

EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO POLIPROPILENO NACIONAL

WALTER MUSICO FILHO

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

Orientador:
Dra. Selma M. Loureiro Guedes

**São Paulo
1995**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO POLIPROPILENO NACIONAL

Walter Musico Filho

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

Orientadora: Dra. Selma M. Loureiro Guedes

São Paulo
1995



Albert Einstein que sempre conservou seu humor infantil certa vez disse:

"Nos estudos e na busca incessante da verdade e da beleza o ser humano deveria se manter uma criança por toda a vida."

*À Deus por ter me criado para a vida eterna,
aos meus pais e irmãos pelo eterno incentivo e apoio*

dedico.

AGRADECIMENTOS

À Dra. Selma pela orientação deste trabalho e por todos os conselhos que ultrapassaram a esfera científica.

À empresa *Polibrasil S.A.* pela doação do polipropileno.

À empresa *Telebras* pela fabricação dos corpos de prova para ensaios mecânicos.

Aos engenheiros Carlos e Elizabeth pela irradiação das amostras.

À empresa *Embrarad S.A.* pela irradiação de amostras a altas doses e diferentes taxas de doses.

À empresa *Sonni IND. & COM. de embalagens* pela confecção dos filmes para infravermelho.

Ao Prof. Dr. Yoshio Kawano do *IQ - USP* pelo empréstimo do viscosímetro.

Ao *IPT* pela concessão do uso do banho termostático e utilização de seus laboratórios.

Ao *IPEN* pela oportunidade de realizar este trabalho.

À *CNEN* pela concessão da bolsa de estudo.

À todos os amigos do grupo de trabalho pelo incentivo e valiosas sugestões e discussões, e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, agradeço.

SUMÁRIO

RESUMO	v
ABSTRACT	vii
LISTA DE TABELAS	viii
LISTA DE FIGURAS	ix
1. INTRODUÇÃO	1
2. NOÇÕES GERAIS	5
2.1 - QUÍMICA DAS RADIAÇÕES	5
2.1.1 - Desenvolvimento da química das radiações	6
2.1.2 - Fontes de radiação	8
2.1.3 - Tipos e interações das radiações	10
2.2 - RADIÓLISE DE POLÍMEROS	19
2.2.1 - Formação de espécies radiolíticas	21
2.2.2 - Cisão da cadeia principal	24
2.2.3 - Reticulação	25
2.2.4 - Oxidação radiolítica	26
2.2.5 - Oxidação pós-irradiação	28
2.2.6 - Estabilização radiolítica	29
2.3 - ESTERILIZAÇÃO	33
2.3.1 - Tipos de esterilização	33
2.3.2 - Efeitos da radiação em sistemas biológicos	35
2.3.3 - Microorganismos	38
3. MÉTODOS E EXPERIMENTOS	40
3.1 - MÉTODOS	40
3.1.1 - Ensaio de tração	40
3.1.2 - Viscosidade	45

3.1.3 - Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica	47
3.1.4 - Espectroscopia na região do infravermelho	53
3.2 - PARTE EXPERIMENTAL	58
3.2.1 - Polipropileno	58
3.2.2 - Irradiação	59
3.2.3 - Resistência à tração no escoamento	60
3.2.4 - Massa molecular média viscosimétrica	61
3.2.5 - Ressonância paramagnética eletrônica	63
3.2.6 - Espectroscopia na região do infravermelho	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	65
4.1 - OXIDAÇÃO RADIOLÍTICA	65
4.2 - CISÃO DA CADEIA PRINCIPAL X RETICULAÇÃO	74
4.3 - PROPRIEDADE MECÂNICA	82
4.4 - FORMAÇÃO DE RADICAIS RADIOLÍTICOS	87
5. CONCLUSÕES	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	98

EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO POLIPROPILENO NACIONAL

Walter Musico Filho

RESUMO

O polipropileno é um polímero termoplástico, parcialmente cristalino que pode ser fabricado em três conformações: atático, sindiotático e isotático. O polipropileno isotático (PP), que tem o maior interesse prático, é utilizado na fabricação de artefatos médicos, os quais devem ser esterilizados antes do uso. O PP foi irradiado com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co , cujas taxas de dose foram 1,1 kGy/h e 4,5 kGy/h e o intervalo de dose foi de 0 - 255 kGy. As irradiações foram realizadas na presença de ar e à temperatura ambiente. O efeito da radiação no PP foi investigado por espectroscopia na região do IV, ressonância paramagnética eletrônica, medidas da massa molecular média viscosimétrica ($\bar{M}_v$) a 135 °C em decalina e resistência à tração no escoamento (R_{Te}). O PP sofre oxidação radiolítica acima de 100 kGy. Os radicais observados à temperatura ambiente são : polienil e peroxil em maior concentração. Doses até 100 kGy prevalece a cisão e acima de 150 kGy prevalece a reticulação, indicando que a radiação promove cisões das ligações $\text{C} - \text{CH}_3$ com tal frequência que o impedimento estérico deixa de existir. Em doses de esterilização o aumento da taxa de dose favorece a reticulação. Em doses de 100 kGy não se observa nenhum efeito da taxa de dose na $\bar{M}_v$. Dentro de 4 dias após o término da irradiação continuam ocorrendo cisões da cadeia principal como consequência da oxidação dos macroradicais que migram das regiões cristalinas para as regiões amorfas. Esse efeito pós-irradiação também foi observado na propriedade macroscópica. A R_{Te} decai 25% até cerca de 2 meses após o término da irradiação. Após este período a R_{Te} aumenta e um ano após o término da irradiação atinge valores próximos ao inicial. Ocorre um processo lento de cisão e reticulação ou entrelaçamento das cadeias poliméricas. Durante a radioesterilização o PP nacional está adequadamente protegido contra a oxidação radiolítica mas não contra a cisão da cadeia principal. Após a

radioesterilização o PP apresenta uma queda máxima da RTE de 25% que é recuperada após cerca de um ano.

IONIZING RADIATION EFFECT ON NATIONAL POLYPROPYLENE

Walter Musico Filho

ABSTRACT

Polypropylene is a thermoplastic polymer, partially crystalline that can be making in three conformations: atactic, syndiotactic and isotactic. Isotactic polypropylene (PP) that has practical interest, it is employed for manufacture of medical devices, which must be sterilized before using. PP was irradiated with gamma rays from ^{60}Co source, whose dose rate was 1.1 and 4.5 kGy/h and the dose range was 0 - 255 kGy. The irradiations were realized in the presence of air at room temperature. The radiation effects on PP were investigated by IR spectroscopy, electron paramagnetic resonance, viscosimetric average molecular weight ($\bar{M}_w$), at 135 °C in decaline and tensile strength at yield (TSy). The PP undergoes radiolytical oxidation up to 100 kGy. The observed radicals at room temperature are: polyenil and peroxy in the greater concentration. The scission predominates at doses until 100 kGy and above 150 kGy predominates the crosslinking, indicating that the radiation promotes scissions of $\text{C} - \text{CH}_3$ bonds with such frequency that the sterical hindered gives up existing. At sterilization doses the increase of dose rate promotes the crosslinking. None dose rate effects in $\bar{M}_w$ was observed at 100 kGy doses. Within 4 days after irradiation end the scissions of backbone remain occurring as consequence of macroradicals oxidation which migrate from the crystalline regions to the amorphous regions. This post-irradiation effect was also observed in macroscopic properties. TSy decays at 25% until about 2 months after the irradiation end. After this time the TSy increases and one year after the irradiation end reaches nearly initial value. The slow process of scission and crosslinking or polymeric backbones entanglement happens. The national PP is protected against radiolytic oxidation adequately during the radiosterilization but it is not against backbone scission. After the radiosterilization the PP has a maximum fall of TSy of 25% which is restored after about one year.

LISTA DE TABELAS

1 - Isótopos radioativos usados como fontes de radiação.	9
2 - Produção e decaimento de isótopos radioativos comumente usados.	10
3 - Efeitos de aditivos na proteção radiolítica do PP.	32
4 - Constantes de acoplamento hiperfino.	51
5 - Propriedades do PP isotático, tipo MGE 054, da POLIBRASIL.	59
6 - Intensidades relativas das bandas no IV em função da dose.	71
7 - Valores da $\overline{M}_v$ ($\times 10^4$) do PP irradiado com doses de 0 - 150 kGy em tempos pós-irradiação de 0 - 30 dias.	75
8 - $\overline{M}_v$ ($\times 10^4$) em função da taxa de dose e do tempo pós-irradiação.	81
9 - RTe do PP irradiado com doses de 0 - 150 kGy.	83
10 - RTe em função do tempo pós-irradiação e da dose.	85
11 - RTe do PP irradiado a 35 kGy, em função do tempo pós-irradiação.	86
12 - Rendimento relativo dos radicais em função do tempo pós-irradiação.	93

LISTA DE FIGURAS

1 - Formas isoméricas do polipropileno.	2
2 - Esquema do efeito fotoelétrico.	16
3 - Esquema do efeito Compton.	17
4 - Esquema da produção de pares.	18
5 - Coeficientes de absorção da água.	19
6 - Fases do ciclo celular.	36
7 - Inativação em função da dose absorvida para vários organismos vivos.	39
8 - Corpo de prova para o ensaio de tração.	41
9 - Porção central do corpo de prova para o ensaio de tração.	41
10 - Esquemas dos mecanismos dos movimentos dos segmentos da cadeia polimérica sob a ação de uma tensão de cisalhamento.	44
11 - Esquema de um dinamômetro tipo INSTRON.	45
12 - Esquema do comportamento de um fluído sob a ação de uma força tangencial.	46
13 - Esquema de um viscosímetro Ubbelohde.	47
14 - Desdobramento dos níveis energéticos.	49
15 - Esquema de um espectrômetro de RPE.	53
16 - Modos vibracionais do grupo CH ₂ .	55
17 - Curva Tensão x Deformação.	60
18 - Duas formas estereo-isômeras da decalina.	61
19 - Espectro IV do PP não irradiado.	66
20 - Esquema da oxidação polimérica.	66
21 - Esquema da oxidação inibida por antioxidantes.	67
22 - Espectros do PP irradiado com doses de 0 - 255 kGy.	70
23 - Efeito da dose nas intensidades relativas das bandas de absorção no IV do PP.	73

LISTA DE FIGURAS

1 - Formas isoméricas do polipropileno.	2
2 - Esquema do efeito fotoelétrico.	16
3 - Esquema do efeito Compton.	17
4 - Esquema da produção de pares.	18
5 - Coeficientes de absorção da água.	19
6 - Fases do ciclo celular.	36
7 - Inativação em função da dose absorvida para vários organismos vivos.	39
8 - Corpo de prova para o ensaio de tração.	41
9 - Porção central do corpo de prova para o ensaio de tração.	41
10 - Esquemas dos mecanismos dos movimentos dos segmentos da cadeia polimérica sob a ação de uma tensão de cisalhamento.	44
11 - Esquema de um dinamômetro tipo INSTRON.	45
12 - Esquema do comportamento de um fluído sob a ação de uma força tangencial.	46
13 - Esquema de um viscosímetro Ubbelohde.	47
14 - Desdobramento dos níveis energéticos.	49
15 - Esquema de um espectrômetro de RPE.	53
16 - Modos vibracionais do grupo CH ₂ .	55
17 - Curva Tensão x Deformação.	60
18 - Duas formas estereo-isômeras da decalina.	61
19 - Espectro IV do PP não irradiado.	66
20 - Esquema da oxidação polimérica.	66
21 - Esquema da oxidação inibida por antioxidantes.	67
22 - Espectros do PP irradiado com doses de 0 - 255 kGy.	70
23 - Efeito da dose nas intensidades relativas das bandas de absorção no IV do PP.	73

24 - Efeito da dose na isotaticidade do PP.	74
25 - Efeito da dose na $\overline{M}_v$. TD = 1,1 kGy/h.	76
26 - Esquema de migração e oxidação dos macrorradicais.	78
27 - Efeito do tempo pós-irradiação na $\overline{M}_v$. TD = 1,1 kGy/h.	80
28 - Efeito da TD na $\overline{M}_v$.	81
29 - Efeito da TD na $\overline{M}_v$, em função do tempo pós-irradiação e da dose.	82
30 - Efeito da dose na RTe.	83
31 - Efeito do tempo pós-irradiação na RTe.	86
32 - Efeito do tempo pós-irradiação na RTe. Dose 35 kGy.	87
33 - Espectro RPE do PP irradiado com 155 kGy, no ar, temperatura ambiente, tempo de decaimento de 7 dias.	89
34 - Espectro RPE do PP irradiado com 155 kGy, no ar, temperatura ambiente, em tempos pós-irradiação de 0 a 76 horas.	90
35 - Esquema da oxidação do PP.	92
36 - Decaimento cinético dos radicais radiolíticos.	94

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um polímero ramificado obtido por polimerização estereoespecífica do propeno utilizando um catalisador do tipo Ziegler-Natta [1]. Os catalisadores de Ziegler-Natta são preparados a partir de um sal de um metal de transição - tipicamente o tricloreto de titânio - e um alquilmetal, como o trietilalumínio. Estes componentes reagem entre si, produzindo o catalisador ativo; um complexo de titânio que complexa entre outros um grupo etila. A polimerização com catalisadores deste tipo apresenta como principal vantagem o controle estereoquímico. O PP pode polimerizar-se em qualquer um dos três arranjos seguintes (Figura 1): *isotático*, em que todos os grupos metila apresentam a mesma orientação relativa; *sindiotático*, em que os grupos metila se orientam, alternadamente, para trás e para a frente do perfil da cadeia; e *atático*, em que os grupos metila se distribuem ao acaso. Por escolha apropriada das condições experimentais - catalisador, temperatura, solvente - consegue-se preparar cada um destes polímeros isoméricos [2].

- *PP atático* é um material amorfo, dúctil, com pouca ou nenhuma resistência mecânica, sendo considerado um subproduto da reação de polimerização Ziegler e o produto de polimerização radicalar.
- *PP sindiotático* é facilmente cristalizado porém não é freqüentemente encontrado devido à relativa facilidade de formação do polímero isotático; entretanto este tipo tem uma densidade menor; a temperatura de fusão é aproximadamente 20° C menor do que a temperatura de fusão do PP isotático, além disso é mais solúvel do que o PP isotático.

— *PP isotático* é o de maior interesse prático. É altamente cristalino, apresenta alto ponto de fusão (220°C), é rígido e insolúvel à temperatura ambiente, tendo boa solubilidade acima de 80°C em solventes como o xileno, decalina e outros hidrocarbonetos [3].

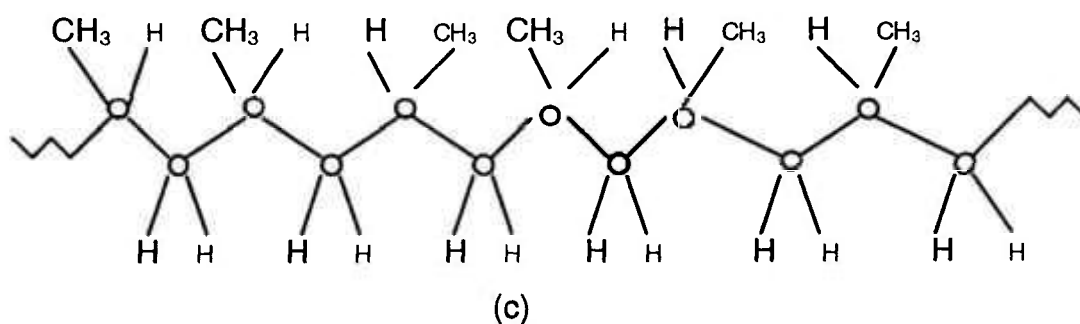
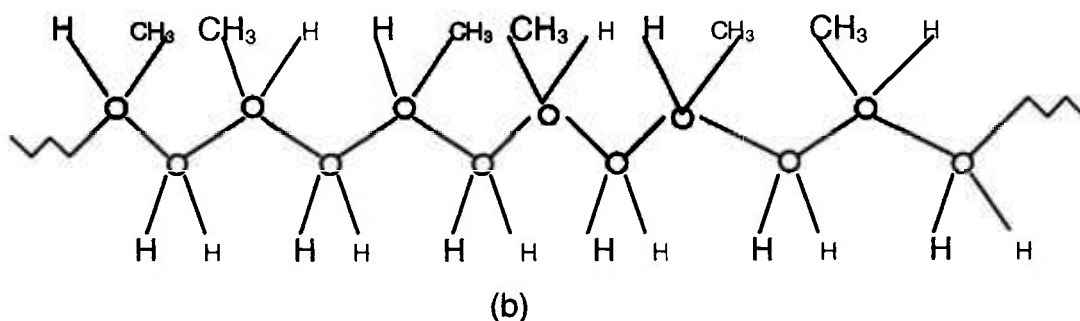
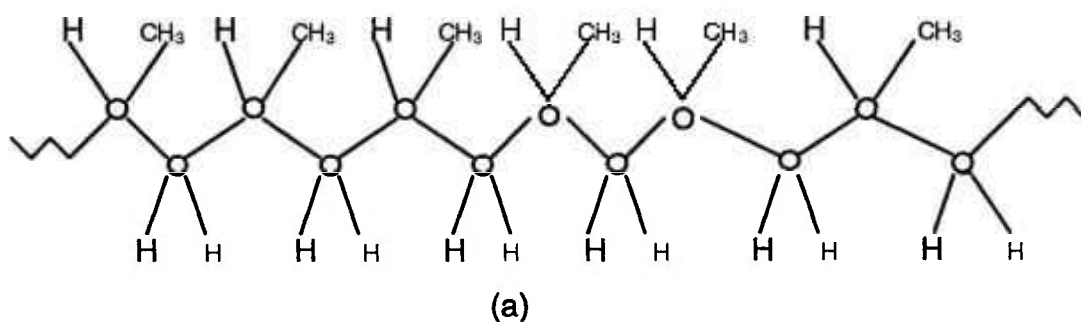


FIGURA 1 - Formas isoméricas do polipropileno. (a) Isotático (b) Sindiotático (c) Atático.

O polipropileno (PP) tem uso bastante difundido na fabricação de artefatos médicos, tais como seringas, cateteres, embalagens, kits de transfusão de

sangue e de hemodiálise, tubos de soro, suturas cirúrgicas, etc. [4], os quais devem ser esterilizados antes do uso. O PP é, em vários aspectos, um material ideal para a fabricação de artefatos médicos. É biologicamente inerte, naturalmente translúcido, elástico e flexível. Do ponto de vista de fabricação pode ser processado por sopro ou moldado por injeção. Estas propriedades tem tornado o PP o material mais amplamente usado na fabricação de seringas hipodérmicas que devem ser esterilizadas, e que constituem a porção principal da produção mundial de artigos médicos de baixo custo desde a década de 50. Contudo, a conveniência da radioesterilização de artigos de PP foi, até a década de 80, severamente restrita pelo amarelamento e a fragilização após a irradiação, como consequência do elevado grau de reticulação, que para determinados usos inviabiliza o material [5].

Os artefatos médicos são fabricados com diferentes tipos de materiais, como polímeros, metais e outros que podem ser esterilizados pelos seguintes processos: calor, óxido de etileno e radiação. Cada um destes processos pode acarretar diferentes problemas ao esterilizar-se diferentes tipos de materiais, por exemplo, artefatos médicos metálicos podem ser esterilizados por qualquer um deles; porém artefatos médicos poliméricos podem sofrer alterações de propriedades ao serem radioesterilizados, se não forem protegidos com aditivos adequados, ao passo que alguns destes artefatos não podem ser esterilizados por calor; já o óxido de etileno pode ficar retido em artefatos com forma geométrica mais complexa o que pode acarretar contaminações pelo contato com o gás retido no material.

A esterilização por óxido de etileno vem sendo gradativamente abandonada em várias partes do mundo devido a alta contaminação ambiental provocada por este gás, enquanto que a radioesterilização está sendo vista como uma alternativa segura e economicamente viável.

Este trabalho tem o intuito de estudar o efeito que a radiação ionizante provoca em algumas propriedades do polipropileno nacional. Para investigar estas alterações efetuou-se ensaios de tração, que mostram as variações macroscópicas do material; medidas de viscosidade que permitem verificar alterações da massa molecular média do polímero; os radicais formados durante a irradiação, bem como seu decaimento cinético foram estudados por

espectroscopia de ressonância paramagnética e as alterações dos grupos funcionais foram verificadas por estudos de espectroscopia na região do infravermelho.

No Capítulo seguinte serão dadas noções gerais sobre a Química das Radiações, a radiólise de polímeros, e processos de esterilização, que são os tópicos principais com os quais o trabalho está relacionado. No Capítulo 3 serão abordados os princípios básicos dos métodos de investigação utilizados e será descrita a parte experimental. Os resultados experimentais obtidos serão apresentados e discutidos no Capítulo 4 e as conclusões serão apresentadas no último Capítulo.

CAPÍTULO 2

NOÇÕES GERAIS

Neste Capítulo serão abordadas noções gerais sobre a química das radiações, com ênfase para os efeitos da radiação ionizante em polímeros e os efeitos da radiação ionizante em sistemas biológicos, onde a água tem participação importante.

2.1 - QUÍMICA DAS RADIAÇÕES

Química das radiações é o estudo dos efeitos químicos da radiação ionizante de alta energia na matéria. Radiação de alta energia inclui radiação eletromagnética, que são raios X e raios gama (γ), e partículas que são: partículas alfa (α), partículas beta (β), elétrons, prótons (p), neutrons (n) e fragmentos de fissão. A principal característica da radiação de alta energia é causar ionização na matéria [6].

Apenas uma parte da energia da radiação pode ser transferida em uma interação e o processo não é seletivo. Existe suficiente energia disponível para quebrar qualquer ligação, mas na prática certas ligações podem ser quebradas preferencialmente [6]. O fóton ou partículas incidentes são capazes de produzir ionização na interação direta com a matéria e ionização secundária, como consequência da interação de outras partículas formadas com excesso de energia. Assim, um fóton incidente pode interagir direta e indiretamente com milhões de moléculas [6].

2.1.1 - DESENVOLVIMENTO DA QUÍMICA DAS RADIAÇÕES [7]

Pode-se dizer que a química das radiações teve sua origem com a descoberta dos raios X por Röntgen em 1885 e da radioatividade por Becquerel no ano seguinte. As descobertas resultaram das observações que tubos de descargas e sais de urânio respectivamente emitem raios penetrantes que podem passar através de materiais opacos e marcar emulsões fotográficas. Ao comparar a quantidade de ionização produzida por vários sais e minerais de urânio, Mme. Curie descobriu o polônio e o rádio em 1898. A descoberta destes elementos e a separação do rádio em quantidades apreciáveis foi importante para o estudo da química das radiações já que tornou disponível uma fonte de radiação.

Uma das primeiras reações observadas e estudadas foi a ação da radiação do urânio na água. Mme. Curie e Debierne (1901) verificaram que um sal hidratado de rádio continuamente produz gás, e Giesel (1902) observou a formação de gás em soluções aquosas de brometo de rádio. Ramsay e Soddy (1903) mostraram que o gás produzido era uma mistura de oxigênio e hidrogênio, que levou Cameron e Ramsay (1907) a sugerir que a ação da radiação deveria ser análoga à decomposição eletrolítica da água, ainda que a analogia não fosse válida em outros casos. Os dados comparativos da decomposição da água, reportados por Ramsay e Soddy, foram usados por Bragg (1907) ao realizar a primeira comparação entre a química e os efeitos ionizantes das partículas alfa. Bragg calculou que o número de moléculas de água decompostas era aproximadamente igual ao número de íons que deveriam ser produzidos pela radiação no ar. Três anos mais tarde Mme. Curie propôs que o efeito primário da radiação de alta energia em qualquer substância é a formação de íons, que são os precursores da ação química.

A relação entre ionização e ação química foi posta sobre bases sólidas por Lind, que estudou a formação de ozônio em oxigênio irradiado com partículas alfa, e foi capaz de medir pela primeira vez a ionização produzida e a quantidade de variações químicas no mesmo meio.

O desenvolvimento de equipamentos de raios X com aplicações industriais e médicas introduziu uma fonte intensa de radiação que era mais penetrante do

que partículas alfa. Ao mesmo tempo, o interesse nos efeitos biológicos dos raios X concentrou a atenção sobre os efeitos químicos produzidos na água e em soluções aquosas. Por exemplo, Fricke, nos Estados Unidos, usou raios X para irradiar uma variedade de soluções aquosas, incluindo soluções de compostos orgânicos simples, e verificou a ocorrência tanto de reações de oxidação quanto de redução. Em contraste com reações em sistemas gasosos, as reações observadas em soluções mostravam uma diferença marcante quando comparadas com reações fotoquímicas. Na fotoquímica a energia é absorvida apenas pelo soluto, enquanto que o solvente é inerte. Na química das radiações a energia é absorvida tanto pelo solvente quanto pelo soluto, exceto em soluções diluídas onde a energia é absorvida quase totalmente pelo solvente, e a ação direta da radiação nas moléculas do soluto não tem muita importância, mas o soluto de alguma forma é atacado quimicamente. Isto introduz o conceito de *ação indireta* da radiação, porque a energia da radiação ionizante é absorvida pelas moléculas do solvente, produzindo espécies radiolíticas que são capazes de reagir com o soluto. Esta ação indireta da radiação não foi imediatamente conhecida. Fricke verificou que a irradiação de soluções aquosas de sulfato ferroso, ácido fórmico e metanol, com luz com comprimentos de onda entre 2000 e 1850 Å, produziu oxidação similar àquela produzida pelos raios X, sugerindo que "água ativada" era água em estado excitado. Trabalhos posteriores levaram à conclusão que a irradiação da água fornecia átomos de hidrogênio (ou alguma espécie redutora equivalente) e radicais hidroxil, como sugerido por Debiere em 1914, e que as reações destes radicais eram responsáveis pela maioria dos resultados químicos observados. Contudo, moléculas de água altamente excitadas podem ser intermediárias na formação destes radicais.

Até 1942 o número de pesquisadores que estudavam a química das radiações era limitado; porém naquele ano e nos anos posteriores grandes grupos foram montados para satisfazer as necessidades no campo dos programas de energia atômica. Com o desenvolvimento destes programas, uma diversidade de aceleradores de partículas tornou-se disponível e tem sido usado para produzir radiação de alta energia para várias aplicações. Alguns equipamentos, tais como o acelerador de Van de Graaff, são particularmente adaptáveis às necessidades da química das radiações e são usados em estudos

rotineiros. Provavelmente o maior benefício proveniente da química das radiações tem sido o aumento na disponibilidade de isótopos radioativos artificiais; por exemplo, o ^{60}Co , o ^{90}Sr e o Cs^{137} , que proporcionam fontes de radiação adaptáveis, intensas e relativamente baratas.

2.1.2 - FONTES DE RADIAÇÃO [7]

As fontes de radiação usadas nos estudos de química das radiações podem ser divididas em dois grupos, aquelas que empregam isótopos radioativos naturais ou artificiais, e aquelas que empregam algum tipo de acelerador de partículas. O primeiro grupo inclui as fontes clássicas de radiação, ^{226}Ra , ^{222}Rn , ^{60}Co , ^{137}Cs e ^{90}Sr . A Tabela 1 lista os principais isótopos radioativos usados como fontes de radiação, o tipo e a energia da radiação que eles emitem. Os processos pelos quais os radioisótopos decaem e o método de produção dos radioisótopos artificiais são mostrados na Tabela 2.

A fonte do segundo grupo mais utilizada é o tubo de raios X, que foi desenvolvido na sua forma atual por Coolidge em 1913. Também inclusos neste grupo estão os aceleradores lineares e de Van de Graaff, o betatron, o ciclotron e outros equipamentos de alta energia. Reatores nucleares podem ser considerados como membros especiais do primeiro grupo.

TABELA 1 - Isótopos radioativos usados como fontes de radiação [7].

Isótopos	Meia-vida	Tipo e energia (MeV) da radiação principal emitida
<i>Isótopos naturais</i>		
²¹⁰ Polônio	138 dias	α , 5,304 (100%) γ , 0,8 (0,0012%)
²²⁶ Rádio	1620 anos	α , 4,777 (94,3%) α , 4,589 (5,7%) γ , 0,188 (~4%) *
²²² Radônio	3,83 dias	α , 5,49 *
<i>Isótopos artificiais</i>		
¹³⁷ Césio	30 anos	β , 1,18 (max) (8%) β , 0,52 (max) (92%) γ , 0,6616 (82%)
⁶⁰ Cobalto	5,27 anos	β , 0,314 (max) γ , 1,332 γ , 1,173
³ Hidrogênio (trítio)	12,26 anos	β , 0,018 (max)
³² Fósforo	14,22 dias	β , 1,710 (max)
⁹⁰ Estrôncio + ⁹⁰ Ítrio	28,0 anos 64 horas **	β , 0,544 (max) β , 2,25 (max) **
³⁵ Enxofre	87,2 dias	β , 0,167 (max)

* Produtos de decaimento presentes, maior será a emissão.

