



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NO POLICARBONATO NACIONAL DUROLON[®] FN2200

MAURO CESAR TERENCE

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

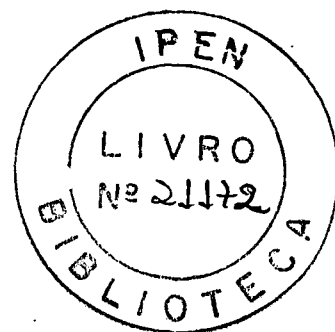
**Orientadora:
Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes**

**São Paulo
1996**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NO POLICARBONATO
NACIONAL DUROLON® FN2200**

MAURO CESAR TERENCE



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

**Orientadora:
Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes**

**SÃO PAULO
1996**

*À Rosalina, Joel, Valéria,
Marcelo, Wedja e Olívia*

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Dra Selma Matheus Loureiro Guedes pela orientação deste trabalho.

À Química e Farmacêutica Wedja de Almeida Sparger, pela colaboração, sugestões e apoio no decorrer deste trabalho.

À Valéria Terence pela revisão gramatical.

Ao M. Sc. Sérgio Carvalho de Araújo, pela obtenção dos espectros de RMN ^1H .

Aos Engenheiros Carlos e Elizabeth, pelas irradiações das amostras.

À Universidade Mackenzie, pela utilização dos equipamentos de viscosidade.

Aos amigos: Yasko, Valdir, Hugo, Consuelo, pelas sugestões no decorrer do trabalho.

À Policarbonatos do Brasil S.A., pelo fornecimento das amostras.

Ao CNPq, pela bolsa de mestrado.

Ao IPEN, pela oportunidade de realizar este trabalho.

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

EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NO POLICARBONATO NACIONAL DUROLON® FN2200

Mauro Cesar Terence

RESUMO

O policarbonato tipo II, PC II, sintetizado com reagentes de alta pureza, que é utilizado na fabricação de suprimentos médicos foi irradiado em doses de 0 a 300kGy com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co . Estudaram-se os efeitos da dose na resistência à tração na ruptura (RTr) e no escoamento (RTe); na massa molar por viscosidade, nas propriedades ópticas através do índice de amarelecimento (IA) e da transmitância (T), e na estrutura molecular através da espectroscopia por transmissão na região do infravermelho (IV). Estudaram-se também a formação e o decaimento dos radicais a 100kGy por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H). Não se observam alterações na resistência à tração (RT) até 100kGy, porém em doses menores, a massa molar já começa a sofrer alterações, assim como as propriedades ópticas, que em doses de esterilização (25kGy) sofrem alterações significativas quando o índice de amarelamento atinge 90%, o que é indesejável do ponto de vista médico. Através da viscosidade calculou-se o grau de cisão molecular que é igual a 1, e não se observou reticulação em doses de esterilização. No PC II, observa-se a formação de três diferentes radicais, fenóxi, fenil e isopropil, quando irradiado no vácuo e quando irradiado no ar apenas dois, fenóxi e fenil, assim como quando irradiado no vácuo e depois colocado em contato com o ar, no PC II ocorre cisão em dois locais da cadeia polimérica, enquanto que no PC I a cisão ocorre em apenas um local. O PC II pode ser utilizado em suprimentos médicos esterilizados por radiação gama do ponto de vista de RT, porém do ponto de vista de propriedades ópticas será necessária a

incorporação de um aditivo que mascare essa coloração, como um branqueador óptico. É interessante ressaltar que o PC II, embora tenha um $G_{\text{cisão}}$ de 1 possui um índice de amarelamento igual a 17 % e o PC I com $G_{\text{cisão}}$ igual a 16,7 tem um índice de amarelamento de 27 %, Quando o $G_{\text{cisão}}$ é 17 vezes maior o IA é apenas 1,6 vezes. Essa diferença de índice de amarelamento pode ser atribuída a grande quantidade de branqueador óptico adicionado ao PC I. Em doses de esterilização o PC II, do ponto de vista de RT, possui uma excelente estabilidade radiolítica, porém, na fabricação de suprimentos médicos que podem ser radioesterilizados há necessidade de impedir o amarelamento.

EFFECT OF GAMMA RADIATION ON NATIONAL POLYCARBONATE DUROLON[®] FN2200

Mauro Cesar Terence

ABSTRACT

Type II polycarbonate, PC II, manufactured with high purity reagents as used on medical fabrication was gamma irradiated by a ⁶⁰Co source with doses from 0 to 300kGy. Was studied dose effects on the tensile strength at break (TSb) and at yield (TSy), on the molecular weight by viscosity, on optical properties by yellowness index (YI) and transmittance (T), molecular structure by transmission spectroscopy on infrared region (IR). Radical formation and decay at 100kGy was studied too by electronic paramagnetic resonance (EPR) and nuclear magnetic resonance of proton (NMR ¹H). TS alteration was not observed up to 100kGy, but molecular weight already suffers alteration at low doses, as well optical properties suffer significant alteration at sterilization doses (25 kGy) by yellowness index of 90% that is not desirable by medical application point of view. Molecular scission degree was calculated from viscosity measurements which value found is 1 and the crosslinking was not observed at sterilization doses. The formation of three different radicals was observed phenoxy, phenyl and isopropyl when irradiated on vacuum and after being put in air contact, scission occurs on PC II on two sites of the polymeric chain, while on PC I scission occurs only in one site. The PC II can be used in sterilized medical devices by gamma radiation from RT point of view, but looking to optical properties a incorporation of additives will be necessary to cover up this coloration, as an optical whitener. It is interesting to note although PC II has $G_{\text{scission}}=1$ and yellowness index of 17 % and PC I has $G_{\text{scission}}=16,7$ and yellowness index of 27 % this difference can be attributed to the large quantity of optical whitener added to PC I. At sterilization doses PC II has an excellent

radiolitic stability considering the point of view TS but it is necessary to avoid the yellowness on the fabrication of medical devices that can be radiosterilized.

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE ABREVIÇÕES

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PC II	3
1.2 - ESTERILIZAÇÃO DE SUPRIMENTOS MÉDICOS	9
2 - ASPECTOS GERAIS DA IRRADIAÇÃO DE POLÍMEROS	12
2.1 - TIPOS DE RADIAÇÃO IONIZANTE	12
2.2 - ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO IONIZANTE	15
2.3 - RADIÓLISE DE POLÍMEROS	18
2.4 - GRAU DE CISÃO MOLECULAR	24
3 - PARTE EXPERIMENTAL	27
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	27
3.2 PURIFICAÇÃO DO SOLVENTE	28
3.3 IRRADIAÇÃO	28
3.4 ENSAIOS E CARACTERIZAÇÃO	28
3.4.1 Resistência à tração	29

3.4.2 Ressonância paramagnética eletrônica	29
3.4.3 Ressonância magnética nuclear de próton	30
3.4.4 Viscosidade de soluções diluídas	30
3.4.5 Transmitância e índice de amarelamento	30
3.4.6 Espectroscopia por transmissão na região do infravermelho	31
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1 - CISÃO MOLECULAR	32
4.2 - PROPRIEDADES MECÂNICAS	37
4.3 - PROPRIEDADES ÓPTICAS	45
4.4 - FORMAÇÃO E DECAIMENTO DOS RADICAIS	49
4.5 - ESTRUTURA MOLECULAR	67
5 - CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

LISTA DE TABELAS

1 - Propriedades do PC	8
2 - Características de alguns isótopos emissores de radiação β e γ	14
3 - Energias de dissociação das ligações	19
4 - Resistência radiolítica de alguns polímeros utilizados na área médico-cirúrgica	23
5 - $G_{\text{cisão}}$ e $G_{\text{reticulação}}$ para vários polímeros	26
6 - Variação da \overline{M}_v do PC II em função da dose	34
7 - Propriedades mecânicas do PC II em função da dose	40
8 - Propriedades ópticas do PC II em função da dose	46
9 - Rendimento relativo dos radicais FF	57
10 - Rendimento relativo e normalizado do radical isopropil no vácuo	59
11 - Rendimento relativo dos radicais FF no ar, para o PC II irradiado com 100 kGy no vácuo	61
12 - Altura relativa das bandas de absorção no infravermelho para o PC II	70

LISTA DE FIGURAS

1 - Efeito da dose na \overline{M}_v do PC II	35
2 - Efeito da dose na degradação molecular do PC II	36
3 - Representação esquemática de um polímero submetido à uma tensão de tração	38
4 - Efeito da dose na RT do PC II	40
5 - Efeito da \overline{M}_v na RTe e na RTr do PC II	41
6 - Efeito da dose na ϵ do PC II	43
7 - Efeito da \overline{M}_v na ϵ do PC II	44
8 - Efeito da dose na T do PC II	47
9 - Efeito da dose no IA do PC II	48
10 - Espectros RPE do PC II irradiado no vácuo com 100 kGy	51
11 - Espectros RPE do PC II irradiado no ar com 100 kGy	56
12 - Decaimento dos radicais FF no vácuo e no ar	58
13 - Decaimento do radical isopropil no vácuo	60
14 - Decaimento dos radicais FF no ar para o PC II irradiado com 100kGy no vácuo	62
15 - Espectros de RMN ^1H do PC II não irradiado	64
16 - Espectros de RMN ^1H do PC II irradiado com 250kGy	65
17 - Espectros de IV do PC II.	69

18 - Efeito da dose nos principais grupos funcionais do PC II

71

LISTA DE ABREVIÇÕES

C - concentração

d - densidade da solução polimérica

d_0 - densidade do solvente

ε - alongação

FF - radicais fenóxi e fenil sobrepostos

$G_{\text{cisão}}$ - número de cisões por 100eV de energia absorvida

IA - índice de amarelamento

IV - espectroscopia por transmissão na região do infravermelho

\bar{M}_v - massa molar viscosimétrica média

PC I - policarbonato nacional tipo I

PC II - policarbonato nacional tipo II, fabricado com reagentes de
alta pureza

PC - policarbonato (s)

Q - energia de ligação

R - cadeia polimérica

R_1, R_2 - grupos da cadeia polimérica

RMN ^1H - ressonância magnética nuclear de próton

RPE - ressonância paramagnética eletrônica

RR - rendimento relativo

RRN - rendimento relativo normalizado

RT - resistência à tração

R_{Te} - tensão de tração no ponto de escoamento

R_{Tr} - resistência à tração no ponto de ruptura

t - tempo de escoamento da solução polimérica em um viscosímetro capilar

t₀ - tempo de escoamento do solvente em um viscosímetro capilar

T - Transmitância.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

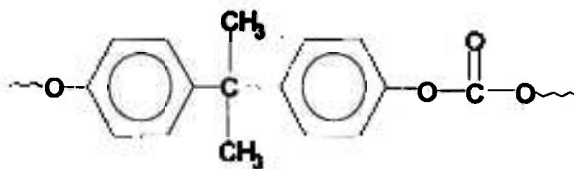
O policarbonato pode ser considerado como um poliéster do ácido carbônico. A sigla PC será utilizada para designar policarbonato ou policarbonatos. A partir de 1898, A. Einhorn [1] iniciou suas tentativas de preparar carbonatos cíclicos pela reação da hidroquinona com fosgênio em meio alcalino, mas os resultados levaram sempre à obtenção de um produto infusível e insolúvel. Estes produtos eram provavelmente PC precursores dos tipos que hoje se fabricam. O mesmo pesquisador fez reagir fosgênio com resorcinol e obteve um polímero com ponto de fusão por volta de 200°C [1].

Bischoff e von Hedestrom [1] repetiram o trabalho de Einhorn no começo do século XX, preparando os mesmos materiais, por meio de reações com ésteres.

Em 1930, W.H. Carothers e F.J. Natta [2], prepararam diversos tipos de PC alifáticos, que não chegaram a ser comercialmente importantes por se hidrolizarem facilmente e apresentarem baixo ponto de fusão. Em 1941 Whinfield e Dickson [2] anunciaram o descobrimento de uma fibra de

polietileno tereftalato (PET). O êxito deste polímero lançou a Färbenfabriken Bayer da Alemanha à pesquisa de polímeros com anéis aromáticos na sua cadeia principal. Independentemente das pesquisas em andamento na Europa, a General Eletric, USA, tentava conseguir uma resina que possuísse boa estabilidade ao calor e a hidrólise. Os pesquisadores da General Eletric obtiveram como subproduto o PC de bis-fenol A. Desta forma, em 1958, os PC de bis-fenol A eram produzidos, ao mesmo tempo na Alemanha pela Mobay Chemical Co. e nos Estados Unidos pela General Eletric, com os nomes comerciais de MARLON[®] e LEXAN[®], respectivamente [2].

O PC apresenta a seguinte unidade estrutural:



onde um isopropilideno está ligado a dois anéis benzênicos no carbono secundário. Cada um desses anéis benzênicos está ligado a um grupo carbonato. Os grupos carbonatos são sensíveis à hidrólise, mesmo estando protegidos pelos anéis benzênicos, por isso o PC deve passar por um processo de secagem antes da preparação dos corpos de prova e antes da preparação dos filmes, já que o mesmo sofre hidrólise a 60⁰C.

No Brasil está sendo fabricado, desde 1991, um novo tipo de PC, denominado PC II, com excelentes propriedades mecânicas e que já está

sendo utilizado no mercado internacional na fabricação de artefatos médicos, tais como: filtro para hemodiálise, oxigenador e filtro de sangue, frasco para plasma sanguíneo, máscara para oxigênio, conector de tubos e cateteres. Os fabricantes desses artefatos que utilizam o PC II desejam utilizar a radiação ionizante para esterilizar os suprimentos médicos. Por isso surgiu a necessidade de estudos sobre os efeitos da radiação ionizante no PC II.

O PC I já foi estabilizado pelo nosso grupo sendo que o mesmo possui um $G_{\text{cisão}}$ de 16,7 e após a sua estabilização atingiu-se um $G_{\text{cisão}}$ de 0,4 [3]. A diferença entre o PC I e o PC II está na sua preparação não havendo alterações estruturais [4], mas sim uma diminuição da concentração de aditivos, incorporados no processamento, como consequência da purificação dos reagentes [5]. O processo de síntese do PC II é apresentado a seguir.

1.1 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DO PC II

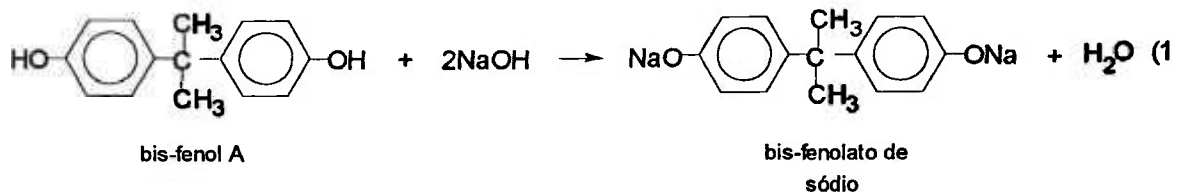
Na produção do PC II os reagentes utilizados têm um elevado grau de pureza para evitar a coloração extremamente amarelada [6].

Os PC fabricados pela Policarbonatos do Brasil S.A., são produzidos pelo método de polimerização interfacial que é dividido em cinco etapas [7]:

1) Etapa de preparação da matéria-prima:

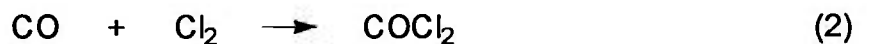
Nesta etapa ocorre a preparação da matéria-prima, e são executadas as seguintes operações:

a) Dissolução do bis-fenol A em solução de hidróxido de sódio, obtendo-se o fenolato de sódio, que será usado na polimerização:



b) Purificação do monóxido de carbono (CO) através de destilação criogênica (-170°C), onde são removidas impurezas como metano (CH_4) e hidrogênio (H_2).

c) Produção de fosgênio a partir de CO purificado e cloro (Cl_2)



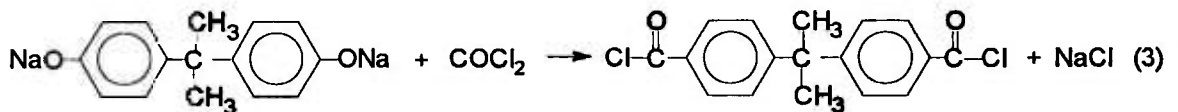
2) Etapa de polimerização:

Na fase de oligomerização ocorre a fosgenação do bis-fenol A e um leve crescimento da cadeia. Na fosgenação, parte da solução de bis-fenolato de sódio, todo o fosgênio, o solvente (diclorometano) e um terminador de cadeia são adicionados ao reator. A reação do fosgênio com

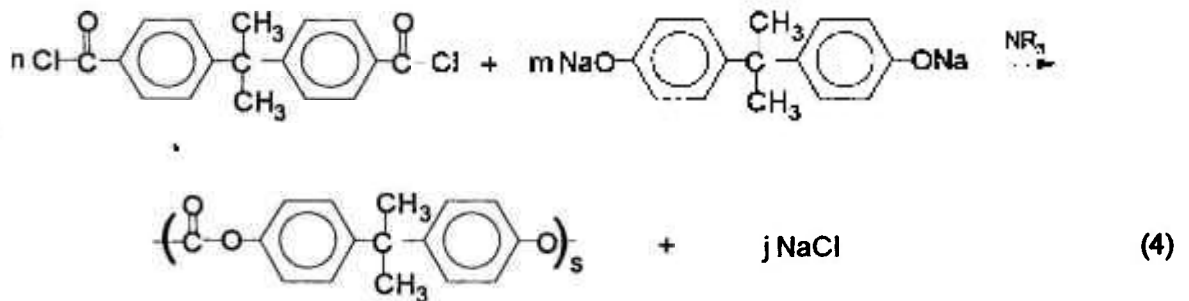
o bis-fenolato de sódio ocorre de forma instantânea, obtendo-se um polímero de baixa massa molar, conhecido como oligômero, diluído em diclorometano. Em determinado ponto desta reação é feita a adição do catalisador (NR_3) que permite um pequeno crescimento da cadeia deste oligômero.

O terminador de cadeia tem a função de regular a massa molar que será obtida no final do processo, enquanto que o catalisador é necessário para permitir o crescimento da cadeia polimérica, pois a reação do oligômero com o bis-fenolato de sódio é muito lenta.

a) Fosgenação:



b) Crescimento da cadeia polimérica:



onde "S" é um número usualmente menor que 5 na oligomerização e entre 60 e 110 na polimerização.

O oligômero formado, juntamente com mais bis-fenolato de sódio, solvente e catalisador são adicionados ao reator de polimerização, onde a reação se completa, obtendo-se um PC diluído em diclorometano.

3) Etapa de tratamento:

O PC diluído em diclorometano obtido na etapa anterior passa por um processo de purificação, sendo lavado com soluções básicas e ácidas e com água desmineralizada. Então são removidos do polímero o bis-fenolato de sódio que não reagiu, o catalisador, os sais formados durante a reação e outras impurezas solúveis.

4) Etapa de secagem:

O PC diluído em diclorometano purificado passa por um processo de secagem, onde o solvente e a água arrastada são vaporizados, obtendo-se o polímero puro na forma de flocos com granulometria característica. O solvente usado é recuperado por condensação, destilação e adsorção.

5) Etapa de granulação:

O floco obtido na secagem é aditivado de forma a obter as características necessárias do produto, extrudado entre 280 e 310^oC e finalmente granulado.

Esse processo tem como resultado o PC II, um polímero com excelentes propriedades algumas delas apresentadas na Tabela 1. É

importante ressaltar que o PC I e o PC II, possuem as mesmas propriedades quando não irradiados, exceto o amarelecimento inicial, que requereria uma grande quantidade de aditivos para ser reduzido.

Tabela 1 - Propriedades do PC [5].

