

A INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COM O POLICARBONATO DUROLON

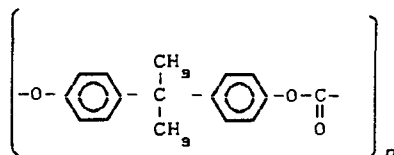
Adelina Miranda e Valdir Sciani
Inst.de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN-CNEN/SP
Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo-SP

RESUMO

Foi observado o efeito da radiação gama no polycarbonato Durolon, produzido pela Polycarbonatos do Brasil S.A., através de medidas de tensão-deformação, transmitância e viscosidade intrínseca. Os resultados mostraram uma boa estabilidade mecânica e que a degradação aumenta com o conteúdo de água no polycarbonato durante a irradiação.

INTRODUÇÃO

Os polycarbonatos (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:



Nos últimos anos houve um considerável aumento dos tipos de PC comerciais disponíveis. As diferenças entre eles estão normalmente relacionadas com a massa molecular, com a presença de um segundo componente polihidroxílico, com aditivos ou com a presença de ramificações na cadeia molecular [1].

Os Polycarbonatos são usados em várias aplicações industriais devido à sua resistência ao impacto, a qual é várias vezes maior que a de qualquer outro termoplástico de engenharia, e a sua elevada resistência ao calor. Também a presença dos grupos aromáticos do PC lhe confere alta estabilidade radiolítica [2].

Em algumas aplicações, por exemplo, em ambientes nucleares, os polycarbonatos podem estar sujeitos à radiação ionizante, a qual produz alterações nas suas propriedades em decorrência da interação com o meio.

O efeito da interação da radiação gama nos materiais dependem acima de tudo da estrutura química e das condições nas quais o material foi irradiado, tais como, temperatura, dose, taxa de dose, ambiente, etc. [3].

O objetivo do presente trabalho é verificar a influência da radiação gama no polycarbonato nacional DUROLON, fabricado pela Polycarbonatos do Brasil S.A., através de medidas mecânicas e ópticas.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

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

As irradiações foram efetuadas em uma fonte de ^{60}Co do tipo panorâmica localizada na Coordenadoria de Aplicações na Engenharia e na Indústria do IPEN-CNEN/SP, com taxa de dose entre 0,42 e 4,20 kGy/h. O intervalo de dose foi fixado entre 0 e 1.000 kGy, sendo as amostras irradiadas no ar e em vácuo a 25 °C.

Após a irradiação, as amostras foram submetidas a medidas mecânicas e ópticas, através de ensaios do tipo tensão-deformação, transmitância e viscosidade relativa.

Os ensaios de tensão-deformação foram realizados em um equipamento Instron modelo 1125, segundo a norma ASTM D-638, sendo utilizado cinco corpos de prova para cada valor de dose.

As alterações nas propriedades ópticas foram avaliadas através da modificação da coloração destes materiais, através da transmitância, definida como sendo a razão entre a luz transmitida que atravessa o corpo de prova pela luz incidente.

Os corpos de prova consistiam de retângulos de (12X50)mm², compatível com o equipamento utilizado, um espectrofotômetro HITACHI modelo 100-40.

As alterações da massa molecular, consequentemente do coeficiente de degradação (G), foram determinados através de medidas da viscosidade relativa (η_{rel}). Para cada amostra foram efetuadas 5 medidas e posterior cálculo da viscosidade intrínseca ($[\eta]$), utilizando-se um viscosímetro do tipo UBBELOHDE.

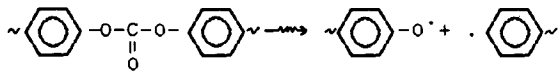
RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os dois principais efeitos da interação da radiação com polímeros são: a) cisão aleatória da cadeia principal, com redução da massa molecular e formação de compostos

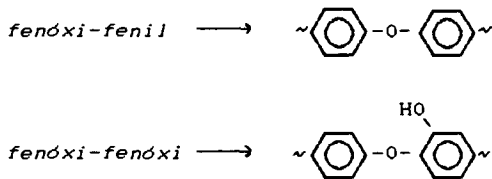
com duplas ligações responsáveis pelo aparecimento de cores, que podem ocorrer durante ou após a irradiação; b) reticulação, com formação de uma rede tridimensional, ocorrendo aumento da massa molecular e do módulo de elasticidade.

