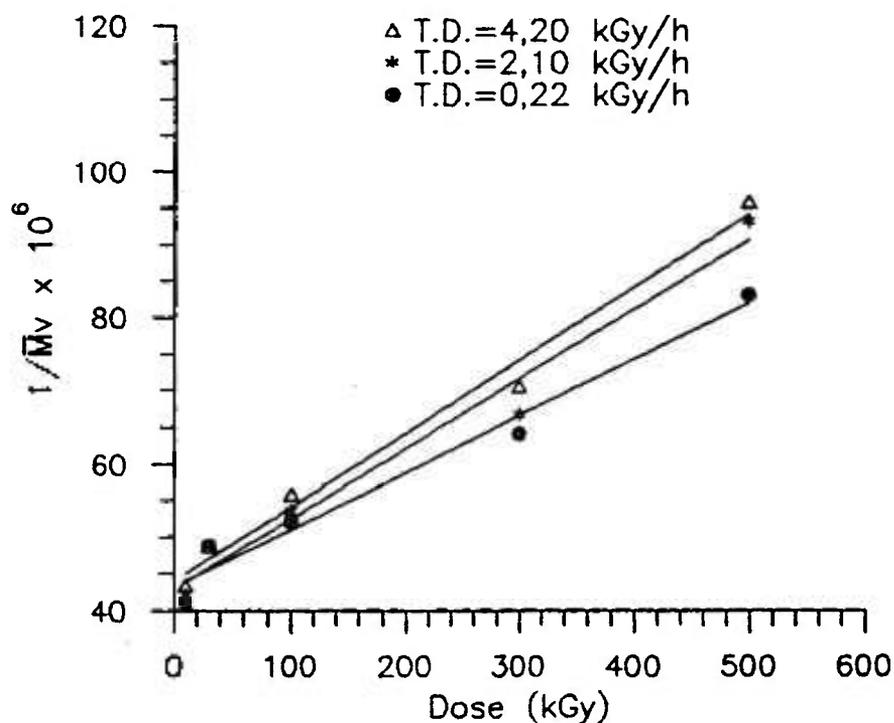


Figura 21. Efeito da taxa de dose sobre o inverso da massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v) do PC DUROLON.

Para o cálculo do coeficiente de degradação (G) do PC DUROLON, foi utilizada a relação 4.6, como visto no Capítulo 4.

Na Figura 21 pode-se observar que existe uma relação linear entre o inverso da massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v) e a dose recebida pelo material. Assim, o coeficiente de degradação (G) do Policarbonato foi obtido por meio do coeficiente angular da reta.

Calculando-se o coeficiente de degradação (G) para as diferentes taxas de dose a qual foi submetida o material, obtem-se o gráfico do coeficiente de degradação (G) em função da taxa de dose, que pode ser visto na Figura 22.

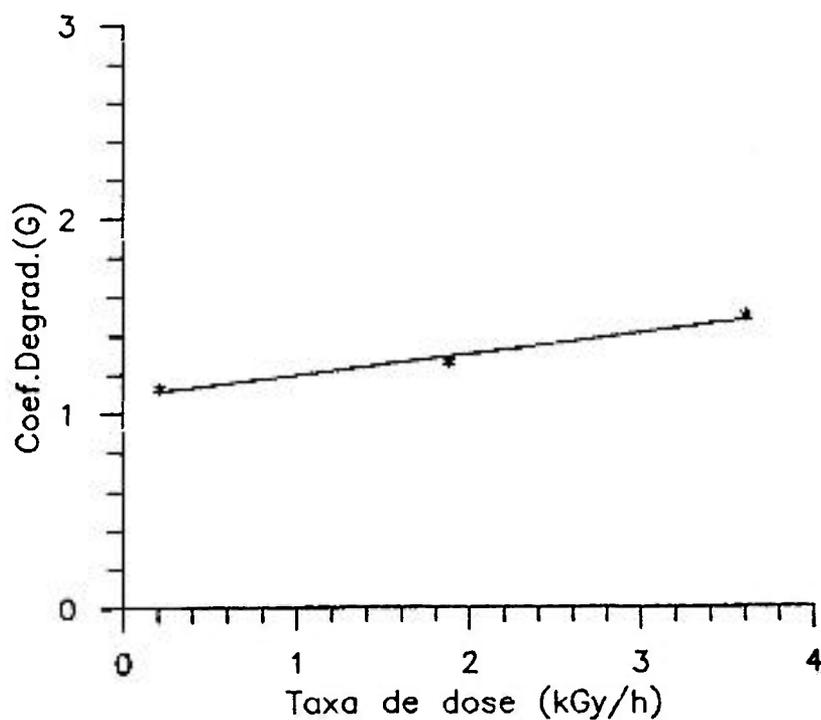


Figura 22. Variação do coeficiente de degradação (G) em função da taxa de dose.

Observa-se que, quanto maior a taxa de dose maior é o valor obtido do coeficiente de degradação (G) do material. Portanto, uma vez que G é definido como sendo o número de cisão por 100eV de energia absorvida [38], pode-se concluir que, o aumento da taxa de dose leva a um aumento da degradação do material.

5.6.2 Efeito da variação da taxa de dose sobre a transmitância

A Figura 23 mostra a variação da transmitância em função da taxa de dose para diferentes doses.