	PROPRIEDADES	UNIDADE	MÉTODO DE ENSAIO ASTM	VALOR
M E C Â N I C A S	Resistência à tração na ruptura	kg/cm ²	D638	> 700
	Alongamento na ruptura	%	D638	> 100
	Resistência ao impacto Izod	kg cm/cm	D256	> 75
T É R M I C A S	Temperatura de distorção ao calor	°C	D648	> 134
	Coefficiente de expansão linear	cm/cm/°C	D696	6,3 X 10 ⁵
Ó P T I C A S	Transmitância	%	D1003	> 88
	Índice de refração	%	D542	1,586
E L É T R I C A S	Resistência dielétrica	kV/mm	D149	16 - 19
	Resistência volumétrica	Ω/cm	D257	> 10 ¹⁶
	Resistência ao arco	s	D495	120

No próximo item serão apresentados os principais métodos de esterilização utilizados para suprimentos médicos.

1.2 - ESTERILIZAÇÃO DE SUPRIMENTOS MÉDICOS

Existem basicamente três técnicas utilizadas na esterilização de suprimentos médicos: calor, óxido de etileno (H_4C_2O) e radiação ionizante. O calor, quando utilizado em suprimentos médicos confeccionados com polímeros, pode provocar alterações nas propriedades e nas formas do artefato, ou ainda, como no caso do PC, quando utilizado autoclave este pode ser hidrolisado, já que acima de $60^{\circ}C$, em presença de água, o PC tem baixa estabilidade [6]. O óxido de etileno pode trazer problemas, já que traços do gás ficam retidos no artefato polimérico e também pode não ter grande eficiência em peças com formas complicadas, já que o gás não conseguiria atingir todos os pontos do artefato. A radiação ionizante é um processo comercial estabelecido internacionalmente desde a década de 60 [8], devido ao seu alto poder de penetração e ao fato de que o artefato possa ser esterilizado hermeticamente fechado, o que impede a recontaminação e garante altos níveis de esterilização. Porém, nos artefatos médicos produzidos com polímeros, a radiação ionizante pode causar alterações em suas propriedades. Como resultado da interação da radiação com o polímero pode-se ter a cisão das ligações das cadeias poliméricas ou a reticulação entre as moléculas do polímero.

Geralmente, ambos os processos, reticulação e cisão, ocorrem e são observados em maior ou menor intensidade com a variação da

temperatura, da cristalinidade, da estereoquímica e da presença de ar [8, 9], assim como as condições de irradiação, dose e taxa de dose [10, 11].

É importante ressaltar que compostos contendo grupos aromáticos em sua estrutura apresentam maior estabilidade radiolítica [12]. Assim, o PC e outros polímeros contendo grupos aromáticos mostram, em geral, devido à possibilidade de dissipar a energia, maior estabilidade radiolítica do que polímeros que não os possuem. Quando o grupo aromático faz parte da cadeia principal, ocorre proteção radiolítica interna, onde a resistência oferecida aos danos da radiação é muito grande [1, 3]. Mesmo assim, a irradiação do PC provoca a cisão da cadeia principal trazendo como consequência a diminuição de suas propriedades mecânicas e o amarelecimento do artefato, que é indesejável do ponto de vista médico. O amarelecimento é provocado pela presença do radical fenóxi, que é estável na temperatura ambiente [3], formado na cisão radiolítica do grupo carbonila [3, 14, 15, 16, 17].

As doses de esterilização geralmente encontram-se na faixa de 10 a 50kGy, sendo que o valor mais amplamente aceito é de 25kGy [12]; esta é a mais utilizada na maioria dos países, porém na Suíça, a dose requerida para a esterilização é de 35kGy [18]. Valores maiores podem ainda ser aplicados em situações onde esterilizações repetitivas de um determinado material possam ocorrer.

Neste trabalho estudaram-se as alterações das propriedades mecânicas e ópticas, as alterações na estrutura molecular e o mecanismo de degradação radiolítica do PC II, na faixa de 0 a 300kGy, com o objetivo de verificar a possibilidade de esterilização de suprimentos médicos fabricados com PC II.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS GERAIS DA IRRADIAÇÃO DE POLÍMEROS

2.1 - TIPOS DE RADIAÇÃO IONIZANTE

O termo radiação de alta energia compreende todos os tipos de radiações eletromagnéticas ou corpusculares com energia quântica ou cinética apreciavelmente maiores que as energias de dissociação das ligações [19, 20].

Segundo Chapiro [21], os termos radiação ionizante ou radiação de alta energia cobrem um grande número de diferentes tipos de radiações, muitas das quais são feixes de partículas carregadas que ionizam diretamente as moléculas do meio irradiado, porém, o mesmo termo também pode ser utilizado para designar outros tipos de radiações, tais como fótons ou partículas aceleradas sem carga que não produzem ionizações diretamente, mas são capazes de transferir sua energia à outras partículas ejetadas das moléculas absorventes e criam um trajeto ionizante secundário. Este segundo tipo de radiação compreende as ondas eletromagnéticas de alta energia, ou seja raios X, raios γ , e nêutrons [18].

Raios γ são ondas eletromagnéticas de alta energia da mesma

natureza da luz visível ou ultravioleta, porém de menor comprimento de onda (λ). São gerados por núcleos de isótopos radioativos naturais ou artificiais, sendo que o mais largamente usado é o ^{60}Co . Devido à sua longa meia-vida de 5,3 anos, e facilidade de preparação [18], este radioisótopo é preparado em reator nuclear e apresenta a seguinte reação de formação:



e o seguinte esquema de decaimento:



sendo β com energia de 0,314MeV e γ com energias de 1,173 e 1,332MeV [8].

As fontes de radiação usadas nos estudos de química das radiações e nos processos de aplicação da radiação podem ser divididas em dois grupos, as que empregam isótopos radioativos naturais ou artificiais e as que empregam algum tipo de acelerador de partícula. O primeiro grupo consiste nas fontes clássicas de radiação, tais como rádio e radônio, radioisótopos artificiais como ^{60}Co , ^{137}Cs e ^{90}Sr . O segundo grupo inclui os geradores de raios-X, vários tipos de aceleradores de elétrons, tais como os de Van de Graff e ciclotrons usados para gerar feixes de íons. Reatores

nucleares também têm sido usados como fontes de radiação, geralmente como fontes de feixes de nêutrons.

A Tabela 2 apresenta alguns radioisótopos freqüentemente utilizados em fontes radioativas.

Tabela 2 - Características de alguns isótopos emissores de radiação β e γ [21].

ISÓTOPO	MEIA-VIDA	ENERGIA DA RADIAÇÃO EMITIDA (MeV)		MÉTODO DE PRODUÇÃO
		β	γ	
^3H	12 anos	0,018	---	$^6\text{Li} (n, \alpha) ^3\text{H}$
^{14}C	6400 anos	0,156	---	$^{14}\text{N} (n, p) ^{14}\text{C}$
^{60}Co	5,3 anos	0,314	1,17 1,33	$^{59}\text{Co} (n, \gamma) ^{60}\text{Co}$
^{90}Sr	19 anos	0,61	---	Fissão ^{235}U
\downarrow ^{90}Y	61 horas	2,18	---	$^{90}\text{Sr} \xrightarrow{\beta} ^{90}\text{Y}$
^{134}Cs	2,3 anos	0,685 (75%)	0,561 até	$^{133}\text{Cs} (n, \gamma) ^{134}\text{Cs}$
^{137}Cs	33 anos	0,09 (25%) 0,53 (95%)	0,794 ---	Fissão ^{235}U
\downarrow ^{137}Ba	2,6 minutos	---	0,67	$^{137}\text{Cs} \xrightarrow{\beta} ^{137}\text{Ba}$
^{182}Ta	111 dias	0,525	0,066 1,223	$^{181}\text{Ta} (n, \gamma) ^{182}\text{Ta}$
^{182}Ir	74,5 dias	---	0,15 até 0,65	$^{191}\text{Ir} (n, \gamma) ^{192}\text{Ir}$

Esses radioisótopos são empregados de acordo com a energia da radiação a ser utilizada.

2.2 - ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO IONIZANTE

A degradação fotoquímica ocorre quando polímeros são irradiados com luz visível ou ultravioleta e absorvem energia. A energia luminosa é absorvida por grupos cromóforos presentes nas macromoléculas. Isso torna o processo de degradação fotoquímica seletivo, ou seja, é necessário que haja grupos cromóforos que absorvam a energia luminosa para que se iniciem as reações fotoquímicas.

Ao contrário do que ocorre na absorção de luz visível e ultravioleta, as radiações ionizantes são absorvidas não especificamente e todas as moléculas em uma mistura têm certa probabilidade de absorção que depende da densidade eletrônica.

A absorção da radiação ionizante pela matéria ocorre por meio de interações com o núcleo dos átomos e com a nuvem eletrônica ao seu redor [8, 9]. A interação com o núcleo atômico pode ser negligenciada se a energia do fóton é menor que 10MeV e se o material consiste apenas de núcleos leves, como é o caso dos polímeros orgânicos que são constituídos essencialmente de C, O, H, N, S e P. Desta forma, a absorção de energia da radiação por materiais poliméricos ocorre em nível eletrônico, não tornando o material radioativo. Para fótons com energia inferior a 0,1MeV e materiais com alto número atômico (Z) ocorre preferencialmente o espalhamento coerente. A seguir serão apresentados os três processos mais importantes de absorção de radiação pela matéria:

- a) Efeito Fotoelétrico;
- b) Efeito Compton;
- c) Formação de par eletrônico.

A importância relativa dos três processos depende da energia do fóton incidente, do número atômico e da densidade eletrônica do meio irradiado.

a) Efeito Fotoelétrico

Raios γ com baixa energia são exclusivamente absorvidos fotoeletricamente. Neste processo, toda energia carregada pelo fóton incidente é transferida ao elétron da molécula irradiada, que se movimenta com energia cinética igual a $h\nu - Q$, onde Q é a energia de ligação do elétron ao seu orbital e $h\nu$ é a energia do fóton.

No caso das radiações ionizantes, $h\nu$ é muito maior que Q , portanto, o elétron tem energia suficiente para sair de seu orbital e ainda é capaz de liberar vários outros elétrons de seus respectivos orbitais ao longo do caminho percorrido.

A probabilidade de absorção fotoelétrica aumenta com o λ da radiação e com o Z do meio irradiado.

b) Efeito Compton

No efeito Compton um fóton interage com um elétron, que pode estar fracamente ligado ao átomo ou livre. Uma parte da energia do fóton incidente é transmitida ao elétron que é acelerado e a outra parte é utilizada na criação de um outro fóton, com energia menor que a do incidente.

A energia total transferida pela absorção Compton em qualquer volume é diretamente proporcional à densidade eletrônica do meio irradiado. O efeito Compton predomina para energias do fóton entre 1 e 6MeV para materiais de alto Z e para a maioria dos materiais de baixo Z [8].

c) Produção de pares eletrônicos

Neste processo ocorre a interação entre o fóton incidente e o campo elétrico do núcleo do átomo do meio absorvente. Nessa interação, quando o fóton tem energia que excede 1,02MeV e passa próximo a um campo elétrico existente ao redor do núcleo de um átomo, sua energia é totalmente absorvida, produzindo um elétron e um pósitron. Essas partículas são denominadas de par eletrônico e perdem sua energia cinética na recombinação do pósitron com o elétron e são transformados em radiação de aniquilação, que consiste na emissão de dois raios gama de 0,51MeV em direções opostas.

Em irradiações com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co com energia média de 1,25MeV predomina o efeito Compton.

2.3 - RADIÓLISE DE POLÍMEROS

A fonte de ^{60}Co emite raios γ que transportam uma energia média de 1,25MeV que interagem com o polímero provocando alterações na sua estrutura. Quando o polímero é irradiado pode-se ter a cisão da cadeia principal com a formação de radicais livres. Esses radicais podem se recombinar entre si, com o oxigênio do ar ou promover a reticulação entre as cadeias poliméricas. Se o polímero irradiado for um sólido, os radicais livres podem ficar aprisionados por um tempo considerável após a irradiação e poderão causar, algum tempo depois, transformações químicas no polímero [22]. Se ocorrer a cisão tem-se uma diminuição da massa molar do polímero e quando ocorrem reações de reticulação tem-se um aumento da massa molar do polímero. É importante ressaltar que mesmo tendo alterações na massa molar, a radiação pode não provocar alterações na distribuição da massa molar do polímero [23].

Durante o processo de irradiação, a energia será distribuída pela cadeia do polímero. O local onde ocorrerá a cisão será determinado pela estereoquímica, pelo grau de cristalinidade e pela energia de dissociação das ligações dos grupos contidos no polímero [14]. Além disso, podem-se ter aditivos protetores incorporados ao polímero ou grupos que dissipem a

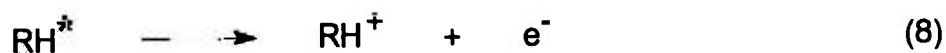
energia fornecida pela radiação, que impedirão um número elevado de cisões.

A Tabela 3 apresenta alguns valores de energias de dissociação para algumas ligações comumente encontradas em polímeros.

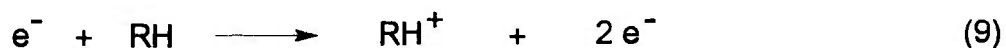
Tabela 3 - Energias de dissociação das ligações [8].

LIGAÇÃO	ENERGIA DE DISSOCIAÇÃO (kJ/mol)
H-H	436
HO-H	498
CH ₃ -H	435
CHC-H	720
CH ₂ CH-H	≥ 452
C-C (benzeno)	808
C ₆ H ₅ -H	461
H ₃ C-CH ₃	368

Quando uma molécula polimérica (RH) é irradiada com raios gama, o fóton transfere a sua energia através do efeito Compton:



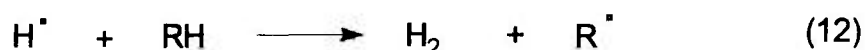
Porém, o elétron primário pode causar ionização direta de outras moléculas, produzindo mais elétrons:



A recombinação do elétron com o cátion produzido provocará a formação de uma molécula em estado eletrônico excitado:

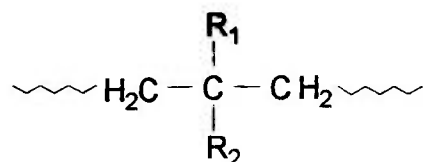


Essas moléculas excitadas podem perder o excesso de energia em processos de relaxação ou sofrer cisão homolítica com a formação de radicais livres:

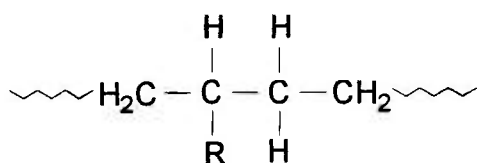


Nos polímeros não ocorrem somente mudanças nas propriedades químicas em decorrência da interação com a radiação, mas também em suas propriedades físicas, tais como elétricas, mecânicas e ópticas, como resultado da reticulação ou da cisão da cadeia principal.

Em geral, a estrutura química é que irá determinar a ocorrência de cisão ou da reticulação [9]. Uma regra geral [8, 24, 25], para os polímeros que reticulam e aqueles que sofrem cisão é que polímeros contendo as unidades:



sofrem cisão, ou seja, ocorre cisão homolítica na cadeia principal, por exemplo, o poliisobutileno, onde R_1 e R_2 são grupos volumosos que geralmente impedem a aproximação das cadeias [8]. Por outro lado, polímeros contendo as unidades:



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

É importante ressaltar que outras reações podem ocorrer ou predominar na presença de oxigênio, a partir dos radicais formados nas equações 11 e 12 durante a irradiação, quando outros tipos de espécies reativas também podem ser formadas [22], como ROO^\cdot , RO^\cdot , $^\cdot\text{OH}$, HOO^\cdot , entre outras:





Outras espécies como CO_2 , CO , H_2O_2 e H_2O podem ser formadas em quantidades significantes [26].

Essas reações de oxidação podem ocorrer durante e após a irradiação, sendo que, o processo de cisão e o de reticulação podem continuar ocorrendo por um período indeterminado após o término da irradiação.

Além da esterilização de artefatos médicos, a radiação ionizante pode ser utilizada como agente iniciador em polimerizações via radicais livres. Nesse processo os monômeros são irradiados e ocorrerá a formação dos radicais livres dando, então, início à reação de polimerização. Em algumas aplicações ocorre a formação de compósitos como, por exemplo, a manufatura de madeira-acrilato. Pode ser utilizada também para promover a reticulação em polímeros, aumentando a sua massa molar em níveis que melhoram as suas propriedades mecânicas [23].

Em outros casos ocorre a modificação da superfície do polímero com a enxertia de monômeros que proporcionará propriedades especiais a este polímero. Uma importante aplicação da enxertia está na imobilização de materiais bioativos, tais como enzimas e antígenos na superfície do polímero [33], neste caso, um monômero contendo grupos funcionais livres (-OH ou -CO₂H) capazes de se ligarem a uma biomolécula, por exemplo, em um grupo -NH₂ [28, 29].

Sabe-se que os polímeros têm diferentes estabilidades radiolíticas e, em alguns casos, esta estabilidade delimitará as suas utilizações. A Tabela 4 apresenta a resistência à radiação de alguns polímeros utilizados na área médico-cirúrgica.

Tabela 4 - Resistência radiolítica de alguns polímeros utilizados na área médico-cirúrgica [30].

MATERIAL	ESTABILIDADE À RADIAÇÃO
Acrilonitrila-butadieno-estireno (ABS)	Estável para uma única dose de 25kGy.
Poliamidas	Aceitável para uma única dose de 25kGy.
Polietileno	Estável a 25kGy.
Polipropileno	Quando não estabilizado, amarela e fragiliza em doses de esterilização.
Poli (cloreto de vinila) PVC	Resiste a doses de esterilização, mas descolore e libera HCl.
Politetrafluoretileno	Baixa resistência à radiação. Os copolímeros são menos afetados.
Poliestireno	É o mais estável à radiação dentre os polímeros comuns.

Existem também outros polímeros utilizados na área médico-cirúrgica, um exemplo é o PC.

2.4 - GRAU DE CISÃO MOLECULAR

A alteração da massa molar poderá provocar alterações significativas nas propriedades do polímero e uma diminuição do desempenho dos artefatos com ele confeccionado.

O uso do símbolo G para expressar o rendimento químico da radiação foi introduzido por Burton [31]. Esse autor definiu G para um determinado sistema irradiado como o rendimento químico absoluto expresso em função do número de eventos químicos individuais que ocorrem por 100eV de energia absorvida. Assim, o grau de cisão molecular ($G_{\text{cisão}}$) é o número de cisões por 100eV de energia absorvida e pode ser determinado por diversas técnicas, tais como espalhamento de luz, cromatografia de permeação em gel e viscosidade de soluções diluídas [8, 14, 23].

A viscosidade de soluções diluídas, por ser um método de baixo custo e detectar pequenas alterações na massa molar do polímero, tem sido muito utilizada na determinação do $G_{\text{cisão}}$ [14, 23, 33].

A técnica de medida de viscosidade envolve o tamanho da molécula e o grau de polimerização. É também necessário conhecer a distribuição

de massa molar ou o grau de polidispersividade. O grau de polidispersividade é dado pela razão entre a massa molar ponderal média (\bar{M}_w), massa molar numérica média (\bar{M}_n) ou seja, \bar{M}_w / \bar{M}_n . Para uma distribuição uniforme, em que todas as moléculas têm massas moleculares iguais, essas razões serão iguais a um, porque $\bar{M}_n = \bar{M}_w$. Para uma distribuição aleatória de massa molar tem-se cisões aleatórias na cadeia do polímero e as razões entre as massas molares serão, $\bar{M}_w = 2 \bar{M}_n$. A massa molar viscosimétrica média (\bar{M}_v) será relacionada como \bar{M}_n através da equação:

$$\bar{M}_v = \bar{M}_n [(1 + a) \Gamma(a + 1)]^{1/a} \quad (17)$$

onde Γ é a função gama e a é o coeficiente da equação de Mark - Houwink [34, 35, 36, 37]:

$$[\eta] = k \bar{M}_v^a \quad (18)$$

onde $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca e k é uma constante que depende do sistema polímero/solvente e da temperatura. Então se $a = 0,5$, a razão \bar{M}_v / \bar{M}_n é 1,77; se $a = 0,8$, a razão \bar{M}_v / \bar{M}_n é 1,91 e se $a = 1$ tem-se que $\bar{M}_v = 2 \bar{M}_n = \bar{M}_w$ [23].

