

OS EFEITOS DA MASSA MOLECULAR SOBRE A TEMPERATURA DE TRANSIÇÃO VÍTREA (T_g) PARA O POLICARBONATO DUROLON

Adelina Miranda e Valdir Sciani

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Caixa Postal 11049
05499-970, São Paulo, SP., Brasil

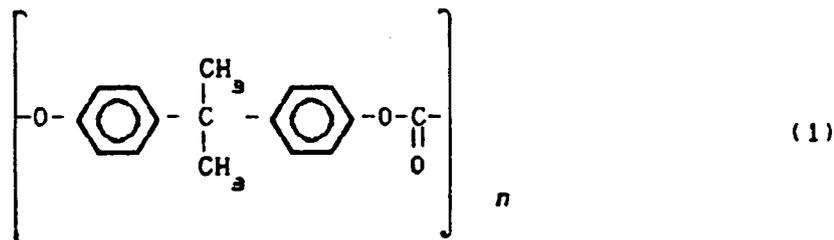
ABSTRACT

The effect of variation of the dose rate on degradation mechanism of PC DUROLON irradiated with gamma rays was determined through intrinsic viscosity and thermal analysis of DSC-type measurements. The results showed a linear relationship between the glass transition temperature (T_g) and the viscosimetric average molecular weight (\bar{M}_v). From the results it's shown that with an increase of the dose rate it also increases the degradation of the material.

INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos são indispensáveis na nossa vida diária e são importantes para o desenvolvimento de produtos industriais e para a tecnologia em geral por apresentarem propriedades iguais ou superiores a de outros materiais existentes tais como metais, cerâmicas e madeiras.

Os policarbonatos (PC) são poliésteres lineares do ácido carbônico com compostos di-hidroxilados aromáticos ou alifáticos, são obtidos pela reação entre o Bisfenol A e o fosgênio em meio alcalino e apresentam a seguinte estrutura básica [1]:



Devido às suas excelentes propriedades mecânicas, ópticas, térmicas e elétricas, os policarbonatos são largamente utilizados em diversos setores industriais. Em particular, em instalações nucleares, eles são expostos a radiação ionizante que causam alterações na sua estrutura molecular, alterando assim suas propriedades mecânicas e ópticas.

O efeito da interação da radiação gama nos materiais poliméricos depende principalmente da estrutura química e das condições nas quais o material foi irradiado, tais como, temperatura, dose, taxa de dose, ambiente, etc. [2].

O objetivo do presente trabalho é basicamente verificar os efeitos da variação da massa molecular devido a radiação gama sobre a temperatura de transição vítrea (T_g) do PC DUROLON para diferentes doses e taxas de dose.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material utilizado foi o policarbonato DUROLON produzido pela Policarbonatos do Brasil S.A., com massa molecular de 27000 g/mol.

As amostras foram irradiadas na fonte de ^{60}Co com raios gama, localizada na Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e Indústria-GE do IPEN-CNEN/SP, com doses no intervalo entre 0 e 500 kGy e taxas de dose entre 0,22 e 4,20 kGy/h no ar.

Após a irradiação, as amostras foram submetidas a ensaios de viscosidade e análise térmica do tipo DSC.

As alterações da massa molecular foram determinadas utilizando-se um viscosímetro capilar do tipo Ubbelohde. O solvente utilizado foi o cloreto de metileno com uma concentração de 8g/l sendo efetuadas em média 5 medidas para cada amostra com posterior cálculo da viscosidade intrínseca $[\eta]$ e da massa molecular viscosimétrica média $[\bar{M}_v]$.

A temperatura de transição vítrea (T_g) foi determinada utilizando-se um equipamento Shimadzu-DSC-50, localizado na Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e Indústria-GE, a uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ com fluxo de nitrogênio em cadinhos de alumínio.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dois principais efeitos da interação da radiação ionizante com os polímeros são a cisão aleatória da cadeia polimérica principal e a reticulação. A cisão leva a uma degradação do material, com redução da massa molecular e com a formação de compostos com duplas ligações responsáveis pelo aparecimento de cores. Isto acarreta uma perda nas propriedades físicas do polímero. Por outro lado, a reticulação leva à formação de uma rede tridimensional, com elevação da massa molecular, melhorando consideravelmente as propriedades físicas [3].

No policarbonato Lexan, produzido pela General Electric, até aproximadamente 50 kGy predomina a reticulação e acima deste valor predomina a degradação [4].

