

ESTUDO DA VARIAÇÃO DA TAXA DE DOSE NO POLICARBONATO DUROLON

Adelina Miranda e Valdir Sciani
IPEN-CNEN/SP

RESUMO

O efeito da variação da taxa de dose sobre o mecanismo de degradação do PC DUROLON irradiado com raios gama foi verificado através de medidas de transmitância, viscosidade intrínseca, ensaios de análise térmica do tipo DSC e espectros de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Os resultados mostraram um aumento da degradação do material com o aumento da taxa de dose.

INTRODUÇÃO

A radiação ionizante altera profundamente a estrutura molecular dos materiais poliméricos.

Os policarbonatos (PC) tem utilização em várias áreas da indústria devido às suas excelentes propriedades mecânicas, como por exemplo, uma boa ductilidade, e propriedades ópticas, apresentando transparência comparável a do vidro [1].

Em algumas aplicações os PC são expostos à radiação gama, a qual produz alterações nas suas propriedades físicas e químicas em decorrência da interação com o meio.

O efeito da interação da radiação gama nos materiais depende da estrutura química e das condições de irradiação do material [2].

Quando um material polimérico é irradiado tanto pode ocorrer cisão da cadeia polimérica principal (degradação), levando a uma diminuição da massa molecular, como reticulação (crosslink), causando aumento da massa molecular [2].

O objetivo do presente trabalho é verificar basicamente o efeito da variação da taxa de dose sobre a degradação radiolítica do PC DUROLON.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material utilizado no presente trabalho foi o policarbonato DUROLON, de fabricação nacional, produzido pela Policarbonatos do Brasil S/A, com massa molecular de 27.000 g/mol.

As amostras foram irradiadas em uma fonte de ^{60}Co , do tipo panorâmica, em um intervalo de dose entre 0 e 500 kGy e taxa de dose entre 0,22 e 4,20 kGy/h.

As alterações nas propriedades ópticas foram analisadas através de ensaios de transmitância, utilizando um espectrofotômetro Hitachi modelo 100-40.

As alterações da massa molecular e conseqüentemente do coeficiente de degradação, (G), foram determinadas utilizando-se um viscosímetro do tipo Ubbelohde, com posterior cálculo da viscosidade intrínseca e da massa molecular viscosimétrica média (Mv).

O estudo dos radicais livres formados no PC foram obtidos através dos espectros de RPE, registrados em um equipamento Jes-Me ESR.

As curvas de DSC foram obtidas através do equipamento Shimadzu-DSC-50, com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. O cálculo da temperatura

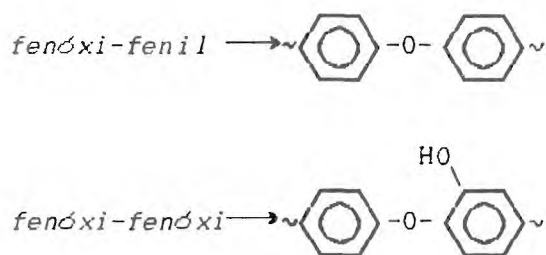
de transição vítrea (T_g) das amostras foi obtido através da segunda curva de aquecimento do material.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Quando os policarbonatos são irradiados com raios gama ocorre absorção de energia de maneira aleatória e produz cisão da cadeia polimérica, principalmente nos grupos carbonila, com evolução de CO e CO₂, e com formação de espécies paramagnéticas, radicais livres do tipo fenóxi e fenil, estando esses radicais associados ao amarelamento do material [3].

A produção de monóxido de carbono é praticamente duas vezes maior do que a de dióxido de carbono: portanto, a formação de radicais livres do tipo fenóxi é preferencial aos radicais livres do tipo fenil [3].

As possíveis recombinações são:



Evidências de espectros de RPE favorece a interpretação de que o decaimento é devido preferencialmente à recombinação entre os radicais fenóxi-fenil do que a de dois radicais do tipo fenóxi [3].

A figura 1 mostra a variação da transmitância em função da taxa de dose, para diferentes valores de dose.

Dos resultados obtidos pode-se observar que quanto maior é a taxa de dose fornecida ao material menores são os valores encontrados para

a transmitância e que este efeito torna-se mais significativo com o aumento da dose absorvida.