** ⁹⁰ Ítrio.

TABELA 2 - Produção e decaimento de isótopos radioativos comumente usados [7].

Isótopo	Formação	Fonte	Decaimento
²¹⁰ Po	²⁰⁹ Bi (n, γ) ²¹⁰ Bi $\xrightarrow[5 \text{ dias}]{\beta}$ ²¹⁰ Po	Radioisótopo natural e Reator	²¹⁰ Po—α, γ→ ²⁰⁶ Pb (†)
²²⁶ Ra	_____	Radioisótopo natural	²²⁶ Ra—α, γ→ ²²² Rn (*)
²²² Rn	²²⁶ Ra —α, γ→ ²²² Rn (gás ↑)	Radioisótopo natural	²²² Rn—α→ ²¹⁸ Po (*)
¹³⁷ Cs	Separado de produtos de fissão	Reator	¹³⁷ Cs—β, γ→ ¹³⁷ Ba (†)
⁶⁰ Co	⁵⁹ Co (n, γ)	Reator	⁶⁰ Co—β, γ→ ⁶⁰ Ni (†)
³ H	⁶ Li (n, α)	Reator	³ H —β→ ³ He (†)
³² P	³¹ P (n, γ) e ³² S (n, p)	Reator	³² P—β→ ³² S (†)
⁹⁰ Sr	Separado de produtos de fissão	Reator	⁹⁰ Sr—β→ ⁹⁰ Y $\xrightarrow[64 \text{ horas}]{\beta}$ ⁹⁰ Zr (†)
³⁵ S	³⁵ Cl (n, p) e ³⁴ S (n, γ)	Reator	³⁵ S —β→ ³⁵ Cl (†)

* Radioativo

(†) estável

2.1.3 - TIPOS E INTERAÇÕES DAS RADIAÇÕES [7]

Algum conhecimento do processo pelo qual a radiação interage com a matéria é essencial para entender os fenômenos da química das radiações, já que os efeitos químicos são uma consequência direta da absorção de energia da radiação. Por isso serão descritos brevemente 5 tipos de radiação e as principais interações com a matéria. Três radiações são partículas, com carga (α e β) e sem carga (n), e as outras duas são radiações eletromagnéticas, raios gama e raios X, similares à luz visível ou ultravioleta, mas com comprimentos de onda muito curtos e, portanto, os fótons transportam energias bem maiores.

Um importante conceito é o de transferência linear de energia, abreviado por L. E. T. (Linear Energy Transfer), e significa a energia que se perde por unidade de distância percorrida. É normalmente expresso por eV por Å. A LET é

uma função da carga e da energia da partícula, como também da densidade do absorvedor. Varia da seguinte forma: a LET aumenta quando aumenta a densidade do absorvedor e a carga da partícula, e a LET diminui quando a energia da partícula aumenta.

Partículas alfa: São núcleos de átomos de hélio que perderam ambos os elétrons apresentando, então dupla carga positiva, ${}^4\text{He}^{2+}$. São emitidas de núcleos radioativos e apresentam energia discreta, característica da desintegração radioisotópica. ${}^{210}\text{Po}$ (Polônio), por exemplo, emite partículas α com energia de 5304 MeV.

Ao passar através da matéria, partículas α perdem energia principalmente por colisões inelásticas com elétrons orbitais, o que leva à excitação e à ionização de átomos e moléculas a que pertençam estes elétrons. A grande diferença em massa entre as partículas α e os elétrons significa que as partículas α perdem apenas uma pequena fração de sua energia e não são virtualmente desviadas como resultado da colisão. Como uma consequência as partículas α gradualmente diminuem a marcha como resultado de um grande número de pequenas perdas de energia, sem alterar a trajetória.

Partículas beta: São elétrons rápidos emitidos por um núcleo radioativo. Em contraste com partículas α , as partículas β de um elemento radioativo em particular não são todas emitidas com a mesma energia mas com energias variando a partir de zero até um valor máximo (E_β) que é característico do elemento. Estas diferenças são explicadas pelo fato de que no decaimento β a energia liberada é levada parcialmente pelas partículas β e parcialmente pelos neutrinos, com a energia total (E_β) sendo dividida entre estas duas partículas. Neutrinos não apresentam nenhuma carga ou massa e produzem um efeito negligenciável ao passar pela matéria; sua existência foi postulada para permitir a conservação da energia, do momento e do spin no decaimento β .

Nêutrons: são partículas com massa e sem carga. São produzidos quando partículas positivas aceleradas são freadas ou quando radiação eletromagnética

de alta energia interage com a matéria. Também podem ser emitidos de radioisótopos como o ^{252}Cf e o ^{235}U .

Já que nêutrons não tem carga eles não produzem ionização direta na matéria, mas produzem ionização indiretamente. Interação quase exclusivamente com o núcleo atômico, provocando reações nucleares. As principais são: espalhamento inelástico e elástico, captura e reação nuclear. Essas reações dependem basicamente da seção de choque e da energia do nêutron, os quais podem ser: nêutrons térmicos ($\sim 0,025$ eV), nêutrons epitérmicos ($0,5 \text{ eV} < E_n < 10 \text{ keV}$), nêutrons rápidos ($10 \text{ keV} < E_n < 10 \text{ MeV}$) e nêutrons relativísticos ($E_n > 10 \text{ MeV}$).

Raios X são produzidos quando um alvo é atingido por uma corrente de elétrons rápidos, tais como aqueles que são acelerados por um campo elétrico no vácuo. Quanto maior o número atômico do alvo, mais eficiente é a produção de raios X. A radiação X tem uma energia contínua de zero até um máximo, que é idêntico àquele do feixe de elétrons.

Raios gama: São radiações eletromagnéticas de origem nuclear com comprimentos de ondas na região de 3×10^{-9} cm até 3×10^{-11} cm. A relação entre o comprimento de onda e a energia é:

$$E = hc/\lambda \quad (1)$$

onde h é a constante de Planck ($4,14 \times 10^{-15}$ eV.s), c é a velocidade da luz (3×10^{10} cm/s), e λ é o comprimento de onda. Substituindo pelas constantes, tem-se:

$$E \text{ (eV)} = 1,24 \times 10^{-4} / \lambda \text{ (cm)} \quad (2)$$

Assim o intervalo de energia varia entre 40 keV e 4 MeV.

Os raios γ emitidos por isótopos radioativos são também monoenergéticos como, por exemplo, o ^{60}Co que apresenta quantidades iguais de fótons com energias de 1,332 MeV e 1,173 MeV.

Diferente das partículas α e β , que perdem suas energias gradualmente através de uma série de pequenas transferências de energia, os raios γ tendem a perder a maior parte de sua energia através de uma única interação. O resultado é que, enquanto partículas α e elétrons tem sua marcha diminuída por absorvedores finos, uma parte dos raios γ incidentes são completamente absorvidos e a outra parte é transmitida com a energia incidente. O número (N) de fótons transmitidos através de uma chapa de material absorvedor é dado por:

$$N = N_i e^{-\mu x} \quad (3)$$

onde N_i é o número de fótons incidentes, x é a espessura do absorvedor, e μ é o coeficiente de absorção total do absorvedor, que depende da energia dos raios gama. Pela Equação 3 pode-se determinar a espessura do material de blindagem.

Uma das classificações dos diferentes tipos de radiação ionizante de alta energia pode ser de acordo com a distância de penetração através de um material. Radiações eletromagnética de alta energia, tais como raios gama de 1 MeV, e partículas neutras, como os neutrons, podem penetrar cerca de um metro em um sólido ou líquido. Por outro lado, partículas carregadas, como feixe de elétrons, partículas beta, feixe de prótons e partículas alfa, penetram não mais do que poucos milímetros em sólidos ou líquidos, ou alguns centímetros em gases. Raios X de equipamentos usuais (20-50 kV), ou raios gama de energia similar, penetram distâncias intermediárias. Exceto para neutrons, a radiação interage com elétrons orbitais. Entretanto, a deposição da energia depende da densidade eletrônica, da qual a densidade de massa é uma boa aproximação.

Nem todos os fótons incidentes interagem com qualquer espessura limitada de matéria, e aqueles que não interagem não sofrem mudanças e são transmitidos com suas direções e energias originais. O efeito do material absorvedor é portanto reduzir o número de fótons transmitidos, e assim reduzir a intensidade da radiação que passa através dele. Intensidade é a energia da radiação (o número de fótons multiplicado por sua energia média) por unidade da área transversal de uma esfera, por unidade de tempo, no ponto de interesse. A unidade de intensidade é geralmente ergs por centímetro quadrado por segundo

(erg/cm² s) ou Watt por centímetro quadrado (Watt/cm²). A redução da intensidade de radiação eletromagnética (dI) ao passar através de um absorvedor de espessura infinitesimal ($d\chi$) é dado por:

$$dI = -I_i \mu d\chi \quad (4)$$

onde I_i é a intensidade da radiação incidente e μ é o coeficiente de absorção linear (cm⁻¹) do material. O coeficiente de absorção linear é a fração de fótons incidentes absorvidos por unidade de espessura do absorvedor; é uma constante para um dado material e para a radiação de uma dada energia, mas varia de material para material e para fótons de diferentes energias. A Equação 4 somente é aplicada quando dI e $d\chi$ são muito pequenos. Integrando-se tem-se:

$$I = I_i e^{-\mu\chi} \quad (5)$$

onde I é a intensidade da radiação transmitida através de uma espessura χ do absorvedor.

Se o coeficiente de absorção linear é dividido pela densidade (ρ) obtêm-se o coeficiente de absorção de massa (μ/ρ), e a unidade é cm²/g, que não depende da densidade e do estado físico do material. O coeficiente de absorção atômico, simbolizado por $\alpha\mu$ (cm²/átomo), e o coeficiente de absorção eletrônico, cujo símbolo é $e\mu$ (cm²/elétron), estão relacionados com os coeficientes de absorção linear e de massa da seguinte maneira:

$$\alpha\mu = \mu A / \rho N_0 \quad (\text{cm}^2/\text{átomo}) \quad (6)$$

$$e\mu = \mu A / \rho N_0 Z \quad (\text{cm}^2/\text{elétron}) \quad (7)$$

onde ρ é a densidade, A é o peso atômico e Z é o número atômico do absorvedor e N_0 é o número de Avogadro. O coeficiente de absorção eletrônico varia de elemento para elemento e aproximadamente equivale a Z^3 , e para um dado elemento decai rapidamente com o aumento da energia do fóton.

O coeficiente de absorção total é a soma de todos os coeficientes de absorção linear correspondentes a processos diferentes de absorção. Estes processos são o efeito fotoelétrico, o efeito Compton, produção de pares, espalhamento coerente e reações fotonucleares. Em seguida serão descritos os 3 mais importantes.

O efeito fotoelétrico

Fótons de baixa energia são absorvidos principalmente pelo efeito fotoelétrico (Figura 2). Neste tipo de interação a energia total do fóton (E_0) é transferida para um elétron atômico simples, que é ejetado de um átomo com uma energia igual à diferença entre a energia do fóton e o potencial de ionização do elétron no átomo (E_s),

$$E_e = E_0 - E_s \quad (8)$$

Por meio de fótons de baixa energia a maioria dos elétrons são ejetados perpendicularmente à direção dos fótons incidentes, mas quando a energia aumenta, a distribuição varia de modo crescente. Energia e momento devem ser conservados e isto é possível pelo recuo do átomo, por isso que a interação fotoelétrica não é possível com elétrons livres.

A vacância criada pela perda de um elétron de uma camada atômica interna será ocupada por um elétron de uma camada externa, com a emissão de radiação X característica (radiação fluorescente) ou de elétrons Auger de baixa energia.

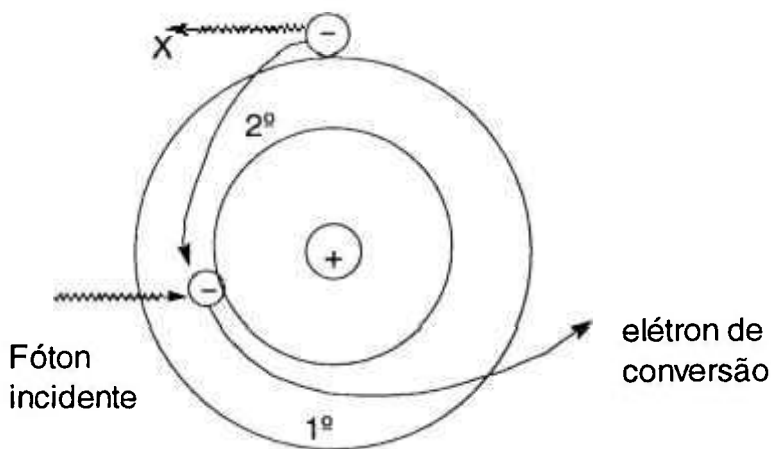


FIGURA 2 - Esquema do efeito fotoelétrico.

O efeito fotoelétrico é mais provável para materiais de alto número atômico e para fótons de baixa energia.

O efeito Compton

No efeito Compton um fóton interage com um elétron, que pode estar fracamente ligado ao átomo ou estar livre, como os elétrons secundários. 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 do elétron é dada por:

$$E_e = E_0 - E_\gamma \quad (9)$$

onde E_0 e E_γ são respectivamente, a energia do fóton incidente e a do fóton criado.

A energia e o momento do fóton incidente são repartidos entre o fóton criado e o elétron acelerado (Figura 3).

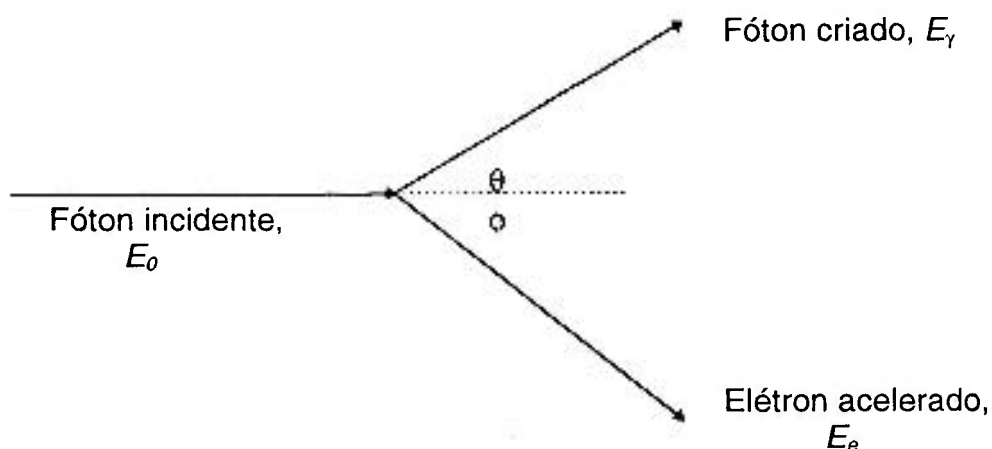


FIGURA 3 - Esquema do efeito Compton.

Equações de conservação da energia e do momento permitem relacionar três das quatro variáveis: θ que é o ângulo entre a direção do fóton incidente e o criado; ϕ que é o ângulo de espalhamento do elétron e, E_γ que é a energia do fóton criado (Equação 10), onde $m_0 c^2$ é a energia do elétron.

$$E_\gamma = \frac{E_0}{1 + (E_0 / m_0 c^2) (1 - \cos \theta)} \quad (10)$$

Esta equação mostra que quando o ângulo θ é pequeno o fóton é criado com energia próxima da do fóton incidente. O aumento de θ implica em uma maior diferença entre as energias de ambos os fótons. A energia do elétron espalhado, E_e , pode assumir valores entre zero e um valor máximo, calculado pelas equações 9 e 10 quando $\theta = 180^\circ$.

Interações Compton são predominantes para fótons com energias entre 1 e 5 MeV em materiais com número atômico alto.

Produção de pares

Produção de pares envolve a absorção completa de um fóton na vizinhança de um núcleo atômico com a produção de duas partículas, um elétron

e um pósitron (Figura 4). A energia do fóton incidente (E_0) menos a energia gasta na formação das duas partículas é dividida entre a energia cinética do elétron (E_e) e a do pósitron (E_p), isto é,

$$E_0 = E_e + E_p + 2 m_0 c^2 \quad (11)$$

Após serem formados, ambos perdem a sua energia cinética de forma que o pósitron se recombina com o elétron e são transformados em radiação de aniquilação, que consiste na emissão de dois raios gama de 0,51 MeV em direções opostas.

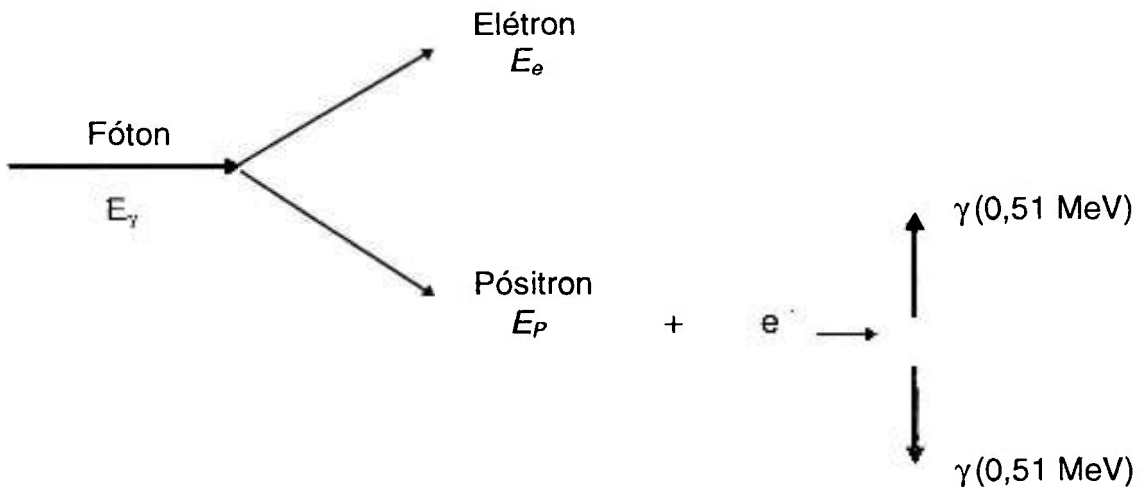


FIGURA 4 - Esquema da produção de pares.

A Figura 5 [7] mostra os coeficientes de absorção atômica para a água. Observa-se que o efeito fotoelétrico ocorre com fótons de baixa energia, até por volta de 0,1 MeV; a produção de pares ocorre para fótons com energia superior a 1,02 MeV; enquanto que o efeito Compton ocorre com fótons de energia variando de 0,01 a 100 MeV.

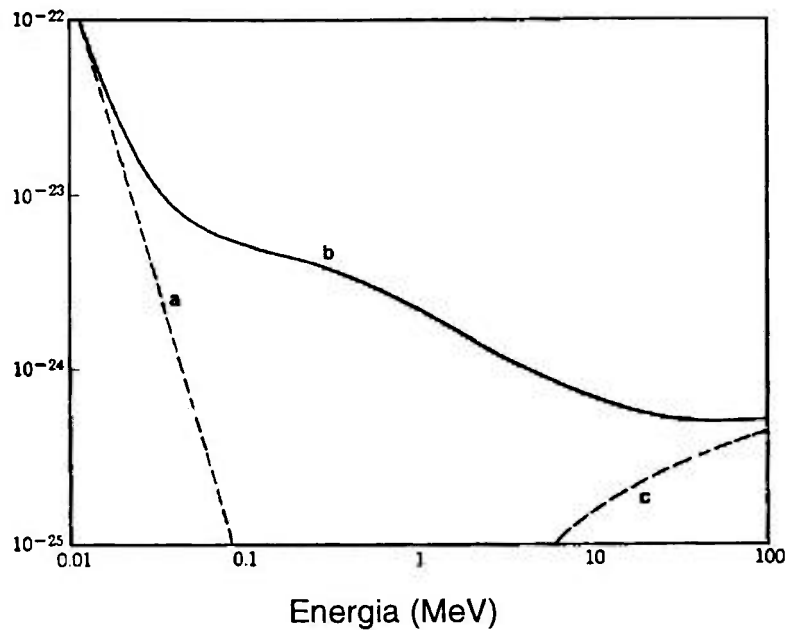


FIGURA 5 - Coeficientes de absorção da água. (a) efeito fotoelétrico; (b) efeito Compton; (c) produção de pares [7].

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

Uma noção das reações químicas que ocorrem como consequência da absorção de energia pela matéria será dada no item seguinte, onde se abordará as principais reações que ocorrem na radiólise de polímeros.

2.2 - RADIÓLISE DE POLÍMEROS

Polímeros são materiais orgânicos formados por unidades monoméricas repetidas (meros) que apresentam um alto peso molecular. Podem ser sintéticos ou naturais. Como exemplos de polímeros naturais temos a celulose e o colágeno, e são exemplos de polímeros sintéticos o PP, o PVC, o náilon, etc. São freqüentemente classificados em 3 tipos: termoplásticos, termofixos e elastômeros [2].

Termoplásticos são polímeros que ao serem aquecidos, amolecem podendo assim serem moldados ou extrudados. São polímeros lineares e ramificados, podendo ou não ser cristalinos. Como exemplos de termoplásticos temos: PP, náilon, polietileno, PVC, poliestireno, etc. Termofixos são polímeros de rede tridimensional irregular, altamente reticulados, que por aquecimento não amolecem, são exemplos de termofixos, epóxidos, poliésteres e poliuretanas. Elastômeros possuem o alto grau de elasticidade da borracha, podendo ser esticados algumas vezes o seu comprimento original, e no entanto retornar à sua forma original. Suas longas cadeias se alinham quando se distende o material e quando se remove a força distensora as cadeias regressam à conformação aleatória original. São exemplos de elastômeros, borracha natural, silicone e neoprene [2].

Os polímeros comerciais contém aditivos que tem a função de evitar a oxidação durante o processamento, estocagem e utilização, os quais também protegem parcialmente contra a degradação radiolítica [8].

A radiação é utilizada pelas indústrias para modificar polímeros através da reticulação, da cisão da cadeia polimérica e da enxertia; para a produção de polímeros enxertados; para a cura de certos sistemas poliméricos e ainda para causar degradação intencional. Além desses efeitos a radiação provoca a oxidação, o aparecimento de cor, a produção de gases, a formação e saturação de duplas ligações, etc. [9]. O aparecimento de cor é devido à formação de grupos cromóforos provenientes do polímero ou de aditivos. Dependendo do uso isto é indesejável, mesmo que seja apenas um amarelamento ou quando ocorre um alto grau de opacidade [10].

Durante a irradiação de polímeros pode ocorrer a formação de produtos gasosos. Assim, por exemplo, na irradiação de polietileno ocorre a liberação de hidrogênio molecular e de hidrocarbonetos de baixo peso molecular, como CH_4 . A quantidade e a composição dos gases depende da natureza do polímero. Polímeros reticulados liberam principalmente hidrogênio molecular. No caso de polímeros irradiados que degradam, os produtos gasosos consistem em uma grande quantidade de moléculas formadas como resultado da cisão de grupos laterais de um átomo de carbono quaternário. A produção de gases é

consideravelmente afetada pelos seguintes parâmetros: o estado físico do polímero, sua permeabilidade aos gases, a temperatura de irradiação, etc. [11].

Em seguida serão abordados, brevemente a formação das espécies radiolíticas e algumas de suas reações, a reticulação, a cisão e a oxidação polimérica induzida pela radiação ionizante.

2.2.1 - FORMAÇÃO DE ESPÉCIES RADIOLÍTICAS

A radiação transfere energia para as moléculas poliméricas causando a formação de espécies primárias excitadas e/ou ionizadas, as quais são responsáveis pela formação de radicais. Desta forma os polímeros sofrem alterações moleculares responsáveis pela mudança de propriedades.

A reação primária da interação da radiação com a molécula polimérica irá formar íons ou uma molécula excitada [12]:



A próxima etapa do processo é a captura do elétron termalizado pelo íon positivo:



ou a captura do elétron termalizado pela molécula neutra, com a formação de um ânion:



A formação de radicais (Reação 16) e de produtos estáveis (Reação 17) ocorre pela decomposição da molécula excitada:

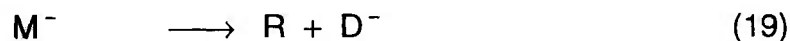




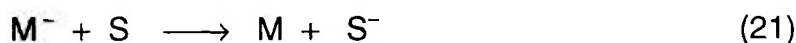
Ocorrem ainda reações de decomposição do íon positivo:



e de decomposição do íon negativo:



As reações 16 a 19 promovem a quebra de ligações. Ocorrerão ainda outras reações secundárias, de transferência de carga:



e de transferência de energia:



A presença de radicais em polímeros irradiados tem sido demonstrada experimentalmente pelo método de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Em 1951, Schneider, Day e Stein [11] obtiveram pela primeira vez espectros de RPE de um polímero irradiado com raios X, o poli(metil metacrilato).

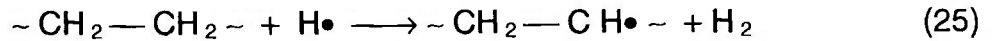
A formação de radicais livres na irradiação de polímeros é também confirmada por trocas isotópicas entre deutério gasoso e vários polímeros irradiados. Este efeito foi estudado por Ya. M. Varshavskii e co - autores [11]. Estes autores mostraram que uma grande quantidade de deutério tinha penetrado no interior do polietileno e do polipropileno. Para polibutadieno e poliestireno a troca isotópica acontece mais vagarosamente. A penetração do deutério acontece como resultado da reação entre os radicais poliméricos, formados pela irradiação do polímero, e moléculas de deutério:



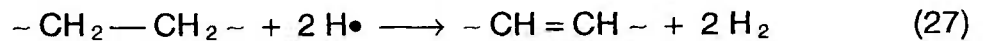


As seguintes reações de radicais livres acontecem durante a irradiação de um polímero [11]:

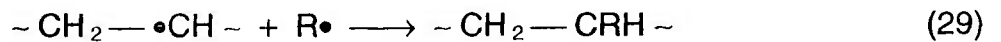
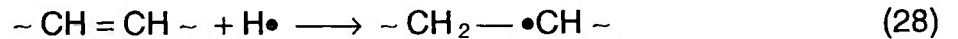
1) Formação de hidrogênio molecular:



2) Formação de duplas ligações:



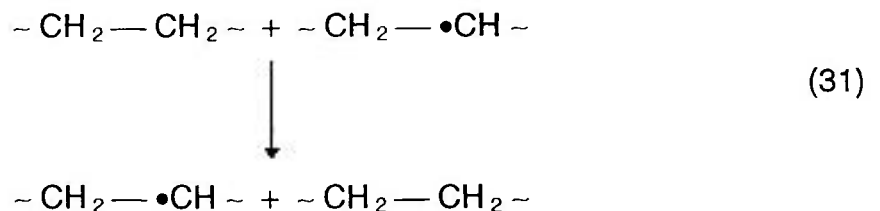
3) Saturação da dupla ligação:



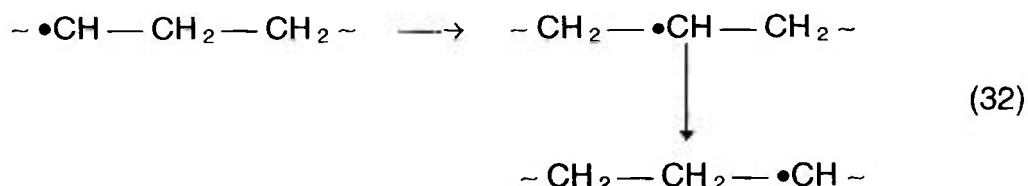
4) Recombinação dos radicais livres, que pode resultar na formação de ligações laterais, moléculas ramificadas e moléculas maiores:



5) Reação de transferência entre cadeias:



6) Migração do radical através da cadeia principal:

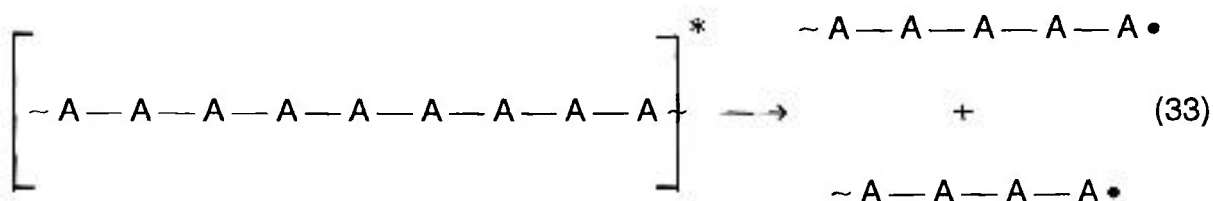


2.2.2 - CISÃO DA CADEIA PRINCIPAL

Os 2 efeitos principais em um polímero submetido à radiação, são:

- cisão da cadeia principal ocorrendo como um rompimento aleatório (randômico) das ligações, o qual reduz o peso molecular do polímero;
- reticulação (crosslinking) que resulta na formação de várias ligações cruzadas tridimensionais, com o aumento do peso molecular [10].