É importante lembrar que a equação de Mark - Houwink (equação 18) só poderá ser utilizada em sistemas nos quais a distribuição de massa molar permanecer constante [14].

Por outro lado a determinação da $[\eta]$ envolve medidas em uma série de concentrações (C) e extrapolação para $C = 0$. Este procedimento pode imbutir uma série de erros, o que pode ser solucionado pela equação de Solomon - Ciuta [14]:

$$[\eta] = (\sqrt{2/c}) (\eta_{\text{esp}} - \ln \eta_{\text{rel}})^{1/2} \quad (19)$$

Esta simples determinação da $[\eta]$ dá valores muito próximos aos determinados por extrapolação [14].

A Tabela 5 mostra valores de $G_{\text{cisão}}$ e de $G_{\text{reticulação}}$ para vários polímeros.

Tabela 5 - $G_{\text{cisão}}$ e $G_{\text{reticulação}}$ para vários polímeros [14].

POLÍMERO	$G_{\text{cisão}}$	$G_{\text{reticulação}}$
Poliétileno (baixa densidade)	0,2	1,7
Poliétileno (alta densidade)	≈ 0	1,8
Polipropileno	0,6	0,5
Poliisopreno	1,2	≈ 0
Poliisobutileno	5	≈ 0
Poliestireno	0,04	0,02
Poli (dimetil siloxano)	0	2,5
Poli (metil-acrilato)	0,5	0,76
Poli (metil metacrilato)	2,5	≈ 0
Celulose	10	≈ 0
Poli (metil isopropenil cetona)	1,1	≈ 0
PC ^(a)	16,7	----
PC I estabilizado ^(a)	0,4	----

^a Policarbonato nacional, tipo I [3].

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O PC II, em pó, com massa molar de 22000g/mol, fornecido pela Policarbonatos do Brasil S.A. e denominado FN 2200, foi utilizado no preparo de todas as amostras. A Policarbonatos do Brasil S.A. forneceu os corpos de prova para ensaios mecânicos e ópticos, que foram injetados e ensaiados segundo as normas ASTM D-638 e D-1925, respectivamente. Os filmes para a espectroscopia por transmissão na região do infravermelho (IV) foram preparados a partir de PC II em pó. As amostras para os ensaios de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), foram o próprio PC II em pó, para os ensaios de ressonância magnética nuclear de próton (RMN ^1H) e de viscosidade de soluções diluídas, o polímero em pó foi adequadamente solubilizado.

3.2 - PURIFICAÇÃO DO SOLVENTE

Utilizou-se para a preparação dos filmes de PC II e para a análise viscosimétrica o diclorometano purificado como solvente. A purificação do solvente consiste em retirar a água que promove a hidrólise do polímero.

Na purificação foi utilizado cloreto de cálcio anidro (CaCl_2). O solvente foi tratado por 24h em recipiente fechado, com coluna de absorção preenchida com CaCl_2 . Após este período, fez-se uma filtração e uma destilação simples.

3.3 - IRRADIAÇÃO

O PC II foi irradiado com doses entre 0 e 300kGy, no ar e em vácuo à temperatura ambiente, com uma taxa de dose de 1,2kGy/h em uma fonte de ^{60}Co tipo panorâmica.

3.4 - ENSAIOS E CARACTERIZAÇÃO

Com as amostras irradiadas nas doses apropriadas foram realizados ensaios de resistência à tração (RT), de RPE, de RMN ^1H , de viscosidade de soluções diluídas, de transmitância luminosa (T), de índice de amarelecimento (IA) e de espectroscopia IV.

3.4.1 - RESISTÊNCIA À TRAÇÃO

Os cinquenta corpos de prova, cinco para cada uma das dez doses no intervalo de 0 a 300kGy, foram ensaiados em tração, determinando RT na ruptura e tensão de tração no ponto de escoamento. Os ensaios de tração, executados segundo a norma ASTM-D638, foram realizados em um dinamômetro INSTRON modelo 1125.

3.4.2 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Foram preparadas duas amostras em tubos de suprasil, contendo cada uma 0,5g de PC II na forma de pó. Uma foi selada na presença de ar na pressão atmosférica e a outra foi selada a uma pressão de 10^{-5} mmHg em uma linha de alto vácuo. Ambas foram irradiadas simultaneamente com uma dose de 100kGy, à temperatura ambiente.

Os espectros de RPE das amostras foram obtidos à temperatura ambiente, com um equipamento JES-ME-ESR da JEOL e com o padrão Mn^{2+} , simultaneamente.

A amostra selada com pressão de 10^{-5} mmHg, após a obtenção dos espectros, foi rompida e obtidos os espectros na presença de ar, também à temperatura ambiente.

O rendimento relativo dos radicais livres foi calculado como sendo a razão entre as alturas dos picos referentes aos radicais poliméricos e as do padrão manganês.

3.4.3 - RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE PRÓTON

Duas amostras na forma de pó, sendo uma sem irradiar e a outra irradiada com 200kGy na presença de ar e à temperatura ambiente foram dissolvidas na razão de 45mg/4mL de clorofórmio deuterado (CCl_3D). Os espectros RMN ^1H foram obtidos em um equipamento BRUKER AC200 de 200MHz. O ensaio foi realizado à temperatura ambiente.

3.4.4 - VISCOSIDADE DE SOLUÇÕES DILUÍDAS

As medidas de viscosidade de soluções diluídas foram feitas em um viscosímetro tipo Ostwald à $20 \pm 0,02^\circ\text{C}$ em um banho da Cannon. Dissolveu-se o polímero, que estava na forma de pó, em diclorometano purificado obtendo-se uma solução de concentração de 6g/L.

3.4.5 - TRANSMITÂNCIA E ÍNDICE DE AMARELECIMENTO

Com os corpos de prova realizaram-se os ensaios ópticos de T e IA em um espectrofotômetro-colorímetro MCBETH 7000, segundo a norma ASTM D-1925, em um intervalo de λ de 400 a 740nm.

3.4.6 - ESPECTROSCOPIA POR TRANSMISSÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Para a preparação do filme foi utilizada uma solução polimérica preparada com diclorometano purificado e com PC II, previamente seco em uma estufa por quatro horas a uma temperatura de 100⁰C. A solução foi derramada em placa de Petri e colocada em uma estufa à vácuo, com temperatura de aproximadamente 45⁰C e pressão de 100 - 110mmHg, por uma hora. Obtiveram-se dois filmes de superfície lisa e transparente com espessura média de 0,10 e 0,08mm, medidos com um micrômetro vertical da Ozaki Seissokusho Co. LTD. modelo Peacock - Upright Dial Gauge (0,01 x 2mm).

Irradiou-se, o filme de 0,10mm, em um intervalo de dose de 0 a 300kGy, sendo que os espectros foram obtidos após cada irradiação, utilizando como referência o filme não irradiado com 0,08mm de espessura, em um espectrofotômetro de duplo feixe PERKIN ELMER, modelo 1310. Calcularam-se as intensidades relativas das bandas nos espectros em função da dose, com o objetivo de estudar a formação ou o desaparecimento de grupos funcionais.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão apresentados os efeitos da radiação ionizante em algumas propriedades do PC II e em sua estrutura molecular. Os estudos foram realizados também com doses superiores às doses de esterilização onde os efeitos da radiação são mais pronunciados; na dose de esterilização (25kGy) o PC II possui uma excelente estabilidade radiolítica, do ponto de vista de RT, porém, será necessário, a incorporação de um aditivo que diminua ou elimine o seu amarelecimento.

4.1 - CISÃO MOLECULAR

Em polímeros expostos à radiação ionizante, observam-se a diminuição e ou o aumento da \bar{M}_v devido às reações predominantes de cisão e de reticulação, respectivamente, e conseqüentemente mudanças em suas propriedades físicas e químicas. Algumas delas podem ser indesejáveis ou não conforme a aplicação.

A viscosidade de soluções diluídas é um dos métodos mais simples e rápidos para a determinação da massa molar, porém, é um método relativo que requer a obtenção de uma curva de calibração para o par polímero/solvente utilizado [32, 38].

A viscosidade é a resistência de um líquido ao escoamento. Em viscosímetros capilares é medida através do tempo de escoamento do líquido no capilar. Se η é a viscosidade da solução polimérica e η_0 a viscosidade do solvente, pode-se definir a viscosidade relativa (η_{rel}) como:

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 = (t d) / (t_0 d_0) \quad (20)$$

onde t é o tempo de escoamento da solução polimérica, t_0 é o tempo de escoamento do solvente, d e d_0 são as densidades da solução e do solvente respectivamente.

Como são utilizadas soluções bastante diluídas para diminuir ao máximo as forças de interação entre as cadeias poliméricas, as quais ocasionam erros nos resultados levando a valores maiores de massa molar, as densidades são próximas e podem ser canceladas e então tem-se somente uma relação de tempos de escoamento entre a solução e o solvente, como medida da η_{rel} , equação 21. Isto facilita o cálculo da viscosidade reduzida (η_{red}) através da equação 22:

$$\eta_{rel} = \eta / \eta_0 = t / t_0 \quad (21)$$

$$\eta_{red} = (\eta_{rel} - 1) / C \quad (22)$$

onde C é a concentração da solução polimérica em g/L. Através da η_{rel} e da η_{red} pode-se obter a viscosidade intrínseca $[\eta]$, (equação 23) onde α é 0,28 para o PC

[36]. Desta forma é possível calcular a \overline{M}_v da equação de Mark- Howink (equação 18) [34, 35, 36, 37].

$$[\eta] = (\eta_{red}) / [1 + \alpha (\eta_{rel} - 1)] \quad (23)$$

$$[\eta] = k \overline{M}_v^a \quad (18)$$

onde k e a são constantes para o PC dissolvido em diclorometano a 20°C e têm valores de $1,23 \times 10^{-5}$ e 0,83, respectivamente [36, 37].

Na Figura 1, obtida da Tabela 6, observa-se a variação da \overline{M}_v em função da dose para o PC II. No intervalo de dose estudado predomina a cisão da cadeia principal do PC II porque a \overline{M}_v decresce de 20.077 para 19.330 em doses de 25kGy (3,7%) e para 15.606 em doses de 300kGy (22%). Outro fato observado é que o decréscimo $\Delta \overline{M}_v / \Delta dose$ é mais acentuado no intervalo de 0 - 75kGy do que no intervalo de 75 - 300kGy. Este fato poderia ser atribuído à ocorrência de reticulação das cadeias poliméricas, porém, não foi observado por RMN 1H , como será discutido no item 4.4.

Tabela 6 - Variação da \overline{M}_v do PC II em função da dose.

	Dose (kGy)									
	0	10	20	30	40	50	60	100	200	300
TE ^a	142,9	142,5	141,8	141,6	141,2	140,9	140,0	139,2	137,9	136,3
\overline{M}_v ^b	20077	19804	19328	19192	18921	18717	18106	17564	16685	15606
$10^6 / \overline{M}_v$	49,81	50,49	51,74	52,10	52,85	53,43	55,23	56,93	59,93	64,07
DP ^c	0,3	0,5	0,4	0,5	0,3	0,1	0,3	0,3	0,2	0,4

^aTempo de escoamento no capilar, s ^bMassa molar viscosimétrica média

^cDesvio Padrão de $10^6 / \overline{M}_v$

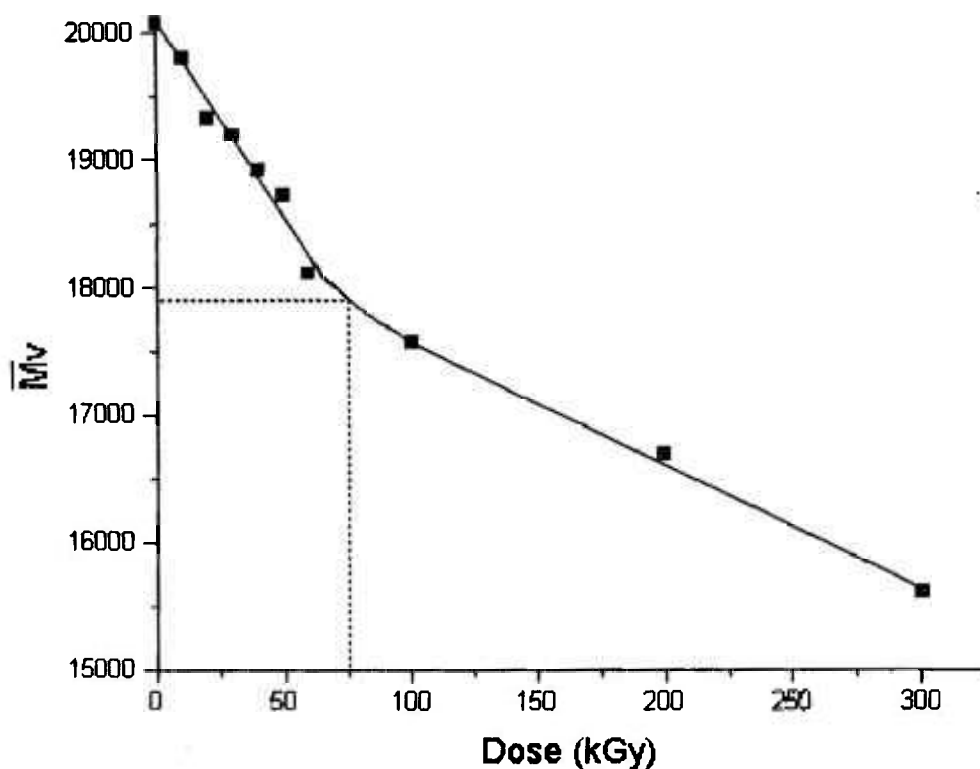


Figura 1 - Efeito da dose na \bar{M}_v do PC II.

Ao plotar-se o inverso da \bar{M}_v em função da dose, obtém-se uma reta e a sua declividade permite calcular o grau de cisão molecular ($G_{\text{cisão}}$) que é o número de cisões por $1,6021 \times 10^{-20} \text{kJ}$ (100eV) de energia absorvida [3, 9, 14, 39]. Portanto, a Figura 2, obtida da Tabela 6, permite calcular o $G_{\text{cisão}}$ para o PC II, que é igual a 1 no intervalo de 0 - 75kGy e igual a 0,4 no intervalo de 75 até 300kGy. Essa variação do valor do $G_{\text{cisão}}$, mostra que com o aumento da dose a eficiência da radiação em promover cisões da cadeia principal é

menor, e pode também ser atribuída ao fato dos radicais poliméricos formados durante a irradiação se recombinarem, como observado por RPE no item 4.4.

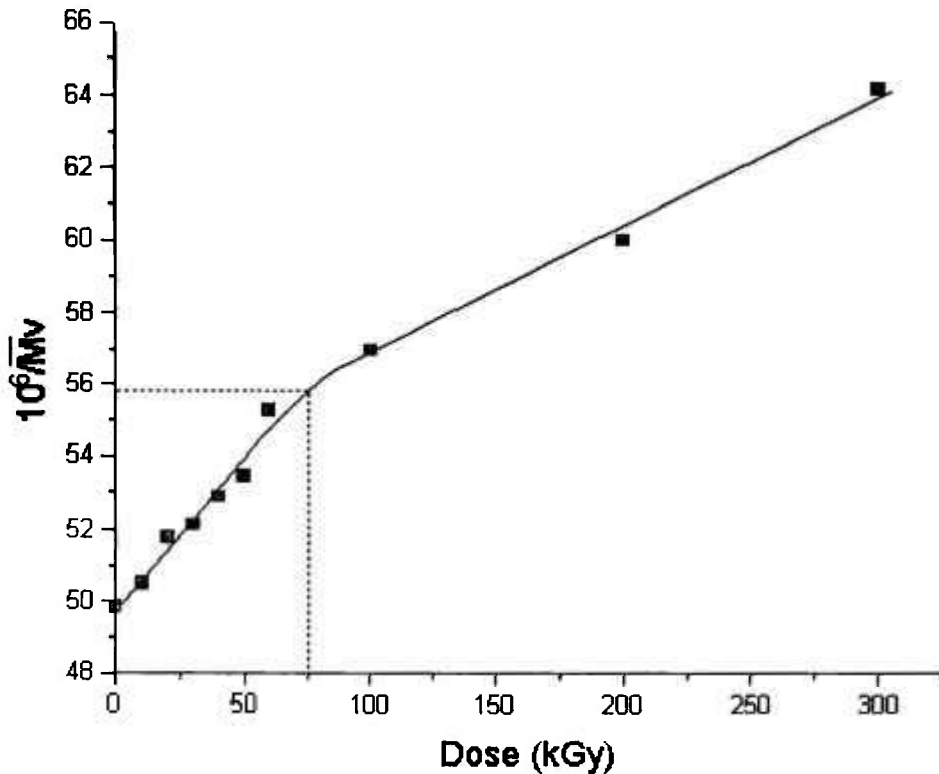


Figura 2 - Efeito da dose na degradação molecular do PC II.

Em doses de esterilização o $G_{\text{cisão}}$ do PC I é 16,7 [3] e do PC II é 1, portanto, enquanto o PC I sofre aproximadamente 17 cisões por cada $1,6021 \times 10^{-20}$ kJ de energia absorvida o PC II sofre somente uma. Porém, o PC I estabilizado possui um $G_{\text{cisão}}$ de 0,4 [3] e sofre aproximadamente 2,5 vezes menos cisões na dose de esterilização do que o PC II sem estabilizantes. O PC II é radioliticamente mais estável do que o PC I.

As condições de síntese e o processamento influenciam no comportamento radiolítico do PC. Por exemplo, no LEXAN[®] produzido pela General Electric, quando irradiado com raios gama, a reticulação predomina em doses baixas e a cisão em doses altas [11, 37], ou seja, os dois efeitos estão presentes. No entanto, a cisão predomina no MARLON[®], que é o PC da Mobay Chemical Corporation [40]. Essas diferenças encontradas nos PC quando expostos à radiação gama podem ser atribuídas aos diferentes sistemas de aditivação utilizados pelos fabricantes, já que a estrutura molecular dos PC é a mesma.

4.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

No item 4.1 verificou-se a variação da \overline{M}_v em função da dose. Com o objetivo de estudar os efeitos da cisão molecular na RT foram realizados ensaios no PC II com doses no intervalo de 0 a 300kGy. Este ensaio é considerado básico entre todos os ensaios para a determinação de propriedades mecânicas de materiais poliméricos [41].

As propriedades mecânicas que estão relacionadas com a resistência às forças aplicadas no artefato polimérico, mostram o quanto a radioesterilização pode prejudicar ou favorecer o desempenho mecânico. As propriedades mecânicas abordadas neste item são: tensão de tração no ponto de escoamento (R_{Te}), resistência à tração no ponto de ruptura (R_{Tr}) e alongação na ruptura (ϵ).

A RTe é a tensão de tração que o polímero suporta no ponto em que passa da região elástica para a região plástica, ou seja, no ponto de escoamento.