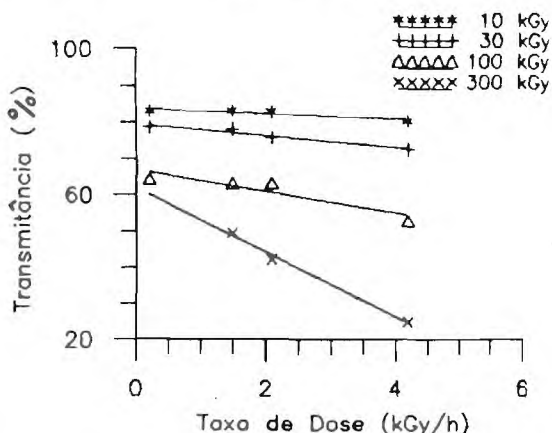


Fig.1. Variação da transmitância em função da taxa de dose para diferentes valores de dose.

O número de cisões da cadeia polimérica principal por 100 eV de energia absorvida (G) é uma grandeza muito importante no estudo do efeito da radiação em polímeros.

No caso de polímeros cujo efeito predominante é a degradação, G é proporcional à dose absorvida, que pode ser obtido a partir de medidas de viscosidade intrínseca.

A relação entre a viscosidade intrínseca ($[\eta]$) e a massa molecular viscosimétrica média (\bar{M}_v) é dada pela Equação de H. Schenl [4]:

$$[\eta] = a\bar{M}_v^b$$

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

O coeficiente de degradação (G) é obtido através do gráfico de $10^6/\bar{M}_v$ em função da dose.

$$10^6/\bar{M}_v = 10^6/\bar{M}'_v + 0,054GR$$

Onde \bar{M}'_v e \bar{M}_v são as massas moleculares médias viscosimétricas antes e após a irradiação e R é a

dose absorvida [5]. A relação é linear e G é obtido através da declividade da reta.

A variação do coeficiente de degradação G em função da taxa de dose é visto na figura 2.

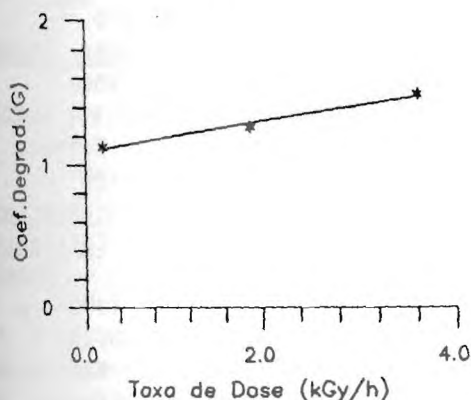


Fig. 2. Variação do coeficiente de degradação em função da taxa de dose.

Pelo gráfico, nota-se que existe uma relação linear entre o coeficiente de degradação G e a taxa de dose fornecida às amostras: quanto maior a taxa de dose maior é também o coeficiente de degradação do material.

O aumento do valor de G concorda com os resultados obtidos pela transmitância, conforme figura 1, onde, para uma determinada dose, a transmitância diminui com o aumento da taxa de dose, significando um aumento do número de cisões, o que causa uma maior degradação do material.

Espectros de RPE evidenciaram que a quantidade de radicais livres que permanecem no material após a sua recuperação está diretamente associado à dose e à taxa de dose absorvida; aqui, também, quanto maior a taxa de dose maior é a quantidade de radicais que permanece na amostra e esse radical está associado à degradação do material. Isto pode ser evidenciado através da figura 3, que mostra a relação entre a altura do pico do radical que permanece e a

altura do pico do Manganês em função da dose para diferentes valores de taxa de dose.

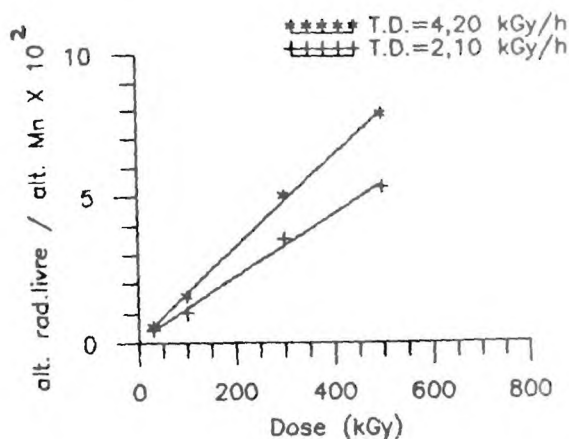


Fig. 3. Variação da relação entre a altura do pico do radical e a altura do pico do Manganês em função da dose para diferentes taxas de dose.

Quando o PC DURELON é irradiado ocorre, como já foi visto, a ruptura da cadeia polimérica, levando à degradação do material e consequentemente à diminuição da massa molecular e da temperatura de transição vítrea.