Ocorrendo a cisão, como no Merlon, da Mobay Chemical Corporation [5] e no Duroton [6], a degradação se dá através da ruptura das cadeias poliméricas principais nos grupos carbonila, com a formação de radicais livres do tipo fenóxi e fenil e com a evolução de CO e CO₂ [7].

A produção de monóxido de carbono é aproximadamente o dobro da de dióxido de carbono, o que leva a concluir que a formação de radicais do tipo fenóxi é preferencial à formação de radicais do tipo fenil [7].

Evidências de espectros de RPE favorece a interpretação de que o decaimento é devido preferencialmente à recombinação entre os radicais fenóxi-fenil do que a de dois radicais do tipo fenóxi [7].

A relação entre a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e a massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v) é dada pela Equação de H. Schell [8]:

$$[\eta] = a\bar{M}_v^b \quad (2)$$

Onde a e b são constantes relacionadas com o solvente utilizado, Cloreto de Metileno, valendo respectivamente $1,23 \times 10^{-5}$ e 0,83.

A massa molecular viscosimétrica média pode ser relacionada com a dose pela seguinte equação (9):

$$10^6/\bar{M}_v = 10^6/\bar{M}'_v + 0.054GR \quad (3)$$

Onde \bar{M}'_v e \bar{M}_v são as massas moleculares viscosimétricas médias antes e após a irradiação, R é a dose absorvida e G é o coeficiente de degradação, que é o número de cisões por 100 eV de energia absorvida.

Assim do gráfico de $10^6/\bar{M}_v$ vs dose, obtém-se o valor de G , pela declividade da curva.

A figura 1 mostra o gráfico de $10^6/\bar{M}_v$ em função da dose absorvida para diferentes taxas de dose.

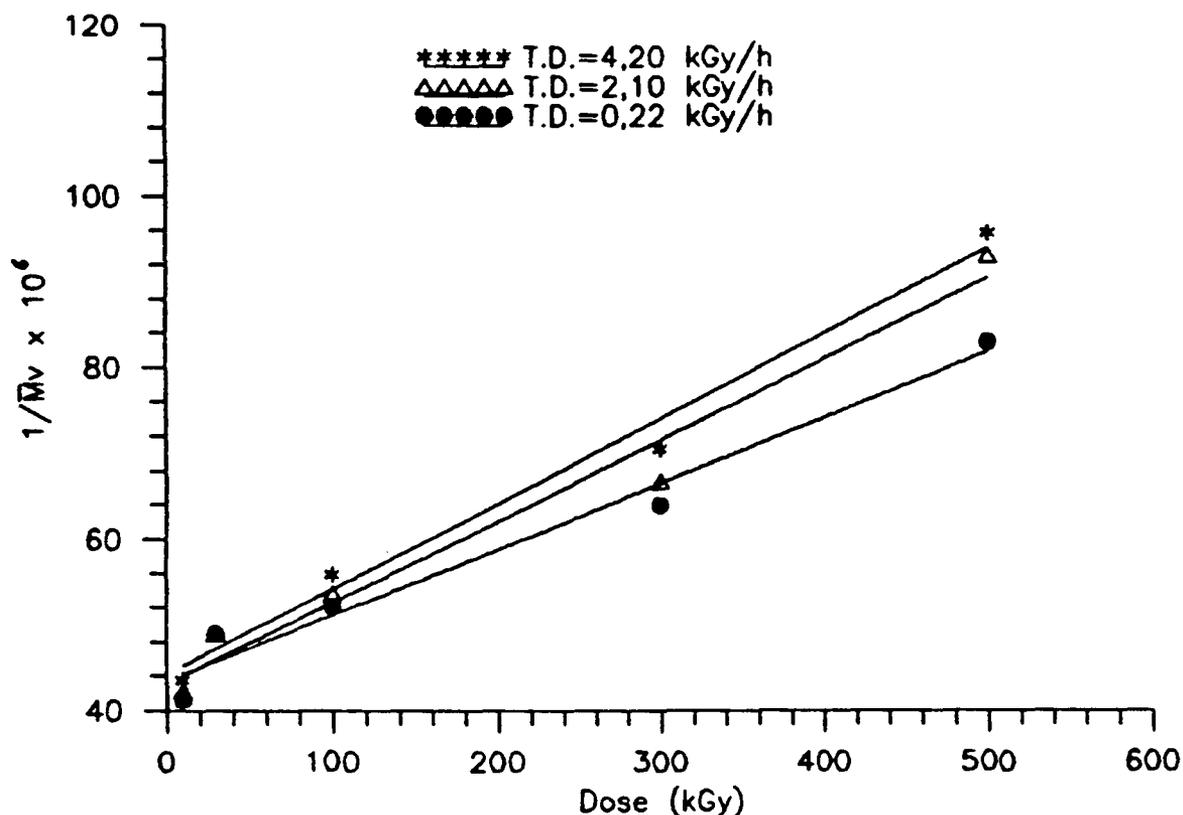


Figura 1. Efeito da Dose e da Taxa de Dose sobre a Massa Molecular Viscosimétrica Média (\bar{M}_v) do Policarbonato DUROLON.