A região elástica é a região em que se for cessada a tensão de tração aplicada ao polímero ele retornará a sua forma original [42]. Isto ocorre porque no ponto de escoamento há um alinhamento das cadeias que estão enroladas e uma conseqüente diminuição da interação entre elas [33, 42], e também ocorre a quebra de pequenas cadeias, que pouco influenciarão na RTe. Após o ponto de escoamento, tem-se a região plástica, nessa região o corpo de prova já se encontra tensionado o suficiente para ter as moléculas orientadas e alinhadas, e depois, para grandes deformações, um grande número de cadeias poliméricas rompidas, e não mais retornar a forma original. Na Figura 3 é apresentada uma representação esquemática do que ocorre nos polímeros quando submetidos a força de tração, onde (A) é o estado inicial, passando pelo ponto de escoamento (B e C) até a ruptura (D):

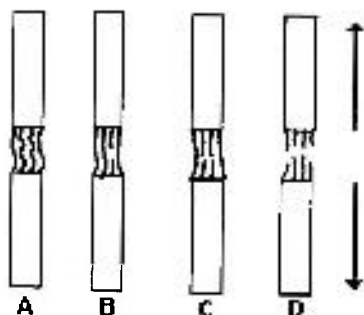


Figura 3 - Representação esquemática de um polímero submetido a uma tensão de tração.

Passando do ponto de escoamento as cadeias estarão esticadas o suficiente e depois começarão a se romper. Quando todas já estiverem se rompido, têm-se a separação do corpo de prova em duas partes. A força necessária para que isso ocorra é a RTr.

A radiação ionizante pode provocar reações de cisão e reticulação nos polímeros o que ocasionará, uma diminuição ou um aumento na RTe e na RTr. Já na ϵ , será observado um aumento quando um número pequeno de cisões ocorrer e com o aumento dessas cisões uma acentuada diminuição da ϵ [43]. Esse aumento da ϵ pode, também, ser atribuído à formação de fragmentos poliméricos de baixa massa molar que desempenham a função de plastificante diminuindo as forças coesivas entre as cadeias poliméricas [38]. A ϵ é a medida em porcentagem de quanto o corpo de prova pode esticar até o rompimento.

Na Tabela 7 tem-se as propriedades mecânicas do PC II em função da dose e na Figura 4, obtida desta Tabela, o efeito da dose nas RT (RTe e RTr). A RTe permanece constante em 58MPa até cerca de 100kGy, e de 100 até 300kGy observa-se uma pequena diminuição de cerca de 5%, chegando a 55MPa, evidenciando a diminuição das forças coesivas entre as cadeias devido às cisões provocadas pela radiação, conforme observado na Figura 1.

Tabela 7 - Propriedades mecânicas do PC II em função da dose.

	Dose (kGy)									
	0	10	20	30	40	50	60	100	200	300
RTr ^a (MPa)	69	69	69	69	69	69	69	69	66	62
DP ^d	1	1	1	2	1	1	1	2	2	1
RTe ^b (MPa)	58	58	58	58	58	58	58	58	57	55
DP ^d	1	5	2	1	3	1	1	3	2	1
ϵ^c (%)	70	60	58	73	74	75	82	90	68	36
DP ^d	1	3	2	2	2	1	9	1	3	2

^aResistência à tração no ponto de ruptura ^btensão de tração no ponto de escoamento
^cElongação. ^dDesvio padrão.

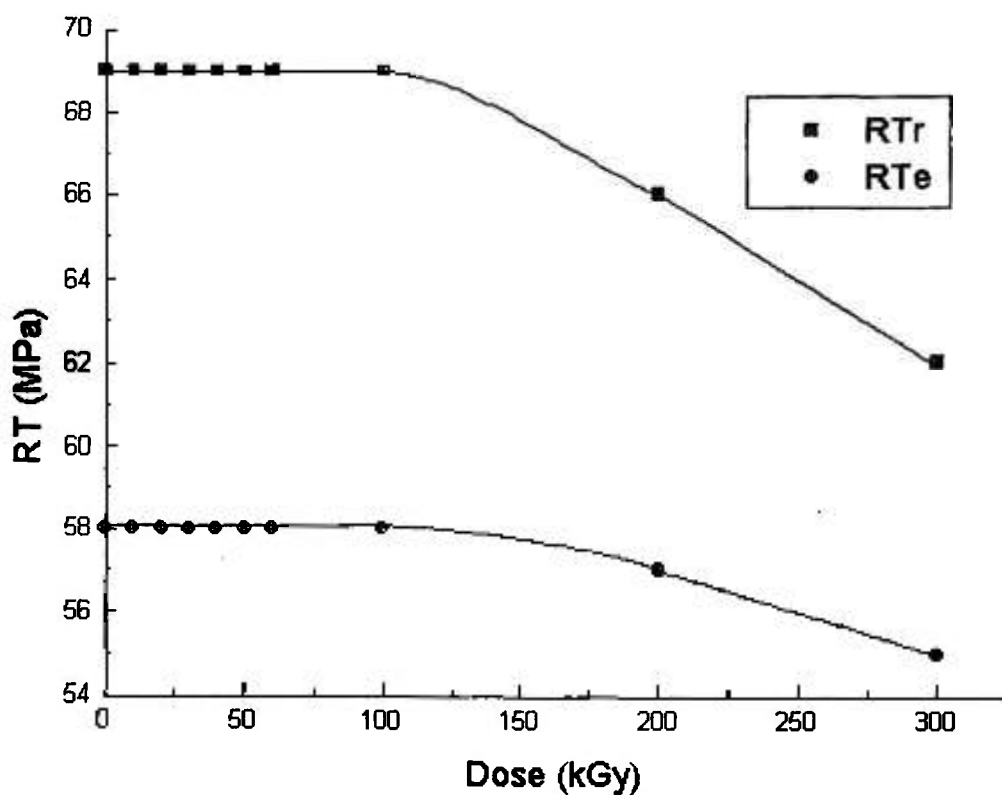


Figura 4 - Efeito da dose na RT do PC II

Observa-se também a variação da RTr em função da dose para o PC II. A RTr permanece constante em 69MPa até 100kGy, após essa dose ocorre um decréscimo de aproximadamente 10% até 300kGy, como consequência do aumento no número de cisões da cadeia molecular, observada na Figura 2, chegando a uma RTr de 62MPa.

Através da Figura 5, obtida das Tabelas 6 e 7, pode-se fazer uma comparação entre a variação da RTr e RTe em função da \bar{M}_v , a qual depende da dose.

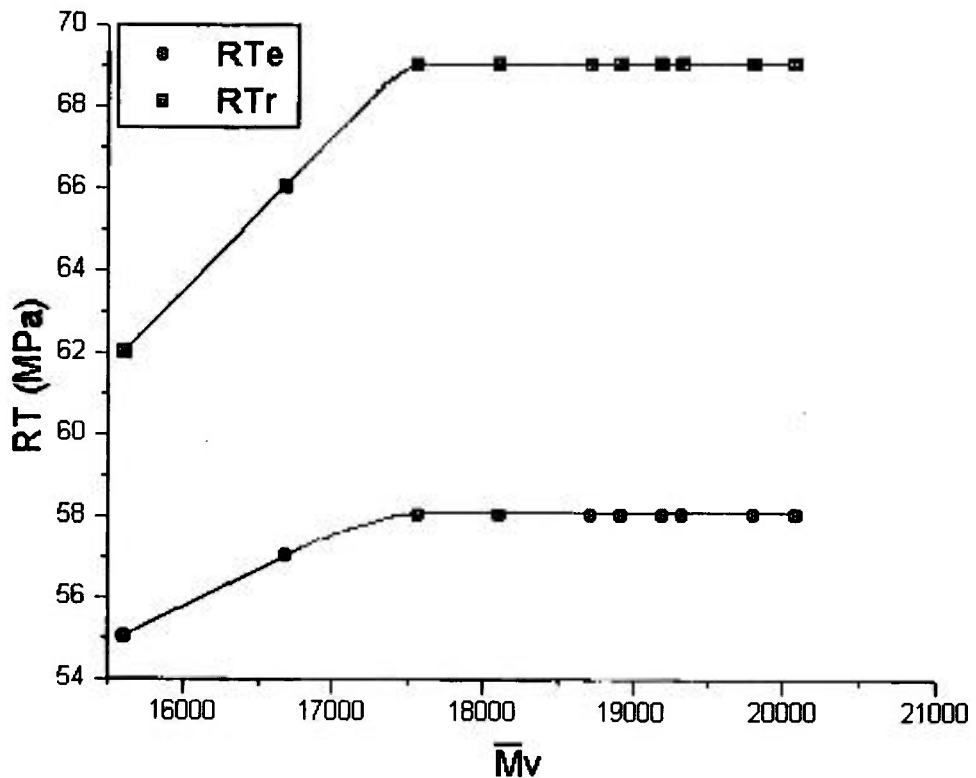


Figura 5 - Efeito da \bar{M}_v na RTe e na RTr do PC II.

Como já foi mostrado a RTe se mantém constante até 100kGy, porém a \bar{M}_v do PC II decresce aproximadamente 12% até esta dose, mostrando que o pequeno número de cisões que ocorrem não influenciam significativamente nas interações entre as cadeias poliméricas. Na faixa de \bar{M}_v de 17564 a 15606 observa-se uma pequena variação na RTe (5%) e aproximadamente 11% de variação na \bar{M}_v demonstrando que as cisões passam a influenciar de maneira mais acentuada na interação entre as cadeias.

Verifica-se que a RTr tem um comportamento semelhante à RTe, quando irradiadas na mesma faixa de dose e comparadas com a \bar{M}_v . No entanto, observa-se que entre 100 e 300kGy as cisões que ocorrem influenciam mais na RTr, provocando um decréscimo mais acentuado.

A Figura 6, obtida da Tabela 7, apresenta a variação da ϵ em função da dose para o PC II. Constata-se que a ϵ é mais sensível à radiação do que as RT, começando a sofrer alterações já em pequenas doses. Até 100kGy sofre um aumento de 80% quando então começa a diminuir chegando, em aproximadamente 250kGy, ao valor da ϵ original e, em 300kGy com uma variação de 60%, porém com apenas 28% de variação quando comparado com o valor original da ϵ .

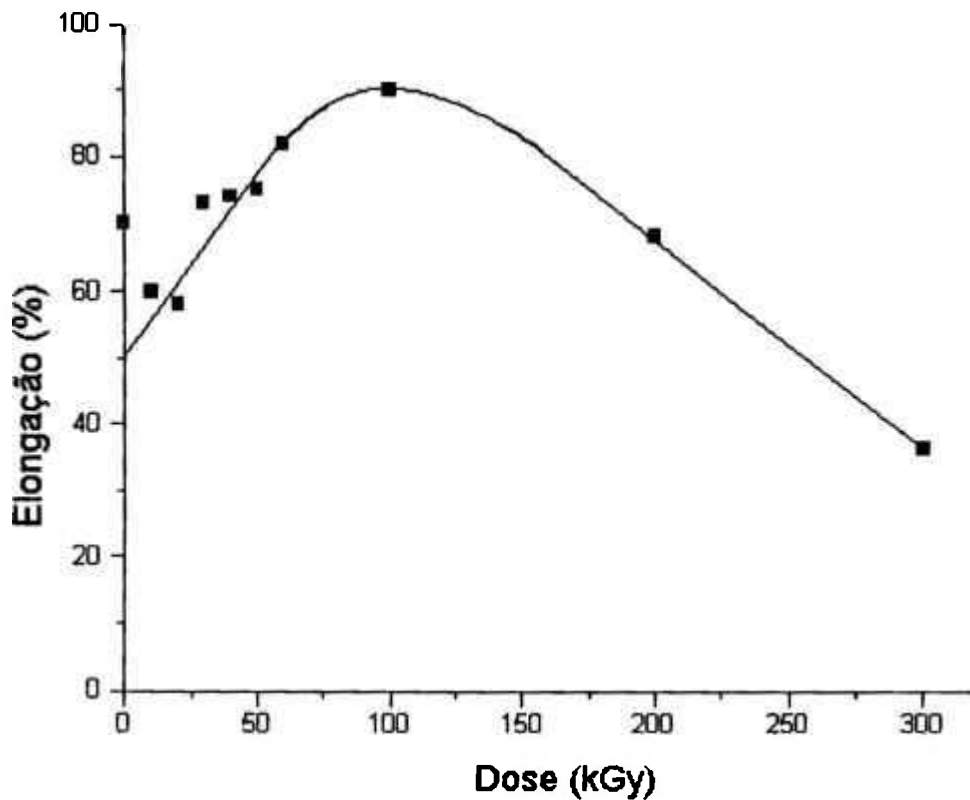


Figura 6 - Efeito da dose na ϵ do PC II

Na Figura 7, obtida das Tabelas 6 e 7, tem-se a variação da ϵ em função da \bar{M}_v e da dose para o PC II. Esse aumento na ϵ seguido de diminuição é esperado para polímeros que sofrem cisões na cadeia principal, pois pequenas variações de \bar{M}_v , promovem uma maior mobilidade entre as cadeias poliméricas. Maiores variações de \bar{M}_v promovem um aumento da fragilidade do polímero.

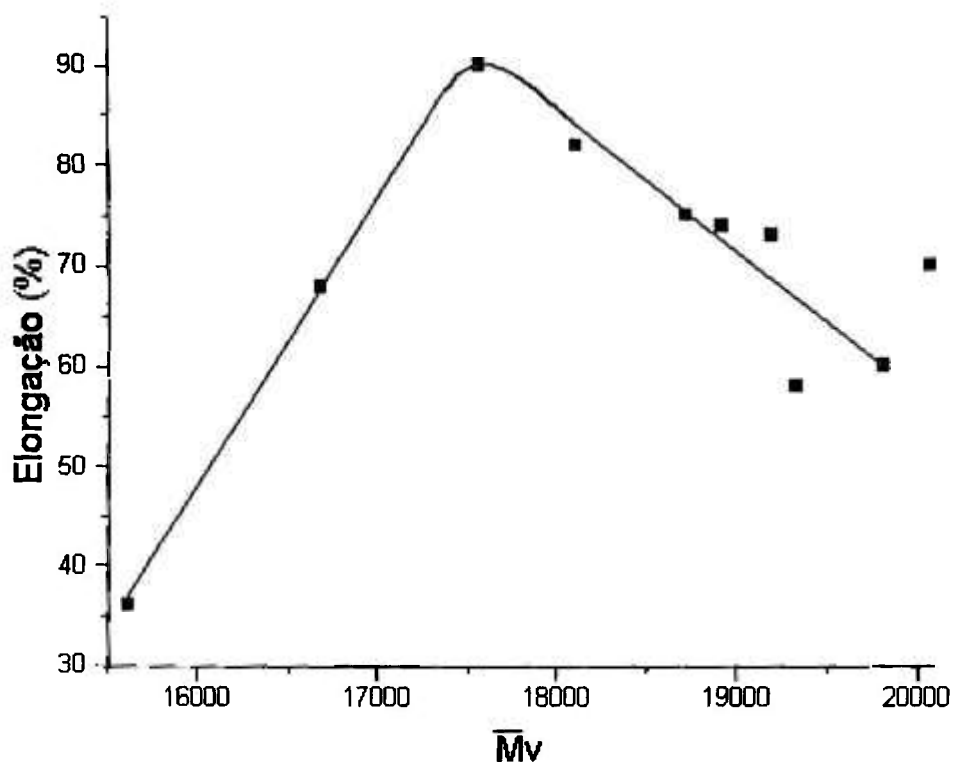


Figura 7 - Efeito da \bar{M}_v na ϵ do PC II.

Na faixa de dose de 0 a 100kGy onde tem-se uma diminuição de aproximadamente 12% da \bar{M}_v há um aumento de 50% na ϵ , mostrando que as cisões diminuem as interações entre as cadeias, mas a força para rompê-las não varia, como mostrado nos ensaios de RT (Figura 4). De 100 a 300kGy onde tem-se uma nova diminuição de 11% na \bar{M}_v e, portanto, atinge-se uma redução de 22% na \bar{M}_v inicial, a ϵ chega ao valor de 36%, mostrando que o polímero se torna frágil. Isto também foi observado nos ensaios de RT (Figura 4) porque nesta faixa de dose a força para romper o polímero também decresce.

Não se observam variações na RT somente até 100kGy, mostrando que o PC II pode ser radioesterilizado (dose de esterilização $\approx 25\text{kGy}$ [12]) cerca de quatro vezes do ponto de vista de RT. Porém, se comparado com os PC nacionais essa estabilidade é baixa, já que eles só sofrem alterações significativas em suas propriedades mecânicas acima de 1000kGy [12].

4.3 - PROPRIEDADES ÓPTICAS

Da mesma forma que se observaram variações nas RT devido à variação da \bar{M}_v , também podem ser esperadas variações nas propriedades ópticas, devido a formação de grupos cromóforos que dependem da estrutura química do polímero. No PC esse aparecimento de cor é provocado pela formação do radical fenóxi que fica estável na matriz polimérica e absorve luz na região do visível, provocando o amarelecimento do polímero [3], o que é indesejável em suprimentos médicos.

Segundo o fabricante do PC nacional a T aceita para comercialização deve estar acima de 88% [7]. Para quantificar essa alteração de cor foram realizados ensaios de T. Nesse ensaio são consideradas todas as tonalidades e cores.

Na Figura 8, obtida da Tabela 8, verifica-se a alteração da T em função da dose, no λ onde a T é maior para o PC II, ou seja, $\lambda = 400\text{nm}$. Observa-se que na dose de esterilização já ocorreu uma diminuição em torno de 48% na T, passando de 89% a 46%, e ao chegar em 300kGy tem-se uma queda na T em torno de 99%. Em doses de esterilização tem-se uma alteração significativa na T do PC II, embora o decréscimo na \bar{M}_v seja de apenas 4%. Estes fatos mostram que nas cisões são

formados grupos cromóforos, como os radicais, responsáveis pelo amarelecimento e por isso o PC II deve ser estabilizado radioliticamente ou incorporado um branqueador óptico que mascare essa coloração.

Tabela 8 - Propriedades ópticas do PC II em função da dose.

	Dose (kGy)									
	0	10	20	30	40	50	60	100	200	300
T% ^a	89,00	66,75	51,53	38,22	34,23	25,10	22,00	13,00	2,76	1,13
IA% ^b	0,68	8,11	13,47	20,75	22,93	28,76	38,72	51,92	80,53	90,46

^a Transmitância ^b Índice de Amarelecimento

É interessante notar que, logo após a irradiação, o PC II apresenta uma cor verde e horas depois passa para amarelo. Esse fato é devido à penetração de oxigênio do ar, que reage com os radicais formados [44, 45]. Os radicais livres produzidos no polímero, pela radiação gama, freqüentemente servem de armadilha para capturadores de radicais, como o oxigênio [44]. Devido à esta mudança de cor é necessário realizar uma medida de IA para verificar o quanto o material está amarelo.

O IA é dado pela expressão 24 :

$$IA = 100 (1,28x - 1,06 z)/y \quad (24)$$

onde x, y, z são valores de tri-estímulos das amostras com relação ao iluminante. Chamam-se tri-estímulos os parâmetros que caracterizam as proporções em que devem ser misturadas as cores primárias para obter uma determinada cor.

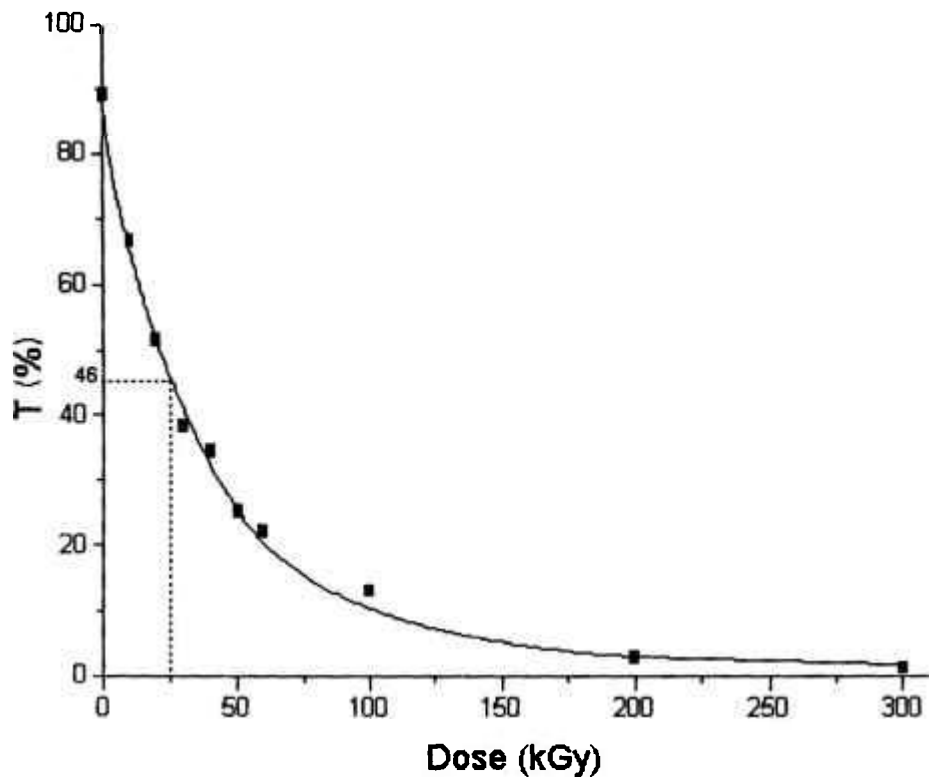


Figura 8 - Efeito da dose na T do PC II.