Resultados experimentais mostraram que a interação da radiação ionizante com o material se dá através de um mecanismo de degradação da molécula com a formação de radicais do tipo fenóxi e fenil os quais são responsáveis pelo amarelamento do material, o que evidencia o efeito da cisão, já que existe uma relação direta da degradação com a coloração [4].

Mecanismo de degradação do PC:



As possíveis recombinações são:



A figura 1 mostra a resistência à tração no ponto de ruptura em função da dose.

Observa-se que até uma dose de 20 kGy não ocorre alterações significativas nos valores da resistência à tração no ponto de ruptura. Acima deste valor ocorre um decréscimo gradativo chegando a uma queda de 15% de seu valor inicial (670 Kgf/cm²) para uma dose de 500 kGy.

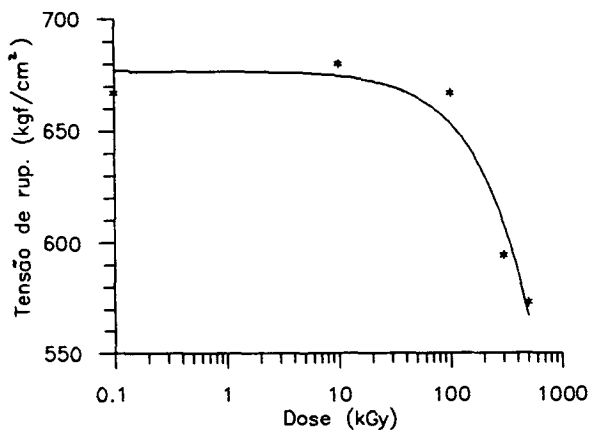


Fig.1. Variação da resistência a tração no ponto de ruptura em função da dose.

O mesmo pode ser evidenciado com relação à elongação no ponto de ruptura, onde até 20 kGy não ocorrem alterações significativas, conforme mostrado na figura 2. Acima de 20 kGy nota-se um decréscimo acentuado, chegando a metade do valor original (102%), para uma dose de 500 kGy.

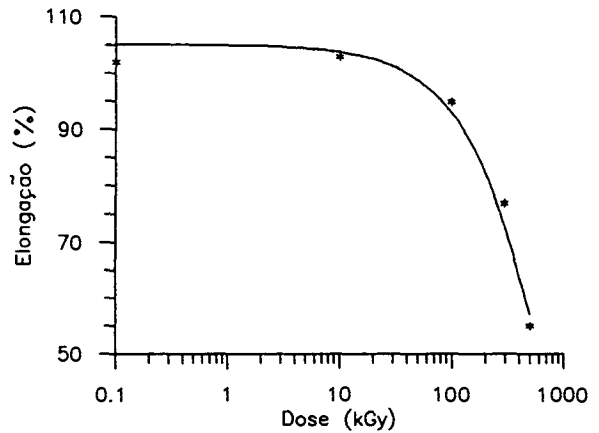


Fig.2. Variação da elongação no ponto de ruptura em função da dose.

Este é um resultado importante pois na prática, quando não se necessita de uma descrição de todas as propriedades de um polímero, a elongação no ponto de ruptura é uma grandeza importante; principalmente o valor da dose para a qual a elongação decresce até a metade de seu valor original. Tal parâmetro é utilizado em compilações de dados de materiais poliméricos, como uma medida da estabilidade de polímeros à irradiação. [5]

Na figura 3 pode ser visto a variação da transmitância em função da taxa de dose, para diversos valores de dose.

Observa-se que, quanto maior a taxa de dose menores são os valores obtidos para a transmitância, cujo efeito torna-se mais significativo com o aumento da dose.