Da figura 1 observa-se que, à medida que aumenta a dose recebida pelo material ocorre a diminuição da massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v). Isto vem a confirmar que quando o PC DUROLON é irradiado ocorre a ruptura da cadeia polimérica principal, isto é, predomina o fenômeno da degradação e a equação (3) pode ser aplicada e o valor de G pode ser avaliado dando 1,84, 1,74 e 1,43 para as taxas de dose de 4,20, 2,10 e 0,22 kGy/h respectivamente. Observa-se também que, um aumento na taxa de dose causa um aumento na degradação deste PC, ou seja, um aumento no número de cisões.

A temperatura de transição vítrea (T_g) em função da dose absorvida para diferentes taxas de dose pode ser vista através da figura 2.

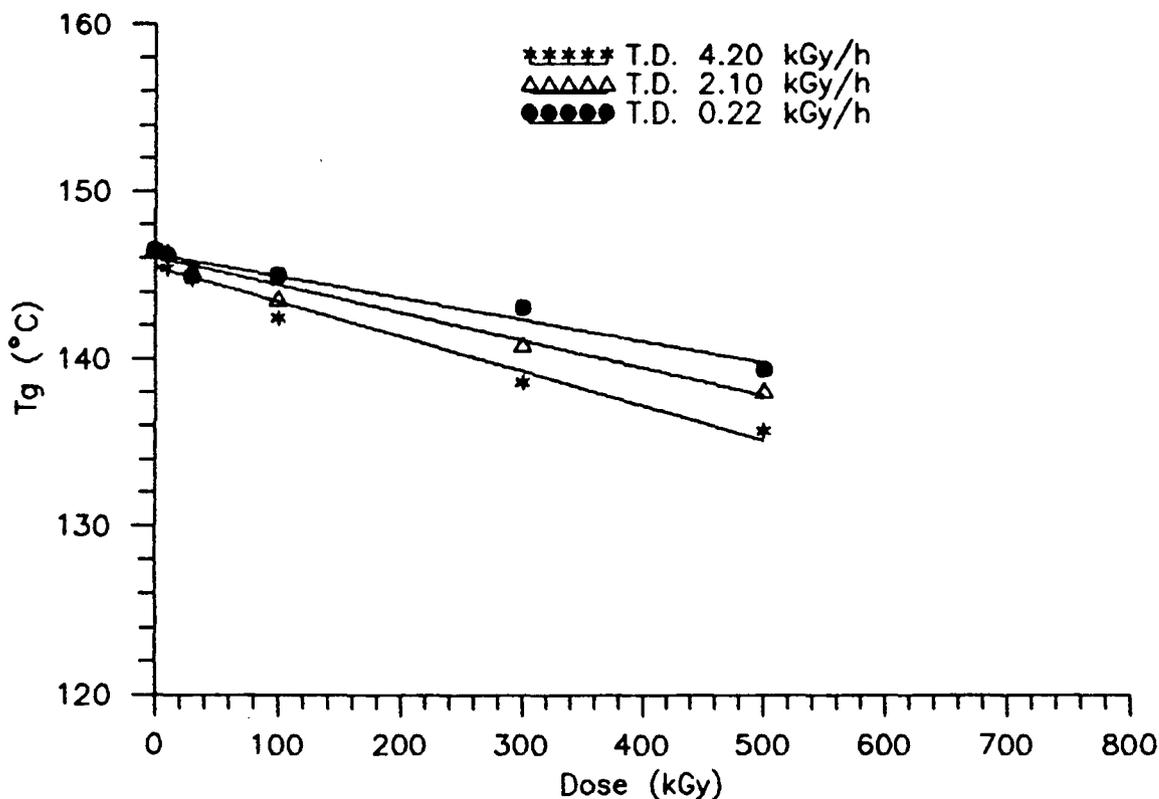


Figura 2. Variação da Temperatura de Transição Vítrea (T_g) em Função da Dose para diferentes Taxas de Dose.