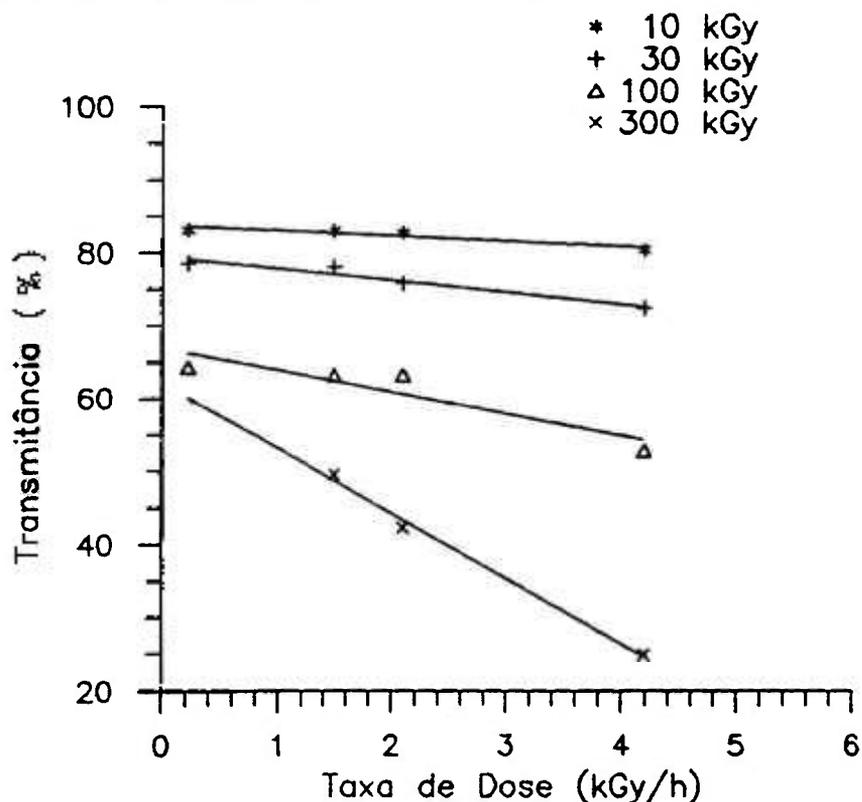


Figura 23. Variação da transmitância em função da taxa de dose para diferentes doses.

Aqui também observa-se que existe uma variação da transmitância do material com a taxa de dose, já que a coloração está relacionada com a concentração de radicais, de maneira que, quanto maior a degradação do material, maior é a intensidade da cor no material. Sabendo-se que o aumento da

degradação do material aumenta com o aumento da taxa de dose envolvida, observa-se uma diminuição dos valores da transmitância com o aumento da taxa de dose, concordando portanto com os resultados obtidos por meio da viscosidade.

Nota-se também que o efeito da taxa de dose é mais significativo para valores de dose mais altos, acima de 100kGy.

5.6.3 Efeito da variação da taxa de dose sobre os radicais formados

Espectros de RPE do PC DUROLON, evidenciaram que a quantidade de radicais livres que permanece no material após a estabilização da coloração da amostra, ou seja, da recombinação dos radicais formados durante a irradiação, está diretamente associada a dose absorvida: quanto maior a dose maior a concentração de radicais formados e portanto maior é a intensidade do sinal no espectro de RPE.

A Figura 24 mostra a relação entre a altura do pico do radical fenóxi e a altura do pico do Manganês, definido como intensidade relativa, em função da dose, para diferentes taxas de dose.

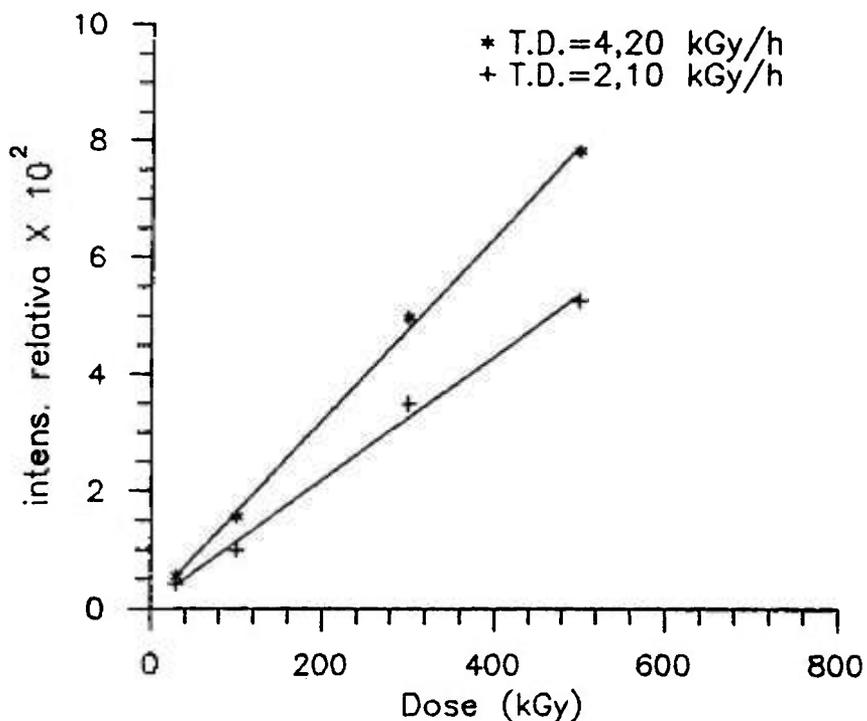


Figura 24. Intensidade relativa em função da dose para diferentes taxas de dose.

Na Figura 24, pode-se notar que a concentração de radicais que permanece na amostra está relacionada com a dose e também com a taxa de dose, ou seja, aumentando-se a dose e a taxa de dose de irradiação aumenta-se a degradação do material, o que vem de encontro com os ensaios de transmitância e viscosidade.

5.6.4 Efeito da variação da taxa de dose sobre a Tg

A temperatura de transição vítrea (Tg) em função da dose absorvida para diferentes taxas de dose é vista na Figura 25.