A Figura 9, obtida da Tabela 8, mostra o aumento do IA em função da dose de irradiação. Embora o PC II sofra um pequeno número de cisões, em doses de esterilização ocorre um aumento significativo no IA, que atinge o valor de 17%. Em 300kGy leva o valor de IA para 90% de amarelecimento.

O radical fenil provoca a coloração verde [3], que desaparece após a sua recombinação com o O_2 , dando lugar a uma coloração amarela proveniente do radical fenóxi formado [3].

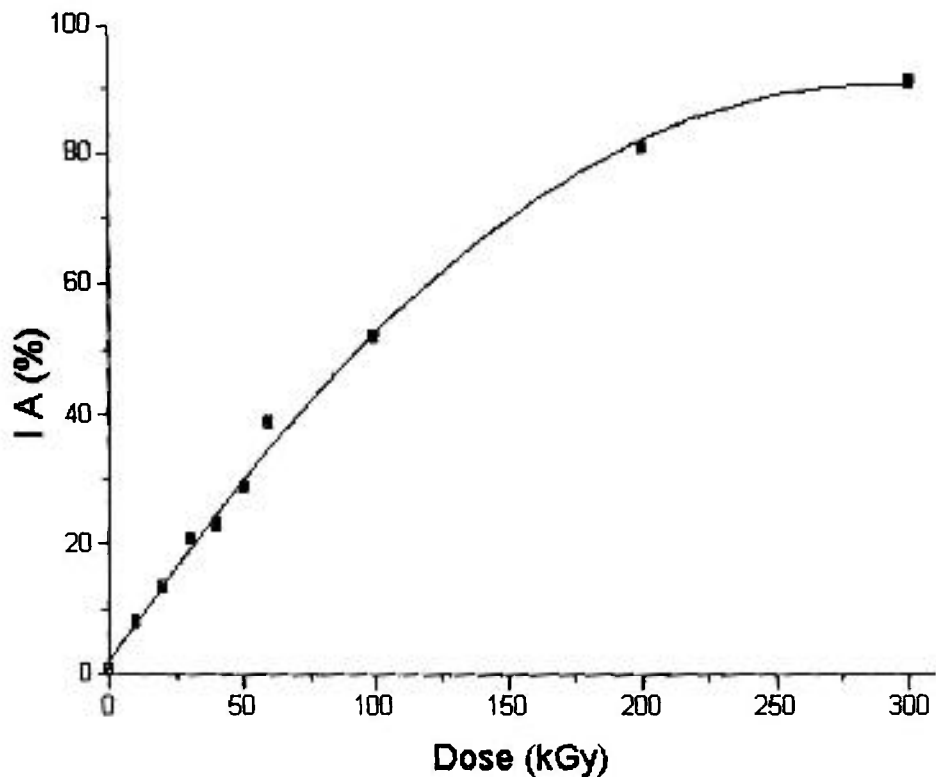


Figura 9 - Efeito da dose no IA do PC II.

Essas alterações na coloração mostram que o PC II não pode ser utilizado em suprimentos médicos esterilizados por radiação gama que devem se manter incolor. Já em suprimentos médicos em que a coloração não é importante o PC poderá ser radioesterilizado.

Como observaram-se alterações nas propriedades ópticas do PC II em função da dose como consequência da formação de radicais, estudaram-se a formação e o posterior decaimento dessas espécies e os produtos provenientes das reações entre elas.

4.4 - FORMAÇÃO E DECAIMENTO DOS RADICAIS

Quando a energia absorvida da radiação é maior que a energia da ligação entre os átomos da cadeia polimérica, ocorre a cisão homolítica da ligação e, como consequência ocorre a formação de radicais livres. Os radicais livres são produzidos na radiólise de todas as moléculas orgânicas [46]. Nos sólidos orgânicos eles podem permanecer aprisionados após a irradiação. Esses radicais podem provocar o aparecimento de cor no polímero e também alterações nas propriedades mecânicas através de reações de reticulação entre as cadeias poliméricas, ou ainda, induzir a formação de outros radicais cindindo a cadeia polimérica em outras posições. A técnica de RPE pode ser utilizada para observar a formação e o decaimento dos radicais durante a interação da radiação com o polímero, ou dos que se formam posteriormente como por auto-oxidação.

A RPE baseia-se no fenômeno de ressonância paramagnética do elétron. Nas condições de ressonância, um material que possui elétron com momento magnético resultante não nulo e que está em presença de um campo magnético externo variável, absorve a energia de uma microonda de excitação que é fixa, conforme a equação 25:

$$\Delta E = g\beta H_0 = h\nu_0 \quad (25)$$

onde ΔE é a diferença de energia entre os dois níveis energéticos; g é o fator de desdobramento espectroscópico e tem um valor que é função do ambiente eletrônico (valor próximo de 2, para um elétron livre); β , o magneton de Bohr; H_0

o campo magnético; h a constante de Plank e ν_0 a frequência da microonda aplicada. Essa absorção ressonante de energia é provocada pela interação entre o momento magnético do elétron e a componente do campo magnético da microonda. Nos radicais livres, a absorção de energia deve-se à presença dos elétrons desemparelhados [47].

Com o objetivo de estudar a formação e o decaimento dos radicais na radiólise do PC II, obtiveram-se espectros RPE de amostras irradiadas na presença e na ausência de ar e, também, da amostra irradiada na ausência de ar e, após a irradiação, colocada na presença de ar e observados os radicais por RPE.

Na Figura 10 observa-se o espectro RPE do PC II irradiado no vácuo com 100kGy. A Figura 10A é constituída por um singlete largo que quando o ganho do equipamento é aumentado cerca de seis vezes, de $1,8 \times 10$ para $1,1 \times 100$, observam-se dois picos distintos, correspondentes ao radical fenil, em campo magnético mais baixo, e ao radical fenóxi, em campo magnético mais alto. Esses radicais também foram observados por outros pesquisadores [3, 17]. O fenóxi e o fenil são formados como consequência da interação direta da radiação com o polímero, com a saída de CO e CO₂ [17], conforme as reações 26 e 27. A radiação provoca cisões da molécula polimérica em três posições diferentes: posição 1 e 2, entre o grupo carbonila e o fenóxi e a posição 3 entre o grupo carbonato e o anel benzênico.

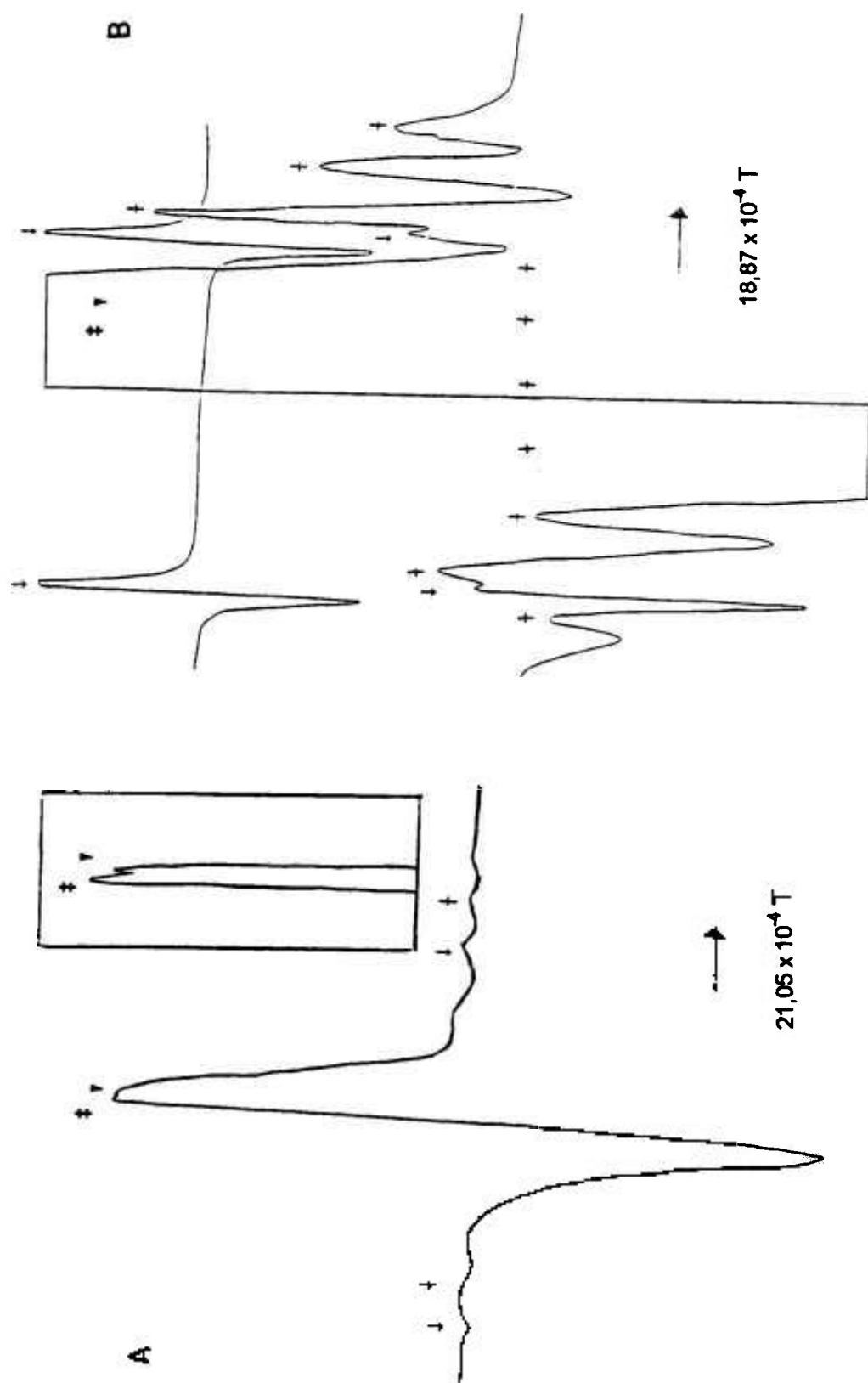
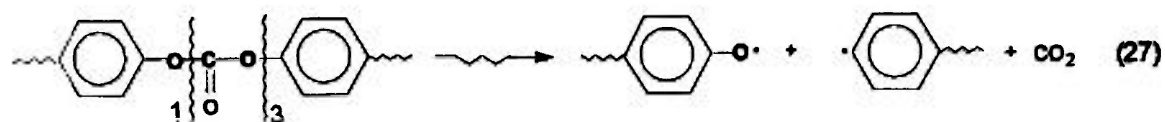
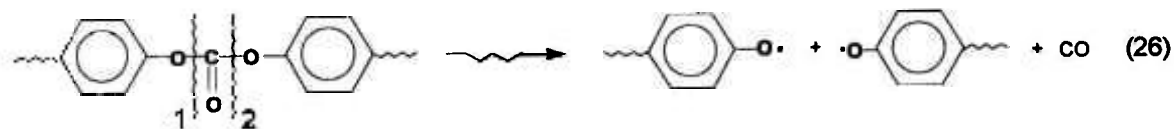


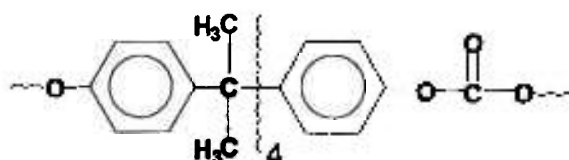
Figura 10 - Espectros RPE do PC II irradiado no vácuo com 100kGy. a) ganho $1,8 \times 10^{10}$ b) ganho $5,0 \times 10^{10}$. Radical isopropil (†), radical fenil (‡), radical fenóxi (▽), padrão Mn^{2+} (↓).



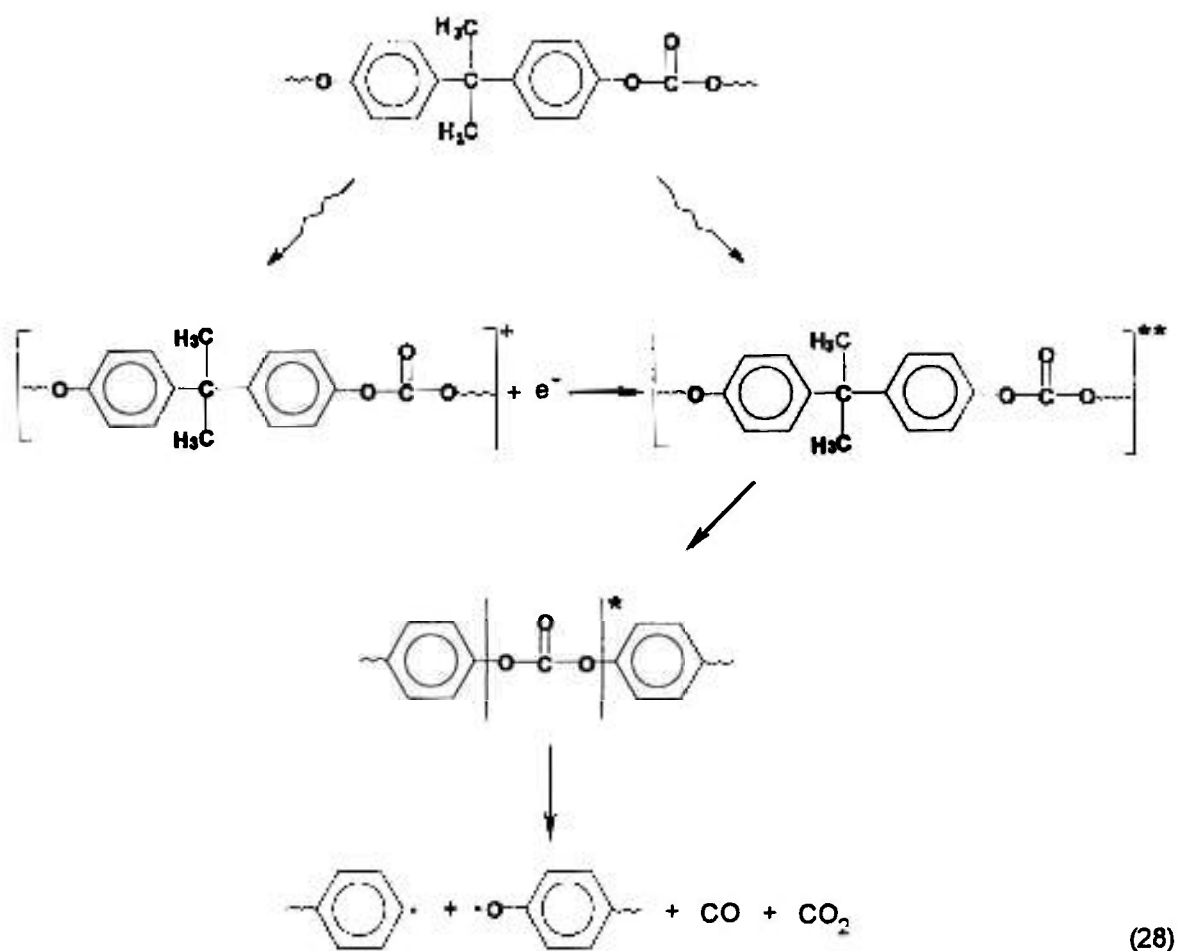
É interessante ressaltar que, segundo Hama e Shinohara [17], ocorre uma maior formação de CO do que de CO₂, observado por espectrometria de massa, quando o PC sem estabilizantes de processo é irradiado com uma dose de 54kGy, à temperatura ambiente. As concentrações relativas de CO e CO₂ são respectivamente 65,4% e 33,8%, ou seja, CO/CO₂ \cong 2, os outros 0,8% dos gases formados não foram identificados [17]. É esperado, portanto, que a quantidade de fenóxi seja cerca de 5 vezes maior que a quantidade de fenil. Porém, pelos espectros RPE obtidos não é possível determinar as quantidades dos radicais, pois o singlete do fenóxi e do fenil aparecem sobrepostos.

Observa-se também na Figura 10A, que próximo aos sinais do padrão Mn²⁺ surgem linhas de baixa intensidade quando comparadas com o sinal do singlete. Ampliando-se o ganho do equipamento cerca de trinta vezes, de 1,8 x 10 para 5,0 x 100, foi possível observar seis linhas das dez estimadas, com constante de acoplamento de 1,71 x 10⁻³T, que são associadas a um radical alquil, como por exemplo o radical isopropil, $\sim\sim\text{C}\cdot(\text{CH}_3)_2$ [17], formado também como consequência da interação direta da radiação com o polímero, cindindo a molécula polimérica na posição 4, entre o isopropilideno e o anel benzênico. Pela intensidade das bandas

dos radicais observa-se uma predominância de cisão entre o grupo carbonato e o anel benzênico, da mesma forma que o observado na literatura [3, 17].



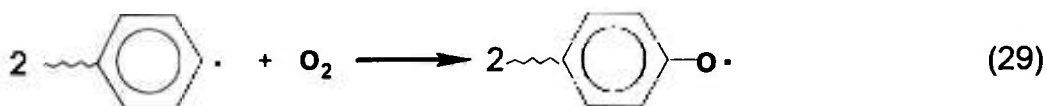
Essa quebra de ligações, mais freqüente no grupo carbonato, posições 1, 2 e 3, é devida à absorção de energia pelo grupo carbonila, como ocorre na fotólise [14], ou seja, nos compostos carbonílicos ocorrem transições de elétrons não compartilhados de orbitais n para orbitais π antiligantes (π^*), e transições $\pi \rightarrow \pi^*$, que são responsáveis pela absorção de energia no grupo carbonila [14, 48]. As moléculas altamente excitadas podem ser formadas pela interação direta da radiação com o polímero, ou os elétrons livres formados na ionização do polímero pela interação da radiação se recombinaem com os cátions, resultando também em moléculas poliméricas altamente excitadas, conforme o seguinte esquema:



A energia de excitação pode ser rapidamente relaxada para níveis de excitação mais baixos e migrar para alguma ligação particular do polímero, resultando em uma cisão homolítica. Por outro lado tem-se o grupo isopropilideno protegido pela presença de dois anéis aromáticos em suas vizinhanças, que por isso sofre um número reduzido de cisões. Essa proteção não ocorre no grupo carbonila devido a sua característica de absorção de energia [49]. É esperada também a formação do átomo de hidrogênio, proveniente da cisão da ligação C-H do CH₃. Porém esses radicais só podem ser observados em baixas temperaturas, da ordem de 77K.

Quando o PC II é irradiado com 100kGy na presença de ar, não são observadas (Figura 11) as linhas de baixa intensidade, referentes ao radical isopropil.

Esses radicais formados como consequência da interação direta da radiação com o polímero reagem com o oxigênio do ar. Entretanto, observa-se um singlete com largura na meia-altura ligeiramente menor que o da Figura 10A e, que se desloca para campos magnéticos mais altos até cerca de seis horas após o término da irradiação. Na Figura 11 não foram observados os dois picos quando o singlete central foi ampliado. Provavelmente ficam sobrepostos devido a diminuição de um deles, impossibilitando dessa forma a sua visualização no espectro RPE. Estes fatos sugerem que o radical fenil reage com o oxigênio formando o radical fenóxi, conforme a equação 29.