Na cisão ocorre uma quebra aleatória das ligações C — C da cadeia principal (Reação 33), a qual reduz o peso molecular do polímero, promove a formação de gases e insaturação, com a perda de suas propriedades mecânicas [7].



O número de cisões é diretamente proporcional à dose. Para uma dose de X kGy o número de cisões é de $6,24 \cdot 10^{16} \cdot G \cdot X$, onde G= número de cisões da cadeia por 100 eV de energia absorvida.

Em eventos de dissociação envolvendo cisão da cadeia principal, a baixa mobilidade dos pares macromoleculares resultantes favorece a recombinação geminada. Reações entre radicais não geminados são mais prováveis de ocorrerem quando a cisão homolítica da ligação C — C envolve grupos laterais, por que esses radicais apresentam baixa massa molecular comparando com o

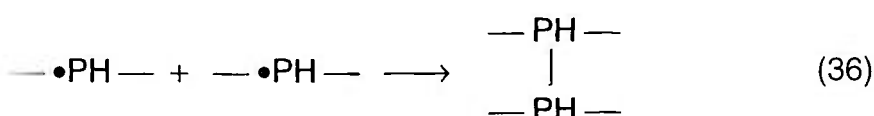
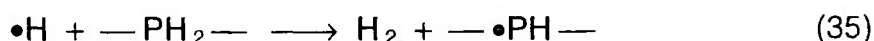
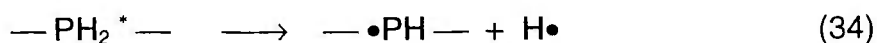
polímero original, por isso podem se difundir facilmente em direção oposta à do radical de origem [5].

Se um par de radicais se recombina não ocorrem efeitos químicos. Se um radical de baixa massa molecular, por exemplo $\text{H}\bullet$, $\text{Cl}\bullet$, $\text{CH}_3\bullet$, se difunde por uma distância curta antes de reagir com a cadeia principal, poderia originar uma reação de terminação (reticulação). Se estes radicais se difundem por uma distância suficientemente grande antes da reação de reticulação ocorrer, então possuem uma vida longa o suficiente para participar, por exemplo, de reações oxidativas [5].

Polímeros contendo anéis aromáticos, por via de regra, são muito mais resistentes à degradação radiolítica do que os polímeros com cadeias puramente alifáticas, quer o grupo aromático esteja ou não ligado à cadeia principal. Deste modo, tanto o poliestireno com um grupo aromático ligado à cadeia principal, quanto poliamidas onde o grupo aromático faz parte da cadeia principal, são relativamente resistentes à altas doses ($10^7 - 10^8$ Gy) [10].

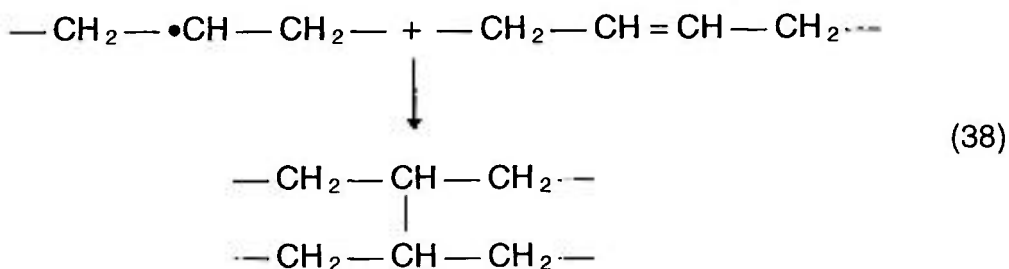
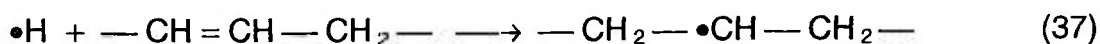
2.2.3 - RETICULAÇÃO

Reticulação é um processo por meio do qual duas cadeias poliméricas tornam-se unidas por meio de uma ligação covalente de uma molécula simples, resultando em um acréscimo na massa molecular média de um polímero. As reações 34 a 36 exemplificam como ocorre a reticulação, onde P representa uma cadeia polimérica qualquer [7]:

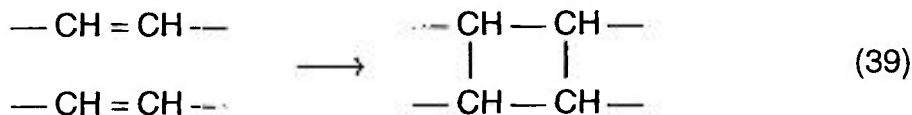


Outras possíveis reações que podem resultar em reticulação são as seguintes:

1) Reações envolvendo duplas ligações:



2) Reações de ciclização:



A reticulação geralmente resulta em um aumento da resistência à tração, ao passo que decai a resistência ao impacto, e o polímero torna-se quebradiço com o aumento da dose. Outras alterações de propriedades incluem o aumento de viscosidade, diminuição da solubilidade em solventes, e aumento do ponto de fusão. Assim polietileno não irradiado amolece em um intervalo de 70 - 90 °C e funde à um líquido viscoso entre cerca de 115 - 125 °C; após uma dose de cerca de 2×10^4 Gy o polímero pode suportar até 250 °C sem perda de sua forma [7].

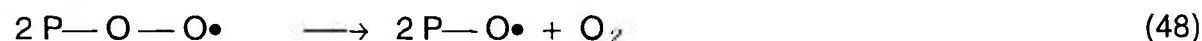
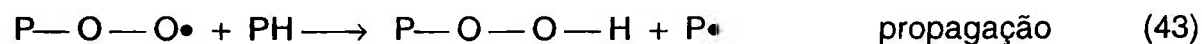
2.2.4 - OXIDAÇÃO RADIOLÍTICA

O oxigênio freqüentemente afeta em considerável extensão o processo de reticulação e cisão. Charlesby [8] notou, por espectroscopia na região do

infravermelho, que quando filmes finos de polietileno são irradiados na presença de ar, são formados éster, grupos carbonila e hidroxila. Estes grupos funcionais não se formam se a irradiação é realizada na ausência de ar. Tem sido mostrado que a dose necessária para a ocorrência da reticulação é muito maior na presença de oxigênio do que no vácuo.

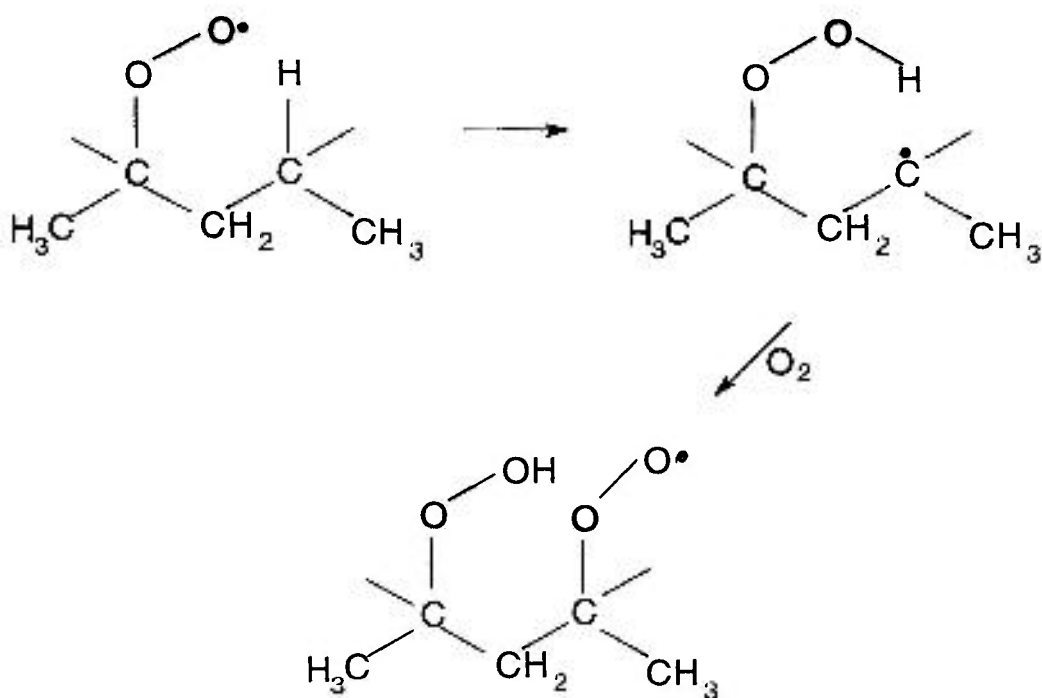
O efeito do oxigênio pode ser explicado por suas reações com os radicais poliméricos, como resultado são formados radicais peróxido. Radicais peróxido se decompõem resultando em decréscimo da taxa de reticulação ou promovendo a oxidação das moléculas poliméricas.

Tem sido proposto o seguinte esquema básico para o mecanismo, por radicais livres, da cisão oxidativa da cadeia principal de polímeros lineares [12]:



onde $\text{R}\bullet$ é o radical livre gerado pela decomposição do polímero ou de um aditivo; e PH representa a molécula polimérica.

Na reação de iniciação (41) as moléculas poliméricas são atacadas por radicais livres de baixo peso molecular. Grupos hidroperóxidos são formados na etapa de propagação. Em sólidos poliméricos sucessivas etapas de propagação são prováveis de acontecer intramolecularmente. No polipropileno, por exemplo, a Reação 49 descreve o processo que ocorre [12]:



Com respeito às reações de terminação, deve ser notado que reações de recombinação envolvendo radicais peróxidos (Reações 46 - 48) ocorrem à temperatura ambiente.

A irradiação de um polímero na presença de oxigênio provavelmente irá produzir peróxidos, que podem, subsequente, levar à degradação da cadeia polimérica.

2.2.5 - OXIDAÇÃO PÓS-IRRADIAÇÃO

Outro importante fator na resistência à radiação de polímeros é a cisão oxidativa após a irradiação. Ela ocorre quando espécies reativas formadas no processo da irradiação, particularmente radicais aprisionados ou peróxidos, continuam reagindo com o oxigênio atmosférico que é difundido no interior da matriz após o término da irradiação.

Os efeitos pós-irradiação alteram significativamente as propriedades físicas. E em alguns casos um material irradiado pode apresentar pequenas alterações aparentes, imediatamente após exposição à radiação, contudo,

vagarosamente estas propriedades físicas tendem a diminuir após um período de tempo que pode variar de semanas, meses, ou alguns anos. Por exemplo, Horng e Klemchuk [5] noticiaram que PP irradiado à uma dose de $2,5 \times 10^4$ Gy sofreu um decréscimo imediato no ângulo de ruptura, em um ensaio de flexão, de 90° para 70° . Após subsequente estocagem na presença de ar por 6 meses, o material tornou-se altamente quebradiço, com o ângulo de ruptura reduzindo para menos que 20° . A influência da oxidação pós-irradiação é altamente dependente do material. É favorecida em polímeros que apresentam regiões cristalinas, e/ou não estão bem estabilizados por meio de antioxidantes.

A temperatura ambiente pode ter significantes efeitos no grau de oxidação induzido pela radiação, podendo afetar, tanto durante a irradiação (sendo isto as vezes apontado como um efeito sinérgico) quanto no processo de oxidação pós - irradiação. Os efeitos pós-irradiação dependentes da temperatura tem sido atribuídos à decomposição do peróxido [5].

2.2.6 - ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA

O método mais amplamente estudado para aumentar a resistência radiolítica é pela incorporação de certos aditivos, os quais são adicionados ao polímero durante o processamento. Os aditivos são normalmente moléculas pequenas funcionando na matriz polimérica como antioxidantes, estabilizantes para luz ultravioleta, plastificantes, espessantes, auxiliares de processamento, etc. Os aditivos melhoram algumas propriedades poliméricas e podem até promover o aparecimento de outras propriedades. São adicionados em baixas concentrações ($< 1\%$), embora determinados espessantes e plastificantes podem ser adicionados em quantidades maiores, entre 20 a 40%. Devido ao custo e facilidade de processamento, a maioria dos aditivos são de baixa massa molecular. Neste caso, outras considerações além da eficiência da captura de energia ou de radical são de importância prática maior na determinação da eficiência de um dado composto. Por exemplo, o grau de solubilidade de um aditivo em um determinado polímero é importante, já que isto irá limitar a

quantidade de estabilizante que pode ser disperso na matriz polimérica. A volatilidade de um composto é também importante, já que aditivos podem ser perdidos na matriz, por evaporação. Sistemas que apresentam aditivos estabilizantes ligados covalentemente ao polímero tem um número de vantagens inerentes; em particular, considerações sobre volatilidade e solubilidade são eliminadas [5].

Deve ser dito que aditivos usados para aumentar a resistência à radiação podem apresentar efeitos prejudiciais sobre outras propriedades do material; por exemplo, compostos fenólicos geralmente produzem produtos de reações altamente coloridos quando irradiados, e isso pode ser inaceitável para determinadas aplicações.

Os dois mecanismos primários pelos quais tais moléculas agem são (1) capturando a energia das moléculas poliméricas excitadas, e (2) capturando os radicais livres. Alterando a cristalinidade ou rigidez da matriz polimérica por vários processos pode haver também uma importante influência sobre a resistência do material à degradação induzida pela radiação [5].

Moléculas capturadoras de energia são tipicamente compostos aromáticos. Já que a energia de excitação depositada no interior de um polímero pela absorção da radiação de alta energia pode migrar, compostos aromáticos agem como armadilhas localizadas. Os compostos aromáticos convertem energia de excitação em calor ou luz luminescente. O resultado é um menor rendimento de radicais livres.

Capturadores de radicais livres são moléculas que reagem rapidamente com os radicais formados na radiólise, freqüentemente pela reação de abstração de hidrogênio. Pela interrupção da reação em cadeia envolvendo radicais que ocorrem no interior da matriz polimérica, os aditivos capturadores de radicais podem efetivamente reduzir o rendimento das reações químicas que ocorrem na matriz polimérica. Fenóis estéricamente impedidos e aminas tem sido mais amplamente avaliados, e têm provado sua eficiência em numerosos casos.

Nechitailo *et al.* [5] irradiaram PP sob condições oxidantes, e monitoraram mudanças na absorção de OH pela espectroscopia na região do IV bem como mudanças na viscosidade de soluções. Eles mostraram que quantidades pequenas (concentração de 0,1 $\mu\text{mol/g}$) de uma série de derivados de

hidroquinona e pirocatecol retardaram significativamente a degradação por oxidação induzida por radiação. Kiryushkin e Shlyapnikov [5] monitoraram grupos hidroperóxidos e carbonila em filmes de PP, irradiados com gama na presença de ar, contendo um composto fenólico estericamente impedido. Mudando a concentração do aditivo de 0,002 para 0,02 $\mu\text{mol/g}$ a taxa de formação daqueles produtos de oxidação diminuiu por um fator de 4 ou 5 vezes. A dose na qual 75% de fenol foi consumido, como monitorado por espectroscopia na região de UV, foi $1,5 \times 10^4$ Gy para a concentração inicial mais baixa (0,002), e $7,5 \times 10^4$ Gy para a concentração inicial mais alta.

Em altas concentrações de aditivos não foi alcançada redução adicional na taxa de oxidação; cada aditivo obteve um diferente grau de estabilização máximo característico. Decker e Mayo [5] monitoraram o consumo de oxigênio de amostras de PP irradiadas com raios gama, contendo várias quantidades de 2,6 - di - terc - butil - 4 - metilfenol. O máximo de proteção foi alcançado em concentrações de 0,005 - 0,01 $\mu\text{mol/g}$, onde a taxa de consumo de oxigênio foi reduzida para cerca de 5% da taxa de consumo do oxigênio quando o material não foi estabilizado.

Voigt e Wilski [5] irradiaram com raios gama, amostras de PE de alta densidade e PP, com taxa de dose baixa (25 Gy/h) na presença de ar, e compararam a eficácia de numerosos aditivos na redução da degradação radiolítica. Foram empregadas concentrações de estabilizantes relativamente baixas, da ordem de 0,5% para o PP. A Tabela 3 indica que a dose na qual o material poderia resistir, antes de ter sua resistência à elongação reduzida para metade de seu valor inicial, era um fator de 5 ou 6 vezes mais alto no caso dos compostos mais eficientes. Os compostos fenólicos foram altamente eficazes, compostos de aminas e de enxofre apresentaram moderada eficiência e fosfitos tiveram pouco efeito.

TABELA 3 - Efeitos de aditivos na proteção radiolítica do PP [5].

Aditivo ^a	Dose ($\times 10^3$ Gy) ^b
Nenhum	5
trilauril fosfito	6
1, 3, 5 - trimetil - 2,4,6 - tri-(3, 5 - di - terc - butil - 4 - hidroxibenzil) benzeno [Itonox 330]	17
N, N' - di - (β - naftl - p - fenilenodiamina (DPPD)	6
4, 4' - butilideno - bis(6 - terc - butil - m - cresol) (Santowhite - pó)	12
Octadecil - 3 - (3, 5 - di - terc - butil - 4 - hidroxifenil) propionato [Irganox 1076]	14
Tetra (metileno 3 - 3', 5 - di - terc - butil - 4' - hidroxifenil) propionato [Irganox 1010]	15
50 : 50 2,6 - di - terc - butil - p - cresol [Itonol] ; fenotiazina	22
2, 6 - di - terc - butil - p - cresol [Itonol]	26

^a Concentração de 0,5%^b Necessária para reduzir a elongação pela metade do valor inicial

Vários estudos tem estabelecido que alterações na cristalinidade e/ou na morfologia podem afetar em alto grau a resistência do material à degradação oxidativa induzida por radiação.

Kagiya *et al.* [5] irradiaram com raios gama amostras de PP que apresentavam graus de cristalinidade bem diferentes (44% e 26%), e mostraram que o material com cristalinidade mais baixa resistia à doses absorvidas três vezes mais altas antes de ter suas propriedades mecânicas destruídas.

A oxidação radiolítica de materiais parcialmente cristalinos tem sido freqüentemente discutida em termos de migração dos radicais das regiões cristalinas para as regiões amorfas, onde podem então reagir com o oxigênio [5].

Nishimoto *et al.* [5] propuseram que a deterioração das propriedades mecânicas do PP irradiado é principalmente o resultado de reações na interface das regiões cristalina - amorfa, envolvendo quebras de cadeias que ligam os cristalitos às regiões amorfas.

2.3 - ESTERILIZAÇÃO

Cabe ressaltar inicialmente que serão dadas algumas noções gerais sobre esterilização e os efeitos mais importantes em sistemas biológicos, a nível celular, embora não seja o enfoque principal deste trabalho, mas porque se está estudando a radiólise do polipropileno com o objetivo de avaliar o seu comportamento em radioesterilização.

2.3.1 - TIPOS DE ESTERILIZAÇÃO

Esterilidade pode ser definida como a completa destruição ou remoção de todas as formas de vida. Na prática o significado não é absoluto, esterilidade é uma probabilidade. O objetivo de qualquer tratamento de esterilização é produzir esterilidade em objetos tratados com o mínimo de variação nos materiais [13].

Um mesmo tratamento (temperatura, dose, etc.) é necessário para reduzir o número de microorganismos (MO) de 10^6 para 10^5 como de 10^2 para 10^1 (no primeiro caso 900.000 microrganismos são mortos contra 90 no segundo). A sensibilidade dos MO pode ser expressa em valores D , o agente necessário para reduzir 10 vezes a população ou para medir a eficácia de um tratamento no fator de inativação que é a razão entre a contagem inicial e a final [13].

Os seguintes agentes são os mais amplamente utilizados para produzir esterilidade: calor, que pode ser úmido (vapor) ou seco; químicos, por exemplo, formaldeído, óxido de etileno e radiação ionizante.

1) Calor : A elevação da temperatura irá exterminar a grande maioria dos MO. O equipamento utilizado é uma autoclave ou estufa, que são relativamente baratos e favorecem o seu amplo uso sendo o método mais utilizado em hospitais. Calor, particularmente vapor úmido é comumente aceito como o método de esterilização mais efetivo e seguro. Contudo, esterilização por vapor irá resultar inadequada devido a alguns dos seguintes fatores [13]:

- Aprisionamento de ar, que favorece a sobrevivência de MO aeróbicos.
- Empacotamento impróprio, e/ou impermeável que favorece a contaminação posterior.
- Tempo insuficiente para alcançar a temperatura desejada, não matando todos os MO.
- Materiais não convenientes para esterilização por vapor, pois é impróprio para plásticos com baixo ponto de amolecimento, causando distorções e mudanças nas propriedades mecânicas.
- Presença de MO raramente resistentes.

2) Agentes Químicos : Neste caso os seguintes fatores são importantes [13]:

- Concentração adequada do agente.
- Difusão do agente químico no material, para total extermínio dos MO.
- Tempo, umidade e temperatura apropriados.

Óxido de etileno (ETO): é o agente químico utilizado pelo fabricante e em alguns hospitais melhor aparelhados. Neste método os plásticos não sofrem nenhuma alteração em suas propriedades químicas e físicas, porém o ETO é um gás tóxico, carcinogênico, mutagênico, que causa poluição ambiental, e provoca riscos aos trabalhadores e aos pacientes que usam suprimentos médicos esterilizados por este método, porque traços do gás permanecem retidos no material.

3) Radiação: Na década de 50 iniciou-se um grande desenvolvimento com as primeiras aplicações industriais da radiação, e desde a década de 60 a esterilização por radiação é um processo estabelecido mundialmente. Permite maior controle dos parâmetros experimentais e segurança operacional, não deixando traços de radioatividade no material. É o método mais seguro e mais facilmente controlado. É cerca de 46 % mais barato do que o ETO.

Fontes isotópicas de radiação, tais como ^{60}Co e ^{137}Cs tem sido usadas com sucesso na esterilização comercial em escala de produção, obtendo predileção em processos de esterilização devido ao seu baixo custo.

A confiabilidade dos processos de radiação com fontes isotópicas supera a de todos os outros métodos de esterilização, porque é muito efetiva, apresentando alto poder de penetração, além disso o material é embalado antes da esterilização, garantindo assim a esterilidade.

Os limites das doses de irradiação usadas para a esterilização, ainda que variem significativamente de processo para processo ou dispositivo para dispositivo, geralmente encontram-se entre 10 e 50 kGy com 25 kGy sendo o valor mais amplamente aceito. Os altos valores poderiam também aplicar-se a situações onde repetidas esterilizações do material plástico poderiam ocorrer. Os efeitos da radiação em polímeros são supostamente cumulativos, enquanto que os sistemas biológicos podem se recuperar [10].

Todos os polímeros, em maior ou menor grau, são afetados pela radiação, que causa mudança de coloração e torna os polímeros quebradiços, enquanto outros requerem técnicas especiais de estabilização para protegê-los da degradação. Esta degradação pode continuar após a irradiação, e o artefato médico torna-se mecânicamente mais deficiente.

2.3.2 - EFEITOS DA RADIAÇÃO EM SISTEMAS BIOLÓGICOS

Sistemas biológicos podem ser considerados como qualquer sistema que possua vida ou que participe, direta ou indiretamente, de organismos vivos. São exemplos de sistemas biológicos células animais ou vegetais e suas respectivas

organelas (membranas, mitocôndrias, DNA e RNA, etc.) assim como MO, por exemplo vírus, bactérias, fungos, etc.

A interação da radiação com sistemas biológicos é diferente da interação com polímeros, e uma das principais diferenças consiste na presença da água, que está presente em altas concentrações em qualquer organismo vivo. Na espécie humana 70% da massa corpórea é constituída por água. Outra grande diferença é que os sistemas biológicos podem se regenerar.

Os eventos biológicos da radiação iniciam com a deposição da energia (10^{-16} s), reações químicas de radicais livres e espécies excitadas (10^{-3} s), efeitos fisiológicos prematuros (segundos à horas), mutações (horas) e finalmente, efeitos biológicos, por exemplo câncer, em uma escala de tempo muito maior, da ordem de anos [14].

A radiação ao interagir com um sistema biológico qualquer pode provocar danos que podem ser desde uma pequena alteração gerando uma mutação ou a inativação de determinada proteína, até a completa destruição do organismo vivo.

O dano a nível celular e subcelular depende do ciclo celular. O ciclo celular é essencialmente uma seqüência temporal de eventos que ocorrem em uma célula no período de divisões celulares. A divisão celular passa através de um ciclo que inicia quando a célula é criada pela divisão celular da célula mãe e termina quando a célula se divide para formar 2 células filhas idênticas. O ciclo celular é dividido em 4 fases principais (Figura 6) que são: a fase G_1 que é a pré-síntese de DNA, a fase S de síntese do DNA, a fase G_2 que é a pós-síntese do DNA e a fase M onde ocorre a mitose [14].

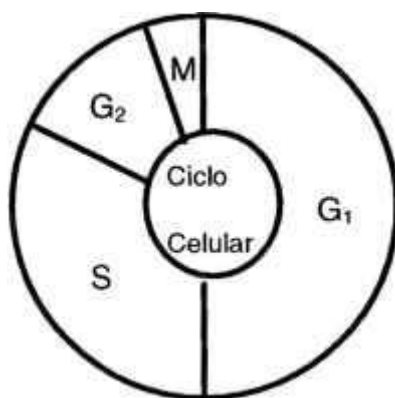


FIGURA 6 - Fases do ciclo celular: G_1 - pré síntese de DNA; S - síntese de DNA; G_2 - pós-síntese de DNA; M - mitose [14].

Para a maioria das células, a mitose, isto é, o processo de divisão celular onde os cromossomos sofrem replicação [15], dura cerca de 30 minutos. Durante a fase S, a célula sintetiza DNA; este fato pode ser deduzido pela incorporação de pirimidina marcada radioativamente dentro do DNA. A síntese de DNA dura de 6 a 8 horas. Não há síntese de DNA nas fases G_1 e G_2 mas outros processos de síntese continuam. A fase G_2 dura de 2 a 4 horas, enquanto que a fase G_1 varia totalmente de tipo para tipo de célula. A radiosensibilidade celular varia com as fases do ciclo celular, há maior chance de sobrevivência para células que se encontrem na fase de síntese de DNA enquanto que células que se encontrem nas fases de pré ou pós síntese de DNA tem menos chance de sobreviver à ação da radiação ionizante. Uma população normal de células inclui células em todas as fases do ciclo celular.

A radiação ionizante pode interagir com a matéria de duas maneiras: (a) efeitos diretos, e (b) efeitos indiretos. A ação direta, em sistemas biológicos assume que a energia é absorvida pela molécula, que determina o dano biológico observado. Pode haver transferência de energia dentro da molécula de uma estrutura celular e a molécula alvo excitada pode reagir com os constituintes celulares. A ação indireta assume que a inativação da unidade biológica é realizada pela energia absorvida no material circundante da molécula alvo. Isto leva a intermediários químicos, que transmitem o dano à molécula alvo. A interação da radiação é diferente para cada material exposto, assim quando um material é radioesterilizado é necessário saber como e quanto ele será alterado [16].

Como já foi dito a água tem participação fundamental quando organismos vivos são expostos à radiação, já que ela está presente tanto no interior quanto no exterior das células. A ação da radiação ionizante na água resulta na formação de íons e estados excitados. Os elétrons então formados tem energia suficiente para ionizar algumas outras moléculas de água. O íon inicial também reage com moléculas de água com a formação de um radical OH. A dissociação homolítica das moléculas de água excitadas também produz radicais H e OH. Na radiólise da água formam-se espécies redutoras e oxidantes que afetam os sistemas biológicos como os radicais [16].

2.3.3 - MICROORGANISMOS

A maioria dos MO são radioresistentes especialmente nos estágios vegetativos, quando os MO estão em estágio letárgico. As doses letais dependem das condições experimentais. Por exemplo, a presença ou ausência de oxigênio influencia a radiosensibilidade dos microorganismos. A radiosensibilidade também depende do estágio no ciclo de crescimento do microorganismos na hora da irradiação. Esta aparente variação nos diferentes estágios pode estar relacionada à habilidade ao reparo [16].

As doses de radiação necessárias para produzir mudanças mensuráveis nos processos metabólicos comuns são maiores do que aquelas necessárias para um decréscimo significativo na sobrevivência. Vários dos exemplos de alteração na função metabólica estão relacionados às mudanças nas membranas das células [16].