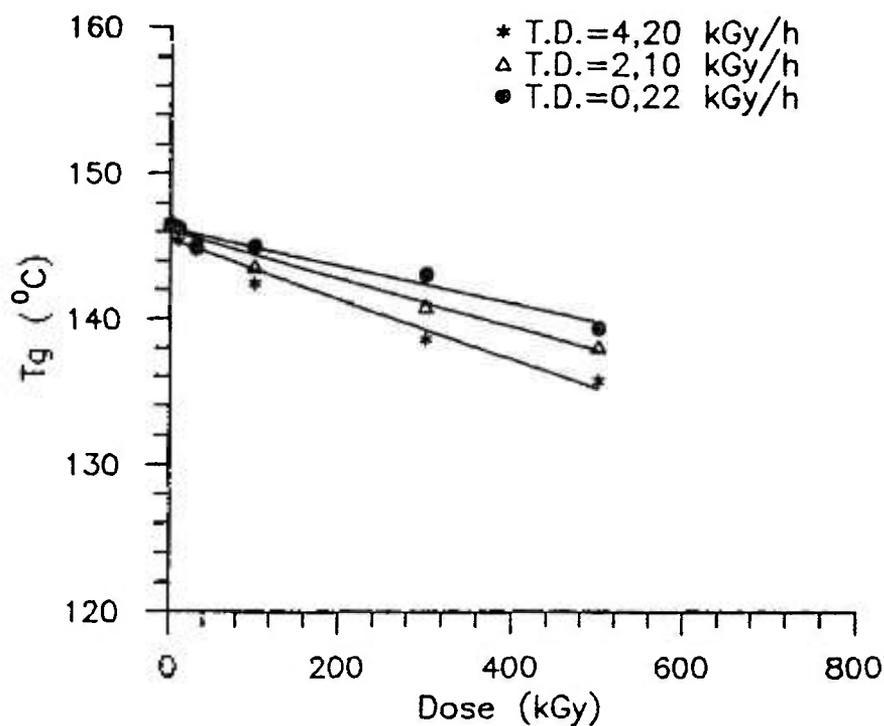


Figura 25. Variação da temperatura de transição vítrea em função da dose para diferentes taxas de dose.

Foi observado no PC DUROLON que, à medida que aumenta a taxa de dose recebida pelo material ocorre uma diminuição da temperatura de transição vítrea (Tg), o que denota um aumento na degradação do material. O mesmo

comportamento observou-se nos ensaios de viscosidade e transmitância, onde para o aumento da taxa de dose, a qual foi submetida o PC DUROLON, observou-se um acréscimo na degradação do material.

Sabe-se que a diminuição da T_g é essencialmente um efeito na extremidade da cadeia: as duas extremidades da cadeia polimérica se movem mais livremente do que um segmento no interior da cadeia [33]. As extremidades da cadeia também tem uma grande contribuição no volume livre, desta forma a densidade do polímero decresce com a diminuição do comprimento da cadeia [19].

Foi observado experimentalmente em polímeros, que a fração do segmento nas extremidades da cadeia é inversamente proporcional a massa molecular viscosimétrica média, \bar{M}_v , então [33]:

$$T_g = T_g(\infty) + K/\bar{M}_v \quad (5.3)$$

onde $T_g(\infty)$ é a temperatura de transição vítrea no limite da massa molecular infinita e K uma constante associada com o aumento do volume livre ao redor das extremidades da cadeia. A equação mostra um decréscimo do volume livre com um aumento da massa molecular.

Também, as taxas de reação são influenciadas pelo volume livre [19]. A cisão da cadeia polimérica principal leva a um acréscimo no volume livre, e com isto a um acréscimo da taxa de reação, particularmente nas degradações térmicas e oxidativas [19]. Pode-se supor que isto ocorre com o PC DUROLON, já que existem hipóteses de degradação oxidativa nos policarbonatos [25,21]. O gráfico de T_g em função de $1/\bar{M}_v$ para diferentes doses e taxas de dose é visto na Figura 26.

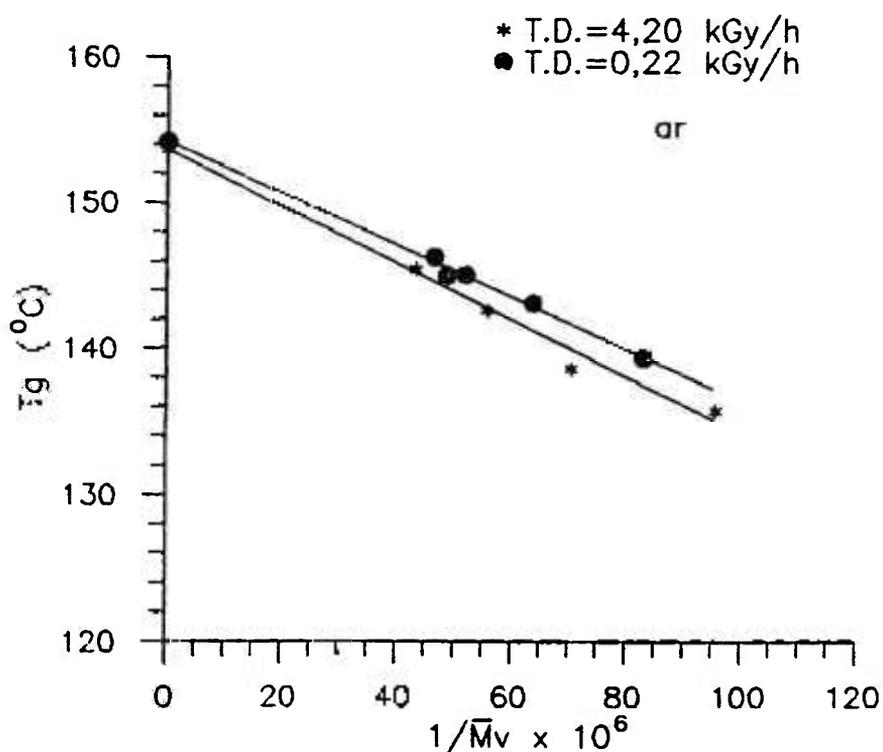


Figura 26. Temperatura de transição vítrea em função de $1/\bar{M}_v$ para diferentes doses e taxas de dose.