Os radicais podem permanecer estáveis na matriz polimérica provocando o aparecimento de cor, o que no PC é um fato indesejável, porque os suprimentos médicos fabricados com esse polímero não podem ser radioesterilizados. Os radicais podem também reagir entre si, através de mecanismos de recombinação geminada ou não. Quanto menor a massa do radical maior poderá ser a sua migração pela matriz polimérica, tendo-se, então uma recombinação não geminada em um local da cadeia polimérica distante do local de sua formação. A recombinação geminada ocorre quando são formados radicais de baixa mobilidade, que pode ser devido à massa molar maior e se recombina no próprio local de formação ou próximo.

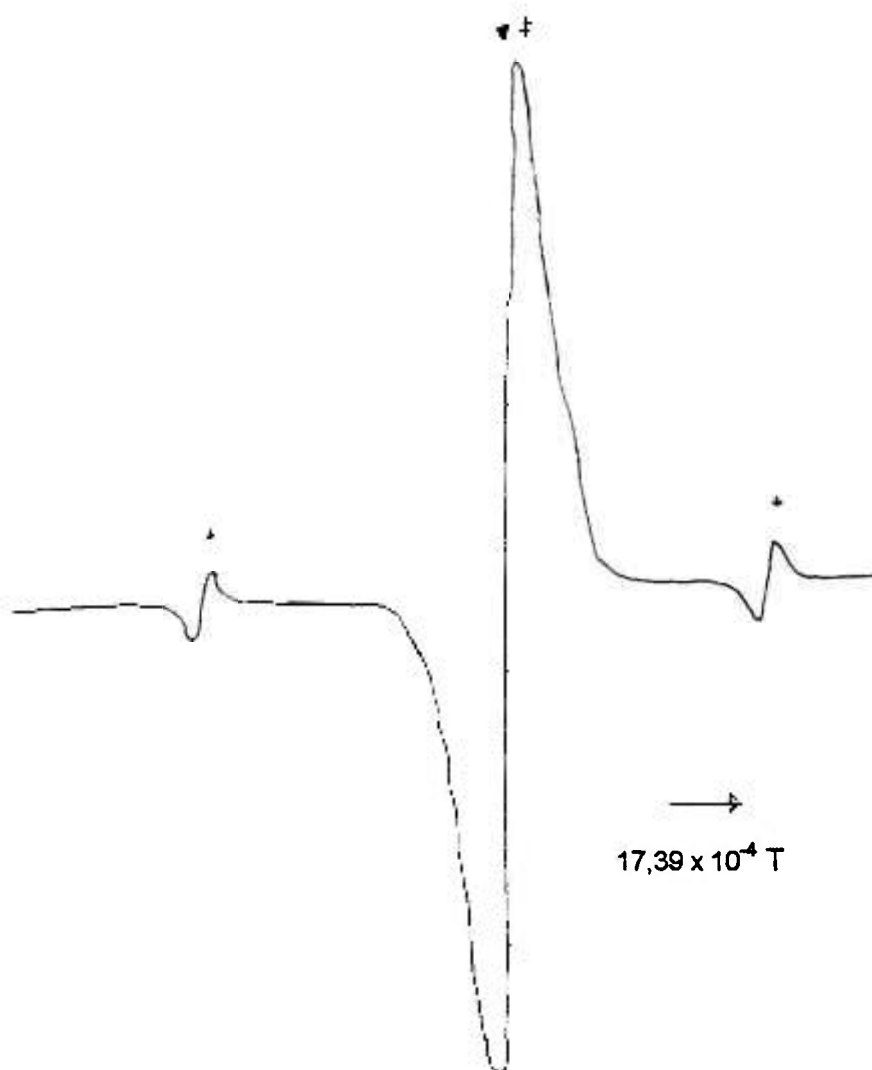


Figura 11 - Espectro RPE do PC II irradiado no ar com 100 kGy. Radical fenil (‡), radical fenóxi (▼), padrão Mn^{2+} (↓).

No PC II estudou-se o decaimento dos radicais, através do rendimento relativo (RR), que é a razão entre a altura do pico em estudo pela altura do pico do padrão Mn^{2+} . A Tabela 9 mostra os valores dos RR em função do tempo após o término da

irradiação, dos radicais fenil e fenóxi sobrepostos, que serão representados por FF. O valor de RR igual a 113,54 foi previamente obtido por extrapolação em um gráfico de RR versus tempo, e então normalizado para 10,00.

Tabela 9 - Rendimento relativo dos radicais FF.

TEMPO (horas)	VÁCUO		AR	
	RR ^a	RRN ^b	RR ^a	RRN ^b
0,77	113,53 ^c	10,00	35,96	3,17
2,43	--	--	34,90	3,07
6,43	--	--	34,07	3,00
6,83	110,90	9,77	--	--
7,35	--	--	32,97	2,90
24,15	--	--	26,73	2,35
27,93	95,43	8,41	--	--
29,58	--	--	23,81	2,10
48,28	83,54	7,36	--	--
72,40	75,00	6,61	--	--
97,00	71,00	6,25	--	--
98,50	--	--	15,49	1,36
120,87	--	--	14,23	1,25
144,74	--	--	13,84	1,22
175,00	76,70	6,76	--	--
195,00	75,50	6,65	--	--

^arendimento relativo, ^brendimento relativo normalizado, ^cvalor obtido por extrapolação no gráfico RR versus tempo

A Figura 12, obtida da Tabela 9, mostra a reatividade dos radicais no ar e no vácuo, em função do tempo pós-irradiação.

Através da declividade das retas, pode-se calcular as velocidades de decaimento dos radicais produzidos na radiólise do PC II. No vácuo, até aproximadamente 65horas, os radicais FF decaem com velocidade de 0,06/h e, entre 65 e 195horas, o rendimento relativo normalizado (RRN) é constante em 6,7. Isso mostra que até 65horas após o término da irradiação, somente 33% dos radicais

reagiram. Já para os radicais FF no ar o decaimento até aproximadamente 50 horas ocorre com uma velocidade de aproximadamente 0,04/h e 52% dos radicais reagiram. Após 100 horas esse decaimento passa a ocorrer com uma velocidade de 0,03/h, ou seja, aproximadamente 25% menor que a velocidade inicial.

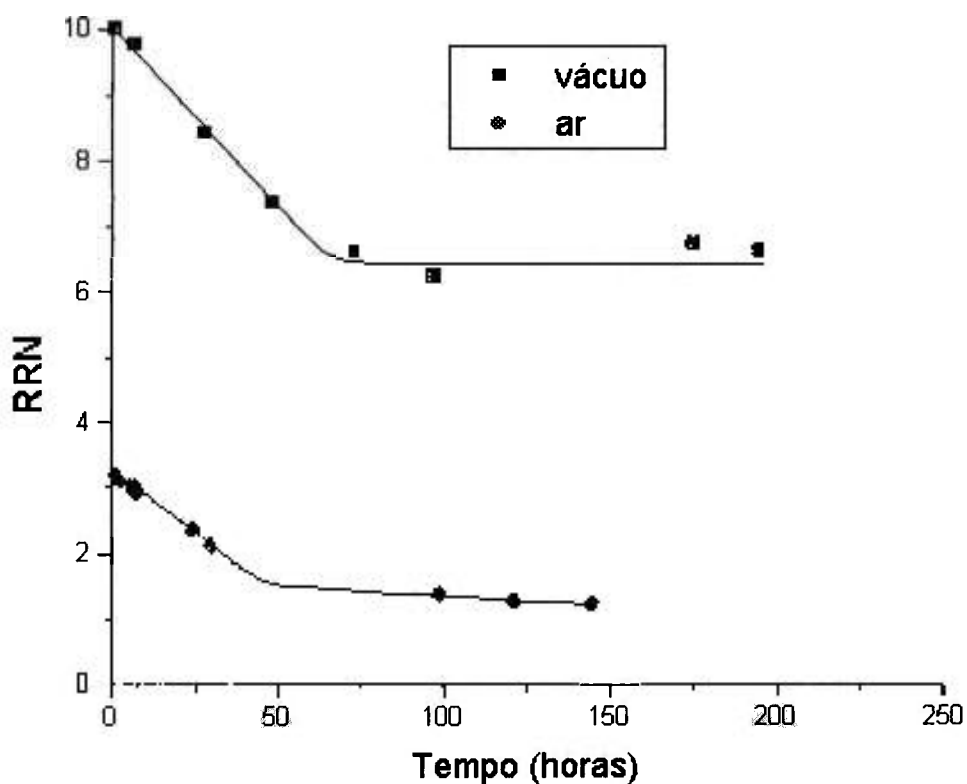
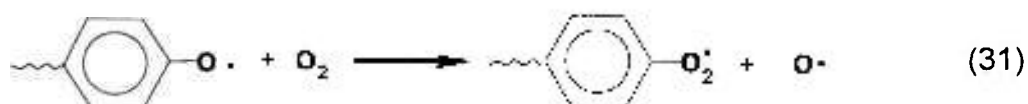


Figura 12 - Decaimento dos radicais FF no vácuo e no ar.

Nas primeiras 50 horas a velocidade de decaimento calculada para os radicais FF no ar (0,04/h) é cerca de 33% menor do que a velocidade de decaimento calculada para os mesmos radicais no vácuo (0,06/h). Esses resultados indicam que os radicais FF reagem preferencialmente por um mecanismo de recombinação geminada e não com o oxigênio do ar.

A formação de FF no vácuo (113,53) é cerca de três vezes maior do que no ar (35,96). Isso ocorre porque os radicais FF formados reagem com o oxigênio do ar durante a irradiação que durou cerca de 100 horas, equações 29, 30 e 31:



Logo após o término da irradiação, aproximadamente 68% dos radicais já haviam reagido.

Para o radical isopropil também foram calculados os rendimentos relativos e os normalizados no vácuo, os quais são apresentados na Tabela 10. As velocidades de decaimento dos radicais isopropil calculadas para o primeiro intervalo de tempo de 0 - 100 horas, e para o de 100 - 220 horas são 0,03/h e 0,0016/h respectivamente (Figura 13).

Tabela 10 - Rendimento relativo e normalizado do radical isopropil no vácuo

	TEMPO ^a (horas)						
	7,00	28,17	49,50	72,60	97,17	195,42	219,93
RR ^b	1,06	0,98	0,96	0,84	0,76	0,70	0,76
RRN ^c	10,00	9,24	9,06	7,92	7,17	6,60	7,17

^após irradiação ^brendimento relativo ^crendimento relativo normalizado

Observa-se que no segundo intervalo a velocidade é cerca de 19 vezes menor. Essa diferença de velocidade de decaimento encontrada entre o primeiro e o segundo intervalo, no vácuo, pode ser atribuída à recombinação geminada facilitada pela alta concentração de radicais e pela energia cinética elevada dos radicais no primeiro intervalo de tempo. Essa energia cinética é dissipada por colisão. Devido à perda de energia e à baixa concentração de radicais, tem-se então uma pequena velocidade de decaimento no segundo intervalo de tempo. Esse fato pode também ser atribuído à baixa mobilidade dos radicais restantes de alta massa molar média, que se formam pela cisão da cadeia principal em regiões centrais.

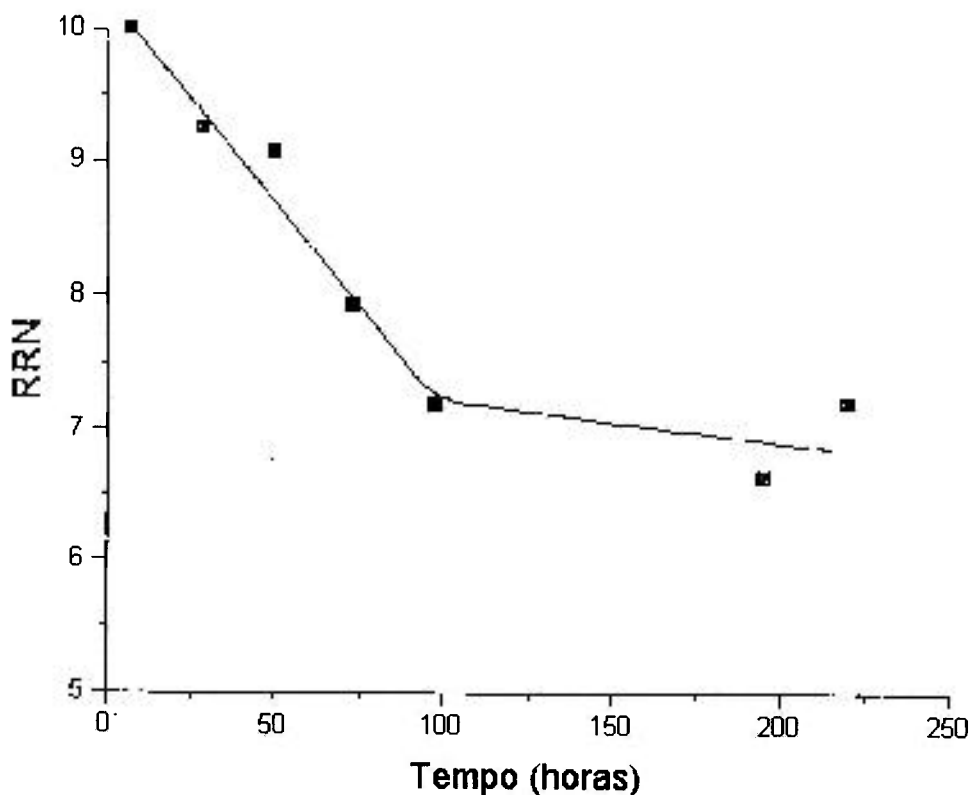


Figura 13 - Decaimento do radical isopropil no vácuo.

Como o radical isopropil não foi encontrado no espectro do PC II irradiado no ar, Figura 11, a amostra, irradiada no vácuo com 100kGy, foi colocada em contato com o ar para se confirmar a reação do isopropil com o oxigênio. Após 2 minutos em contato com o ar não se observou mais a presença do radical isopropil. No entanto, não se verificou o aparecimento de nenhuma outra espécie paramagnética diferente das anteriormente detectadas nos espectros do PC II. Porém, elas podem ter sido formadas em pequenas concentrações e os espectros RPE estarem sobrepostos pelo singlete central correspondente aos radicais FF.

A Figura 14, obtida da Tabela 11, mostra o decaimento dos radicais FF do PC II irradiado no vácuo com 100kGy e depois colocado na presença de ar. Até aproximadamente 48 horas em contato com o oxigênio ocorre um decaimento com velocidade de 0,08/h e a partir daí esse decaimento passa a ter uma velocidade de aproximadamente 0,02/h, cerca de 4 vezes menor do que a velocidade inicial.

Tabela 11 - Rendimento relativo dos radicais FF no ar, para o PC II irradiado com 100 kGy no vácuo.

	TEMPO (horas)							
	0,00 ^c	18,15	18,30	47,41	47,66	119,38	119,69	162,15
RR ^a	52,89	44,10	44,70	33,61	31,60	24,50	24,78	23,27
RRN ^b	10,00	8,40	8,50	6,40	6,00	4,70	4,70	4,40

^arendimento relativo ^brendimento relativo normalizado ^cromprimento do tubo

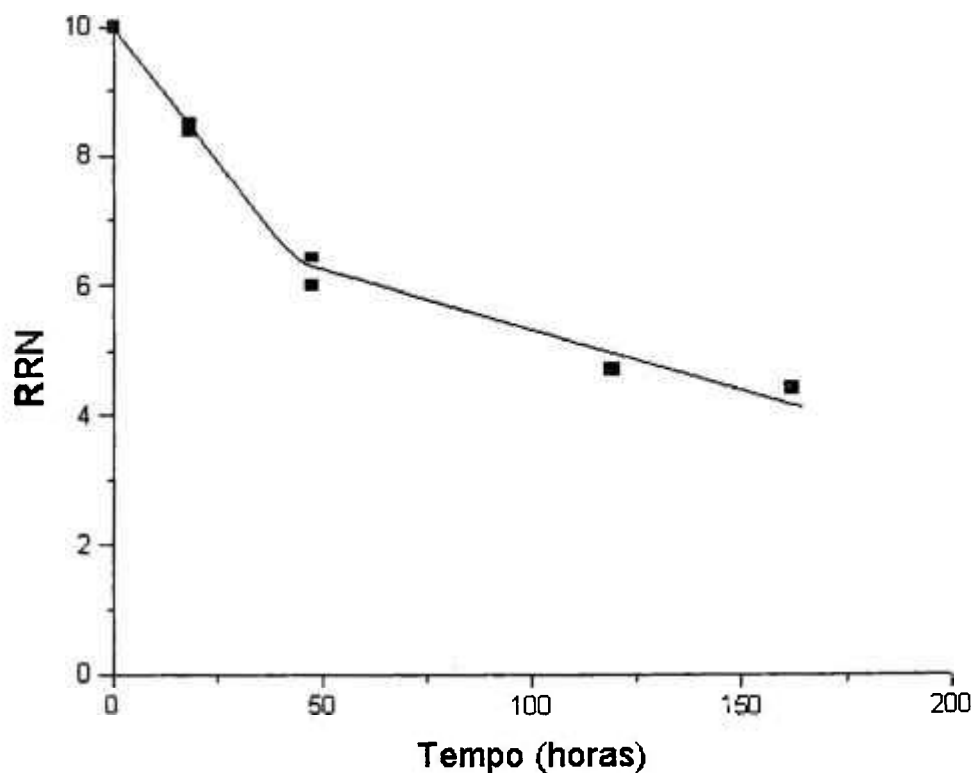
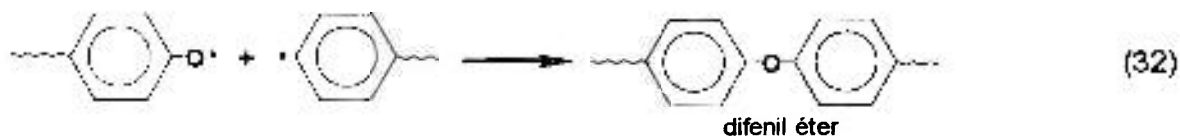


Figura 14 - Decaimento dos radicais FF no ar para o PC II irradiado com 100kGy no vácuo.

Enquanto isso, foi observado um deslocamento do singlete para campos magnéticos mais altos assim que a amostra entrou em contato com o ar. Esses fatos sugerem que os radicais FF logo após o rompimento do tubo reagem com o oxigênio do ar, equação 29, 30 e 31.

Os radicais fenóxi e fenil podem se recombinar e o produto formado, incolor, é o difenil éter (reação 32) [50]. Então, a coloração amarela que permanece no polímero é proveniente de uma quantidade de fenóxi que não reagiu e permanece constante na matriz polimérica à temperatura ambiente [3].



Existe também a possibilidade da recombinação entre fenóxi e fenóxi [3, 17, 57]:



ou entre fenil e fenil:



Com o objetivo de verificar quais os produtos formados na recombinação dos radicais radiolíticos do PC II, obteve-se um espectro de RMN ^1H de uma amostra não irradiada e um de outra irradiada com 250kGy, esses espectros RMN ^1H são apresentados nas Figura 15 e 16. Através desta técnica pode-se obter informações a respeito da estrutura dos compostos. Com RMN ^1H tem-se informações a respeito dos prótons ou mais precisamente do conjunto de prótons equivalentes, considerando para isso as suas vizinhanças químicas. A técnica de RMN baseia-se no mesmo princípio da técnica de RPE, tendo apenas variações na frequência da microonda aplicada, GHz para RPE e MHz para RMN, e na intensidade do campo magnético [51].