Em geral, é aceito que vírus são mais resistentes do que esporos de bactérias. A resistência aumenta com o decréscimo do tamanho da partícula, e por sua vez esporos são mais resistentes do que organismos vegetativos, leveduras e fungos. Compostos químicos como sulfeto de hidrogênio, álcoois alifáticos, glicerina, e tiouréia reduzem os efeitos letais da radiação. A presença de fármacos pode alterar o efeito da radiação em MO [16].

MO, tais como bactérias e alguns unicelulares como os vírus, tem uma resistência à radiação mais alta quando comparada com organismos multicelulares. Quando se compara com a dose necessária para matar 50% de uma população exposta à radiação (LD_{50}) de humanos, insetos e MO, uma escala logarítmica de dose pode ser obtida (Figura 7). Para a maioria dos MO, LD_{50} é aproximadamente 10.000 vezes maior do que para mamíferos [17].

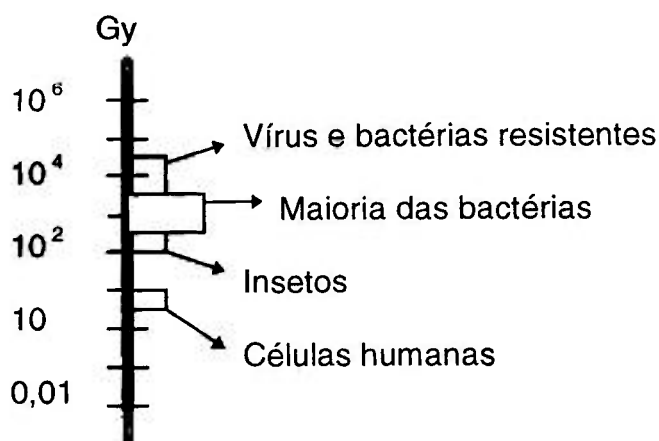


FIGURA 7 - Inativação em função da dose absorvida para vários organismos vivos [17].

Desconsiderando numerosas exceções e desvios e organizando os grandes grupos de MO de acordo com o aumento da radioresistência, a ordem é a seguinte: bactérias Gram-negativa (apenas nas formas vegetativas), bactérias Gram-positivas (apenas nas formas vegetativas), fungos e esporos de fungos, esporos de bactérias e vírus. Existem consideráveis sobreposições entre os grupos, e várias famílias não seguem o padrão acima. Na prática, a resistência de bactérias é freqüentemente descrita pelo valor D_{10} , que representa a dose correspondente a uma inativação de 10^1 [17].

CAPÍTULO 3

MÉTODOS E EXPERIMENTOS

Neste Capítulo serão abordados os princípios básicos de quatro métodos utilizados para investigar o efeito da radiação no polipropileno e será descrita a parte experimental. O ensaio de tração mostra o efeito da radiação nas propriedades macroscópicas, a viscosidade permite avaliar alterações da massa molecular média, a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica permite investigar a formação e o decaimento dos radicais formados pela ação da radiação e a espectroscopia na região do infravermelho permite investigar as alterações dos grupos funcionais e avaliar a oxidação radiolítica.

3.1 - MÉTODOS

3.1.1 - ENSAIOS DE TRAÇÃO

O ensaio de tração, normalmente, fornece uma boa medida da capacidade relativa dos materiais para resistir estaticamente às tensões aplicadas em temperaturas moderadas, trata-se de um ensaio que permite investigar as propriedades macroscópicas do material.

O ensaio de tração é realizado usando-se um corpo de prova, tal como é mostrado na Figura 8. A parte do corpo de prova a ser testada situa-se no comprimento L , que é a distância entre duas marcas sobre o corpo de prova. As partes de dimensões maiores, nas extremidades, são fixadas à máquina de

ensaio, as quais se aplicam cargas opostas P . Medidas simultâneas de P e L podem ser feitas um certo número de vezes durante o ensaio de tração, para produzir um gráfico de P em função da variação de comprimento, ΔL , onde $\Delta L = L - L_0$, L_0 é o comprimento inicial sob carga zero e L é o comprimento sob a carga P [18].

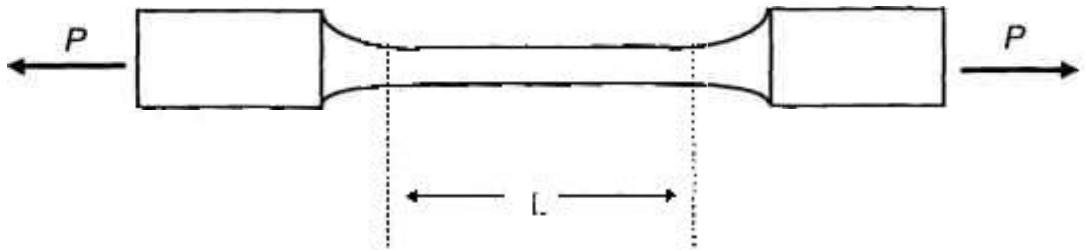


FIGURA 8 - Corpo de prova para o ensaio de tração.

A Figura 9 mostra um esquema da região de comprimento L , do corpo de prova representado na Figura 8, mostrando a seção transversal de área A .

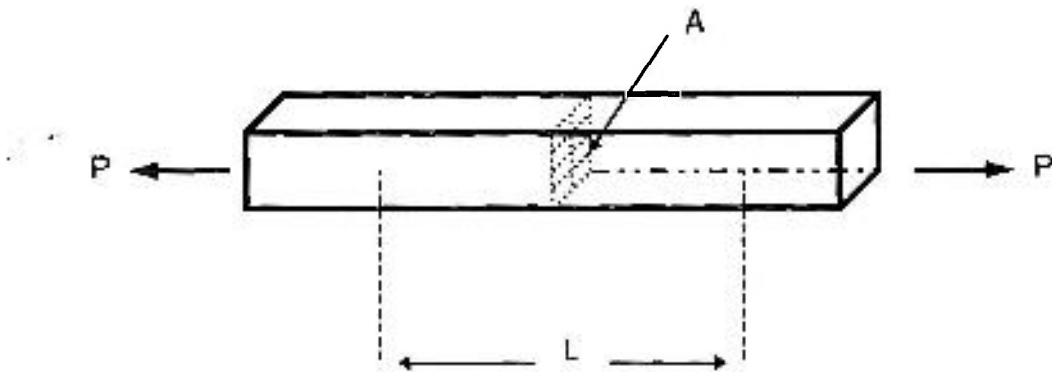


FIGURA 9 - Porção central do corpo de prova para o ensaio de tração.

A tensão nominal s é definida como [19]:

$$s = \frac{P}{A_0} \quad (50)$$

onde A_0 representa a área antes da aplicação da carga. O significado de tensão nominal, como carga por unidade de área, torna-se mais distorcido à medida que a área do corpo de prova diminui durante o ensaio de tração. Por exemplo, em um metal dúctil, a área A_f de ruptura pode ser aproximadamente a metade da área inicial A_0 . Para dar uma descrição mais significativa da carga instantânea por unidade de área, a tensão real σ é definida como [19]:

$$\sigma = \frac{P}{A} \quad (51)$$

Dessa forma, σ será o dobro de s , quando A é a metade de A_0 .

A deformação normal n é definida como [19]:

$$n = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (52)$$

Também o significado de deformação nominal, como deformação por unidade de comprimento, é distorcido quando o comprimento L torna-se apreciavelmente maior que L_0 durante o ensaio.

Os materiais sujeitos a forças de tração sofrem dois tipos de deformação, deformação plástica e elástica. A deformação elástica é proporcional à tensão aplicada (força por unidade de área) e desaparece quando a tensão é removida. A deformação plástica ocorre mesmo quando a tensão aplicada é removida [18].

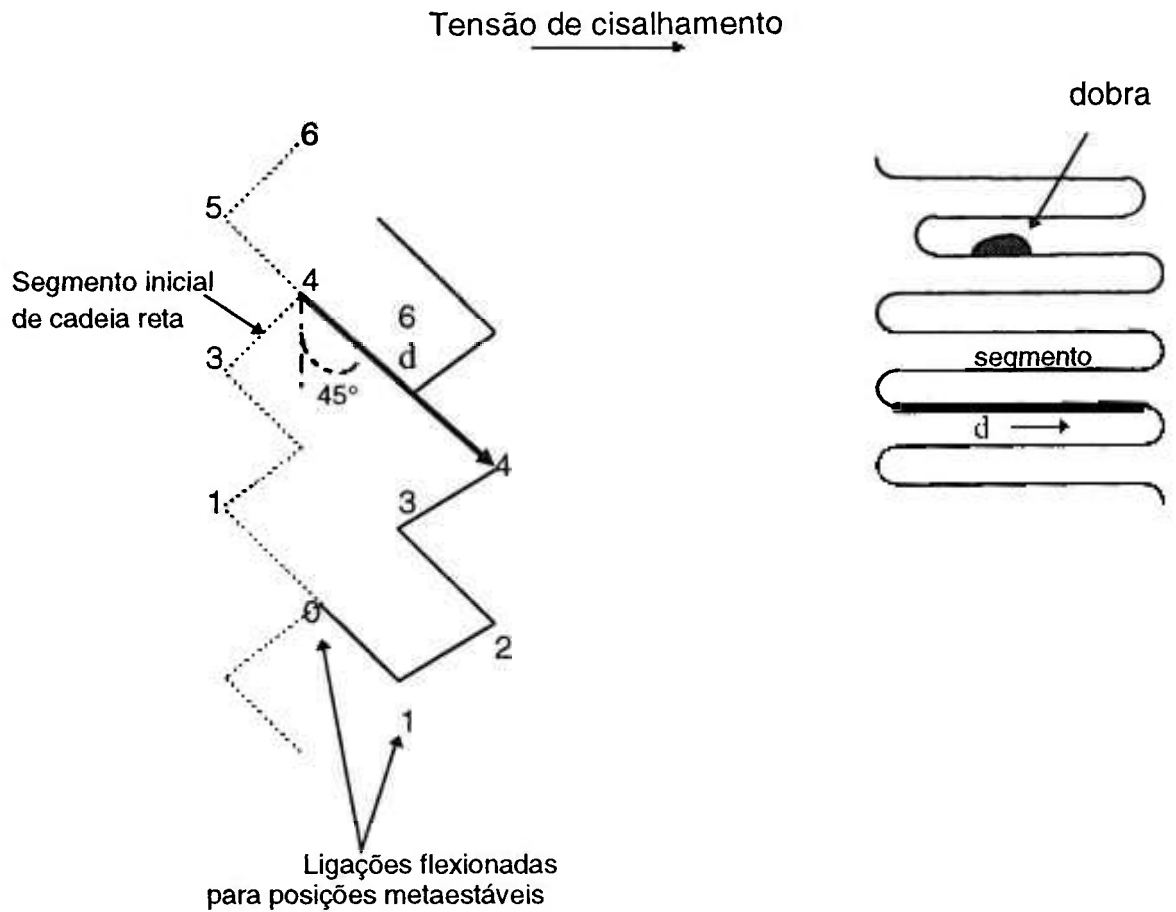
Polímeros sofrem considerável deformação plástica, quando submetidos a ensaios de tração e portanto os dois seguintes valores de tensão são importantes: a) tensão no escoamento, na qual começa uma deformação plástica apreciável, b) resistência à tração, que é a tensão nominal máxima que o corpo de prova pode suportar antes da ruptura.

No mecanismo de escoamento de polímeros ocorre um realinhamento das lamelas (ou moléculas da cadeia, nos polímeros amorfos) na frente de avanço da deformação. Nesse processo, o polímero é convertido em uma condição de deformado, caracterizada pelas fibras orientadas ao longo da direção da deformação e pela resistência à tração aumentada. Se a amostra inicial já

consiste de fibras orientadas na direção da força de tração aplicada, não ocorre o escoamento durante o ensaio de tração [19].

Quando polímeros são submetidos a tensões de tração, as cadeias apresentam movimentos que irão deformar o polímero. A deformação sobre espaçamentos atômicos múltiplos em polímeros difere fundamentalmente daquela de cristais inorgânicos porque as unidades estruturais não podem mudar suas ligações principais, por serem membros permanentes de uma longa cadeia polimérica. A Figura 10 [19] mostra o efeito das tensões de cisalhamento. Em um polímero amorfo, duas exigências devem ser satisfeitas para que seja permitida a deformação de um segmento da cadeia considerado linear. Primeiro, um certo espaço vazio deve estar disponível no interior do polímero, que é análogo à vacância para a difusão atômica, para acomodar a cadeia em sua nova posição. Segundo, alguns ângulos de ligação devem se modificar a partir das posições dos átomos de baixa energia para posições de alta energia (Figura 10a) permitindo o deslocamento. A energia para ambos os processos é fornecida pela tensão de cisalhamento aplicada. Tensões de tração suficientemente grandes podem fazer as cadeias poliméricas deslizarem e ficarem alinhadas. Em polímeros amorfos, as faixas de deslizamento se formam na direção da tensão de cisalhamento máxima. Em um estágio posterior, aparecem ranhuras perpendiculares à tensão aplicada, elas são precursoras das trincas que levam à posterior fratura. As ranhuras consistem de feixes de cadeias moleculares altamente alinhados alternando lateralmente com espaços vazios submicroscópicos.

Nos polímeros cristalinos, a deformação das lamelas é restrita pela exigência da manutenção da regularidade espacial (Figura 10b). Uma dobra individual numa lamela move-se sob a influência de uma tensão de cisalhamento. Quando a dobra tiver atravessado todo o comprimento de um segmento de cadeia, esse segmento estará deslocado em relação ao resto da lamela. A temperaturas próximas do ponto de fusão, todo um segmento pode se mover uma distância igual à da rede cristalina de uma só vez.



(a) A flexão das ligações permite o deslocamento d em um espaço livre disponível.

(b) Deslocamento d dentro de uma lamela cristalina pelo movimento de dobras individuais ou pelo movimento coordenado de todo um segmento.

FIGURA 10 - Esquemas dos mecanismos dos movimentos dos segmentos da cadeia polimérica sob a ação de uma tensão de cisalhamento [19]:

(a) polímero amorfo.

(b) lamela de um polímero cristalino.

As lamelas primeiro deslizam em relação às outras e depois, dependendo de sua orientação, tornam-se comprimidas ou fisicamente separadas. O próximo passo é a quebra das lamelas em pequenos blocos, os quais se tornam então

incorporados em microfibras. Moléculas de união conectam os blocos ao longo do comprimento da microfibras e produzem alta resistência.

O equipamento utilizado em ensaios de tração é um dinamômetro, que consiste em 4 partes principais, como segue: 1) célula de carga, 2) travessão móvel, 3) garras, 4) registrador. A Figura 11 representa este equipamento. A carga da célula de carga, a velocidade do travessão, a velocidade do papel e da pena no registrador variam de acordo com o tipo de material estudado. O corpo de prova é preso nas garras e o movimento vertical do travessão estica o corpo de prova com a força adequada conforme a célula de carga.

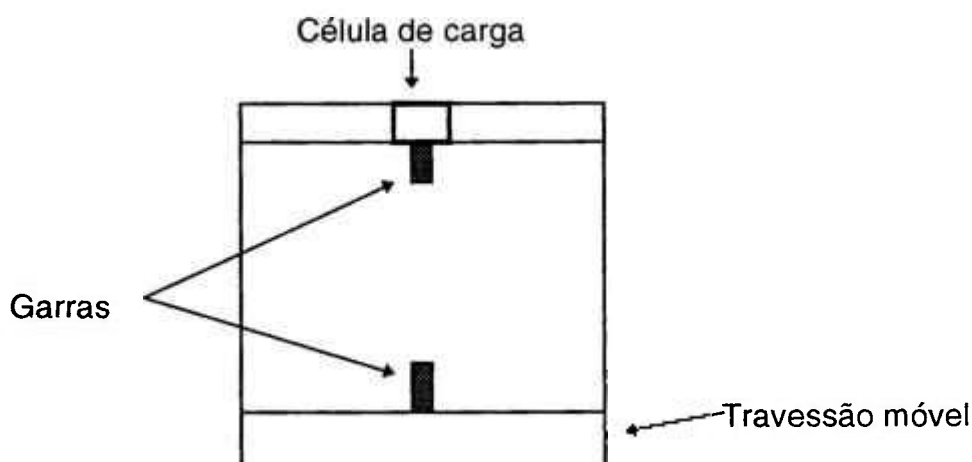


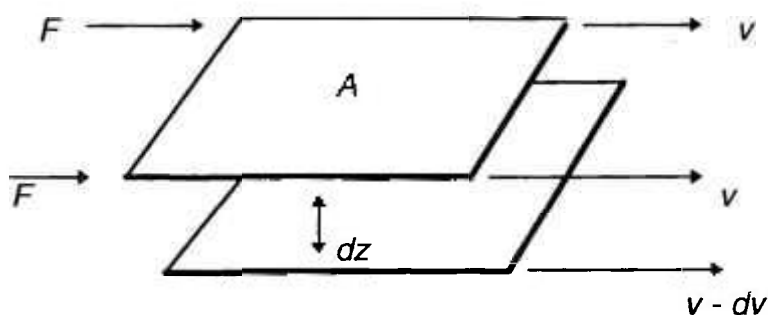
FIGURA 11 - Esquema de um dinamômetro tipo INSTRON.

3.1.2 -VISCOSIDADE

A viscosidade permite investigar as propriedades microscópicas do polímero porque se pode determinar a massa molecular média do polímero.

A viscosidade de um fluído é a medida de sua resistência ao fluxo quando uma força de cisalhamento é aplicada. Isto pode ser definido considerando-se duas lâminas paralelas entre um fluído estacionário. Cada lâmina apresenta uma área A e a camada de separação dz é infinitesimal (Figura 12). Uma força

tangencial F é aplicada a uma das lâminas, causando um movimento com velocidade v . As forças de atrito existentes entre as moléculas que constituem o fluído faz com que a segunda camada também se mova, mas com velocidade $v - dv$. Desde que as velocidades estejam abaixo de um valor crítico, as camadas irão fluir uniformemente em paralelo e diz-se que o fluxo é laminar ou Newtoniano. Em um fluído não Newtoniano, por exemplo o látex de borracha natural, a viscosidade não é proporcional à força de cisalhamento [20].



A - área da lâmina; F - força de cisalhamento; v - velocidade;
 dz - separação entre as lâminas; dv - diferença entre as velocidades.

FIGURA 12 - Esquema do comportamento de um fluído sob a ação de uma força tangencial [20].

Para se medir a viscosidade de sólidos, como, por exemplo, a do PP, é necessário dissolvê-lo em um solvente apropriado e através de medidas do tempo de escoamento do solvente puro (t_0) e da solução (t) obtêm-se a viscosidade relativa (Equação 53) [21], onde ρ_0 é a densidade do solvente e ρ é a densidade da solução.

$$\eta_{rel} = \frac{\rho_0 t}{\rho t_0} \quad (53)$$

Porém como a solução é muito diluída, sua densidade aproxima-se da densidade do solvente puro e assim as densidades, na Equação 53 podem ser canceladas. A η_{rel} torna-se então uma razão entre os tempos experimentais de escoamento no capilar, entre duas marcas existentes no viscosímetro Ubbelohde (Figura 13).

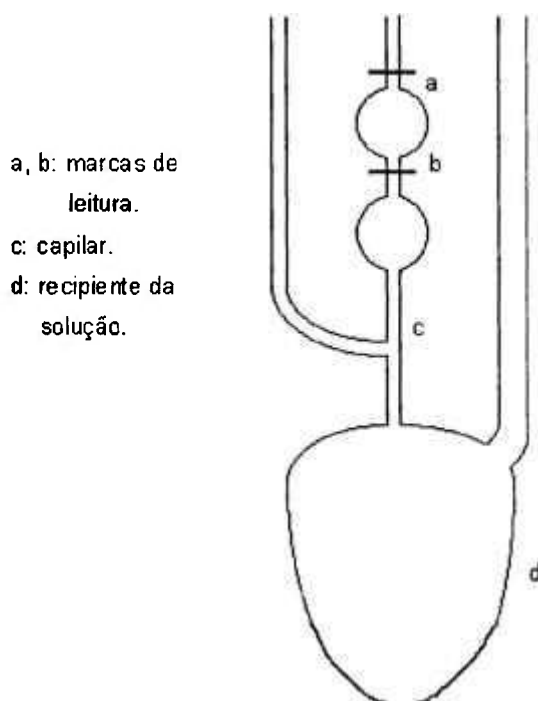


FIGURA 13 - Esquema de um viscosímetro Ubbelohde.

3.1.3 - ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA [22]

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), constitui um ramo da espectroscopia de absorção, na qual as radiações da região das microondas provocam transições energéticas dos elétrons com spins não emparelhados. O desdobramento do estado de energia é provocado por um campo magnético estático.

Os elétrons não emparelhados estão presentes nos radicais livres, nos estados eletrônicos triplete, nos metais de transição e nos íons das terras raras. Os radicais são formados na cisão homolítica de uma ligação covalente, muitas vezes produzida por irradiação da amostra com raios ultravioleta ou radiação ionizante.

O elétron possui um spin, S , de valor $1/2$, a que está associado um momento magnético μ , uma vez que o elétron se apresenta com os pólos dispostos segundo o eixo de rotação. É a seguinte a fórmula geral que dá o momento magnético de um elétron:

$$\mu = -g \beta_N M_S \quad (54)$$

onde g , denominado fator de desdobramento espectroscópico, tem um valor que é função do ambiente eletrônico (valor próximo de 2, para um elétron livre); β_N , o magneto de Bohr, é um fator de conversão do momento angular para o momento magnético; e M_S número quântico do momento angular, que pode ter valores de $+1/2$ ou $-1/2$.

Na ausência de um campo magnético externo, o elétron livre pode existir em um dos dois estados, $+1/2$ e $-1/2$, de igual energia (*estados degenerados*). A aplicação de um campo magnético externo estático, H_0 , remove o caráter de estados degenerados e estabelece dois níveis energéticos distintos (Figura 14). O estado de mais baixa energia tem o momento de spin magnético alinhado na direção do campo magnético, e corresponde ao número quântico $M_S = -1/2$. A diferença energética entre os dois níveis é dada por:

$$\Delta E = g \beta_N H_0 = h\nu \quad (55)$$

onde, h é a constante de Planck e ν é a frequência da microonda.

Pode-se induzir transições de um estado para o outro irradiando os elétrons com radiação eletromagnética de frequência ν . A interação que ocorre entre o dipolo magnético do elétron e o campo magnético oscilante da radiação eletromagnética provoca as transições. Quando o campo magnético é expresso

em quilogauss (kG), a frequência de ressonância, em megahertz (MHz), para um elétron livre, é dada por $\nu = 2800 H_o$.

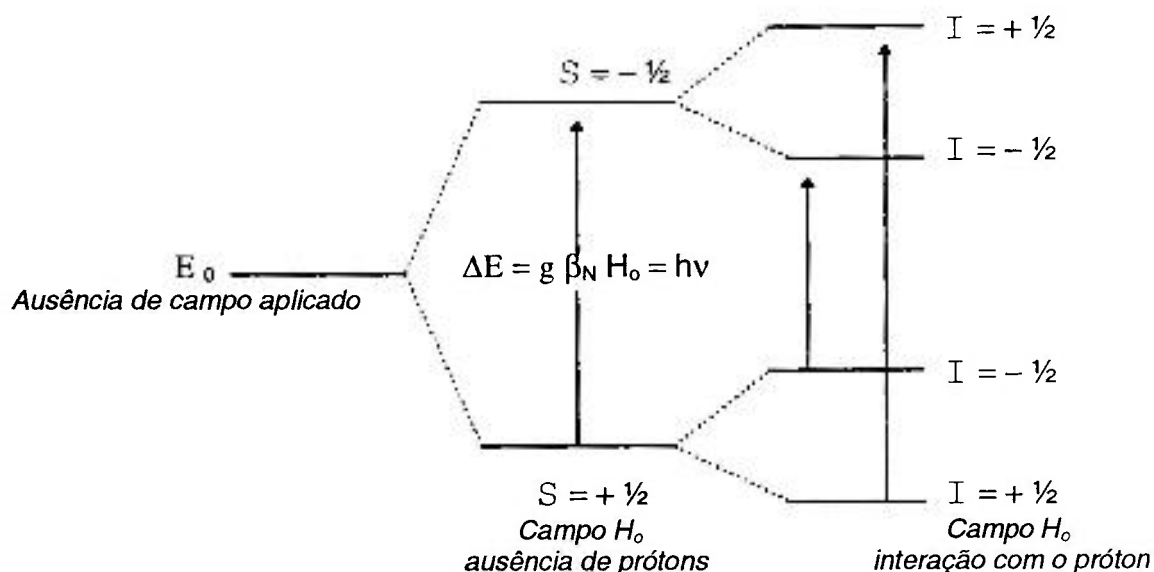


FIGURA 14 - Desdobramento dos níveis energéticos.

O elétron desemparelhado dos radicais sofre também a influência magnética de núcleos vizinhos, cujo spin nuclear é diferente de zero. Essa influência magnética é conhecida como interação hiperfina e provoca o desdobramento dos estados energéticos (Figura 14) e o aparecimento de um maior número de linhas, tornando o espectro mais complexo. A partir do número de linhas e das intensidades relativas pode-se avaliar o tipo e o número de núcleos na vizinhança do elétron desemparelhado. As energias de um nível acoplado são dadas por:

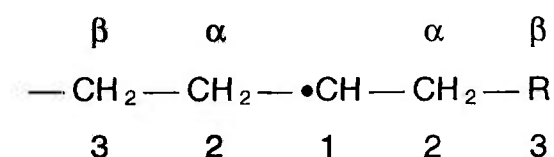
$$E = g \beta_N H_o M_s + a_i h M_I \quad (56)$$

onde a_i é a constante de interação hiperfina e M_I é o número quântico do spin do núcleo acoplado.

No espectro, a constante de acoplamento corresponde à distância entre os picos associados de um multiplete, medida em gauss.

As regras de seleção, para as transições permitidas, de ressonância de spins eletrônico, são $\Delta M_l = 0$ e $\Delta M_s = \pm 1$. Um só núcleo de spin $I = \frac{1}{2}$ provocará o desdobramento em duas linhas de igual intensidade. Os núcleos de spin igual a $\frac{1}{2}$ são ^1H , ^{19}F , ^{13}C , ^{15}N e ^{31}P . O ^{12}C e o ^{16}O apresentam spin igual a zero. A interação com um núcleo de deutério ou azoto (^2H ou ^{14}N , $I = 1$) provocam o desdobramento em três linhas de igual intensidade. São permitidas três orientações nucleares, uma em que o campo externo aplicado aumenta, outra em que o reduz, e uma terceira que não o altera.

Os átomos de hidrogênio ligados ao carbono cujo elétron é desemparelhado promovem a interação hiperfina, que é designada por hiperconjugação. Atinge o máximo quando são coplanares a ligação carbono-hidrogênio e o orbital. Em geral, o desdobramento hiperfino só é importante nas posições 1 ou 2 de um radical alquil:



O desdobramento hiperfino pelos hidrogênio- β dos radicais acíclicos dificilmente pode ser detectado. Porém, em moléculas rígidas, de estruturas com numerosas pontes, os átomos de hidrogênio- β promovem uma forte interação. Se uma dupla ligação ou sistema de duplas ligações é seguido de uma ligação simples, como, por exemplo, nos radicais aromáticos metil-substituídos, o caráter da dupla ligação pode ser parcialmente transferido para a ligação simples. Por vezes, a densidade eletrônica do radical atinge duas ligações $\text{C} \text{---} \text{C}$, mas com densidade de spin grandemente reduzida. Outras geometrias podem originar um desdobramento hiperfino, por átomos de hidrogênio. A Tabela 4 mostra as constantes de desdobramento hiperfino para alguns radicais. Quando o elétron se associa a prótons não equivalentes, cada próton terá a sua própria constante de acoplamento, e, em geral, n prótons não equivalentes darão origem a 2^n linhas hiperfinas.

TABELA 4 - Constantes de acoplamento hiperfino (em gauss) [22].

$\text{H}_2\text{C}\cdot - \text{H}$	$\text{HC}\cdot - \text{H}$	$\text{H}_3\text{C} - \text{C}\cdot\text{H}$	$(\text{CH}_3)_3 - \text{C}\cdot$
23	15	27 22	23
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}\cdot\text{H} - \text{H}$ 0,4 33 22 $\text{H}_2\text{C} = \text{C}\cdot - \text{H}$ 13 $\text{O} = \text{C}\cdot - \text{H}$ 137			

O desdobramento hiperfino é independente da frequência das microondas utilizadas, enquanto que o valor g depende delas. Se, por exemplo, se verifica que a distância entre dois picos varia em função da frequência das microondas, conclui-se que aqueles correspondem a duas transições com diferentes fatores g , e não a interação com um spin nuclear.