Do gráfico de T_g em função de $1/\bar{M}_v$, dado pela Figura 26, pela aplicação da equação (5.3), obtem-se:

Para T.D. = 0,22kGy/h \rightarrow Tg(∞) = 154,15°C e $K_{0,22} = 1,76 \times 10^5$
 Para T.D. = 4,20kGy/h \rightarrow Tg(∞) = 153,58°C e $K_{4,20} = 1,94 \times 10^5$

Portanto $K_{4,20} > K_{0,22}$, o que leva a concluir que existe um aumento do volume livre e, por conseguinte, da taxa de reação com o aumento da taxa de dose, o que ocasiona um aumento da degradação do material. Tal fato já confirmado anteriormente onde o coeficiente de degradação (G) encontrado para a taxa de dose de 4,20kGy/h foi de 1,84 e para a taxa de dose de 0,22kGy/h foi de 1,43.

Outra hipótese [25] que também pode contribuir para explicar o aumento da degradação do material com o aumento da taxa de dose é de que existe uma competição simultânea entre a taxa de formação e de recombinação dos radicais formados, fenóxi e fenil, durante a irradiação, onde a taxa de recombinação destes radicais é maior durante a irradiação do que após a irradiação e a recombinação destes radicais é a responsável por uma menor degradação do material pois a concentração de radicais fenóxi que permanece na amostra é menor.

5.7 Efeito do meio onde é realizada a irradiação

5.7.1 Transmitância

O efeito de duas diferentes condições de irradiação, isto é, na presença e na ausência de ar, pode ser visualizado por meio dos resultados obtidos da transmitância em função da dose no ar e em vácuo, conforme a Figura 27.

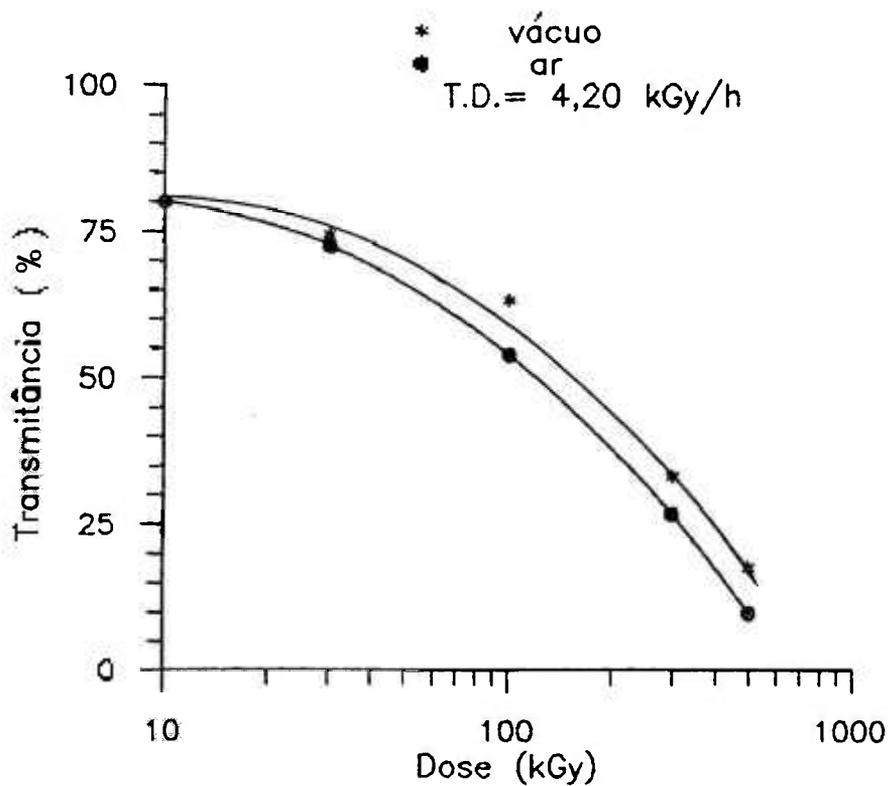


Figura 27. Variação da transmitância em função da dose para amostras irradiadas no ar e em vácuo.

Pode-se observar que os valores encontrados da transmitância para as amostras irradiadas em vácuo são maiores do que para as amostras irradiadas no ar. Isto sugere, portanto, que ocorre uma maior degradação para as amostras irradiadas no ar, uma vez que os valores encontrados para a transmitância do material são menores. Também, pode-se levar em consideração a hipótese de Golden [17], na qual ocorre a recombinação dos radicais fenóxi e fenil com o oxigênio, deixando de se recombinarem entre si e desta maneira aumentando a taxa de cisão do material, levando a um aumento da degradação do material.

5.7.2 Viscosidade

O efeito das duas condições de irradiação, ar e vácuo, pode ser melhor visualizado por meio das medidas de viscosidade. A figura 21 mostra o efeito da taxa de dose sobre o inverso da massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v) para amostras irradiadas no ar. Na Figura 28 é mostrado o mesmo efeito para as amostras irradiadas em vácuo.