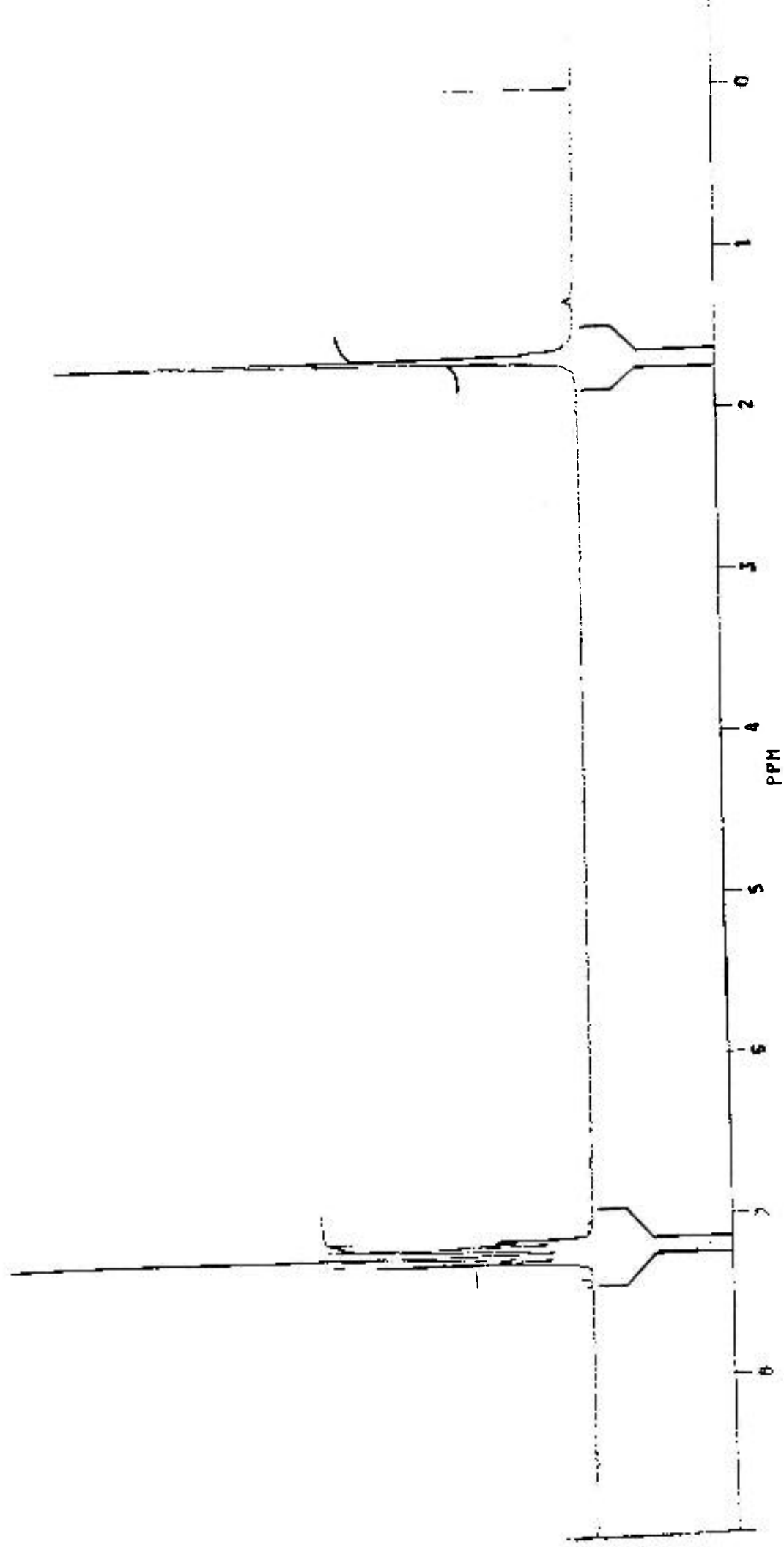


Figura 15 - Espectro de RMN ^1H do PC II não irradiado.

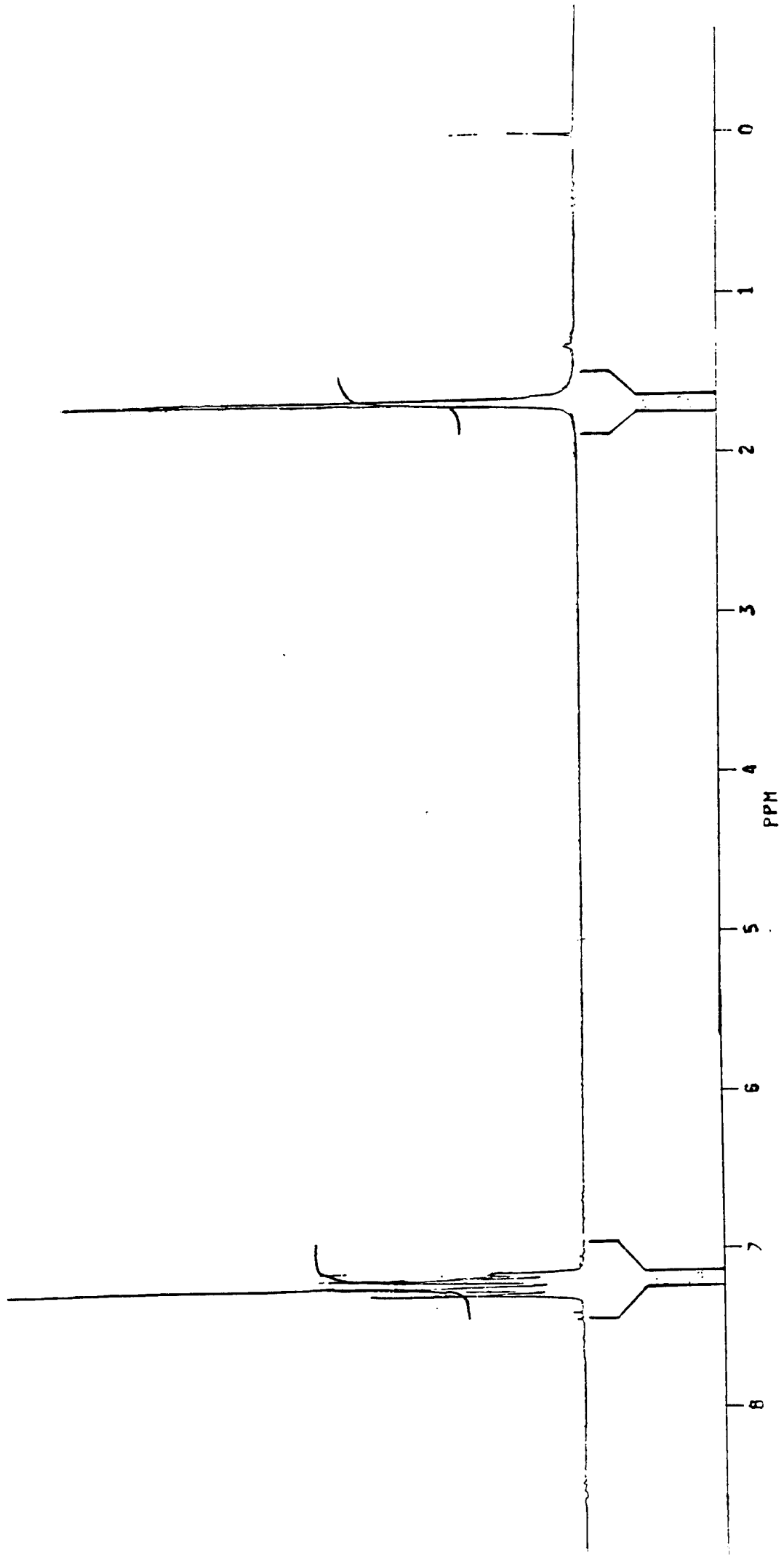


Figura 16 - Espectro de RMN ^1H do PC II irradiado com 250kGy.

A proporção entre as áreas dos picos fornece o número de prótons em cada grupo de prótons equivalentes no mero do polímero. Desta forma obtém-se das Figura 15 e 16, onde os espectros são iguais, dois picos distintos: um em aproximadamente 7,15ppm e outro em aproximadamente 1,63ppm, com integral 8 e 6 respectivamente. Os 8 prótons equivalentes são quatro de cada anel benzênico e os 6 prótons equivalentes são três de cada grupo metila. O pico em 7,15ppm é referente aos prótons do anel benzênico. Como no PC existem dois anéis dissustituídos a integral 8 observada é a soma do número de prótons dos dois anéis. Observa-se também um pequeno desdobramento de linha no pico em 7,15ppm que é atribuído aos prótons do anel benzênico que possuem vizinhanças químicas diferentes. No pico em 1,63ppm não se encontra nenhum desdobramento de linha, já que esses prótons possuem vizinhanças químicas iguais. Esses resultados confirmam o produto da reação 32 (difênil éter), ou seja, os 8 prótons dos anéis benzênicos com vizinhanças químicas semelhantes provocando apenas um pequeno desdobramento de linha devido à presença do oxigênio entre os anéis benzênicos. Os produtos das reações 33 e 34, ou são formados em pequenas quantidades não detectáveis por RMN ^1H , ou não se formam. Caso houvesse a formação de quantidades apreciáveis do produto da reação 33, esperar-se-ia um pico no espectro de RMN ^1H , na faixa de 3 - 5,1ppm, dependendo da concentração, referente ao próton do grupo hidroxil, além de dois picos na faixa de 7 - 8ppm com o valor da integral de 4 e de 3, referentes aos 7 prótons dos anéis benzênicos. Já o produto da reação 34 apresentaria um espectro com dois picos distintos de integral 4 na faixa de 7 - 8ppm, pois o grupo difênil não tem os anéis benzênicos coplanares, apresentando um ângulo de torção de aproximadamente 40° [52]. Por isso, os

prótons dos anéis benzênicos neste produto não teriam vizinhanças químicas iguais. Como não foram observadas alterações no espectro RMN ^1H do PC II irradiado, foram realizados estudos de espectroscopia IV para identificar possíveis alterações em seus grupos funcionais.

4.5 - ESTRUTURA MOLECULAR

A técnica de espectroscopia IV é baseada no fenômeno de absorção de energia pelos grupos funcionais da molécula. A radiação infravermelha não tem energia suficiente, 96kJ, para causar a quebra de ligações, C-C 370kJ/mol, mas ela faz com que os átomos e os grupos dos compostos orgânicos vibrem em torno das ligações covalentes que os unem. As vibrações são quantizadas e, quando elas ocorrem, os compostos absorvem energia da radiação eletromagnética infravermelha em determinadas regiões do espectro [53].

A técnica de absorção na região do IV é largamente utilizada para caracterizar os polímeros, a qual pode ser utilizada para identificar insaturações, estereoisomeria, caracterização da cadeia lateral, taticidade, determinação da orientação molecular em filmes poliméricos, ou ainda, utilizando esta técnica com atenuação de feixe, onde não existe a dependência com a espessura do filme, pode-se então identificar a taxa de enxertia na superfície polimérica, a termo e a fotoestabilização [54, 55].

A espectroscopia na região do IV foi utilizada para identificar e quantificar as alterações estruturais ocorridas no PC II. Foram obtidos os espectros IV da amostra não irradiada e irradiada com doses entre 25 a 300kGy, na presença de ar.

Entretanto na Figura 17 são apresentados os espectros da amostra não irradiada e irradiada com uma dose de 300kGy, onde se tem os efeitos da radiação observados com maior intensidade.

As bandas de absorção do PC II não irradiado e irradiado são as mesmas. Em aproximadamente 1000 e 1770cm^{-1} as bandas de absorção referentes ao C=O e ao C-O respectivamente, que são características dos carbonatos orgânicos [51]; no intervalo de 2860 a 3000cm^{-1} as bandas de absorção características da deformação axial das ligações C-CH₃ [48]; e a banda de absorção da deformação axial C-H do anel aromático entre 3000 e 3100cm^{-1} [56].

É interessante ressaltar que, para os espectros IV obtidos no ar, não se encontram bandas características de produtos de oxidação do polímero, que são comuns em polímeros irradiados no ar.

Calculou-se a variação das alturas relativas das bandas de absorção no IV para o PC II dividindo-se a altura da banda em estudo pela altura da banda de absorção da ligação C=C do anel benzênico, em aproximadamente 1600cm^{-1} , que não varia com o aumento da dose [8]. Estes resultados são apresentados na Tabela 12.

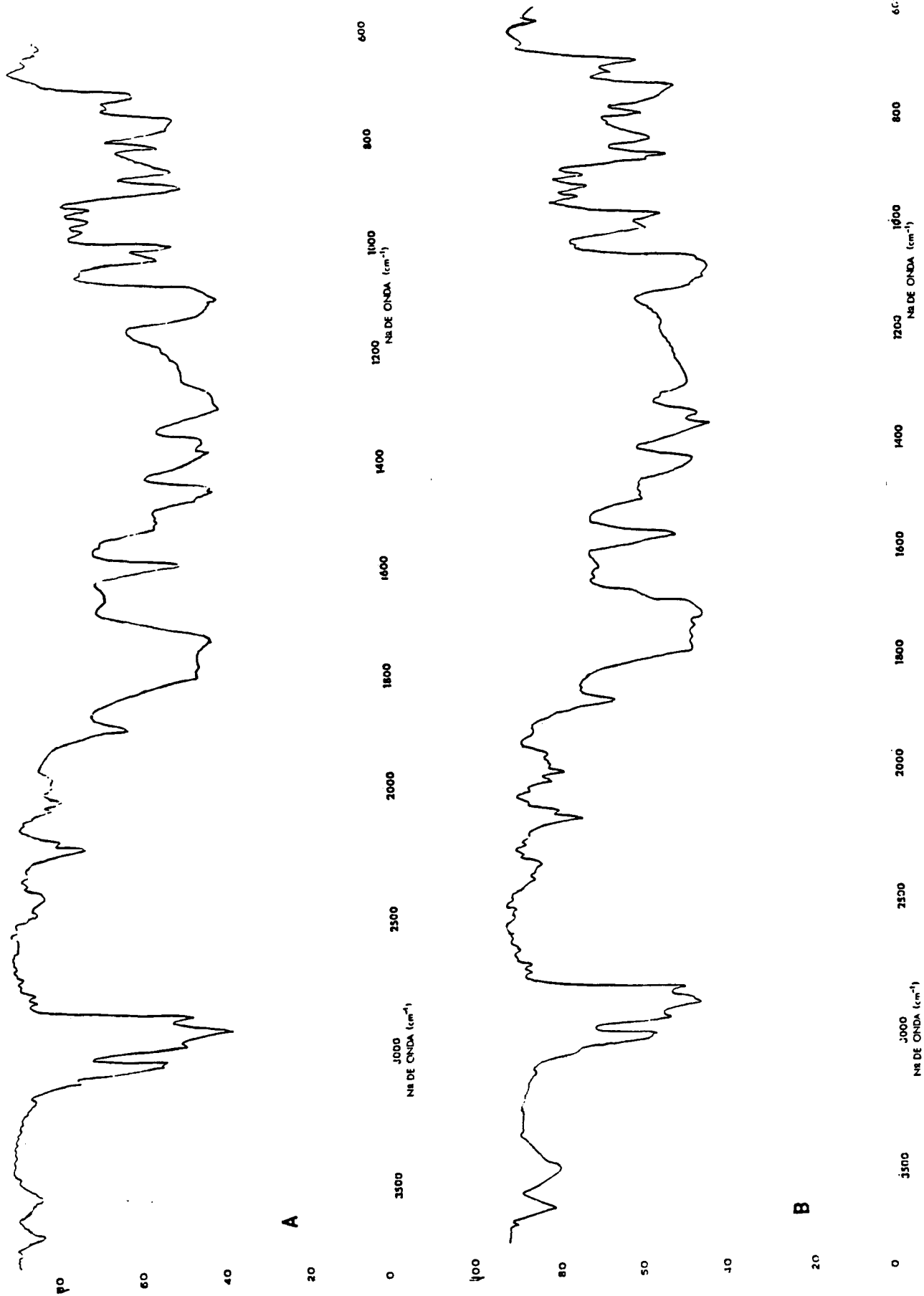


Figura 17 - Espectros de IV do PC II. a) não irradiado b) 300kGy.

Tabela 12 - Altura relativa das bandas de absorção no infravermelho para o PC II.

	Dose (kGy)						
	0	25	50	75	100	200	300
-C-H ^a	6,71	6,64	7,25	6,94	7,40	6,64	6,87
-C-CH ₃ ^b	9,16	8,93	10,00	9,92	9,84	9,46	9,08
-C=O ^c	8,62	8,55	9,38	8,55	8,70	8,55	8,62
C-O ^d	9,08	9,08	9,08	8,09	8,85	8,70	8,70

^a C-H do anel benzênico ^b C-CH₃ do grupo isopropilideno

^c C=O e ^d C-O do grupo carbonato

A Figura 18, obtida da Tabela 12, apresenta o efeito da dose nos principais grupos do PC II. Observa-se que as alturas relativas das bandas de absorção correspondente à deformação axial das ligações C-H do anel aromático e C-CH₃ do isopropil não variam, mostrando que esses grupos não são afetados pela radiação gama. Verifica-se também uma pequena diminuição na altura relativa da banda de absorção referente aos grupos carbonato, ou seja as ligações C=O e C-O. Isso indica um número pequeno de cisões no grupo carbonato. Esse fato confirma o resultado obtido por RPE, onde se observa um maior número de cisões no grupo carbonato do que no isopropilideno. No PC I tem-se uma grande diminuição das bandas de absorção no IV, referentes ao grupo carbonila [3].

Segundo Kalkar e colaboradores [57], no LEXAN[®] de $\bar{M}_v = 40000$ PC da General Electric Co. sintetizado com os mesmos reagentes que o PC II, após a irradiação com raios gama, entre 0 - 200kGy, observa-se a formação crescente de grupos hidroxil ligados aos anéis benzênicos, em função do aumento da dose, que foram observados por espectroscopia por transmissão na região do IV. Isso

mostra que é possível observar mecanismos, distintos, de degradação para os PC sintetizados por diferentes processos.