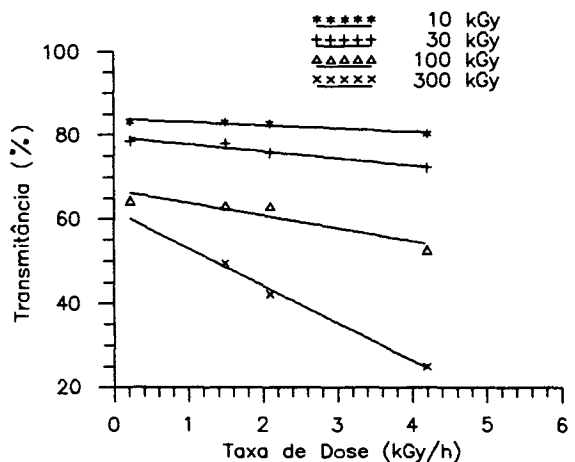


Fig.3. Variação da transmitância em função da taxa de dose para diferentes doses.

Outra grandeza importante no estudo do efeito da radiação em polímeros é o número de cisões da cadeia principal por 100 ev de energia absorvida, (G). No caso de polímeros cujo efeito predominante é a degradação, G é proporcional à dose de radiação absorvida, que pode ser deduzido a partir de medidas da viscosidade intrínseca.

A relação entre a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e a massa molecular viscosimétrica é dada pela Equação de H.Schell [6]:

$$[\eta] = aMv^b$$

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 partir do gráfico de $10^6/Mv$ vs dose, obtém-se o valor do coeficiente de degradação (G), dado por:

$$10^6/Mv = 10^6/M'v + 0.54GR$$

Onde $M'v$ e Mv são as massas moleculares médias viscosimétricas antes e após a irradiação e R é a dose.

O coeficiente de degradação em função da taxa de dose pode ser visto na figura 4.

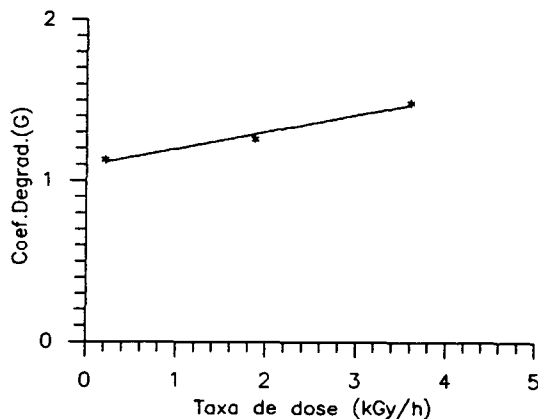


Fig.4. Variação do coeficiente de degradação em função da taxa de dose.

Observa-se que, existe uma relação direta do coeficiente de degradação com a taxa de dose, isto é, quanto maior a taxa de dose na qual o material for submetido maior será também o coeficiente de degradação, ou seja, a cisão da cadeia polimérica principal.

O aumento do valor de G concorda com os resultados obtidos nas medidas de transmitância, conforme figura 3, onde, para uma determinada dose, a transmitância diminui com o aumento da taxa de dose, significando um aumento no número de cisões na cadeia polimérica, o que causa uma maior degradação no material. Nota-se também que o efeito da taxa de dose na degradação do material é mais significativo para valores de dose mais altos, acima de 100 kGy.

Em relação às condições de irradiação, tem sido observado um aumento da cisão da cadeia polimérica com o acréscimo da água contida no policarbonato [7,8].

De acordo com esta hipótese, as amostras irradiadas no ar demonstraram uma maior degradação do que aquelas irradiadas em vácuo. Este efeito pode ser visualizado nos resultados da transmitância em função da dose, para uma taxa de dose de 4,20 kGy/h, conforme a figura 5.