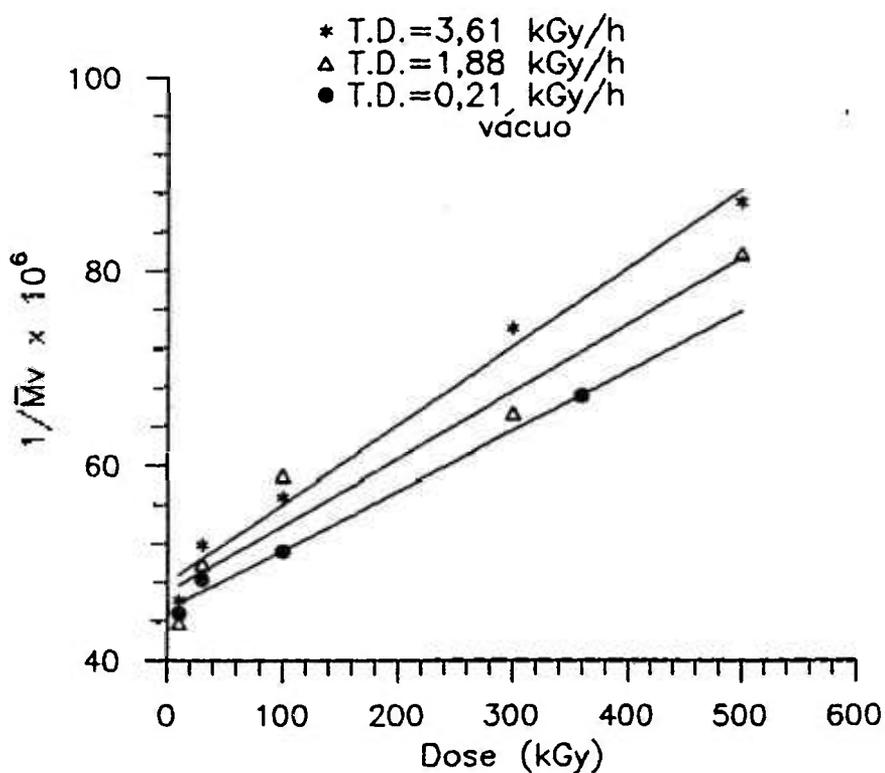


Figura 28. Efeito da dose e da taxa de dose sobre o inverso da massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v) para amostras irradiadas em vácuo.

Na Tabela 4 estão relacionados os coeficientes de degradação (G), calculados por meio dos gráficos das Figuras 28 e 21, para amostras irradiadas em vácuo e na presença de ar, para diferentes taxas de dose. Nota-se que as amostras irradiadas em vácuo apresentam um coeficiente de degradação cerca de 20% menor do que as amostras irradiadas na presença de ar.

Conforme observado pelos resultados obtidos das medidas de transmitância do PC DUROLON, os valores de transmitância para as amostras irradiadas no ar são menores, levando a concluir que as amostras irradiadas no ar apresentam uma maior degradação do que as amostras irradiadas em vácuo. Além disto, em ambos os casos, ar e vácuo, tem-se uma maior degradação para maiores taxas de dose.

Tabela 4. Variação do coeficiente de degradação(G) em função da taxa de dose para amostras irradiadas no ar e em vácuo.

T.D. (kGy/h)	Coef.Deg. (G) ar	Coef.Deg. (G) vácuo
3,61	1,80	1,49
1,88	1,62	1,26
0,21	1,45	1,13

5.7.3 Temperatura de transição vítrea (Tg)

A variação da temperatura de transição vítrea (Tg) em função da dose para diferentes taxas de dose em amostras irradiadas em vácuo é vista na Figura 29 e para as amostras irradiadas no ar é vista na Figura 25.

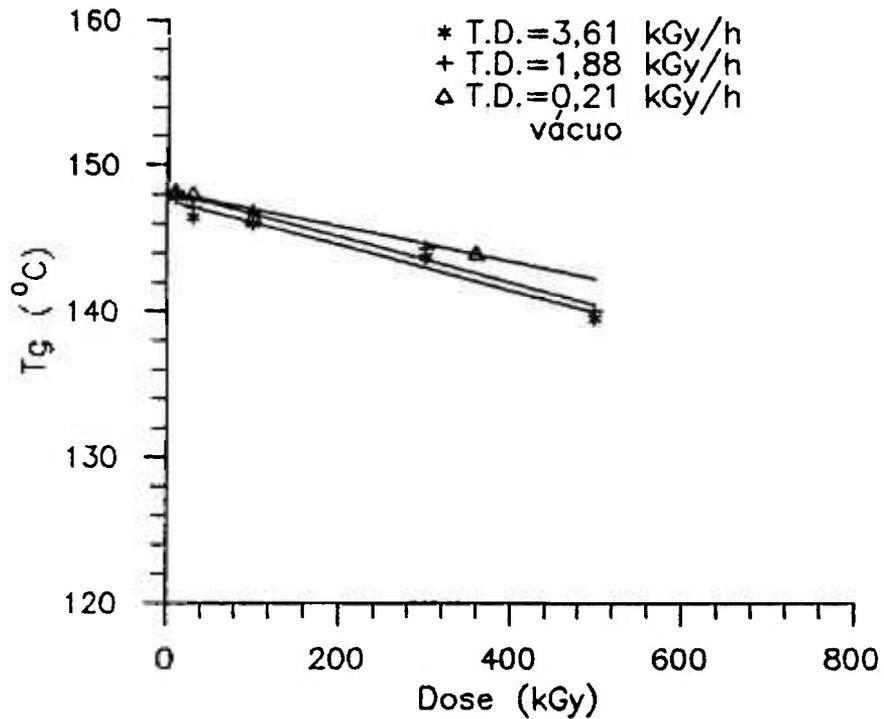


Figura 29. Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) em função da dose para diferentes taxas de dose em amostras irradiadas em vácuo.

Aqui também, como nas amostras irradiadas no ar, observa-se que o aumento da dose e da taxa de dose leva a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g).

Também pode-se supor que para as amostras irradiadas em vácuo, ocorre predominantemente o efeito de cisão das cadeias poliméricas, como observado para as

amostras irradiadas na presença de ar, já que não ocorre um aumento do valor da T_g com o aumento da dose, o que denotaria o efeito predominante da reticulação. Isto está de acordo com os resultados obtidos anteriormente nos testes de tensão de ruptura e alongação.