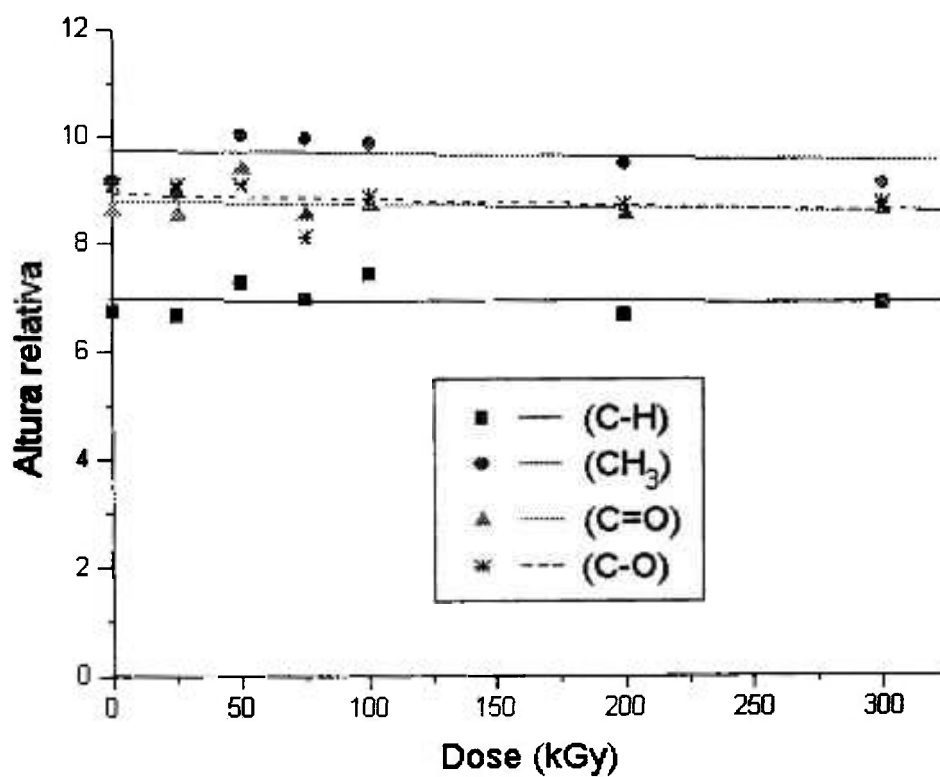
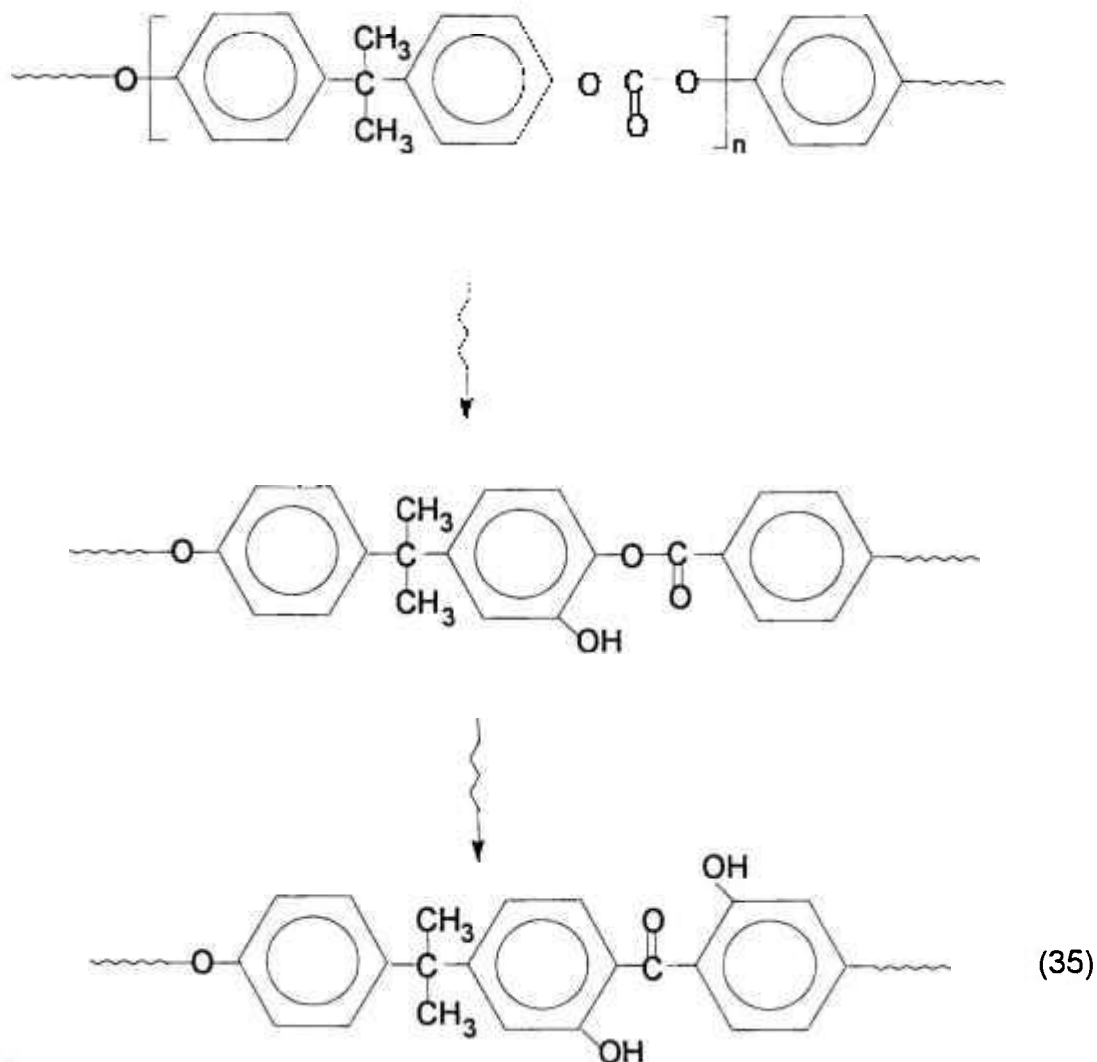


Figura 18 - Efeito da dose nos principais grupos funcionais do PC

II.

O aparecimento dos grupos hidroxil pode ser devido à formação de hidroxicetonas conforme o mecanismo proposto por Guillet [14]:



ou ainda devido à presença de aditivos a base de fosfitos, que reduzem os hidroperóxidos à álcoois, transformando-se em fosfatos [58]. Esses fosfitos são usados em polímeros juntamente com fenóis estericamente impedidos para aumentar a estabilidade durante o processamento e quando expostos à luz ultravioleta. Os fosfitos utilizados como estabilizante de cor, inibem a formação de estruturas quinóides descolorantes dos antioxidantes fenólicos.

É importante ressaltar que no PC II a quantidade de aditivos é bastante reduzida devido à purificação dos reagentes, impedindo dessa forma a identificação dos mesmos por espectroscopia na região do IV.

Esses fatos mostram que os PC sofrem mecanismos de degradação diferentes quando expostos à radiação gama, mesmo tendo estrutura molecular igual, sugerindo desta forma que as impurezas ou os aditivos presentes no PC provocam alterações no mecanismo de degradação radiolítica.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O PC II utilizado na fabricação de suprimentos médicos sofre alterações em suas propriedades quando exposto à radiação gama. Os efeitos da radiação ionizante em algumas propriedades do PC II e em sua estrutura molecular foram investigados na faixa de dose de 0 - 300kGy com ênfase na dose de esterilização e comparados com o PC I anteriormente estabilizado radioliticamente [3].

As medidas de viscosidade de soluções diluídas em função da dose mostraram que, no intervalo de dose estudado, predomina a cisão da cadeia principal do PC II. Em doses de esterilização a \overline{M}_v decresceu 3,7% e $G_{\text{cisão}}=1$, enquanto que para o PC I $G_{\text{cisão}}=16,7$, em doses de esterilização, o número de cisões é aproximadamente 17 vezes maior que no PC II, mostrando que o PC II é radioliticamente mais estável que o PC I. Quando se incorporou aditivos adequados ao PC I o $G_{\text{cisão}}$ foi reduzido para 0,4 tornando-se um polímero mais estável que o PC II.

A cisão da cadeia principal do PC II foi investigada por RPE e, a recombinação dos radicais por RMN ^1H e por IV. Os espectros de RPE obtidos à temperatura ambiente e no vácuo mostram a presença de três radicais. Fenil e fenóxi, que se

formam em quantidades maiores e o isopropil, como consequência da cisão preferencial no grupo carbonila. Na presença de ar o isopropil reage com o O_2 . A formação dos FF no vácuo foi cerca de três vezes maior do que no ar. Esses radicais reagem com o O_2 do ar durante a irradiação que durou cerca de 100 horas.

Os radicais FF decaem à temperatura ambiente através de reações de recombinação. Há três possibilidades de reação entre esses dois radicais e o espectro de RMN 1H mostrou que a recombinação fenil-fenóxi com formação de difenil éter, que é um composto incolor, é a que ocorre preferencialmente.

É interessante ressaltar que os espectros de IV mostraram que não ocorreu oxidação radiolítica do polímero e nem alterações de intensidade relativa das bandas correspondentes ao -C-H do anel aromático e do isopropil, em função do aumento da dose, mas ocorreu um pequeno decréscimo para as bandas correspondentes ao C=O e C-O, indicando um número pequeno de cisões no grupo carbonato. Um outro fato importante observado é que não surgiu nenhuma banda correspondente ao O-H, em função do aumento de dose. Isto garante que a recombinação não ocorreu entre fenóxi-fenóxi e que o mecanismo proposto por Guillet [14], com formação de hidróxicetonas não ocorre no PC II.

A cisão da cadeia principal do PC II forma preferencialmente radicais fenil e fenóxi responsáveis pelo aparecimento de cor. Como a radioesterilização é feita na presença de ar, os radicais fenil são transformados em radicais fenóxi responsáveis pelo amarelecimento, ou reagem com o fenóxi dando origem a um produto incolor.

Portanto, o amarelecimento observado deve-se ao radical fenóxi que é estável na matriz polimérica à temperatura ambiente.

O PC I e o PC II apresentam a mesma estrutura química, mas os graus de pureza dos reagentes utilizados no processo de síntese são diferentes. No PC I como os reagentes não são tão puros há a necessidade da adição de branqueadores ópticos para mascarar o amarelecimento causado pelas impurezas presentes nos reagentes. No PC II, como os reagentes são de maior pureza, dispensa-se o uso de branqueador óptico e, por isso, o PC II em doses de esterilização apresenta quase a metade do índice de amarelecimento do PC I, embora o $G_{\text{cisão}}$ seja 17 vezes menor que o do PC I. Esses fatos mostram a necessidade da utilização de branqueadores ópticos no PC II quando empregado para a fabricação de suprimentos médicos que serão radioesterilizados e quando o amarelecimento é indesejável.

É interessante avaliar o efeito das cisões da cadeia principal, induzidas pelos raios gama, nas propriedades mecânicas do PC II. Os ensaios de tração mostram que tanto a R_{Te} como a R_{Tr} não se alteram até doses de 100kGy. Entretanto, a ϵ sofre um aumento de 80% em 100kGy, retornando ao valor da ϵ original em torno de 250kGy. Do ponto de vista de RT o PC II pode ser radioesterilizado quatro vezes.

Quando se compara o efeito da radiação ionizante nas propriedades ópticas, mecânicas e estruturais do PC II com o PC I [3], com o LEXAN[®] produzido pela General Electric [11, 37] e com o MARLON[®] produzido pela Mobay Chemical Corporation [40], observa-se que as condições de síntese e processamento

influenciam acentuadamente o comportamento radiolítico do PC, já que a estrutura molecular é a mesma.

Em doses de esterilização o PC II possui uma excelente estabilidade radiolítica, do ponto de vista de RT, porém, na fabricação de suprimentos médicos que podem ser radioesterilizados, há necessidade de impedir o amarelecimento, adicionando um branqueador óptico e aditivos que protejam ainda mais o polímero, radioliticamente. Este tema é uma sugestão para trabalhos futuros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CHRISTOFER, W.F., FOX, D.W., *Polycarbonates*, Reinhold, New York, N. Y.: 1962.
- [2] Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York, N. Y.: Willey Interscience, 2 ed., v. 8, p. 35 - 49, 1970.
- [3] ARAÚJO, E.S. *Degradação e estabilidade radiolítica do policarbonato*. São Paulo: 1993. Tese (Doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- [4] TERENCE, M.C.; ARAÚJO, E.S.; GUEDES, S.M.L. Estabilidade Radiolítica de diferentes tipos de policarbonato nacional. In 11ª - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Dezembro 11-14, 1994, Águas de São Pedro. Anais ... Águas de São Pedro: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas - SP, 1994. v. 2, p. 1063-1066.
- [5] Durolon, Catálogo do fabricante, Policarbonatos do Brasil S.A., Salvador, 1992.
- [6] Durolon, Catálogo do fabricante, Policarbonatos do Brasil S.A., Salvador, 1985.

- [7] Durolon, Catálogo do fabricante, Policarbonatos do Brasil S.A., Salvador, 1991.
- [8] SPINKS, J.W.T.; WOODS, R.J. *An Introduction to Radiation Chemistry*. 3.ed., New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1990.
- [9] O'DONELL, J.H.; SANGSTER, D.F., *Principles of Radiation Chemistry*, 1 ed., London: Edward Arnold, 1970.
- [10] WILSK, H. The radiation induced degradation of polymers. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 29, n. 1, p. 1 - 14, 1987.
- [11] ACIERNO, D.; SPADARO, G.; CALDERARO, E., *Radiat. Phys. Chem.*, v. 27, n. 6, p. 461 - 468, 1986.
- [12] SKIENS, W.E. Sterilizing effects on selected polymers. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 15, p. 47-57, 1980.
- [13] CAMPBELL, F.J. Radiation damage in organic materials. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 18, n. 1-2, p. 109 - 123, 1981.
- [14] GUILLET, J. *Polymer photophysics and photochemistry*. New York, N.Y.: Cambridge University, 1985.
- [15] GOLDEN, J.H. *Degradation of Polycarbonates*. Makromol. Chem., v. 66, p. 73 - 81, 1963.

- [16] HOWARD, J. ***Advances in Free Radical Chemistry***, New York, N. Y.: Logo, v. IV, p. 49, 1972.
- [17] HAMA Y.; SHINOHARA K.; Electron Spin Resonance Studies of Polycarbonate Irradiated by γ -rays and ultraviolet light. ***J. Polymer Sci.***, v. 8, n. A-1, p. 651-53, 1970.
- [18] BETTINI, S.H.P. ***Estudo do efeito da radiação gama sobre as propriedades de blendas baseadas em polipropileno isotático***. Campinas: 1992. Dissertação (Mestrado) - Univ. Estadual de Campinas.
- [19] SCHNABEL, W. ***Polymer Degradation - Principles and Practical Applications***, Hanser International, New York, N.Y.: 1981.
- [20] JELLINEK, H.H.G. ***Degradation and Stabilization of Polymers***, Elsevier Science Publishing Company Inc., New York, N. Y.: 1983.
- [21] CHAPIRO A. ***Radiation Chemistry of Polymeric Systems***, Interscience Publishers, New York, N.Y.: 1962.
- [22] PLATZER, N.A.J. ***Irradiation of Polymers***. Washington, Wash.: American Chemical Society, 1967.
- [23] FARHATAZIZ; RODGERS M.A.J. ***Radiation Chemistry*** New York, N. Y.:VHC, 1987.
- [24] HARWOOD, J.J., HAUSNER, H.H., MORSE, J.G. & RAUCH, W.G. ***Effects of Radiation on Materials***, Reinhold, New York, N.Y.: p. 273, 1958.

- [25] CLEGG, D.W. & COLLYER, A.A. *Irradiation Effects on Polymers*, cap. 2, Elsevier Science Publishing, New York, N.Y., 1991.
- [26] ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND ENGINEERING. New York, N.Y.: Wiley-Interscience, 2 ed., v.13, p. 667 - 707, 1988.
- [27] Use of radiation technology for immobilization of bioactive materials, *Radiat. Phys. Chem.*, v. 27, p. 245 - 321, 1986 apud SPINKS, J.W.T.; WOODS, R.J. *An Introduction to Radiation Chemistry*. 3.ed., New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1990.
- [28] HOFFMAN A.S., Applications of radiation processing in biomedical engineering - A review of the preparation and properties of novel biomaterials, *Radiat. Phys. Chem.*, v. 9, p. 207 - 219, 1977.
- [29] HOFFMAN A.S., A review of the use of radiation plus chemical and biochemical processing treatments to prepare novel biomaterials, *Radiat. Phys. Chem.*, v.18, n. 1 - 2, p. 323 - 342, 1981.
- [30] LANDFIELD, H. The effects of radiation on various materials and the qualification tests required for their use in medical devices, *Radiat. Phys. Chem*, v. 15, p. 34 - 35, 1980 apud BETTINI, S.H.P. *Estudo do efeito da radiação gama sobre as propriedades de blendas baseadas em polipropileno isotático*. Campinas: 1992. Dissertação (Mestrado) - Univ. Estadual de Campinas.

- [31] BURTON, M. *Discussions Faraday Soc.*, 12, 317 (1952), apud CHAPIRO A. *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers, New York, N.Y.: 1962.
- [32] BIKALES, N. *Characterization of polymers*. USA, John Wiley & Sons, 1971.
- [33] GOLDEN, J.H.; HAMMANT, B.L.; HAZELL, E.A. Degradation of polycarbonates. Effect of molecular weight on flexural properties, *J. Polym. Sci.*, v.2 (A), p.1787 -1791, 1964.
- [34] DOLE, M. *The Radiation Chemistry of Macromolecules*. New York, N. Y.: Academic, v.1, 1972.
- [35] TOBOLSK, A.V., MARK, H.F. *Polymer Science and Materials*. New York, N.Y.: Willey - Interscience, 1971.
- [36] SCHNELL, H. Polycarbonate, eine Gruppe neuartiger thermoplastischer Kunststoffe. *Angewandte Chemie*, v. 68, p. 633 - 640, 1956.
- [37] ACIERNO, D.; La MAMTIA, F.P.; TITOMANLIO, G.; CALDERARO, E.; CASTIGLIA F. γ - Radiation effects on a polycarbonate. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 16, p. 95 - 99, 1980.
- [38] TAGER, A. *Physical chemistry of polymers*. Moscow, Mir publishers, 1972.
- [39] GUILLET, J. *Polymers and ecological problems*. Plenum, New York, N.Y., 1973.

- [40] MOBAY CHEMICAL CORPORATION; BAILEY, J.V.; MAAG, L. ***Gamma Radiation sterilization of polycarbonate***. Pittsburg, PA 13203, 1972
- [41] EHRENBERG, K. ***O ensaio de tração***, UFSCar, 1982, apud BETTINI, S.H.P. ***Estudo do efeito da radiação gama sobre as propriedades de blendas baseadas em polipropileno isotático***. Campinas: 1992. Dissertação (Mestrado) - Univ. Estadual de Campinas.
- [42] GUY, A.G. ***Ciência dos Materiais***. São Paulo, S.P.: Universidade de São Paulo, 1980.
- [43] BOLT O.R.; CARROL G.J. ***Radiation effects in organic compounds***, Academic, New York, N. Y.: 1963
- [44] BARKER Jr. R.E. Diffusion in Polymers: Optical Techniques, ***J. of Polym. Sci.***, v. 58, p. 553 - 570, 1962
- [45] GOWARIKER, V.R., VISWANATHAN, N.V., SREEDHAR, J. ***Polymer Science***, New York, N. Y.: John Willy and Sons, 1986.
- [46] GÄUMANN, T.; HOIGNÉ, J. ***Aspects of hydrocarbon radiolysis***. New York, N.Y.: Academic, 1968.
- [47] ITO, A.S. ***Estudo por RPE de radicais livres induzidos por radiação x e gama***. São Paulo: 1975. Dissertação (Mestrado) - Univ. São Paulo.

- [48] ALLINGER N.L.; CAVA, M.P.; JONGH D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L., *Química Orgânica*, 2 ed., Rio de Janeiro, R.J.: Guanabara Koogan, 1978.
- [49] MORT, J.; PFISTER, G. *Electronic properties of polymers*, John Wiley and sons, New York, N. Y.: 1982.
- [50] WEAST, R.C. *Handbook of Chemistry and physics*, 57. ed., Cleveland, Ohio: CRC Press, 1977.
- [51] GIL V.M.S.; GERALDES C.F.G.C. *Ressonância magnética nuclear*. Lisboa: Fundação Gulbenkian Calouste, 1987.
- [52] DALE J. *Stereochemistry and conformational analysis*. Weinheim, N. Y.: Verlag Chemie, 1978.
- [53] SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*, Guanabara, 3 ed, Rio de Janeiro, 1979.
- [54] DOLEY, J.P., LIOTTI, A.J. *Tappi* 46 (2), 188 A, 1963 apud BIKALES, N. *Characterization of polymers*. USA, John Wiley & Sons, 1971.
- [55] HARRIS, R.L., SVOBODA, G.R., *Anal. Chem.* 34, 1655 (1962) apud BIKALEŞ, N. *Characterization of polymers*. USA, John Wiley & Sons, 1971.
- [56] MORRISON, R.T.; BOYD, R.N., *Química Orgânica* , 11 ed., Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1994.

[57] KALKAR, A.K; SHANKAR K.; SURESH C.; SUBHAS C. Effects of gamma - irradiation on structural and electrical properties of poly (bisphenol - A carbonate) films. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 39, n. 5, p. 435 - 442, 1992.

[58] UNIROYAL QUÍMICA, *Mecanismos e reações dos antioxidantes e antiozonantes na prevenção da degradação de polímeros*, 1991.