Similarmente ao obtido com a massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v) observa-se que à medida que aumenta a dose recebida pelo material ocorre uma diminuição na temperatura de transição vítrea (T_g), e o mesmo ocorre com o aumento da taxa de dose, o que demonstra um aumento na degradação do material.

A diminuição do T_g é essencialmente um efeito nas extremidades da cadeia, que possuem uma grande contribuição no volume livre. Assim, a densidade do polímero decresce com a diminuição do comprimento da cadeia. Notando que a fração do segmento nas extremidades da cadeia é inversamente proporcional a massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v), então [10]:

$$T_g = T_g(\infty) + K/\bar{M}_v \quad (4)$$

Onde $T_g(\infty)$ é a temperatura de transição vítrea no limite da massa molecular infinita e K uma constante que reflete o aumento do volume livre ao redor das extremidades da cadeia. A equação (4) mostra um decréscimo do volume livre com um aumento da massa molecular.

As taxas de reação são influenciadas pelo volume livre. A cisão da cadeia polimérica principal leva a um acréscimo no volume livre, e com isto a um acréscimo da taxa de reação, particularmente nas degradações térmicas e oxidativas [11].

Assim, o PC DUROLON submetido à radiação gama sofre o efeito da degradação evidenciado pela redução da massa molecular viscosimétrica média

(\bar{M}_v) e conseqüentemente da temperatura de transição vítrea (T_g).

A relação linear obtida através do gráfico de T_g em função de $1/\bar{M}_v$ dado pela figura 3 pode ser considerada uma boa comparação quantitativa entre os resultados obtidos das curvas de DSC e da massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v).

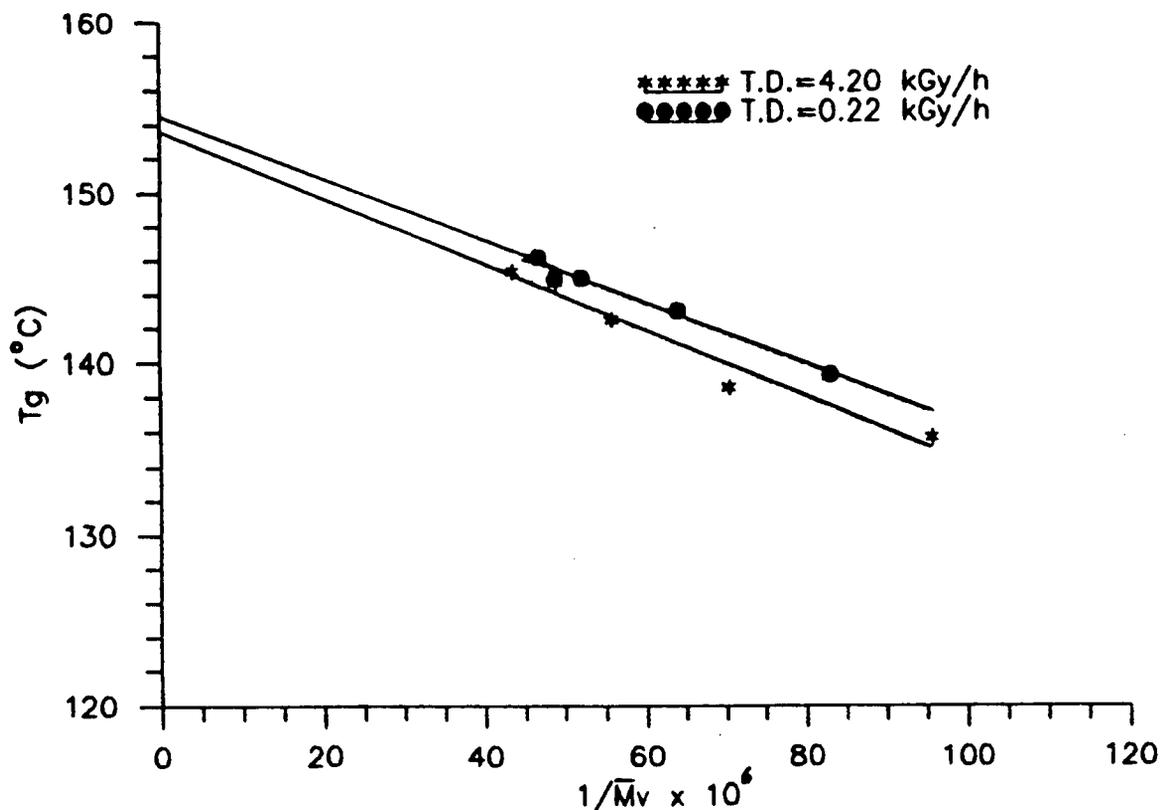


Figura 3. Temperatura de Transição Vítrea (T_g) em Função de $1/\bar{M}_v$ para diferentes Doses e Taxas de Dose.