A temperatura de transição vítrea (T_g) em função da massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v) para amostras irradiadas em vácuo é vista na Figura 30.

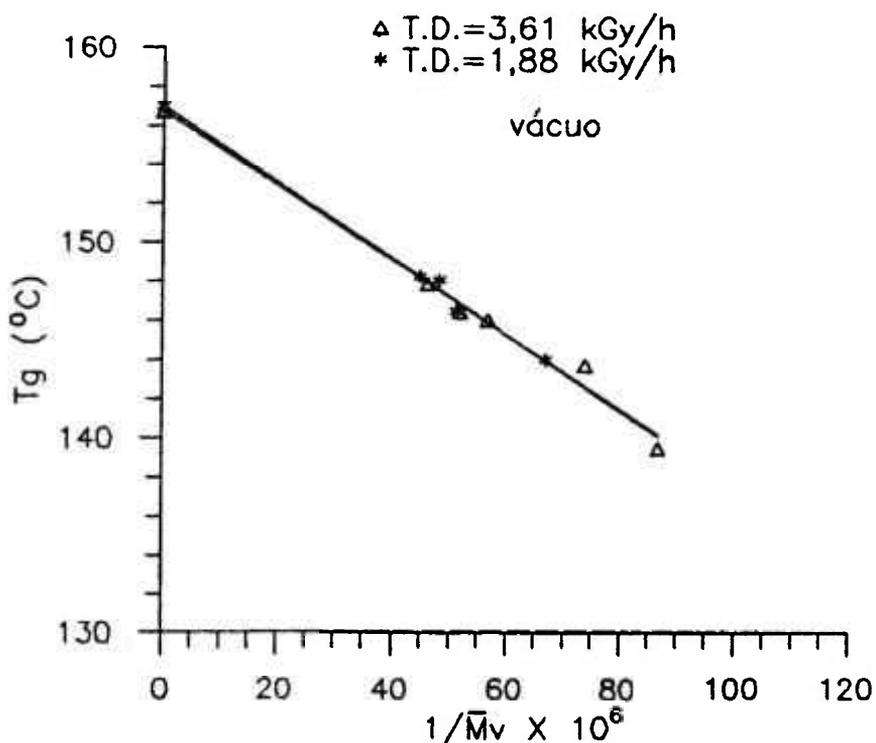


Figura 30. Variação da temperatura de transição vítrea (T_g) em função da massa molecular (\bar{M}_v) para amostras irradiadas em vácuo.

Aqui também como para as amostras irradiadas no ar, visto na figura 26, existe uma relação linear entre a T_g e $1/\bar{M}_v$.

Do gráfico de T_g em função de $1/\bar{M}_v$, dado pela Figura 30, pela aplicação da equação (5.3), obtem-se:

$$\text{Para } T.D.=1,88\text{kGy/h} \longrightarrow T_g(\infty)=156,97^\circ\text{C} \text{ e } K_{1,88}=1,94 \times 10^5$$

$$\text{Para } T.D.=3,61\text{kGy/h} \longrightarrow T_g(\infty)=156,72^\circ\text{C} \text{ e } K_{3,61}=1,90 \times 10^5$$

Portanto, $K_{1,88} = K_{3,61}$, o que leva a concluir que para as amostras irradiadas em vácuo, não existe aumento do volume livre e, por conseguinte, da taxa de reação com o aumento da taxa de dose, o que não justificaria o aumento da degradação do material com o aumento da taxa de dose.

Neste caso pode-se levar em consideração a hipótese de Lyons, Symons e Yandell [25], onde provavelmente o aumento da degradação do material com o aumento da taxa de dose, está relacionado com a taxa de recombinação dos radicais durante e após a irradiação, existindo uma competição simultânea entre a formação e a recombinação dos radicais, onde a taxa de recombinação é maior durante a irradiação do que após a irradiação. Isto sugere que,

fixando-se uma dose, para taxas de dose maiores o tempo de exposição à radiação é menor e a taxa de recombinação também é menor. Isto leva a uma maior degradação do material, já que uma maior recombinação entre os radicais formados fenóxi e fenil é o responsável por uma menor degradação do material, uma vez que a concentração de radicais fenóxi que permanece na amostra é menor.

Outra hipótese alternativa [17] é de que ocorre a recombinação dos radicais formados, fenóxi e fenil, com o oxigênio, levando a um aumento da degradação do material, já que estes radicais deixariam de se recombinar entre si para estarem se recombinando com o oxigênio. Isto não ocorre quando as amostras estão sendo irradiadas em vácuo. Talvez este seja o fator responsável por uma menor degradação das amostras irradiadas em vácuo, como visto na Tabela 4, onde o Coeficiente de Degradação(G) encontrado para as amostras irradiadas na presença de ar é cerca de 20% maior do que para as amostras irradiadas em vácuo.

6 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram avaliadas as variações em diversas propriedades físicas do policarbonato DURELON, tipo IN 2700, devido à radiação gama de uma fonte de ^{60}Co , com o intuito de caracterizar este PC para utilização em ambientes nucleares e também contribuir para o estudo dos mecanismos de degradação dos policarbonatos em geral.

Verificou-se que até 20kGy não ocorrem alterações significativas na resistência à tração no ponto de ruptura, na alongação máxima na ruptura e na dureza do policarbonato Durelon. Acima deste valor nota-se um decréscimo gradativo, chegando a uma queda de 15% e 50% do valor inicial da resistência à tração e na alongação máxima na ruptura, respectivamente, e de 30% do valor da dureza para uma dose de 1000kGy. Comparando-se com outros materiais alternativos, por exemplo, o PMMA [4], o PC Durelon possui uma excelente estabilidade mecânica quando submetido à radiação gama e, sendo facilmente usinável, devido à sua ductilidade, torna-se um material candidato na confecção de peças a serem utilizadas em ambientes nucleares, onde estas propriedades são importantes, por exemplo, flanges.