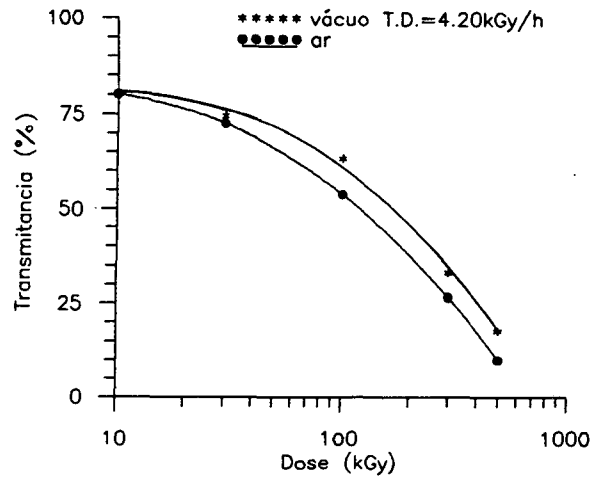


Fig.5. Variação da transmitância em função da dose para amostras irradiadas no ar e em vácuo

Esta diferença pode ser atribuída à presença de uma quantidade maior de água nas amostras irradiadas no ar do que as irradiadas em vácuo.

Na Tabela 1 estão relacionados os coeficientes de degradação (G), para amostras irradiadas em vácuo e na presença de ar, para diferentes taxas de dose.

Tabela 1. Variação do Coeficiente de Degradação (G) em função da Taxa de Dose para amostras irradiadas no vácuo e no ar.

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

Nota-se que, as amostras irradiadas em vácuo apresentam um coeficiente de degradação menor do que as amostras irradiadas na presença de ar, o que está de acordo com os resultados obtidos através da transmitância.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram uma boa estabilidade mecânica do PC quando submetido à radiação gama até 20 kGy, tendo a elongação uma queda de 50% do seu valor original com uma dose de 500 kGy, o que demonstra, a nível prático, na utilização deste material em ambientes nucleares expostos a radiação ionizante, uma excelente estabilidade mecânica, e portanto seu emprego, torna-se bastante aconselhável em flanges, por exemplo.

Com relação às propriedades ópticas, a transmitância cai acentuadamente, o que evidencia o fenômeno da cisão. Portanto, na utilização deste material em ambientes nucleares submetidos à radiação ionizante,

seu emprego torna-se limitado, onde se exige uma boa transparência do material, como, por exemplo, visores.

Com relação às condições de irradiação, verificou-se que, as amostras irradiadas no ar apresentaram uma degradação maior que as irradiadas em vácuo; este resultado é atribuído à uma maior quantidade de água presente no ar. Além disso, verifica-se um aumento de degradação do material, com o aumento de taxa de dose, cujo mecanismo ainda é desconhecido.

REFERENCIAS

[1] ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE ENGINEERING. Wiley Interscience, 2^a Ed., New York, v.11, 1988, p. 648-718.

[2] SKIENS, W.E. Sterilizing Radiation Effects on Selected polymers. *Rad. Phys. Chem.*, 15: 47-57, 1980.

[3] CHARLESBY, A. *Polymer Science*. (Edited by A. D. Jenkins). North-Holland, London, 1972, v.2, cap. 23, p. 1543.

[4] ARAUJO, E.S.; MIRANDA, A.; GUEDES, S.M.; SCIANI, V. Effects of Gamma Radiation in Polycarbonate. In: *V International Macromolecular Colloquium*. (Gramado, RS, Brazil, September 20-24, 1992). p. 45.

[5] WILSKY, H. The Radiation Induced Degradation of Polymers. *Rad. Phys. Chem.*, 29(1): 1-14, 1987.

[6] SCHNELL, H. *Angewandte Chemie*, 68: 633-640, 1956.

[7] GOLDEN, J.H.; HAMMANT, B.L.; HAZELL, E. A. Degradation of Polycarbonates. IV. Effect of Molecular Weight on Flexural Properties. *J. Polym. Sci.*, 2(A): 4787-94, 1964.

[8] ACIERNO, D.; LA MANTIA, F.P.; SPADARO, G.; TITOMANLIO, G.; CALDERARO, E. Effect of Radiation Conditions on Some Properties of a Polycarbonate. *Rad. Phys. Chem.*, 17: 31-34, 1981.

ABSTRACT

The effect of gamma irradiation on a polycarbonate Durolon, produced by Polycarbonatos do Brasil S.A. has been observed by means of stress-strain, transmittance and intrinsic viscosity measurements. The results obtained showed a good mechanical stability and that the degradation of polycarbonate increases with the water content during irradiation.