O fator g é uma constante adimensional, igual a 2,002319 para o elétron livre. O valor exato do fator g reflete a vizinhança química, em particular quando intervêm heteroátomos, porque o momento angular orbital do elétron (movimento do orbital em torno de um núcleo) pode ter efeito sobre o valor da transição $\Delta M_s = \pm 1$. Em muitos radicais livres orgânicos, o valor g do elétron desemparelhado é próximo do de um elétron livre, porque o elétron disponível para a ressonância de spin está normalmente próximo ou na periferia da espécie a que está associado. Porém, nos íons metálicos, os valores g são, muitas vezes, diferentes do valor do elétron livre. Há uma ligeira tendência, entre os radicais orgânicos, para valores mais elevados, no caso de radicais livres que contenham oxigênio ou nitrogênio, e mais baixos nos radicais com halogênios ou o grupo peróxido.

Para medir o fator g dos radicais livres, que é dado pela seguinte equação:

$$g = g_{\text{ref}} (1 - \Delta H/\gamma) \quad (57)$$

onde γ é a frequência de ressonância, mede-se a diferença entre os campos magnéticos, ΔH , do centro do espectro desconhecido e o de uma substância de referência, da qual se conhece exatamente o valor g . Neste caso é imprescindível utilizar uma cavidade dupla, onde também a referência qualitativa, que é um sal de manganês, pode ser introduzida, além da amostra. O Mn^{2+} produz um espectro com seis linhas igualmente equidistantes a 86,7 G e também com intensidades iguais.

O processo pelo qual o elétron no estado superior de energia retorna a um estado inferior é denominado relaxação, que é responsável pela ocorrência contínua do fenômeno de ressonância. No equilíbrio térmico a razão entre as populações eletrônicas entre os níveis energéticos é dada pela equação de Boltzmann:

$$\frac{n_{sup}}{n_{inf}} = e^{-\Delta E/kT} \quad (58)$$

onde k é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-16}$ erg / K) e T é a temperatura absoluta, n_{sup} é a população do nível mais energético e n_{inf} é a do menos energético.

O equipamento que permite observar essas transições eletrônicas é o espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica (Figura 15), cujos principais componentes são: 1) fonte de microondas (oscilador clístron), de frequência constante e amplitude variável; 2) ponte de microondas ou "T mágico", que transporta as microondas até a amostra e vice-versa; 3) cavidade ressonante, onde está localizada a amostra que é mantida entre os pólos de um ímã; 4) campo magnético homogêneo e estacionário para provocar o desdobramento espectroscópico; 5) campo sobreposto ao campo magnético estacionário, para permitir a varredura contínua da zona de absorção da amostra; 6) detetor, para medir a energia eletromagnética absorvida; 7) osciloscópio; 8) registrador de gráficos.

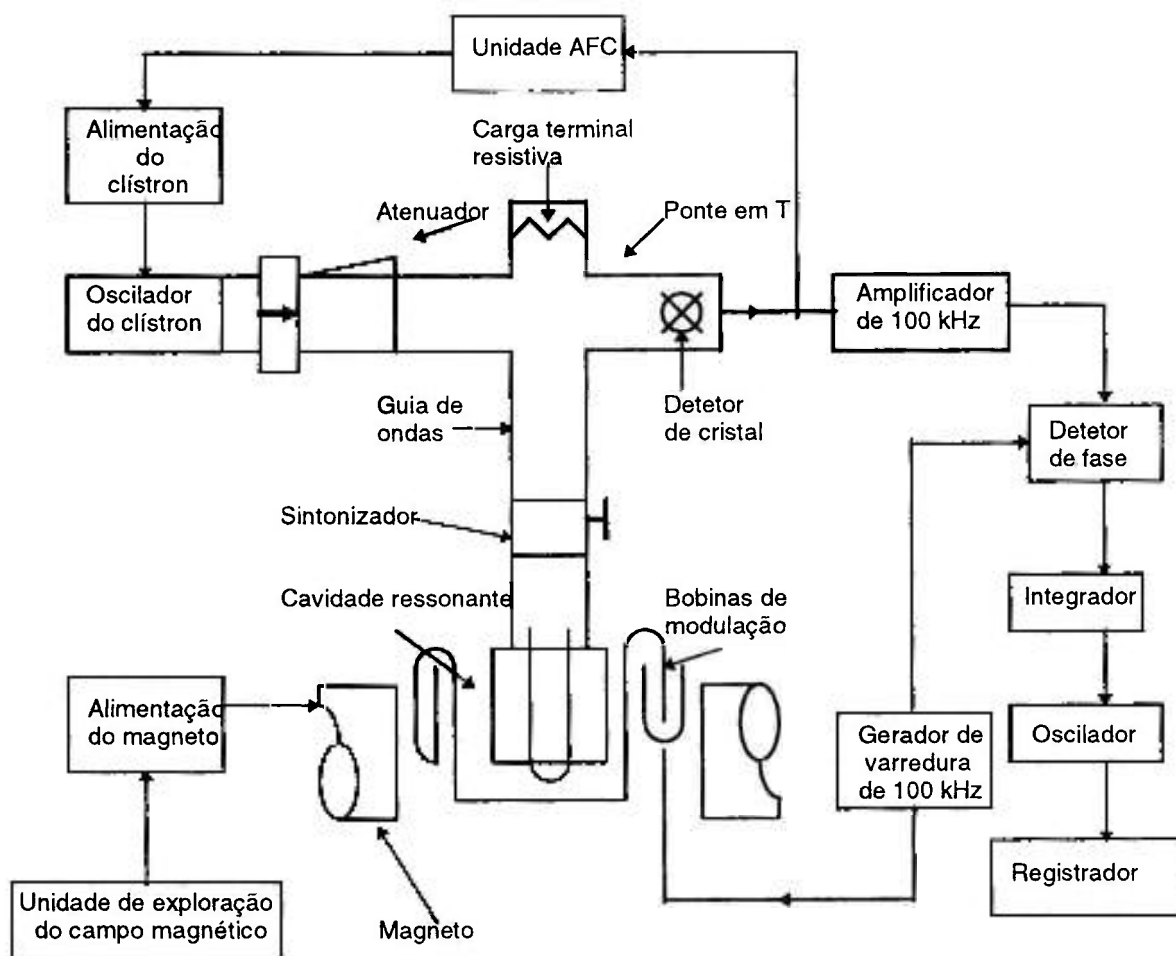


FIGURA 15 - Esquema de um espectrômetro de RPE [22].

3.1.4 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A região infravermelha (IV) do espectro eletromagnético estende-se desde o extremo vermelho do visível até à região das microondas, ou seja, a zona que abrange os comprimentos de onda compreendidos entre 0,7 e 500 μm ; em número de ondas, os seus limites serão respectivamente 14000 cm^{-1} e 20 cm^{-1} . A banda espectral mais utilizada corresponde ao IV médio, que corresponde aos números de onda de 200 cm^{-1} a 4000 cm^{-1} (50 a 2,5 μm) [22].

A espectroscopia no IV diz respeito aos movimentos de torção, de rotação e de vibração dos átomos numa molécula. Por interação com a radiação IV, uma

parte da radiação incidente é absorvida, em determinados comprimentos de onda. A multiplicidade de movimentos que ocorrem simultaneamente origina um espectro de absorção extremamente complexo, característico dos grupos funcionais existentes na molécula, assim como da configuração geral dos átomos [22].

De acordo com as leis quânticas, as vibrações não são fenômenos aleatórios, mas, pelo contrário, só podem ocorrer em frequências específicas, governadas pelas massas atômicas e forças das ligações químicas, segundo a expressão [22]:

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (59)$$

onde $\bar{\nu}$ é a frequência absorvida da radiação (em número de ondas), c é a velocidade da luz, k é a constante de força e μ a massa reduzida dos átomos. A frequência é tanto maior quanto menor a massa dos núcleos vibrantes e maior a força que os faz regressar à posição de equilíbrio. As vibrações que envolvem núcleos de hidrogênio localizam-se em frequências muito mais elevadas do que as que dizem respeito a átomos mais pesados. A interação com átomos vizinhos pode alterar estes valores, como acontece nas estruturas ressonantes e ligações com hidrogênio.

A intensidade de uma banda de absorção no IV depende do valor do momento dipolar. Em alguns casos, essa variação é muito pequena, o que origina apenas fracas bandas de absorção, como acontece com o grupo apolar $C = N$. Pelo contrário, o grande momento dipolar permanente do grupo $C = O$ dá origem a fortes bandas de absorção, que constituem, muitas vezes, o aspecto mais importante do espectro IV. Se não se cria qualquer momento dipolar no modo de vibração, quer seja simétrico ou não, não há absorção de radiação e o modo vibracional diz-se inativo no infravermelho. É o que ocorre com a ligação $C = C$, quando localizada simetricamente na molécula.

A radiação IV provoca vibrações moleculares de alongamento, as quais envolvem modificações da frequência dos átomos ligados, ao longo da ligação. A

Figura 16 ilustra os modos vibracionais para um grupo metileno. Num grupo simétrico, como o metileno, há freqüências vibracionais idênticas. Por exemplo, a vibração assimétrica (b) ocorre no plano do papel e também no plano normal a este. No espaço, estas duas vibrações não se distinguem, e diz-se que constituem uma vibração duplamente degenerada [22].

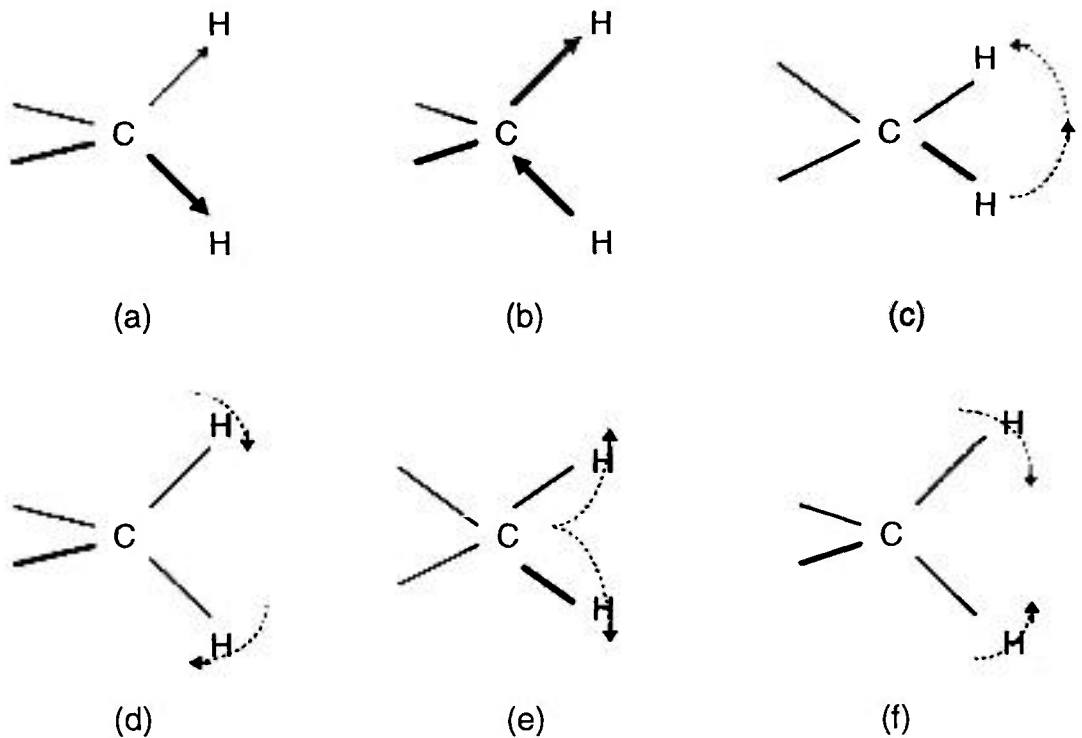


FIGURA 16 - Modos vibracionais do grupo H — C — H: (a) alongamento simétrico; (b) alongamento assimétrico; (c) deformação fora do plano (balanço); (d) deformação assimétrica no plano (balanço); (e) deformação fora do plano (tesoura); (f) deformação assimétrica no plano (tesoura) [22].

No modo de alongamento simétrico (a), não haverá qualquer alteração do momento dipolar, visto que os dois átomos de hidrogênio se movem em igual distância, em sentidos opostos, em relação ao átomo de carbono. A vibração será inativa no IV, isto é, não há absorção de radiação. Porém, em (b) há uma alteração do momento dipolar, pois, durante as correspondentes vibrações, os

centros de mais elevada carga positiva (hidrogênio) e negativa (carbono) se movem de forma que o centro elétrico do grupo se afasta do átomo de carbono. Observar-se-ão, portanto, estas vibrações no espectro infravermelho do grupo metileno [22].

Quando os átomos de uma ligação vibram, o resto da molécula também é afetado o que provoca a formação de vibrações harmônicas. As vibrações harmônicas possuem frequências que representam, aproximadamente, múltiplos inteiros da frequência fundamental. Por outro lado, a banda de combinação representa a soma ou diferença das frequências de duas ou mais vibrações fundamentais ou harmônicas. A especificidade do espectro IV resulta, em grande parte, da presença destas bandas, que são características da molécula no seu conjunto.

Na análise qualitativa, um dos aspectos mais importantes a considerar no espectro IV é que a absorção ou a ausência de absorção, permite estabelecer que certos grupos funcionais se encontram presentes enquanto outros estão ausentes [22].

Na região do IV próximo, que vai do extremo vermelho do visível, cerca de 12500 cm^{-1} ou $0,8\text{ }\mu\text{m}$, até aos 4000 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$), ocorrem numerosas bandas de absorção, resultantes de harmônicas de bandas fundamentais e de bandas de combinação, muitas vezes associadas aos átomos de hidrogênio. Citam-se, por exemplo, os primeiros harmônicos das vibrações de alongamento dos grupos $\text{O} - \text{H}$ e $\text{N} - \text{H}$, próximo dos 7140 cm^{-1} ($1,4\text{ }\mu\text{m}$) e 6667 cm^{-1} ($1,57\text{ }\mu\text{m}$), respectivamente, as bandas de combinação resultantes do alongamento $\text{C} - \text{H}$ e vibrações de deformação dos grupos alquila, a 4548 cm^{-1} ($2,2\text{ }\mu\text{m}$) e 3850 cm^{-1} ($2,6\text{ }\mu\text{m}$) [22].

A espectrofotometria na região do IV próximo constitui um valioso método de análise das misturas de amins aromáticas. Com efeito, as amins aromáticas primárias caracterizam-se por duas bandas de absorção relativamente intensas, próximo de $1,97$ e $1,49\text{ }\mu\text{m}$. A banda em $1,97\text{ }\mu\text{m}$ resulta da combinação dos modos de alongamento e deformação do grupo $\text{N} - \text{H}$; a banda a $1,49\text{ }\mu\text{m}$ é a primeira harmônica da vibração de alongamento simétrica de $\text{N} - \text{H}$. As amins secundárias revelam uma banda de harmônicas mas não absorvem

apreciavelmente na região das bandas de combinação. As amins terciárias não mostram absorção apreciável a qualquer dos comprimentos de onda [22].

Observam-se numerosas correlações úteis na região do IV médio. Esta região vai de 4000 cm^{-1} ($2,5\text{ }\mu\text{m}$) até 650 cm^{-1} ($15,4\text{ }\mu\text{m}$). Na região das freqüências de grupo, as principais bandas de absorção podem atribuir-se a unidades vibracionais constituídas apenas por dois átomos de uma molécula, ou seja, unidades que dependem mais ou menos do grupo funcional que provocou a absorção e não da estrutura molecular completa. Contudo, as influências estruturais revelam-se sob a forma de desvios significativos, de um composto para outro. Na interpretação de um espectro de IV, especificam-se, em primeiro lugar as bandas mais importantes nesta região. No intervalo de 4000 a 2500 cm^{-1} ($2,5$ a $4,0\text{ }\mu\text{m}$) a absorção é característica das vibrações de alongamento do hidrogênio associado a elementos de massa igual ou inferior a 19. Quando associadas a massas maiores, as freqüências se sobrepõem à região da tripla ligação [22].

A região entre 667 e 10 cm^{-1} (15 a $1000\text{ }\mu\text{m}$), região do IV afastado, engloba as vibrações de deformação do carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor, com átomos de massa superior a 19, assim como vibrações adicionais de deformação, nos sistemas cíclicos ou insaturados. As vibrações moleculares de baixa freqüência situadas no infravermelho afastado são particularmente sensíveis às alterações de estrutura geral da molécula. No estudo da conformação molecular como um todo, é, muitas vezes, possível prever, no infravermelho afastado, as diferenças entre bandas correspondentes a diferentes formas isoméricas do mesmo composto básico [22].

Existem vários métodos para se estudar a absorção da radiação na região do infravermelho. O método de transmitância por feixe atenuado (ART-IR) é o mais conveniente para analisar filmes comerciais cuja transparência é de apenas 30%, com poder de penetração de até $2\text{ }\mu\text{m}$. Ao mesmo tempo que a luz é refletida pelo cruzador ("Cruisier") o feixe de referência é atenuado. Este método é utilizado para estudar apenas a superfície da amostra. Um outro método utilizado é a espectroscopia fotoacústica no infravermelho (PAS-FTIR), que detecta o sinal acústico emitido pela amostra após a absorção da radiação infravermelha. É utilizado para estudos da superfície de matrizes poliméricas. A

espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier é um recurso matemático para melhorar a resolução do espectro na região do infravermelho.

O espectrofotômetro típico, para a região do infravermelho médio, abrange a região dos 4000 a 650 cm^{-1} (2,5 a 15,4 μm). Embora se encontrem ainda em uso muitos equipamentos com prismas, que difratam a radiação infravermelha em vários comprimentos de ondas diferentes, adotam-se hoje quase completamente os de filtro-rede ou prisma-rede. Efetivamente, estes últimos equipamentos oferecem maior resolução e permitem a separação de bandas de absorção muito próximas, medidas mais exatas da posição e intensidade das bandas, e maior velocidade de exploração, para uma dada resolução e ruído de fundo [22].

Muitos espectrofotômetros que investigam a região do IV são aparelhos de duplo feixe, nos quais a fonte fornece dois feixes equivalentes de energia radiante. Por meio de um sistema combinado de espelho rotativo e interruptor da luz, a fonte fornece alternadamente o feixe de referência e o feixe da amostra. No sistema de zero, o detetor só responde quando são desiguais as intensidades dos dois feixes. Qualquer desequilíbrio é corrigido por um atenuador ótico, que atua sobre o sistema de referência, de modo a restabelecer o equilíbrio [22].

O espectrofotômetro de duplo feixe, consiste de cinco componentes principais: fonte de radiação, área de amostra, fotômetro, rede de difração (monocromador) e detetor (termopar) [23].

3.2 - PARTE EXPERIMENTAL

3.2.1 - POLIPROPILENO

O PP isotático utilizado nos experimentos foi fornecido pela POLIBRASIL em forma de grãos (“pelets”). O polímero fornecido é do tipo MGE 054, que é um homopolímero utilizado em moldagem por injeção, para fabricação de seringas descartáveis. As suas propriedades são mostradas na Tabela 5 [24].

TABELA 5 - Propriedades do PP isotático, tipo MGE 054, da POLIBRASIL [24]

Propriedades	Valores	
Índice de fluidez (g/10 min) - ASTM-D1238L	30,0	
Tensão de deformação (MPa) - ASTM-D638	31,0	
Módulo de flexão (GPa) - ASTM-D790B	1,55	
Impacto IZOD (J/m) - ASTM-D256A	a 23 °C	50
	a 0 °C	35
	a - 20 °C	25
Ponto de amolecimento VICAT (°C) - ASTM-D1525	149	
Temperatura de distorção térmica (°C) - ASTM-D648	a 0,45 MN/m ²	100
	a 1,8 MN/m ²	57
Dureza Shore D - ASTM-D-2240	70	

Os corpos de prova para os ensaios mecânicos foram obtidos por injeção em moldes a 180 °C, com 3 mm de espessura, segundo a norma ASTM D - 638.

Foram fabricados 300 corpos de prova do tipo halteres, na TELEBRAS, utilizando-se uma injetora PAVAN-ZANETTI, modelo NFN 150 P. Variações dos parâmetros de processo , por exemplo, temperatura de injeção, implicam em variações das propriedades dos corpos de prova, assim estes corpos de prova foram injetados todos no mesmo dia.

Foram fabricados filmes de PP na empresa SONNI IND. & COM. DE EMBALAGENS S/A, por injeção e calandragem dos grãos, com espessura de 0,03 mm.

3.2.2 - IRRADIAÇÃO

Todas as irradiações foram efetuadas com raios gama provenientes de uma fonte de ⁶⁰Co. Utilizou-se fontes de ⁶⁰Co de dois tipos diferentes: uma fonte experimental do tipo panorâmica, com taxa de dose de 1,1 kGy/h, pertencente ao

IPEN, e outra do tipo úmido, comercial, com taxa de dose de 4,5 kGy/h pertencente à EMBRARAD, Empresa Brasileira de Radiação.

O intervalo de dose estudado foi de 0 a 255 kGy, e o intervalo de tempo pós-irradiação foi de 0 a um ano. Todas as irradiações, bem como o armazenamento de amostras ocorreram na presença do ar e à temperatura ambiente e, o armazenamento foi efetuado, também na ausência de luz.

3.2.3- RESISTÊNCIA À TRAÇÃO NO ESCOAMENTO

Neste trabalho estudou-se a resistência à tração no escoamento (R_{Te}), que é a tensão máxima da curva tensão x deformação (Figura 17), do polipropileno, que é um polímero altamente cristalino, porque foi impossível romper o corpo de prova nas condições utilizadas no ensaio, pois em doses baixas ele se estica através de um filete sem romper. Nesta tensão máxima ocorre a mudança de comportamento do polímero da região elástica para a plástica.

Nestes ensaios utilizou-se um dinamômetro INSTRON, modelo 1122, pertencente ao Departamento de Metalurgia do IPEN. As condições do ensaio foram: carga de 10.000 kgf e velocidade do travessão de 5 mm/min.



FIGURA 17 - Curva Tensão x Deformação.

Para este estudo efetuou-se 3 experimentos:

- RTe em função do tempo de estocagem, onde todos os corpos de prova foram irradiados a uma dose fixa de 35 kGy e efetuou-se ensaios de RTe em função do tempo pós-irradiação variando como segue: 0, 3, 7, 15, 30, 90, 180, 270 dias e 1 ano após o término da irradiação.
- RTe em função da dose de irradiação, que variou de: 0, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 100 e 150 kGy. O tempo pós-irradiação foi fixado em 6 dias.
- RTe em função da dose e do tempo de estocagem, com corpos de prova irradiados com doses de 5, 35, 50, 100 e 150 kGy e tempos pós-irradiação variando de 0, 6, 12, 18 e 30 dias.

3.2.4 - MASSA MOLECULAR MÉDIA VISCOSIMÉTRICA

A massa molecular média viscosimétrica ($\bar{M}_v$) do PP foi obtida através de medidas de viscosidade relativa em solução. O PP é solúvel em decalina a 135 °C, e este foi o solvente utilizado nos ensaios de viscosidade. A decalina ou deca-hidronaftaleno é insolúvel em água, muito solúvel em etanol, metanol, éter e clorofórmio. Ocorre em duas formas estereoisoméricas, a cis-decalina, que apresenta ponto de fusão de – 43,3 °C e ponto de ebulição de 195,7 °C; e a trans-decalina, com ponto de fusão de – 30,4 °C e ponto de ebulição de 187,3 °C [25]. A Figura 18 mostra as duas estruturas da decalina [2].

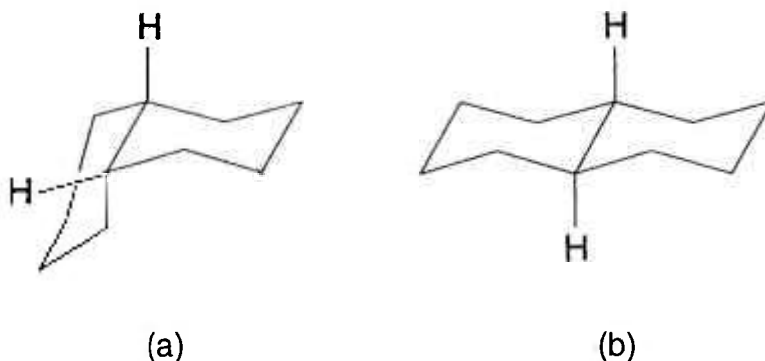


FIGURA 18 - Duas formas estereo-isômeras da decalina, (a) cis, (b) trans.

A decalina utilizada neste trabalho foi a da forma cis, da Quimibrás, que apresenta grau analítico de pureza e não foi submetida a nenhum tratamento antes do uso.

As amostras foram raspas de PP obtidas a partir de corpos de prova para ensaios mecânicos com o intuito de manter as condições iniciais em todos os ensaios, já que as condições de injeção provocam alterações nas propriedades do PP. As raspas de PP foram lavadas várias vezes com água destilada e depois com álcool etílico com grau de pureza de 96 °GL. Foram secas em estufa tipo retilínea, fabricada pela FANEM Ltda. a 105 °C durante 10 minutos. Pesou-se, em balança analítica, uma massa de 0,20g de PP, para cada amostra.

Estas amostras foram ensacadas em PE, em sacos de tamanhos semelhantes, que foram selados em seladora, e então irradiadas e medidas as respectivas viscosidades, a 135 °C da solução de PP dissolvido em 20 ml de decalina, utilizando-se um viscosímetro Ubbelohde. Foi adicionado 0,001g de Irganox 1010, para evitar a oxidação da solução em virtude do aquecimento, sendo que os sacos só foram abertos no instante da análise.

Como a viscosidade tem alta dependência da temperatura, neste ensaio utilizou-se um banho termostático Constant Temperature Bath, modelo H - 1 da Cannon Instrument Co., este banho utiliza óleo mineral que suporta aquecimento até 250 °C.

As medidas do tempo de escoamento foram realizadas com cronômetro com precisão de décimos de segundos e variaram entre 400 e 600 segundos.

Os valores da viscosidade intrínseca $[\eta]$ do PP, foram obtidos da viscosidade realtiva (η_{rel}), entre o solvente puro e a solução de PP, utilizando as seguintes equações [20]:

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (60)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (61)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{C} \quad (62)$$

$$[\eta] = \frac{\eta_{red}}{1 + K \cdot \eta_{sp}} \quad (63)$$

onde η_{sp} representa a viscosidade específica, e η_{red} representa a viscosidade reduzida.

A $\bar{M}_v$ foi obtida em função de $[\eta]$ do PP, de acordo com a equação de Mark- Houwink : $[\eta] = K \cdot M_v^\alpha$ [20], onde K e α são constantes que dependem do sistema polímero-solvente-temperatura, valendo respectivamente 0,011 e 0,80 para o sistema PP em decalina aquecido a 135 °C [25].

As doses de irradiação foram 5, 20, 35, 60, 100 e 150 kGy e os tempos pós-irradiação foram 0, 3, 7, 12, 20 e 30 dias, para cada dose.

Efetuuou-se um estudo comparativo da taxa de dose sobre a M_v do PP. Neste estudo irradiou-se o polímero com doses de 35 e 100 kGy em taxas de dose de 1,1 kGy/h (fonte do IPEN) e 4,5 kGy/h (fonte comercial da EMBRARAD). Realizou-se medidas de viscosidade em tempos pós-irradiação de 0, 6, 10, 21 e 31 dias.

3.2.5 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os espectros de RPE das amostras de PP em forma de raspas de corpos de prova para ensaios de tração, irradiadas na presença de ar e à temperatura ambiente com dose de 155 kGy, foram obtidos em tempos pós-irradiação variando de 0 a 144 horas.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro fornecido pela JEOL do tipo JES-ME-3, com cavidade dupla, e utilizou-se como padrão qualitativo um sal de manganês. As medidas foram efetuadas na presença de ar e à temperatura ambiente.

De acordo com a variação da altura dos picos referentes ao PP em relação ao pico do manganês calculou-se o rendimento relativo dos radicais formados.

3.2.6 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Espectros na região do IV foram obtidos a partir de filmes de PP, fabricados na empresa SONNI IND. & COM. DE EMBALAGENS S/A, por injeção e calandragem dos grãos, com espessura de 0,03 mm. Estes filmes foram irradiados com doses de 0 a 255 kGy, e foram efetuadas medidas logo após o término da irradiação.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro de duplo feixe na região do IV fornecido pela PERKIN ELMER, modelo 1310, com intervalo de 4000-600 cm^{-1} .

Os filmes, antes do ensaio foram lavados com água e detergente, enxaguados com água destilada e secos com álcool à temperatura ambiente.