Se de um lado o PC Durolon possui excelente estabilidade mecânica quando submetido à radiação gama, o mesmo não pode ser dito em relação às propriedades óticas: até 5kGy não ocorrem alterações significativas na sua transmitância. Acima deste valor a transmitância cai acentuadamente, chegando a 3% de seu valor inicial para uma dose de 300kGy. Além disto, quando o PC Durolon é irradiado à temperatura ambiente ele se torna inicialmente verde. A intensidade da coloração aumenta com o aumento da dose. O verde inicial desaparece gradativamente, com aumento nos valores da transmitância, que tende a um valor estável onde o polímero obtém uma coloração final amarela. Neste processo de estabilização, o desaparecimento da cor verde começa pela superfície para o interior do material e é mais pronunciado em doses maiores que 10kGy. A temperatura acelera este fenômeno. Também, quanto maior a dose, maior o tempo de estabilização da coloração. Isto significa que, quanto maior a dose maior a concentração de radicais livres formados, sugerindo que deve existir alguns tipos de radicais livres aprisionados que vão decaindo lentamente com o tempo e que estes radicais são responsáveis pela coloração verde. Comparando-se com o PMMA [4], que possui propriedades mecânicas inferiores quando submetidos à radiação, o PC Durolon possui um amarelamento bem maior, limitando sua aplicação em situações onde a transparência apresenta papel relevante, por exemplo, visores.

A viscosidade intrínseca decresce gradativamente

com o aumento da dose absorvida, chegando a 48% de seu valor inicial para uma dose de 500kGy. Este decréscimo gradativo com o aumento da dose indica que ocorre uma diminuição (cisão) das cadeias poliméricas, levando à degradação do material por irradiação. Também para este tipo de PC, foi verificada experimentalmente a existência da relação linear entre o inverso da massa molecular viscosimétrica média e a dose absorvida: o coeficiente angular da reta é o coeficiente de degradação, que é o número de cisões por 100eV de energia absorvida.

A temperatura de transição vítrea também diminui com o aumento da dose absorvida pelo material, reforçando a indicação da predominância do processo de cisão: a ruptura das cadeias poliméricas principais leva à uma diminuição da massa molecular, portanto, a uma diminuição na temperatura de transição vítrea.

Em relação aos radicais formados durante a irradiação, espectros obtidos por ressonância paramagnética eletrônica mostraram uma estrutura hiperfina somada a mais dois sinais pontiagudos, que podem ser atribuídos aos radicais livres do tipo fenóxi e fenil, produzidos pela ruptura dos grupos carbonila na cadeia principal devido à radiação gama. A estrutura hiperfina pode estar provavelmente associada a um radical livre, composto por dois grupos metil na cadeia principal. Também pode-se supor que exista um ou

mais radicais aprisionados que se combinam com o oxigênio, pois foi verificado que amostras de PC Durolon irradiadas em vácuo e mantidas em vácuo após a irradiação permaneceram com a coloração verde, não havendo, portanto, a estabilização da coloração do material, que dá lugar à coloração final amarela. Assim este radical que decai, se recombinando com o oxigênio, é o responsável pela coloração verde observada, já que esta coloração só desaparece quando a amostra entra em contato com o ar. Alguns autores atribuem aos radicais fenóxi e fenil ou ao radical ciclohexadienil.

As condições de irradiação também influenciam na degradação do PC Durolon: para uma determinada dose, um aumento da taxa de dose leva à uma maior degradação do PC Durolon. O valor de G aumenta com o aumento da taxa de dose. Também, o número de radicais que permanece na amostra após a estabilização aumenta com o aumento da taxa de dose. Isto está diretamente ligado ao fato de que os valores da transmitância após a estabilização da coloração foram maiores com o aumento da taxa de dose. Finalmente, o aumento na taxa de dose ocasiona uma diminuição nos valores da temperatura de transição vítrea, conseqüentemente foi observado um decréscimo na massa molecular viscosimétrica média e um aumento no volume livre e na taxa de reação.

Em relação ao ambiente de irradiação, as amostras irradiadas em vácuo apresentaram uma degradação

menor do que as irradiadas na presença de ar. Em ambos os casos verificou-se que ocorre predominantemente o processo de cisão das cadeias poliméricas. Os coeficientes de degradação para o PC irradiado no ar foram de aproximadamente 20% maiores que os do PC irradiados em vácuo. Os valores de transmitância também foram maiores para as amostras irradiadas no ar. Por meio de medidas da temperatura de transição vítrea não foi verificado um aumento do volume livre e na taxa de reação com o aumento da taxa de dose para as amostras irradiadas em vácuo, o que não justificaria o aumento da degradação do material com a taxa de dose. Tal fato pode estar relacionado com a taxa de recombinação dos radicais durante e após a irradiação, existindo uma competição simultânea entre a formação e a recombinação dos radicais, onde a taxa de recombinação é maior durante a irradiação do que após a irradiação. Também, pode ocorrer a recombinação dos radicais formados, fenóxi e fenil, com o oxigênio, levando a um aumento da degradação do material, já que estes radicais deixariam de se recombinar entre si para se recombinarem com o oxigênio. Isto não ocorre com as amostras irradiadas em vácuo.

Assim, a degradação do polycarbonato DUROLON aumenta tanto com o aumento da dose como também com o da taxa de dose. A degradação é maior quando as irradiações são feitas no ar, indicando que o oxigênio desempenha um importante papel.