Para taxas de dose de 4,20 e 0,22 kGy/h, as equações das retas encontradas através do gráfico de T_g vs $1/\bar{M}_v$ são:

$$\begin{aligned} \text{Para T.D.} = 0,22 \text{ kGy/h} &\longrightarrow T_g = 154,15 - 1,76 \times 10^{-5} / \bar{M}_v \\ \text{Para T.D.} = 4,20 \text{ kGy/h} &\longrightarrow T_g = 153,58 - 1,94 \times 10^{-5} / \bar{M}_v \end{aligned}$$

Aplicando-se a equação (4), tem-se:

$$\begin{aligned} \text{Para T.D.} = 0,22 \text{ kGy/h} &\longrightarrow T_g(\infty) = 154,15^\circ\text{C} \text{ e } K_{0,22} = 1,76 \times 10^5 \\ \text{Para T.D.} = 4,20 \text{ kGy/h} &\longrightarrow T_g(\infty) = 153,58^\circ\text{C} \text{ e } K_{4,20} = 1,94 \times 10^5 \end{aligned}$$

Como $K_{4,20} > K_{0,22}$ pode-se dizer que existe um aumento do volume livre e por conseguinte da taxa de reação com o aumento da taxa de dose, o que ocasiona um aumento da degradação do material, que foi confirmado experimentalmente, pois os valores de G encontrados para a taxa de dose de 4,20 e 0,22 kGy/h foram de 1,84 e 1,43 respectivamente [12].

CONCLUSÕES

Foi verificado um aumento da degradação do PC DURLON com o aumento da dose e da taxa de dose através de um decréscimo da massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v) e da temperatura de transição vítrea (T_g). A relação entre as duas grandezas mostrou um aumento do volume livre com o aumento da taxa de dose evidenciando um aumento na degradação do material.

REFERENCIAS

- [1] ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE ENGINEERING. Wiley Interscience, 2^aEd., New York, v.11, p.648-718, 1988.
- [2] A.CHARLESBY, Polymer Science, A.D.Jenkins, North-Holland, Amsterdam, v.2, Cap.3, p.1543, 1972.
- [3] SKIENS, W.E. Sterilizing Radiation Effects on Selected Polymers. Rad. Phys. Chem., v. 15, p. 47-57, 1980.
- [4] ACIERNO, D.; La MANTIA, F. P.; SPADARO, G. ; TITOMANLIO, G.; CALDERARO, E. Effects of Radiation Conditions on Some Properties of a Polycarbonate Rad. Phys. Chem., v.17, p.31-4, 1981.
- [5] BAILEY, J.V. & MAAG, L. Mobay Chemical Corporation, Pittsburg, PA 15205, 1982.
- [6] ARAUJO. E.S. Estudo dos Efeitos da Radiação Gama nas Propriedades Mecânicas e Ópticas dos Policarbonatos, Recife, 1991, (Dissertação de Mestrado, DEN-UFPE/PE).
- [7] HAMA, Y. & SHINOHARA, X. Electron Spin Resonance Studies of Polycarbonate Irradiated by Gamma Rays and Ultraviolet Light. J. Polym. Sci., A-1, v.8, p.651-63, 1970.
- [8] SCHNELL, H. Angewandte Chemie, v.68, p.633-40, 1956.
- [9] ARAUJO, E.S.; MIRANDA, A.; GUEDES, S.M.; SCIANI, V. Effects of Gamma Radiation in Polycarbonate. International Macromolecular Colloquium. (Gramado, RS, Brazil, September 20-24, 1992). p.45.
- [10] ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE ENGINEERING. Wiley Interscience, 2^aEd., New York, v.7, p.531-543, 1988.
- [11] WEIR, N.A. Developments in Polymer Degradation, Elsevier Applied Science, 1^aEd., London and New York, v.7, Cap.6, p.193-220, 1987.
- [12] MIRANDA, A.; SCIANI, V. Estudo da Variação da Taxa de Dose no Policarbonato Durlon. 11^o Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais, (Águas de São Pedro, SP, Brasil, Dezembro 11-14, 1994). p.1141.