Os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, na presença de ar.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - OXIDAÇÃO RADIOLÍTICA

A espectroscopia na região do IV permite investigar grupos funcionais e tipos de ligações de bandas características de absorção nesta região, associadas à vibração e à rotação molecular. Por esta técnica será estudado o efeito da dose de irradiação na estrutura química do PP.

A Figura 19 mostra o espectro de absorção na região do IV do PP não irradiado. As principais bandas de absorção deste polímero ocorrem a 810 cm^{-1} que corresponde à deformação angular do C — H fora do plano, a 840 cm^{-1} e 1160 cm^{-1} que correspondem ao estiramento C — C do grupo isopropil ($\sim\text{HC}(\text{CH}_3) — \text{C}-$), a 970 e 1000 cm^{-1} correspondem ao estiramento C — C do grupo CH_2 e do CH_3 , respectivamente. A altura relativa destas bandas indica o grau de isotaticidade do PP [26]. As bandas em 1370 e 1450 cm^{-1} correspondem às deformações simétricas e assimétricas, respectivamente dos grupos CH_2 e CH_3 . As bandas mais intensas presentes na região de $2780 - 2980\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao estiramento C — H alifático [27]. Este espectro na região do IV é característico do PP, onde há ligações C — C e C — H. Mas além destas bandas surgem 3 bandas de baixa intensidade que são atribuídas ao aditivo adicionado pelo fabricante para a proteção termo-oxidativa do polímero, as quais são: uma banda larga em $1650 - 1710\text{ cm}^{-1}$ que é atribuída ao C = O do aditivo e ao estiramento C — C do anel aromático; uma banda em 3180 cm^{-1} correspondente ao estiramento C — H do anel aromático que permanece

constante com o aumento da dose de radiação, e uma outra banda larga em 3350 cm^{-1} correspondente ao estiramento $\text{O} - \text{H}$ do fenol.

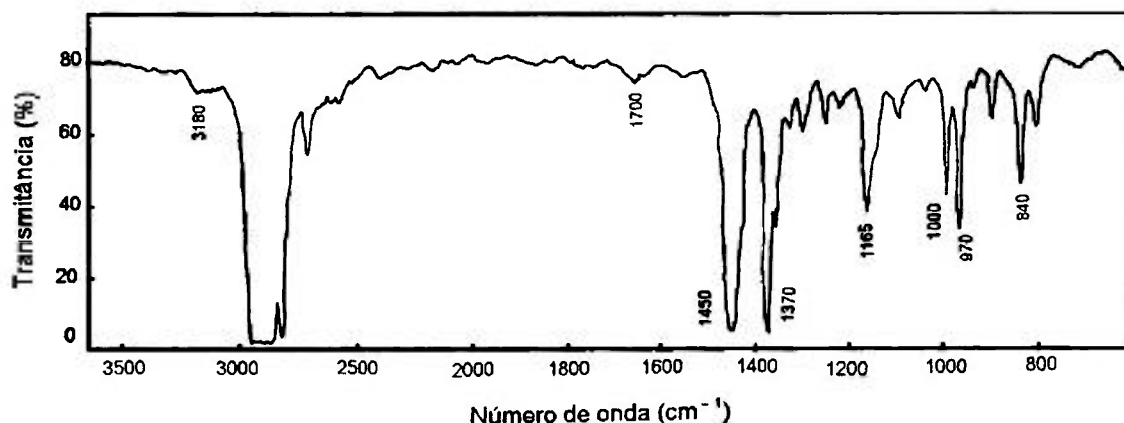


Figura 19 - Espectro IV do PP não irradiado.

Polímeros reagem com o oxigênio molecular em um processo chamado autooxidação. A autooxidação pode ser iniciada pelo calor, luz, esforço mecânico, radiação ionizante, etc., e fornece radicais alquil. Os radicais livres gerados podem levar à degradação do polímero. O mecanismo de oxidação é representado na Figura 20 [28].

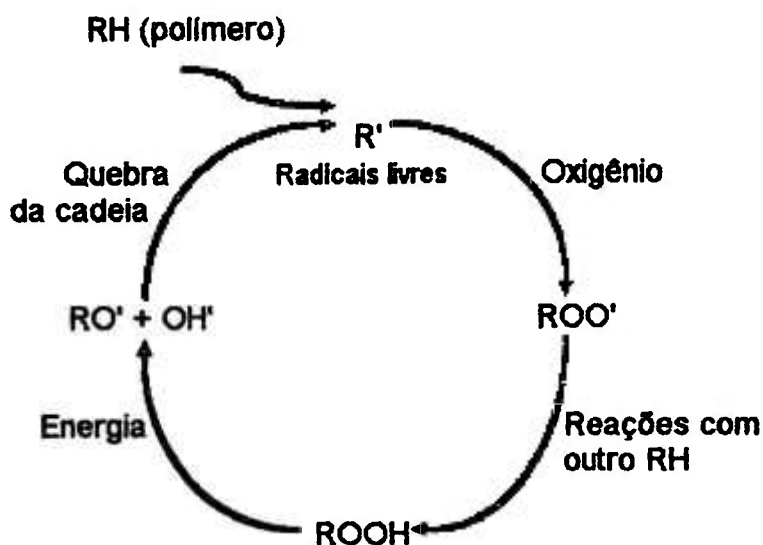


Figura 20 - Esquema da oxidação polimérica.

O fabricante de polímeros adiciona, durante a fabricação, inibidores deste processo de oxidação. Estes aditivos podem ser de dois tipos: os antioxidantes primários, que são fenóis estericamente impedidos, e antioxidantes secundários que podem ser fosfitos ou tioésteres. Os antioxidantes interrompem o processo de degradação de diferentes maneiras, de acordo com suas estruturas. O mecanismo de oxidação inibida por estes antioxidantes é mostrado na Figura 21 [28].

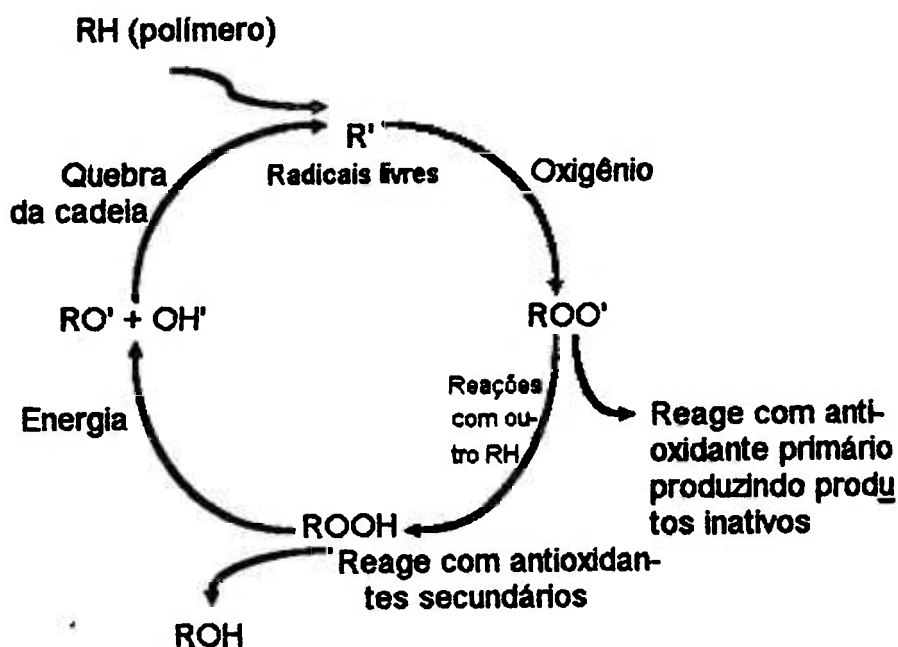
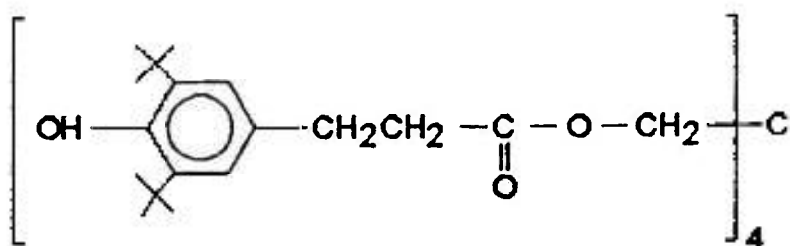


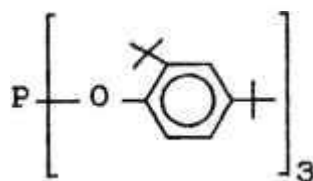
Figura 21 - Esquema da oxidação inibida por antioxidantes.

O IRGANOX 1010® é um dos antioxidantes primários utilizados pelo fabricante de PP [28] e tem sua estrutura mostrada em seguida, onde pode-se observar a presença do fenol. Os antioxidantes primários que são bloqueadores de radicais, são fenóis estericamente bloqueados e representam mais de 60% dos antioxidantes comercialmente disponíveis. O IRGANOX 1010® age também como um estabilizante térmico [26].

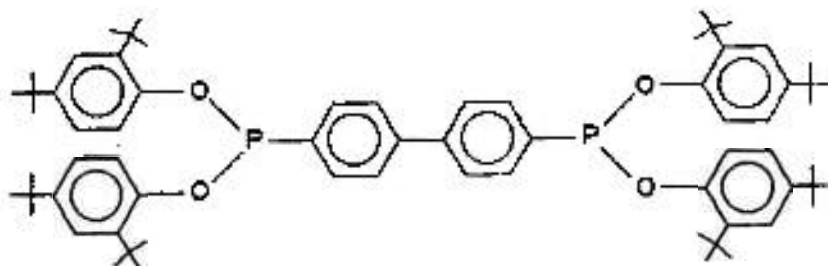


IRGANOX 1010®

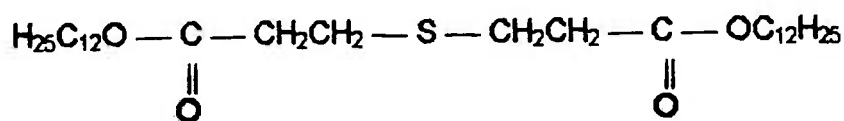
Exemplos de antioxidantes secundários utilizados no processamento do PP são o IRGAFOS 168®, o IRGAFOS P-EPQ®, o IRGANOX-PS 800® e o IRGANOX PS 802®, cujas estruturas são mostradas abaixo:



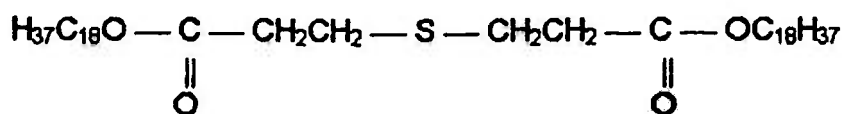
IRGAFOS 168®



IRGAFOS P-EPQ®



IRGANOX-PS 800®



IRGANOX PS 802®

O IRGAFOS 168® e o IRGAFOS P-EPQ® são fosfitos orgânicos que agem como estabilizantes térmico e de processo. O IRGANOX - PS 800® e o IRGANOX PS 802® são tioésteres que também agem como estabilizantes térmicos e provocam o efeito sinérgico [28]. Todos estes aditivos são adicionados ao PP em quantidades mínimas, da ordem de 0,5% em massa.

No espectro de absorção na região do IV do PP não irradiado não se observa bandas características de fosfitos e/ou tioésteres na região de 1250 - 1300 e 1700 - 1750 cm^{-1} , respectivamente, indicando que não foram adicionados antioxidantes secundários na fabricação do PP utilizado neste trabalho, ou então a quantidade destes antioxidantes é tão reduzida que a espectroscopia na região do IV não consegue detectá-los.

A Figura 22 mostra os espectros na região do IV do PP irradiado com doses de 0 - 255 kGy. A única alteração que se observa visualmente, a partir de 100 kGy, é o aumento simultâneo das bandas em 1700 e 3360 cm^{-1} correspondentes ao C = O e ao O — H, respectivamente.

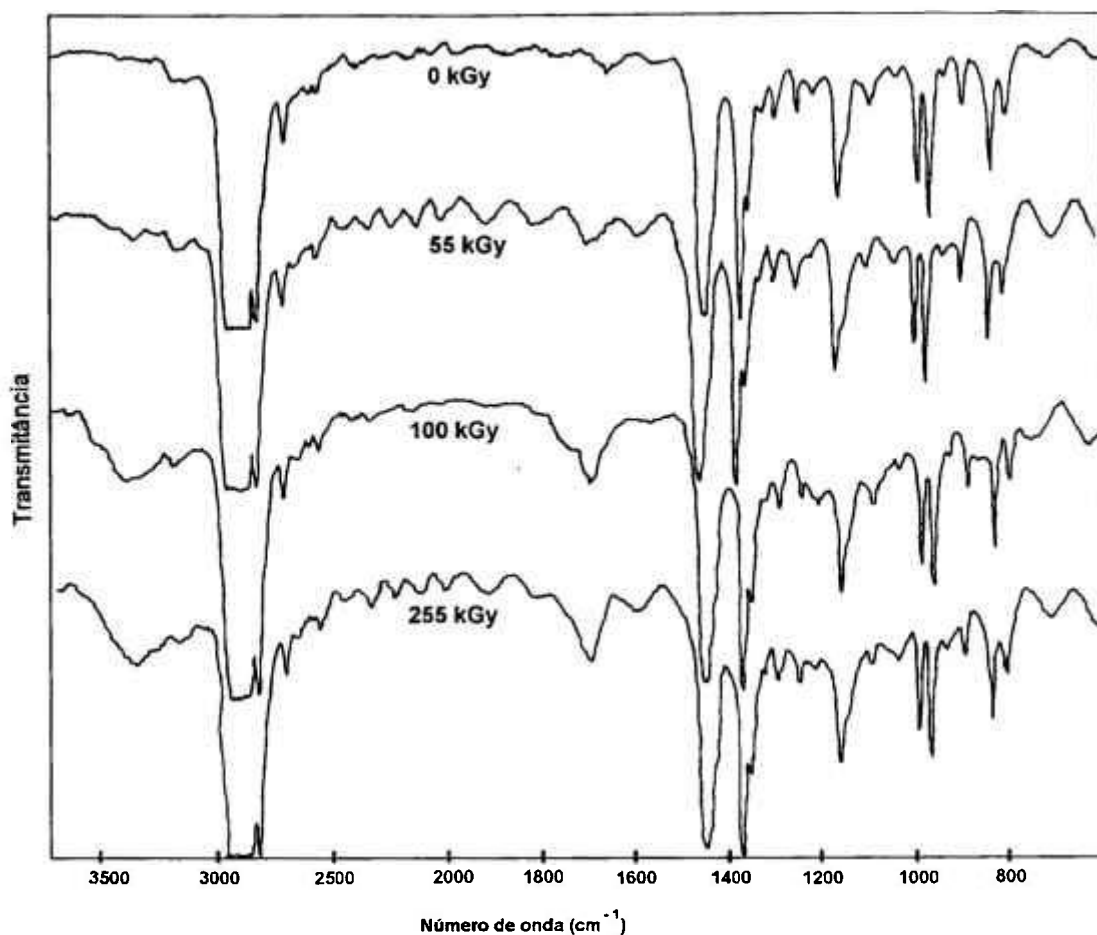


Figura 22 - Espectros IV do PP irradiado com doses de 0 - 255 kGy.

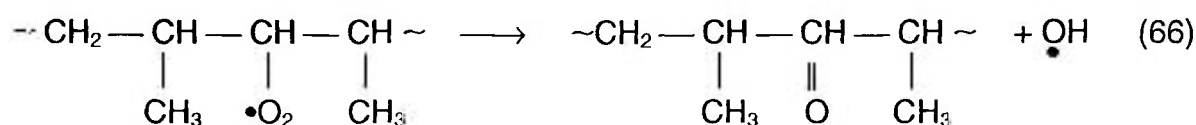
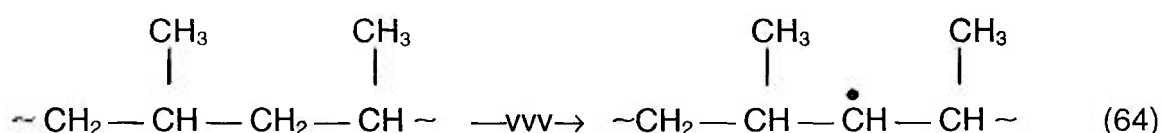
A partir das intensidades relativas das bandas de absorção mais significativas, tendo como banda de referência a banda em 840 cm^{-1} [29] construiu-se a Tabela 6 e a Figura 23.

TABELA 6 - Intensidades relativas das bandas no IV em função da dose

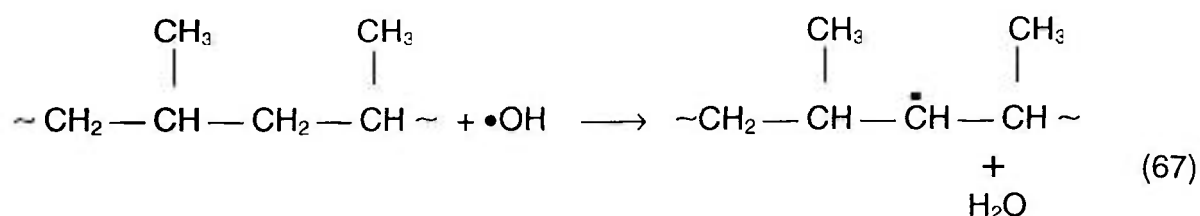
Intensidades relativas	Dose (kGy)					
	0	5	55	100	155	255
1165/840	1,23	1,23	1,33	1,06	1,12	1,16
1370/840	2,19	2,02	2,25	2,05	1,91	2,08
1450/840	2,34	2,19	2,50	2,37	2,14	2,24
1680/840	0,21	⊗	⊗	0,70	0,42	0,75
3150/840	0,18	0,20	0,18	0,23	0,19	0,29
3350/840	0,05	0,04	0,15	0,55	0,40	0,68
970/1000	1,33	1,40	1,41	1,12	1,24	1,34

⊗: O aparecimento de franjas mascarou a banda.

Na Figura 23 observa-se que as únicas alterações nas intensidades relativas ocorrem com as bandas a 1700 e 3360 cm^{-1} que aumentam linearmente em função do aumento da dose. Estas bandas foram atribuídas ao aditivo, porém uma outra banda também do aditivo (3180 cm^{-1}) permanece constante com o aumento da dose. Portanto a irradiação na presença do oxigênio provoca a oxidação do PP com formação de carbonila e água, conforme as reações 64 a 67 [7].



2



Segundo Kerin e colaboradores [30] as bandas a 970 e 1000 cm^{-1} fornecem informações sobre a isotaticidade do PP. Quando as duas bandas tem a mesma intensidade o polímero é 100% isotático e quanto menos intensa for a banda a 1000 cm^{-1} mais atático é o PP. Assim a alteração na intensidade relativa entre estas bandas indica a alteração na isotaticidade do PP. A Figura 24 mostra a relação de intensidades entre as bandas 970 e 1000 cm^{-1} . Pode-se observar que a intensidade relativa entre essas bandas é constante, indicando que doses até 255 kGy não provoca mudanças na isotaticidade que possa ser detectada por espectroscopia na região do IV.

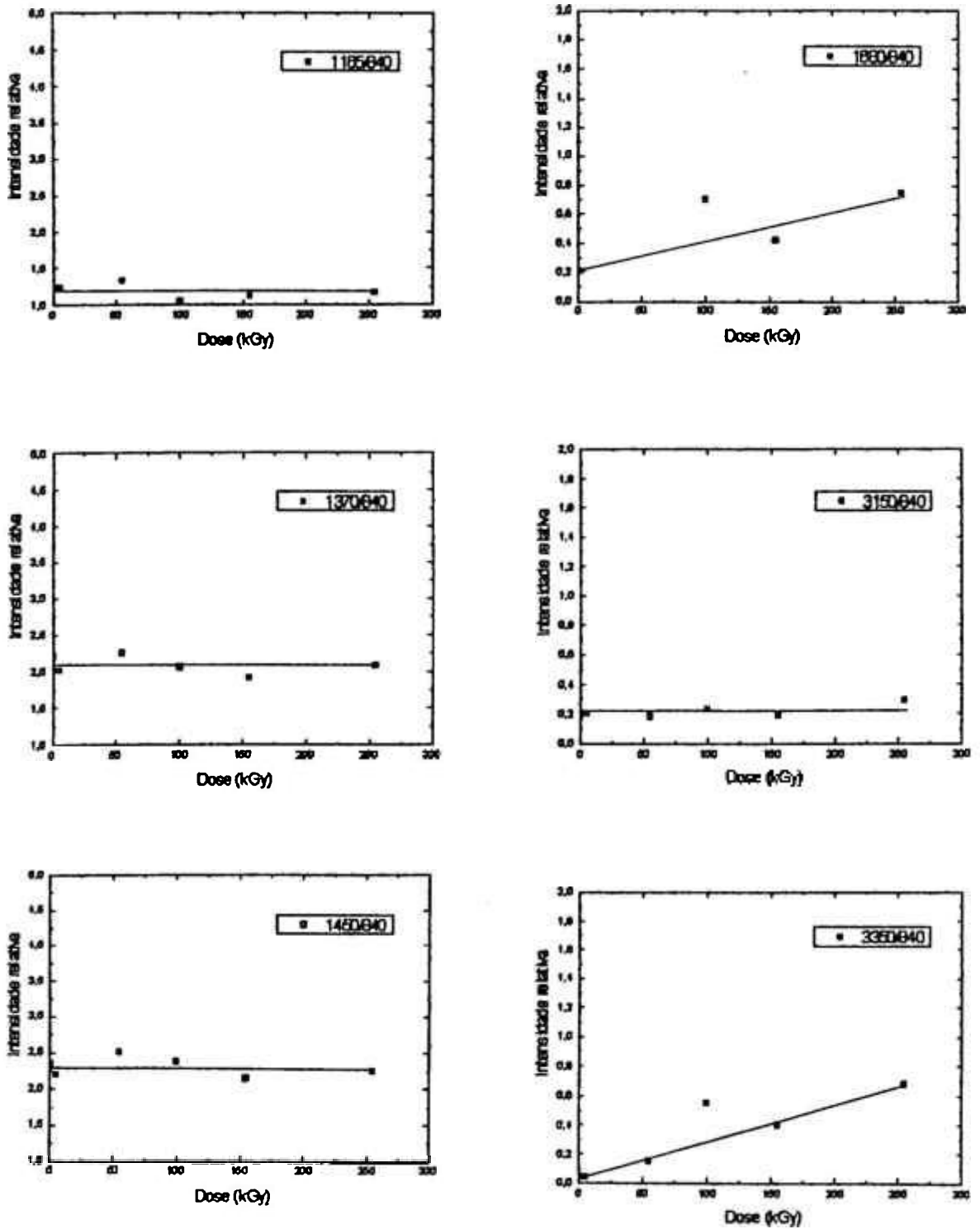


FIGURA 23 - Efeito da dose nas intensidades relativas das bandas de absorção no IV do PP.

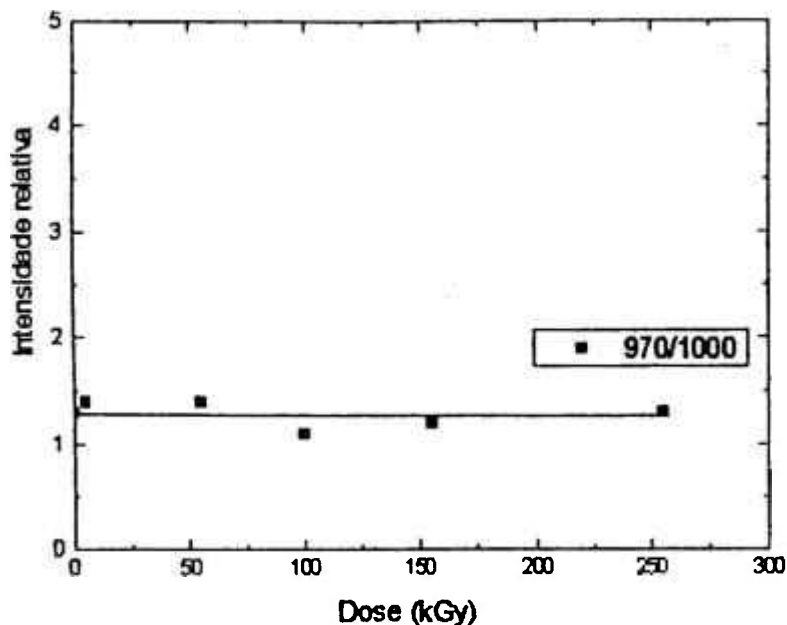


FIGURA 24 - Efeito da dose na isotaticidade do PP.

A espectroscopia na região do IV mostra que em doses de esterilização (≈ 25 kGy) o PP em estudo não sofre oxidação radiolítica, não é alterada a isotaticidade e nem os grupos funcionais, é detectada a presença do antioxidante IRGANOX 1010®.

4.2 - CISÃO DA CADEIA PRINCIPAL X RETICULAÇÃO

O PP é um polímero parcialmente cristalino [31] que sofre os efeitos da radiação durante e após a irradiação [9, 32, 33], estes efeitos são tanto reações de reticulação quanto de cisão da cadeia principal [9, 34, 35]. Por ensaios de viscosidade é possível verificar a alteração da massa molecular média viscosimétrica ($\bar{M}_v$) do PP e concluir qual a reação predominante, cisão ou reticulação, que a radiação provoca no PP. O aumento ou a diminuição da $\bar{M}_v$ altera as propriedades químicas, como solubilidade; as propriedades físicas,

como a densidade; as propriedades mecânicas como a resistência à tração. A Tabela 7 mostra os valores da $\overline{M}_v$ em função da dose e do tempo pós-irradiação. A taxa de dose foi de 1,1 kGy/h.

TABELA 7 - Valores da $\overline{M}_v$ ($\times 10^4$) do PP irradiado com doses de 0 - 150 kGy em tempos pós-irradiação de 0 - 30 dias.

Dose (kGy)	Tempo pós-irradiação (dias)				
	0	4	7	20	30
0	18,0	18,0	18,0	18,0	18,0
5	15,0	14,7	14,8	15,4	15,8
20	11,2	9,9	10,1	10,3	19,1
35	8,7	8,5	8,5	7,9	8,3
64	8,0	10,1	6,9	7,1	7,1
100	9,5	7,3	6,6	6,9	7,2
150	⊕	10,6	10,2	10,6	14,1

⊕ : não dissolveu.

A Figura 25, obtida da Tabela 7, mostra o efeito da dose na $\overline{M}_v$. Logo após o término da irradiação a $\overline{M}_v$ decresce, em função da dose, no intervalo de 0 - 100 kGy reduzindo no máximo 60% da $\overline{M}_v$. Em dose de esterilização ocorreu uma redução calculada por interpolação de 42%. Yoshii et al. [36] verificaram que com doses de 25 kGy a massa molecular do PP se reduziu em um terço, Babic et al. [37] verificaram que a massa molecular média numérica, calculada a partir de medidas de distribuição do peso molecular do PP, decresce com o aumento da dose [36].

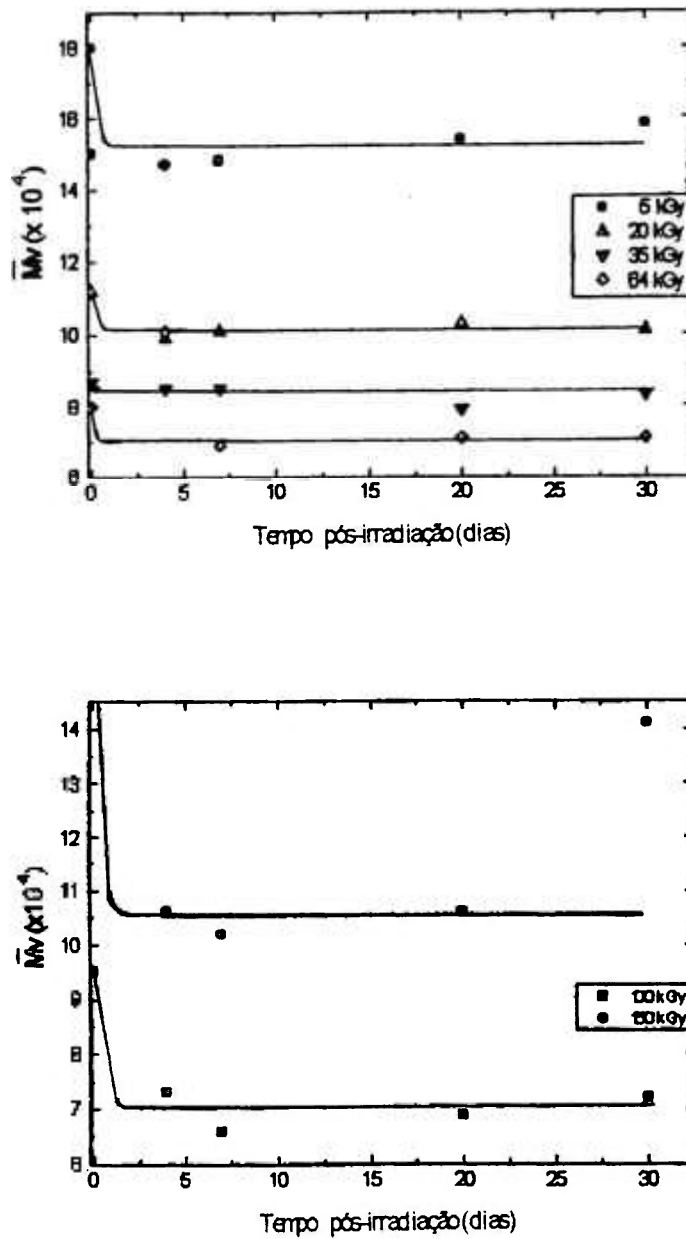
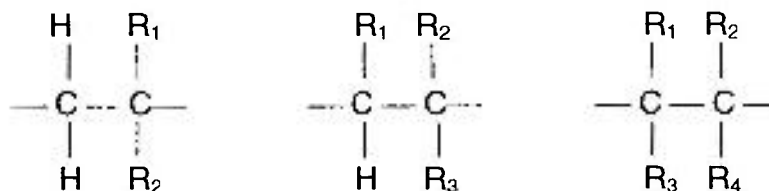


FIGURA 25 - Efeito da dose na $\bar{M}_v$. TD = 1,1 kGy/h.