A temperatura de transição vítrea (T_g) em função da dose absorvida é mostrado na figura 4.

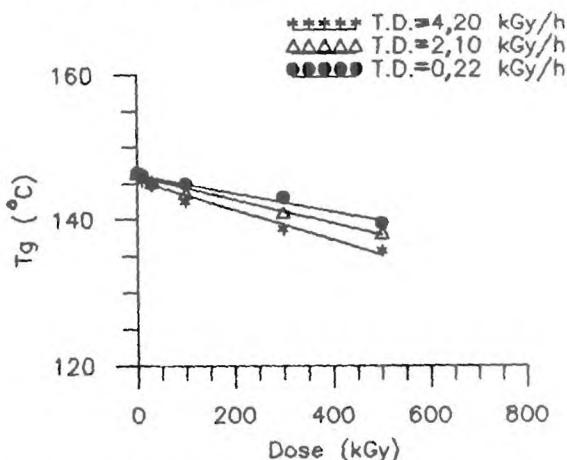


Fig. 4. Variação da temperatura de transição vítrea em função da dose para diferentes taxas de dose.

Observa-se que a medida que aumenta a dose recebida pelo material ocorre uma diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g).

A relação linear obtida através do gráfico de T_g em função de $1/\bar{M}_v$, visualizado pela figura 5, pode ser considerada uma boa comparação quantitativa entre os resultados obtidos das curvas de DSC e da massa molecular viscosimétrica média [6].

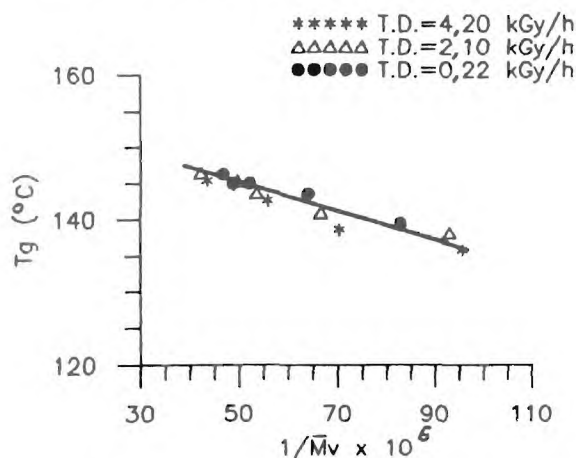


Fig.5. Temperatura de transição vítrea em função de $1/\bar{M}_v$ para diferentes doses e taxas de dose.

CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos pode-se verificar que ocorre um aumento da degradação do material com o aumento da taxa de dose para todos os tipos de ensaios que foram submetidas as amostras. Este resultado pode ser atribuído provavelmente à influência do oxigênio no mecanismo de formação e recombinação dos radicais [7] ou na interação com os elétrons formados durante a irradiação [3].

REFERÊNCIAS

- [1] ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY. Interscience Publishers, 1970.
 [2] A.CHARLESBY, Polymer Science, A. D. Jenkins, North-Holland,

Amsterdam, v.2, Cap.23, p.1543, 1972.

- [3] HAMA, Y. & SHINOHARA, X. Electron Spin Resonance Studies of Polycarbonate Irradiated by Gamma Rays and Ultraviolet Light. J. Polym. Sci., A-1, v.8, p.651-63, 1970.
 [4] SCHNELL, H. Angewandte Chemie, v.68, p.633-40, 1956.
 [5] ARAUJO, E.S.; MIRANDA, A.; GUEDES, S.M.; SCIANI, V. Effects of Gamma Radiation in Polycarbonate. International Macromolecular Colloquium. (Gramado, RS, Brazil, September 20-24, 1992). p. 45.
 [6] ACIERNO, D.; La MANTIA, F. P.; SPADARO, G.; TITOMANLIO, G.; CALDERARO, E. Effects of Radiation Conditions on Some Properties of a Polycarbonate Rad. Phys. Chem., v.17, p.31-4, 1981.
 [7] GOLDEN, J. H. Degradation of Polycarbonates Makromol.Chem., v.66. p.73-81, 1963.

SUMMARY

The effect of variations of the dose rate on degradation mechanism of PC DUROLON irradiated with gamma rays was determined through optical transmittance, intrinsic viscosity, thermal analysis of DSC-type measurements and Electron Spin Resonance (ESR) spectra. From the results it's shown that an increased degradation of the material with increased of dose rate.