Para fins de aplicação, torna-se necessário a introdução de estabilizantes que diminuam a degradação deste material para doses altas de irradiação, principalmente em relação ao seu amarelamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ACIERNO, D.; La MANTIA, F. P.; SPADARO, G. ;
TITOMANLIO, G. & CALDERARO, E. Effects of Radiation
Conditions on Some Properties of a Polycarbonate Rad.
Phis. Chem.,v. 7, p.31-34, 1981.
- 2 - ALFREY, T. & GURNEE, E.F. Polímeros Orgânicos. São
Paulo: E. Blüer, 1971.
- 3 - ARAUJO, E.S. Degradação e Estabilização Radiolítica do
Policarbonato, São Paulo: 1993. Tese (Doutoramento) -
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 4 - ARAUJO,V.H., ARAUJO,E.S., TERENCE, M.C., & GUEDES, S.M.L.
Efeitos da Radiação Gama no Poli(metacrilato de
metila), III Encontro de Aplicações Nucleares (Águas
de Lindóia, S.P., Brasil, Agosto,7-11, 1995)p.801.
- 5 - ASTM D1003. Standard Test Method for Haze and Luminous
Transmittance of Transparent Plastics, 1961.
- 6 - BAILEY, J.V. & MAAG, L. Mobay Chemical Corporation.
New York, N.Y. PA 15205, 1982.
- 7 - BIKALES,N.M., Characterization of Polymers. New York,
N.Y.: Wiley Interscience, 1964.
- 8 - CLEGG,D.W. & COLLYER, A.A. Irradiation Effects on
Polymers. New York, N.Y.: Elsevier Science, 1991.
- 9 - DOLE,M.,The Radiation Chemistry of Macromolecules. New
York, N.Y.: Academic, v.I, 1972.

- 10 - DUROLON, Catálogo do fabricante, Policarbonatos do Brasil S/A, Salvador, 1985.
- 11 - ELIAS, H.G., *Macromolecules-Structure and Properties*. New York, N.Y.: Plenum, 2 Ed., v.1, 1984.
- 12 - EMANUEL, N.M. & BUCHACHENKO, A.L. *Chemical Physics of Polymers Degradation and Stabilization*. New York, N.Y.: VNU Science, 1987.
- 13 - ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY. New York, N.Y.: Wiley-Interscience, 3 Ed. v.18, p.479-494.
- 14 - ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AN TECNOLOGY. New York, N.Y.: Wiley Interscience, 2 Ed., v.8, p.35 49, 1970.
- 15 - ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE ENGENEERING. New York, N.Y.:Wiley Interscience, 2 Ed., v.11, p.648-718, 1988.
- 16 - ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. New York, N.Y.:Wiley-Interscience, 2 Ed., v.13, p. 667-707, 1988.
- 17 - GOLDEN, J.H. Degradation of Polycarbonates. *Makromol. Chem.*, v.66, p.73-81, 1963.
- 18 - GOWARIKER, V.R., VISWANATHAN, N.V. & SREEDHAR, J. *Polymer Science*. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1986.
- 19 - GRASSIE, N. *Developments in Polymer Degradation*. New York, N.Y.: Elsevier Applied Science, v.7, 1977.
- 20 - HAMA, Y. & SHINOHARA, X. *Electron Spin Resonance Studies of Polycarbonate Irradiated by Gamma Rays and Ultraviolet Light*. *J. Polym. Sci., A-1*, v.8, p.651-63, 1970.

- 21 - HOWARD, J. *Advances in Free Radical Chemistry*. New York, N.Y.: Logos, v. IV, p.49. 1972.
- 22 - JEOL ESR (catálogo), ESR spectra - JEOL JES-PE-3X, USA, 1970.
- 23 - KAMPF, G. *Characterization of Plastics by Physical Methods*. New York, N.Y.: Macmilian, 1986.
- 24 - KRAUSE, A., LANGE, A. & EZRIN, M. *Plastics Analysis Guide - Chemical and Instrumental Methods*. New York, N.Y.: Hanser, Part. II, 1983.
- 25 - LYONS, A.; SYMONS, M.; YANDELL, J. *Electron Spin Resonance Study of Radicals Formed by the Irradiation of Polycarbonate and Model Compounds*. J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part II, v.68, p.495-501, 1972.
- 26 - NIELSEN, L.E. *Mechanical Properties of Polymers*. New York, N.Y.: Reinhold V.N., 1962.
- 27 - O'DONNELL, J.H. & SANGSTER, D.F. *Principles of Radiation Chemistry*. New York, N.Y.: Arnold E., 1970.
- 28 - PLATZER, N.A.J. *Irradiation of Polymers*. Washington, Wash.: American Chemical Society, 1967.
- 29 - SCHNELL, H. *Angewandte Chemie*, v.68, p.633-640, 1956. 39
- 30 - SCHRÖDER, E., MÜLLER, G. & ARNDT, K.F. *Polymer Characterization*. New York, N.Y.: Oxford University, 1988.
- 31 - SCOTT, G. *Mechanisms of Polymer Degradation and Stabilization*. New York, N.Y.: Elsevier Applied Science, 1990.

- 32 - SKIENS, W.E. Sterilizing Radiation Effects on Selected Polymers. Rad. Phys. Chem., v.15, p.47-57, 1980.
- 33 - SPERLING, L.H. Introduction to Physical Polymer Science. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1986.
- 34 - STEVENS, M.P. Polymer Chemistry - An Introduction. New York, N.Y.: Oxford University, 2 Ed., 1990.
- 35 - TOBOLSK, A.V. & MARK, H.F. Polymer Science and Materials. New York, N.Y.: Wiley-Interscience, 1971.
- 36 - VLACK, L.H., Princípios de Ciência dos Materiais. São Paulo: E. Blüher, 1970.
- 37 - WILSKY, H. The Radiation Induced Degradation of Polymers, Rad. Phys. Chem., v.29, n.1, p.1-14, 1987.