Durante os ensaios realizados neste trabalho observou-se que com doses de 150 kGy não foi possível medir-se a viscosidade do PP logo após o término da irradiação, já que não houve dissolução completa do polímero, o que mostra uma elevada $\bar{M}_v$, com certeza maior que 18×10^4 . Portanto em doses de 150 kGy

prevalece a reticulação durante a irradiação. Também Black e Lyons [34] observaram a formação de gel com doses de irradiação mais altas.

É interessante notar que doses de até 100 kGy prevalece a cisão no PP, durante a irradiação, e em 150 kGy prevalece a reticulação. Polímeros orgânicos contendo as seguintes unidades:



em geral cindem, como o poliisobutileno, e os que contém as unidades:



em geral reticulam, como o polietileno [38, 39, 40].

Isso sugere que a cisão ocorre quando há impedimento estérico ou algum fator que impede a recombinação dos macrorradicais, e esse fator desaparece em doses de 150 kGy. Nesta dose pode-se supor que ocorre a cisão da ligação $\text{C} - \text{CH}_3$ com tal freqüência que o impedimento estérico deixa de existir e a reticulação é predominante. Esta hipótese pode ser confirmada por ressonância paramagnética eletrônica a 77K, quando os $\bullet\text{CH}_3$ são estáveis. À temperatura ambiente reagem facilmente com o $\bullet\text{H}$, por exemplo.

A partir de 20 kGy observa-se que após o término da irradiação, a $\overline{\text{Mv}}$ decresce dentro de alguns dias e permanece constante até 30 dias. Em doses até 64 kGy a queda máxima da $\overline{\text{Mv}}$ é cerca de 10%. Para 100 kGy é cerca de 26% e para 150 kGy com certeza é maior que 45%. Quanto maior a dose maior é o decréscimo da $\overline{\text{Mv}}$. Isso pode ser explicado pela formação de macrorradicais nas regiões cristalinas próximos à interface que migram para as regiões amorfas e sofrem reações de oxidação com cisão da cadeia principal como pode ser observado na Figura 26 [40], onde 1 refere-se à migração do radical das regiões

cristalinas para as regiões amorfas do polímero; 2 é a formação do radical peróxido nas regiões amorfas e 3 é a quebra da cadeia.

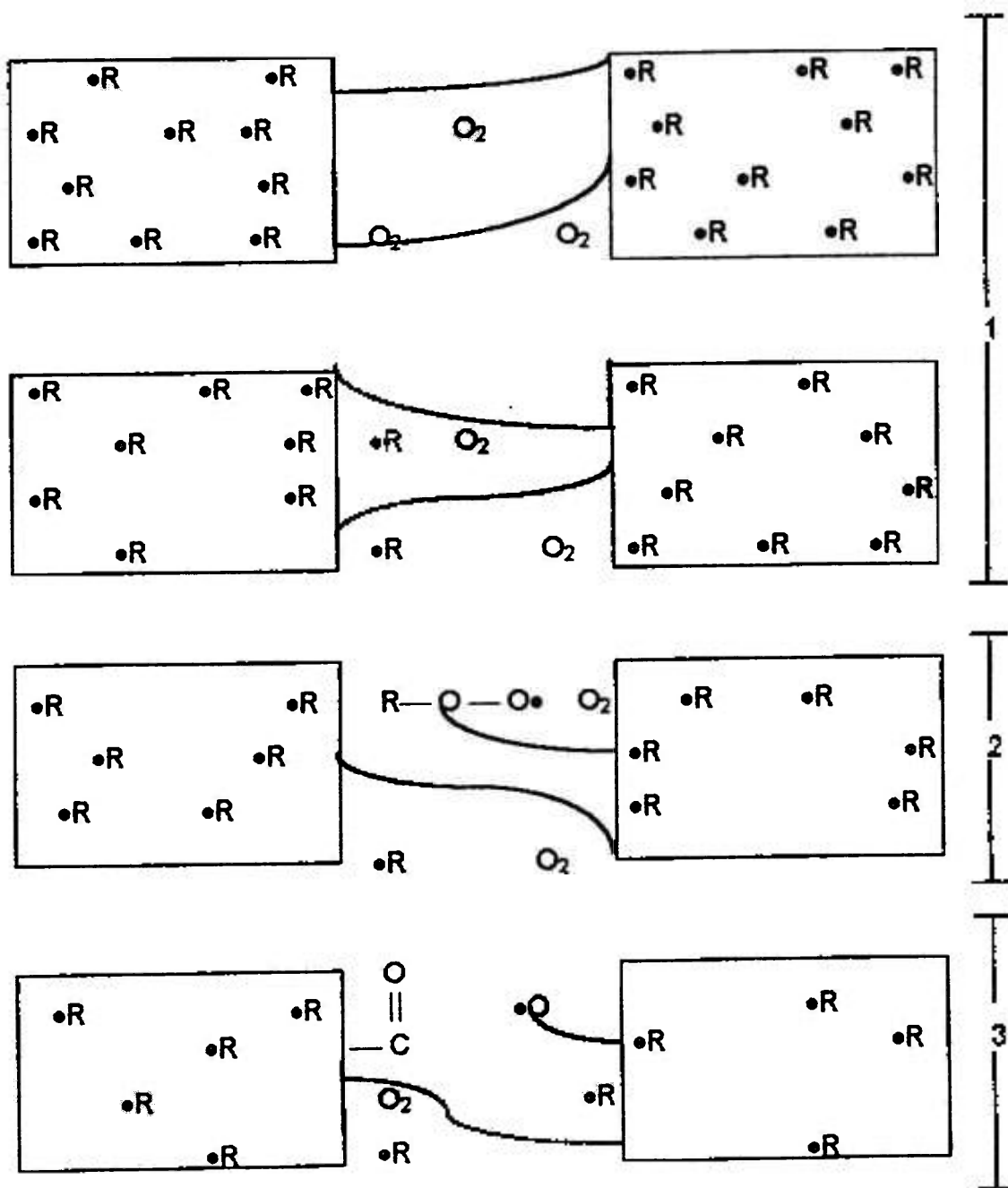


FIGURA 26 - Esquema de migração e oxidação dos macroradicais [40].

Esta oxidação pôde ser observada visualmente pelo consumo do ar contido nos saquinhos das amostras. O PP foi irradiado, na presença de ar em pequenos sacos de polietileno lacrados em seladora térmica. Após o término da irradiação as amostras foram guardadas na ausência de luz o tempo necessário para se efetuar as análises em função do tempo pós-irradiação. Observou-se então que a pressão interna dos saquinhos era menor que a pressão externa, o que indicou que o oxigênio contido nos saquinhos foi consumido em reações de degradação oxidativa durante o tempo pós-irradiação.

Em doses de 150 kGy, durante a irradiação prevalece a reticulação como conseqüência de muitas cisões $C - CH_3$ que favorece a recombinação dos macrorradicais. Entretanto após o término da irradiação prevalece a cisão, porque a quantidade de radicais presentes próximos à interface, entre as regiões cristalinas e amorfas, é muito maior. Como observado por espectroscopia IV as reações de oxidação radiolítica, com formação de H_2O e $C = O$, é significativa a partir de 100 kGy.

A Figura 27 mostra o efeito do tempo pós-irradiação na $\bar{M}_v$. Observa-se que as alterações ocorrem dentro de 4 dias após o término da irradiação e permanecem inalteradas entre 4 e 30 dias. Observa-se também que não existe linearidade na relação $\Delta \bar{M}_v / \Delta$ dose no intervalo de dose e tempo pós-irradiação estudados.

No intervalo de 0 - 150 kGy em todos os tempos pós-irradiação estudados prevalece a cisão da cadeia principal porque os valores de $\bar{M}_v$ são menores que o valor de 18×10^4 do PP não irradiado, exceto para a dose de 150 kGy no tempo pós-irradiação zero, quando prevalece a reticulação.

Quatro dias após o término da irradiação com doses de 150 kGy a $\bar{M}_v$ decai para valores próximos a 11×10^4 , indicando que os macrorradicais formados migraram rapidamente até as regiões amorfas onde então, sofreram oxidação com conseqüente cisão da cadeia principal. Em doses de 150 kGy, até 30 dias após o término das irradiações, a relação entre o número de reticulações e o número de cisões aumenta em função da dose. Em doses baixas o número de cisões da ligação $C - CH_3$ é pequeno, favorecendo o impedimento estérico entre dois macrorradicais. Entretanto, à medida que a dose aumenta, o número de

cisões dessa ligação é suficiente para permitir a reticulação entre dois macrorradicais.

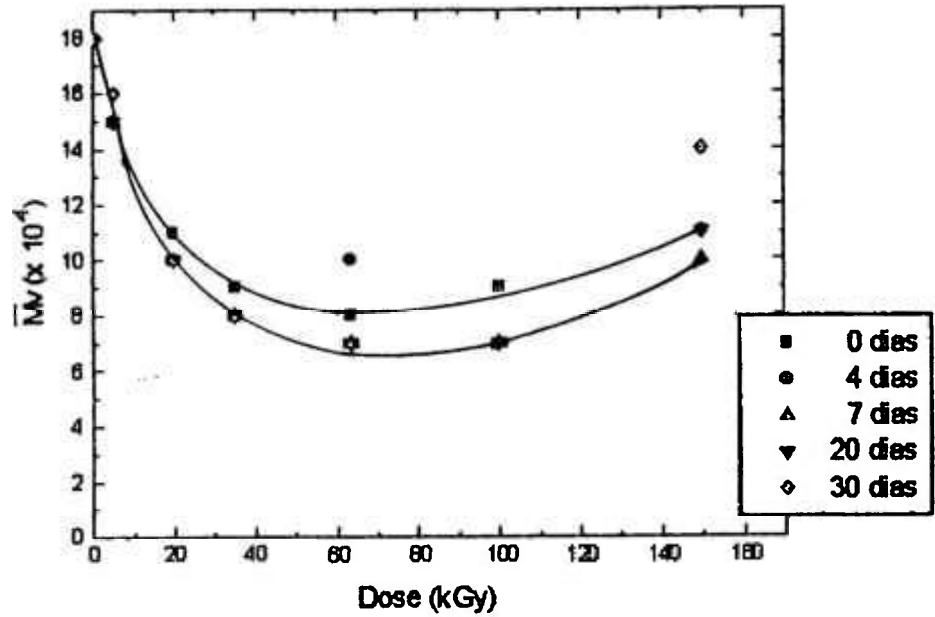


FIGURA 27 - Efeito do tempo pós-irradiação na $\overline{M}_v$. TD = 1,1 kGy/h.

A taxa de dose (TD) é um parâmetro de irradiação que pode alterar e/ou intensificar os efeitos da irradiação no polímero. A Tabela 8 mostra os valores de $\overline{M}_v$ em função do tempo pós-irradiação quando as amostras foram irradiadas com 35 kGy e 100 kGy em TD de 1,1 e 4,5 kGy/h.

A Figura 28 mostra o efeito da TD na $\overline{M}_v$, a qual foi medida logo após o término da irradiação. Para as TD de 1,1 kGy/h (fonte panorâmica) e de 4,5 kGy/h (fonte industrial) não se observou nenhum efeito na $\overline{M}_v$. Embora uma é 4 vezes maior que a outra TD. Os resultados experimentais não permitem definir qual a menor dose que promove a maior queda da $\overline{M}_v$, mas permitem afirmar que é menor que 35 kGy.

TABELA 8 - $\bar{M}v$ ($\times 10^4$) em função da taxa de dose e do tempo pós-irradiação.

Tempo (dias)	35 kGy (1,1 kGy/h)	100 kGy (1,1kGy)	35 kGy (4,5 kGy/h)	100 kGy (4,5 kGy/h)
0	8,7	9,5	10,3	8,6
4	8,5	7,3	—	—
6	—	—	9,6	6,7
8	8,5	6,6	—	—
10	—	—	—	7,4
12	7,4	7,3	10,0	—
20	7,9	6,9	9,1	6,5
31	8,3	7,2	9,4	6,9

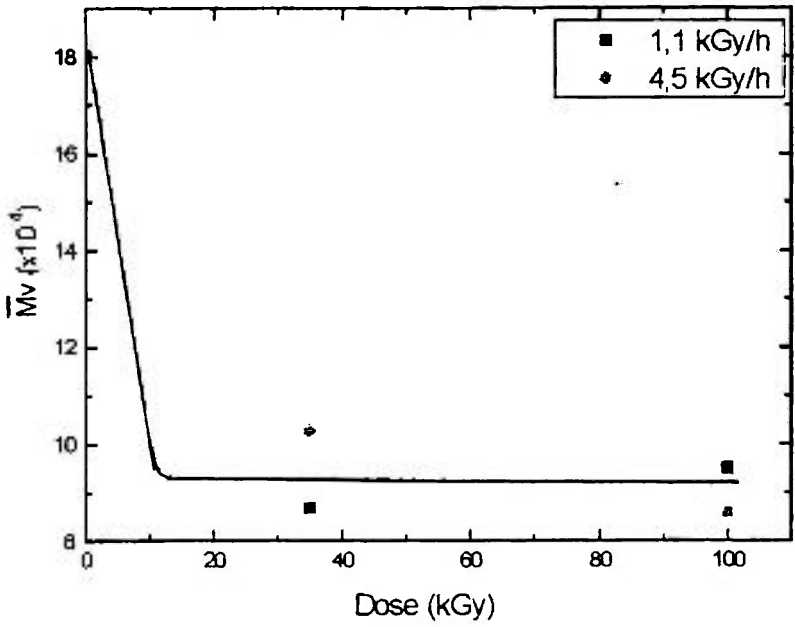


Figura 28 - Efeito da TD na $\bar{M}v$.

A Figura 29 mostra o efeito da TD no tempo pós-irradiação e na dose. É interessante notar que em doses próximas à de esterilização, 35 kGy, ocorre um efeito da TD. Para 1,1 kGy/h a Mv é de $8,6 \times 10^4$ enquanto que o aumento da TD favorece a reticulação. É interessante notar que para doses mais elevadas, 100 kGy, não se observa nenhum efeito da TD, embora a Mv decaia para $7,0 \times 10^4$.

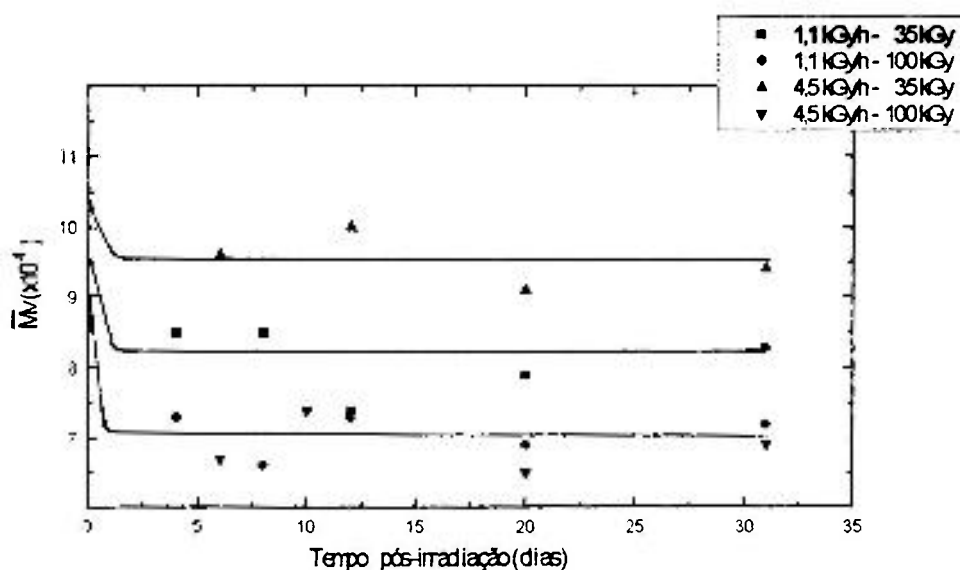


Figura 29 - Efeito da TD na Mv, em função do tempo pós-irradiação e da dose.

4.3 - PROPRIEDADE MECÂNICA

As alterações provocadas pela radiação no PP a nível molecular podem ser responsáveis pela mudança de propriedades macroscópicas. Uma dessas propriedades mecânicas importantes para o uso do artefato é a resistência à tração. Neste ítem será investigado o efeito da dose e do tempo pós-irradiação na resistência à tração no escoamento (R_{Te}).

A Tabela 9 mostra os valores de RTe do PP irradiado, com doses de 0-150 kGy, obtidas logo após o término da irradiação. Desta Tabela foi construída a Figura 30.

TABELA 9 - RTe do PP irradiado com doses de 0-150 kGy.

	Dose (kGy)								
	0	5	10	20	30	60	90	100	150
RTe (MPa)	29,6	27,7	27,7	27,2	27,4	24,6	17,7	16,3	13,2

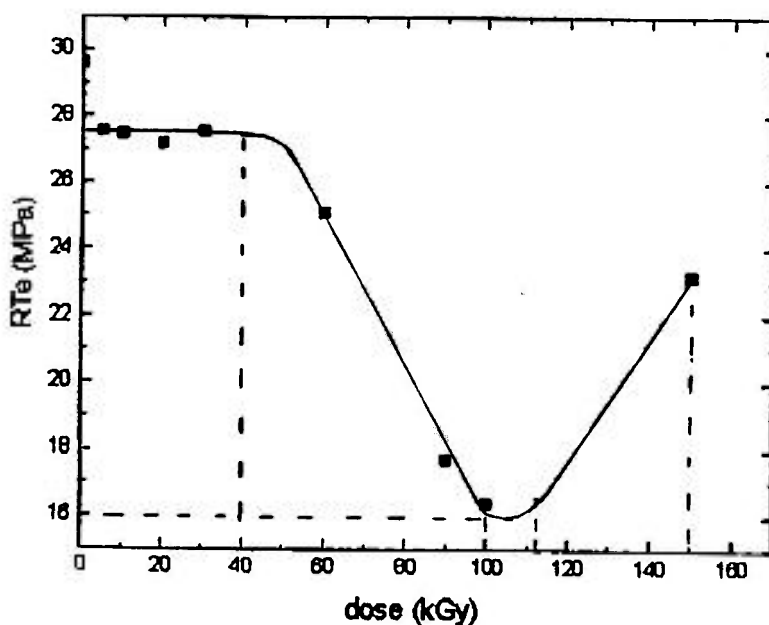


Figura 30 - Efeito da dose na RTe.

O efeito da dose na RTe (Figura 30), que é uma propriedade macroscópica, pode ser relacionado com o efeito da dose na $\bar{M}_v$ (Figura 25). No intervalo de dose de 0 a 40 kGy, enquanto a $\bar{M}_v$ decresce com o aumento da dose, a RTe permanece quase constante no valor de 27,8 MPa, indicando que as cisões da cadeia principal que ocorrem não são suficientes para alterar a RTe. Essas cisões não ocorrem principalmente nas extremidades da cadeia polimérica

ou próximas a elas, porque a $\overline{M}_v$ decai cerca de 50%. As cisões que ocorrem com maior frequência próximas ao centro não devem contribuir para diminuir o emaranhado entre as cadeias poliméricas porque a RTe permanece constante. No intervalo entre 40-100 kGy a RTe decai linearmente com o aumento da dose até o valor de 16,0 MPa, que corresponde a 58% da RTe do PP sem irradiar, enquanto que a $\overline{M}_v$ é praticamente constante no seu menor valor 8×10^4 . Esses fatos indicam que ocorre um processo dinâmico de cisão e reticulação que afetam a RTe. Essas cisões e reticulações podem favorecer o desentrelaçamento das cadeias poliméricas. No intervalo de 100 a 112 kGy a $\overline{M}_v$ começa a aumentar com o aumento da dose, embora ainda prevaleça a cisão e, a RTe é constante, indicando que a reticulação não afeta a RTe. Provavelmente a reticulação não favorece o entrelaçamento polimérico. No intervalo de 112-150 kGy a RTe aumenta mas não atinge o valor inicial de 27,1 MPa, enquanto que a $\overline{M}_v$ também aumenta mas ultrapassa o valor de 18×10^4 . Estes fatos mostram que a reticulação aumenta com a dose, até atingir uma $\overline{M}_v$ maior que a $\overline{M}_v$ do PP não irradiado, em doses de 150 kGy e, essa reticulação induzida pela radiação não recupera o grau de entrelaçamento polimérico obtido na polimerização, com posterior processamento. O PP antes de irradiar apresenta um grau de entrelaçamento polimérico que é alterado em função do aumento da dose até 100 kGy, e não é recuperado embora a reticulação predomine com doses de 150 kGy. Em doses de esterilização a RTe não é afetada embora a $\overline{M}_v$ diminua cerca de 54%, de 18×10^4 para $9,8 \times 10^4$.

É interessante investigar o efeito do tempo pós-irradiação na RTe uma vez que a $\overline{M}_v$ decresce durante os 4 dias após o término da irradiação para se tornar constante até 30 dias. Esse decréscimo da $\overline{M}_v$ aumenta com o aumento da dose.

A Tabela 10 mostra os valores obtidos no ensaio de tração em função do tempo pós-irradiação e da dose. Desta Tabela foi construída a Figura 31.

TABELA 10 - RTe (MPa) em função do tempo pós-irradiação e da dose.

Tempo (dias)	Dose (kGy)				
	5	35	50	100	150
0	—	—	—	—	18,8
1	—	—	27,3	26,7	—
2	27,5	27,3	—	—	—
6	29,9	30,9	30,6	29,7	20,8
12	28,3	27,5	—	—	—
13	—	—	28,2	28,1	—
18	28,7	27,7	28,8	28,5	21,1
30	—	—	—	—	20,3
33	—	—	27,0	26,3	—
34	27,3	27,4	—	—	—

Da Figura 31 pode-se observar que quando se irradia o PP com doses de até 100 kGy não ocorre alteração significativa na RTe, mesmo após 34 dias do término da irradiação. As cisões que ocorrem durante os 4 dias a partir do término da irradiação, como consequência da migração dos macrorradicais formados nas regiões cristalinas para as regiões amorfas, onde reagem com o O₂ do ar, não afetam a RTe. Com doses de 150 kGy embora a RTe decresce de 29,0 MPa para 20,0 MPa, não ocorre nenhum efeito pós-irradiação na RTe durante os 30 dias após o término da irradiação.

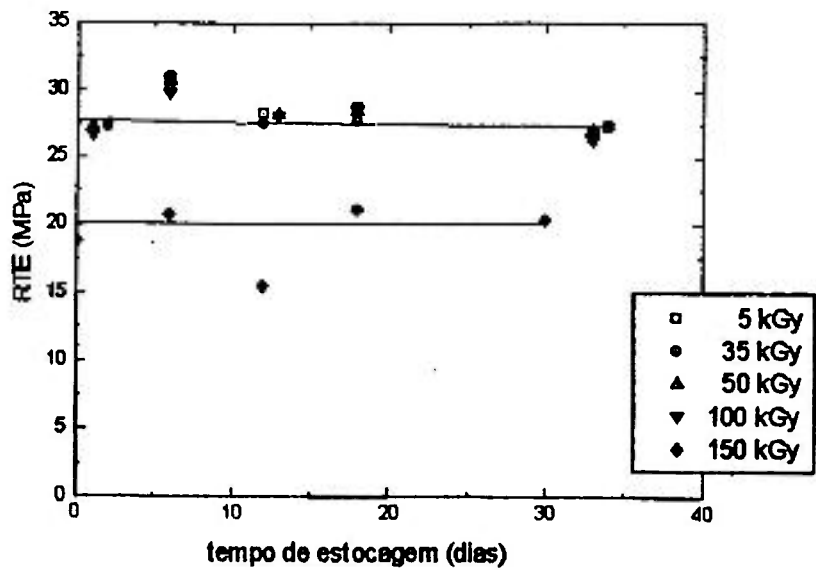


Figura 31 - Efeito do tempo pós-irradiação na RTE.

Um outro experimento foi feito para investigar o efeito pós-irradiação na RTE por um período maior, de 400 dias, quando o PP é irradiado com 35 kGy.

A Tabela 11 mostra os valores obtidos no ensaio de RTE do PP irradiado a 35 kGy, em função do tempo pós-irradiação. Dos valores desta Tabela foi construída a Figura 32. Observa-se que quando o PP é irradiado em doses próximas da dose de esterilização sua RTE decai atingindo cerca de 25% até 60 dias após o término da irradiação, quando então começa a aumentar alcançando, um ano após o término da irradiação, valores próximos aos iniciais.

TABELA 11 - RTE do PP irradiado a 35 kGy, em função do tempo efeito pós-irradiação.

	Tempo pós-irradiação (dias)								
	0	3	7	15	30	90	180	270	397
RTe (MPa)	31,1	29,2	29,6	28,6	26,6	24,0	27,0	28,3	30,1

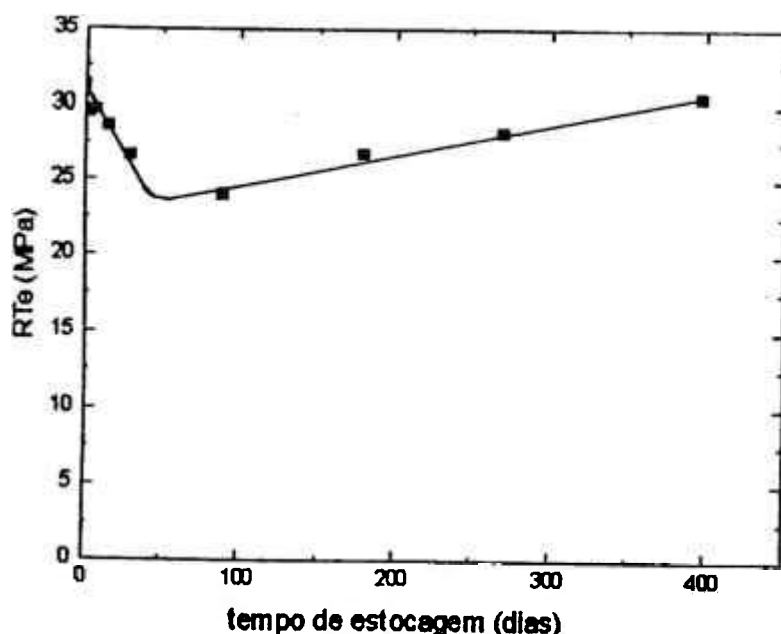


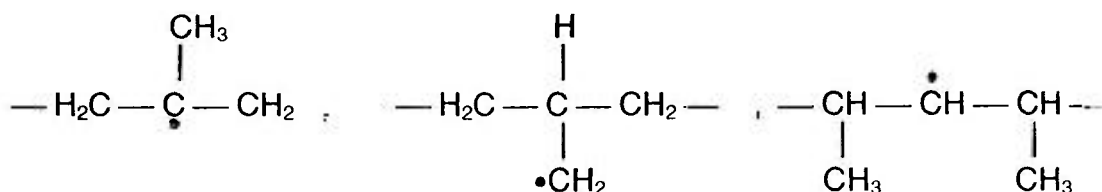
Figura 32 - Efeito do tempo pós-irradiação na RTe. Dose de 35 kGy.

Isto indica que até cerca de 2 meses após o término da irradiação, além da cisão da cadeia observada nos primeiros 4 dias, ocorre um outro fenômeno que afeta a RTe mas não afeta a $\overline{M}_v$, quando o PP é radioesterilizado. Este fenômeno é reversível mas o tempo necessário para atingir o valor da RTe inicial é cerca de 350 dias. Pode-se sugerir um processo de reticulação lento, uma vez que há radicais à temperatura ambiente ou um entrelaçamento lento das cadeias poliméricas.

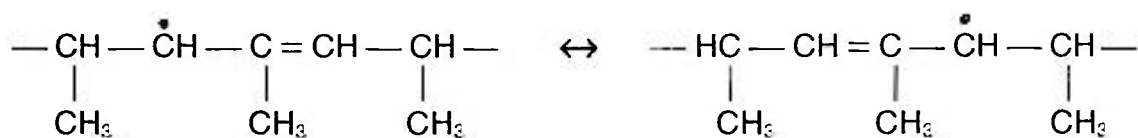
4.4 - FORMAÇÃO DE RADICAIS RADIOLÍTICOS

Raios gama interagem com o polímero produzindo excitação e ionização das macromoléculas. A cisão de ligações homolíticas produz radicais que podem ser estudados por RPE.

Quando O PP é exposto à radiação a 77K, no vácuo, formam-se três radicais alquil, que produzem 8 ou 9 linhas no espectro RPE a 77K [41, 42, 43], como consequência da cisão da ligação C — H, na cadeia principal ou no grupo CH₃:



Quando o PP é irradiado à temperatura ambiente na ausência de ar, observa-se um espectro de 17 linhas devido ao radical alil que apresenta 2 formas de ressonância [42, 44]:



Ayscough & Munari [45] estudando os espectros RPE do PP encontraram o radical alil, $\text{---CH=CH---}\dot{\text{C}}\text{H---CH}_2\text{---}$, mostrando a ocorrência da cisão da ligação C — CH₃.

Os radicais alil são formados a partir de radicais alquil, com a saída de um átomo de H para formar a dupla ligação. À medida que o número de duplas ligações conjugadas crescem na molécula, aumentando a dose, por exemplo, a tendência do espectro RPE é ser um singlete largo devido à possibilidade do elétron se deslocalizar [46, 47, 48]. Esses radicais são chamados polienil.

Entretanto quando o PP é irradiado na presença de ar, a 77K ou à temperatura ambiente se observam dois picos largos e assimétricos correspondentes aos radicais peroxil, ROO• [48].

Quando o PP nacional foi irradiado com 155 kGy na presença de ar à temperatura ambiente e é esperado cerca de 7 dias após o término da irradiação, observa-se somente radicais peroxil correspondentes às duas bandas largas e assimétricas (Figura 33), visíveis claramente na ausência do padrão Mn⁺².

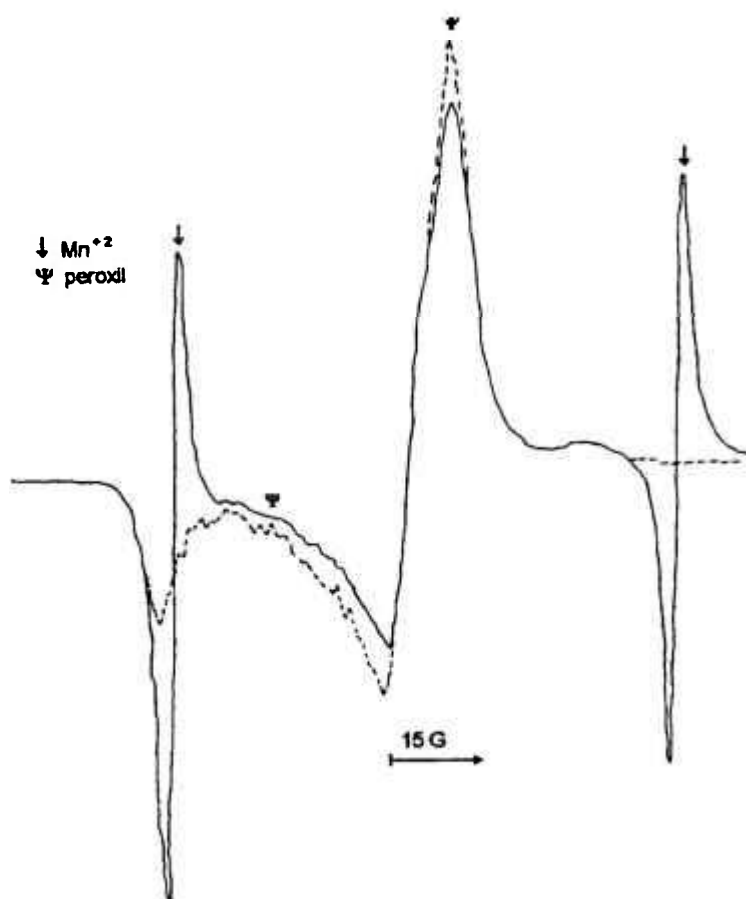


Figura 33 - Espectro RPE do PP irradiado com 155 kGy, no ar, temperatura ambiente, tempo de decaimento de 7 dias: a) - - - - sem Mn^{+2} ; b) — com Mn^{+2} .

Entretanto a Figura 34 mostra os espectros RPE no intervalo de tempo pós-irradiação de 22 minutos, 24 e 76 horas, que consistem de 19 linhas além das duas do padrão Mn^{+2} . Duas linhas correspondem aos radicais peroxil e as 17 linhas correspondem aos radicais polienil.

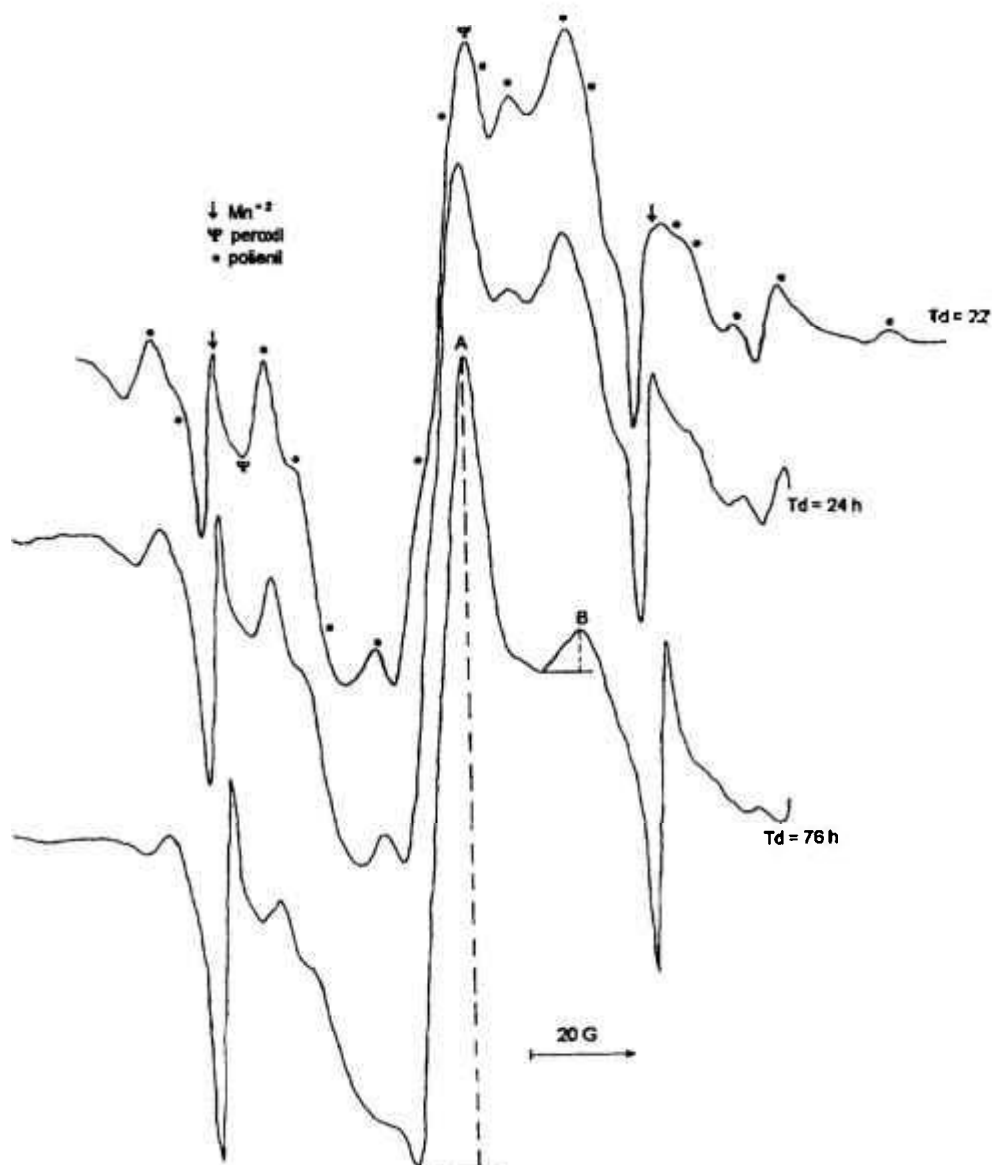


Figura 34 - Espectros RPE do PP irradiado com 155 kGy, no ar, à temperatura ambiente em tempos pós-irradiação de 0 a 76 horas.

Os radicais alquil são formados durante a irradiação, principalmente pela dissociação dos estados excitados (Reações 68 e 69) [49], onde RH representa o PP.



Mas não são observados por RPE porque reagem com o O_2 do ar para formar os radicais peroxil, $R\bullet + O_2 \longrightarrow R-O_2\bullet$, que são observados em maior concentração, à temperatura ambiente, que os radicais polienil, como era esperado. Os radicais alquil formados nas regiões amorfas reagem facilmente com o O_2 do ar, formando os radicais peroxil. O processo de oxidação ocorre nas regiões amorfas ou na interface de ambas as fases e pode ser representado conforme a Figura 35 [50]. Os radicais alquil formados nas regiões cristalinas podem migrar para as regiões amorfas e reagir com o O_2 ou sofrem os efeitos da radiação produzindo radicais alil e polienil [50].

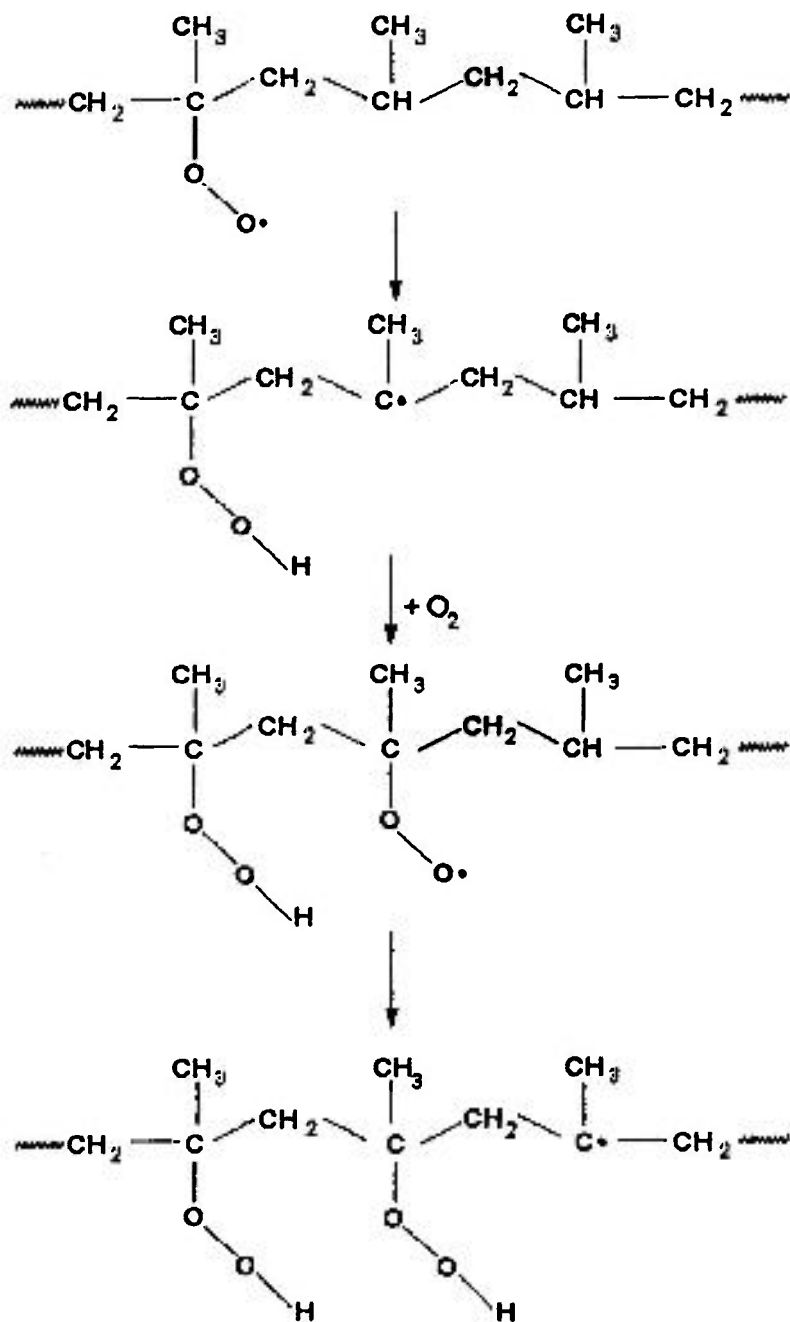


Figura 35 - Esquema de oxidação do PP [50].

Dos espectros RPE do PP irradiado com 155 kGy, no ar à temperatura ambiente, foram determinados os rendimentos relativos dos radicais peroxil, $\text{ROO}\cdot$, a partir das alturas pico a pico da banda **A**, da Figura 34 e dos radicais polienil, $\text{R} = \text{R}\cdot$, a partir das alturas pico a pico da banda **B**, da Figura 34, que são apresentados na Tabela 12 em função do tempo pós-irradiação.

TABELA 12 - Rendimento relativo dos radicais em função do tempo pós-irradiação

Tempo pós-irradiação (dias)	ROO•	R = R•
0,4	2,8	0,4
1	2,9	0,35
4	2,72	0,08
7	1,91	0,24
24	2,5	0,04
29	1,64	0,07
101	1,3	0,05
120	1,3	0,05
144	1,1	0,03

A Figura 36, obtida da Tabela 12, mostra o decaimento cinético dos radicais peroxil e polienil. Os radicais ROO• são observados em maior quantidade que os R = R•.

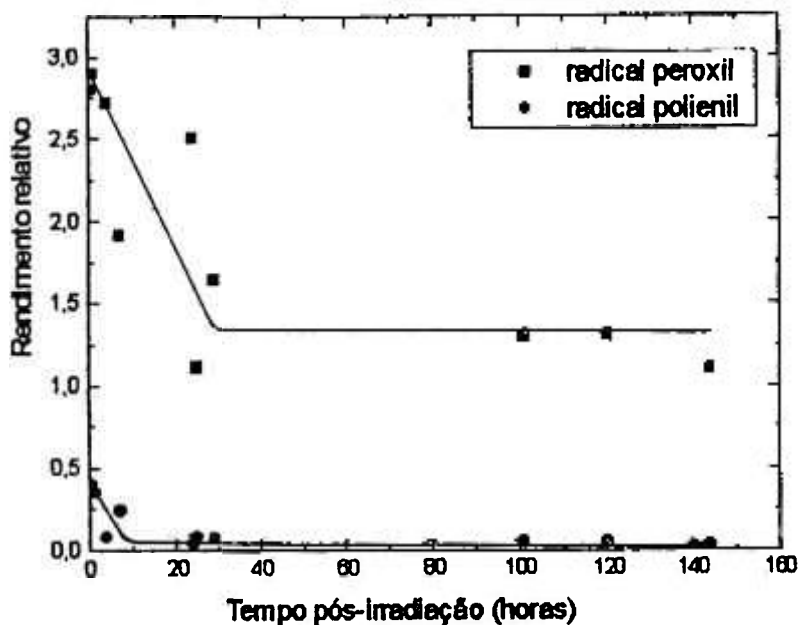


Figura 36 - Decaimento cinético dos radicais radiolíticos.

Após o término da irradiação observa-se por RPE que a quantidade de radicais $R = R\bullet$ são 14% da do $ROO\bullet$. Ambos decaem após o término da irradiação. Cerca de 40 horas de decaimento o $ROO\bullet$ decai 55% e permanece constante, enquanto os radicais $R = R\bullet$ desaparecem após 20 horas do término da irradiação.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

O PP nacional que é empregado na fabricação de artefatos médicos, sofre alterações na sua estrutura química e na morfologia que afetam todas as outras propriedades em maior ou menor grau. Quando o PP, que é um polímero parcialmente cristalino, é irradiado com doses acima de 100 kGy ocorre a formação da carbonila e de água como consequência de reações de oxidação, embora o PP estudado contém um antioxidante primário. Entretanto em doses de esterilização não são observados por espectroscopia na região do IV, mostrando que não ocorre oxidação radiolítica.

A ocorrência de cisões homolíticas das ligações químicas produz a formação de radicais que podem ser estudados por RPE. A literatura internacional [41, 42, 45, 48], mostra a formação de radicais alquil no vácuo, como consequência da cisão de ligações C — H e radicais alil como consequência da cisão C — CH₃, a 77K, como também do radical peroxil, a 77K, na presença de ar, e a do polienil à temperatura ambiente. Os radicais alquil formados nas regiões cristalinas migram lentamente para as regiões amorfas, à temperatura ambiente, e reagem com o oxigênio do ar, formando os radicais peroxil que decaem cerca de 55% nas primeiras 40 horas após o término da irradiação. Os radicais polienil são observados em menor quantidade que os peroxil e desaparecem após 20 horas. Os decaimentos de ambos são independentes.

As medidas de $\bar{M}_v$ mostram a predominância da cisão em doses abaixo de 150 kGy e acima a predominância da reticulação. Isto leva a supor que a cisão ocorre quando há impedimento estérico provocado pelos grupos CH₃, evitando

a recombinação dos radicais. Em altas doses a frequência da cisão $C - CH_3$ é elevada de tal forma que desaparece o impedimento estérico, permitindo a predominância da reticulação. A radiação ionizante cinde preferencialmente a cadeia polimérica do PP além da ramificação $C - CH_3$.

As medidas de $\bar{M}_v$ e de RTe mostram também um efeito pós-irradiação. Quatro dias após o término da irradiação a $\bar{M}_v$ decresce em maior grau conforme é o aumento da dose. Este fato mostra que os macroradicais alquil formados nas regiões cristalinas migram para as regiões amorfas e sofrem oxidação com cisão da cadeia principal. Com doses de 150 kGy, quando prevalece a reticulação durante a irradiação, como consequência de muitas cisões $C - CH_3$, favorecendo a recombinação dos macroradicais, observa-se que a cisão prevalece após o término da irradiação. Nesta dose a radiação funciona como um agente que promove a reticulação. Cessado o efeito da irradiação ocorre a cisão. Quando se varia a TD de 4 vezes, 1,1 - 4,5 kGy/h, ocorre um efeito na $\bar{M}_v$, mas somente após o término da irradiação com 35 kGy e não durante a irradiação. O aumento da TD favorece a reticulação, a $\bar{M}_v$ aumenta de $8,6 \times 10^4$ para $9,5 \times 10^4$.

Somente se observa o efeito da dose na RTe, que é uma propriedade macroscópica, mas não se observa o efeito pós-irradiação. Dois fatores principais afetam a RTe: a $\bar{M}_v$ e o grau de entrelaçamento das macromoléculas. Ambos afetam também a morfologia do polímero. Quando se compara o efeito da dose na $\bar{M}_v$ e na RTe observa-se que somente a alteração da $\bar{M}_v$ não é suficiente para explicar as alterações de RTe. Isto induz a pensar que a radiação afeta a morfologia do polímero. Ocorrem cisões e reticulações que alteram o grau de entrelaçamento. No intervalo entre 40 - 100 kGy a RTe decai linearmente com o aumento da dose, enquanto que a $\bar{M}_v$ é praticamente constante no seu valor mínimo de 9×10^4 . No intervalo de 100 - 112 kGy a $\bar{M}_v$ aumenta com o aumento da dose, embora prevaleça a cisão, mas a RTe permanece constante, indicando que a reticulação não afeta a RTe. No intervalo de 112 - 150 kGy a RTe aumenta mas não atinge o valor inicial de 2710 MPa, embora a $\bar{M}_v$ ultrapassa o valor de 18×10^4 , indicando que a reticulação induzida pela radiação não recupera o grau de entrelaçamento inicial.

O PP nacional, em doses de esterilização, está protegido contra a oxidação radiolítica, devido à adição de antioxidante primário pelo fabricante,

mas não está protegido contra a cisão da cadeia principal que ocorre como consequência da interação direta da radiação com o polímero. Entretanto a propriedade mecânica não é alterada logo após o término da irradiação, mas se observa um efeito pós-irradiação na RTE. A RTE diminui cerca de 25% até 60 dias após o término da irradiação e então aumenta até valores próximos aos iniciais um ano após a radioesterilização.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] CLOUGH, R. *Enciclopedia of Polymer Science and Engeneering*, 2.ed., p.464-531, 1988.
- [2] MORRISON, R. T.; BOYD, R. N.. *Química Orgânica*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 8. ed., p.545-548, 1986.
- [3] BRYDSON, J. A.. *Plastics Materials*. London: Butterworth & Co. Ltd., p.182-247, 1975.
- [4] ISHIGAKI,I.; YOSHII,F.. Radiation effects on polymer materials in radiation sterilization of medical supplies. *Radiat. Phys. Chem.*, v.39, n.6,p.527-533,1992.
- [5] CLOUGH, R. L.; GILLEN, K. T.; DOLE, M. Radiation resistance and composites. APUD in: CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A.. **Irradiation effects on polymers**. London: Elsevier Applied Science (Publishers), 1991.
- [6] O'DONNELL J. H.; SANGSTER D. F.. Principles of radiation chemistry. Edward Arnold Ltd, 1970.
- [7] SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J.. **An introduction to radiation chemistry**. John Wiley & Sons, 1964.
- [8] CHARLESBY, A.. Radiation processing of polymers. *Progress in Rubber and Plastics Tecnology*. Silver Spring., v1 (2), p.51-63, 1985.
- [9] MANWEI, Z.. *Sixth Pacific Basic Nuclear Conference*. Beijing. p.845-852, 1987.
- [10] SKIENS, W. E.. Sterilizing radiation effects on selected polymers. *Radiat. Phys. Chem.*,v.15, p.47-57, 1980.
- [11] VERESHCHINSKII, I. V.; PIKAEV, A. K..*Introduction to radiation chemistry*, 1964.

- [12] SCHNABEL, W.. ***Polymer degradation - Principles and practical application***. Hanser International, 1981.
- [13] ARTANDI, C., Proceedings of the First International Symposium on the use of Ionizing Radiation for the sterilization of medical products organized by the Panel on Gamma and Electron irradiation at Risö, the Research Establishment of the Danish Atomic Energy Commission, Roskild 6 - 9th December, 1964.
- [14] LENTLE, B.; SINGH, H.. Radiation and medicine: Introduction. ***Radiat. Phys. Chem.*** v24, n° 3/4, p267-272, 1984.
- [15] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Report of a panel Budapest, 16-20 June 1969. Sterilization and preservation of biological tissues by ionizing radiation. Vienna, 1970.
- [16] GUPTA, B. L.. *Chemical and biological effects of radiation sterilization of medical products*, Radiosterilization of medical products 1974, proceedings of a symposium Bombay 9-13 december 1974, p179-190.
- [17] LEHNINGER, A. L.. ***Princípios de Bioquímica***. São Paulo: Sarvier Editora de Livros Médicos Ltda., 1989.
- [18] FELBECK, D. K.. ***Introdução aos mecanismos de resistência mecânica***. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda., 1971.
- [19] GUY, A. G.. ***Ciência dos materiais***. São Paulo: Livros técnicos e científicos Editora S.A., 1980.
- [20] ALLEN, G.. ***Comprehensive Polymer Science***. v.1 - Pergamon Press, 1989.
- [21] MOORE, W.J.. ***Físico-Química***. São Paulo: Ao Livro Técnico (Editora), 1968.
- [22] WILLARD, H.; MERRITT, L.; DEAN, J.. ***Análise instrumental***. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2. ed., 1979.
- [23] SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C.. ***Identificação espectrométrica de compostos orgânicos***. 3. ed., Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1979.
- [24] POLIBRASIL: Informações técnicas.
- [25] BRANDRUP J.; IMMERGUT E. H. (ed.), ***Polymer Handbook***. 3. ed. - John Wiley & Sons, pVII-1a, 1989.

- [26] KERIM, A. F. M.; ELAGRAMI, A. M.; EL-KALLA, E. H.. Study of the effect of gamma irradiation on the IR spectra of polypropylene, **Isotopenpraxis**, v.21, 1, p23-25, 1985.
- [27] SOCRATES, G.. **Infrared characteristic group frequencies**. A. Wiley - Interscience Publication, 1980.
- [28] CIBA-GEIGY S.A.. Publicação técnica.
- [29] YOUSEFI, A.; KATBAB, A. A.. Post irradiation degradation of polypropylene radiation durability of polypropylene stabilized with phenolic stabilizer (II), **Radiat. Phys. Chem.**, v.44, (6), p645-649, 1994.
- [30] DUNN, T. S.; WILLIAMS, E. E.; WILLIAMS, J. L.. The dependence of radical termination rates on percent crystallinity in gamma irradiated isotactic polypropylene, **Radiat. Phys. Chem.**, v.19, (4), p287-290, 1982.
- [31] BABIC, D.; SAFRANJ, A.; MARKOVIC, V.; KOSTOSKI, D.. Radiation degradation of polypropylene - Immediate and long term effects on average molecular weights, **Radiat. Phys. Chem.**, v.22, (3-5), p659-662, 1983.
- [32] AYSCOUGH, P. B.; IVIN, K. J.; O'DONNELL, J. H.. **Proc. Chem. Soc.**, v.71, 1961.
- [33] BLACK, R. M.; LYONS, B. J.. Radiation-induced changes in the structure of polypropylene, **Proc. Royal Soc. of London**, v.A253, p322-330, 1959.
- [34] SCHNABEL, W.; DOLE, M., **J. Phys. Chem.**, v.67, p295-299, 1963.
- [35] YOSHII, F.; MAKUUCHI, K.; ISHIGAKI, I.. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, v.143, p75-83, 1986.
- [36] BABIC, D.; SAFRANJ, A.; MARKOVIC, V.. Radiation degradation of polypropylene-Molecular weight and melt viscosity change, **Isotopenpraxis**, v.19, p228-231, 1983.
- [37] SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J.. **An introduction to radiation chemistry**, John Wiley & Sons, 1964.
- [38] HARWOOD, J. J.; HAUSNER, H. H.; MORSE, J. G.; RAUCH, W. G.. **Effects of radiation on materials**, Reinhold, New York, p.273, 1958.
- [39] CHAPIRO, A.. **Radiation chemistry of polymeric systems**, N. Y.: New York, Interscience, 1962
- [40] HEGAZY, E. A.; ZAHRAN, A. H.; AL-DIAB, S. S.; SALAMA, J. Radiation effect on stabilized polypropylene. **Radiat. Phys. Chem.**, v.27 (2), p139-144, 1986.

- [41] FISCHER, H.; HELLWEG, K. H.. *J. Polim. Sci.*, v56, p33, 1962.
- [42] FORRESTAL, L. J.; HODGSON, W. G.. *J. Polim. Sci.*, v.2, p1275, 1972.
- [43] IWASAKI, M.; ICHIKAWA, T.; TORYAMA, K.. *J. Polim. Sci.*, v.B5, p423, 1967.
- [44] AYSCOUGH, P. B.; MUNARI, S. J.. *J. Polim. Sci.*, v.B4, p503, 1966.
- [45] LAWTON, E. J.; BALWIT, J. S.; POWELL, R. S. *J. Chem. Phys.*, v.33, p405, 1960.
- [46] OHNISHI, S. IKEDA, Y.; SUGIMOTO, S.; NITTA, I.. *J. Polim. Sci.*, v.47, p503, 1960.
- [47] OHNISHI, S. ; SUGIMOTO, S.; NITTA, I.. *J. Polim. Sci.*, v.A1-1, p605, 1963.
- [48] IWASAKI, M.; SAKAI, Y. J.. *J. Polym. Sci.*, v.A2-6, p265, 1968.
- [49] PARTRIDGE, R. H. *J. Chem. Phys.*, v.52, p2485, 1970.
- [50] SZÖCS, F.. ESR study of pressure depedence of the peroxy radical decay in irradiated isotactic polypropylene. *J. App. Pol. Sci.*, v.27, p1865-1871, 1982.