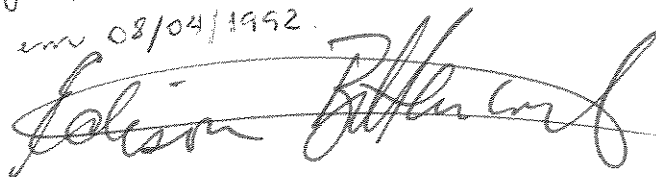


UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA SOBRE AS
PROPRIEDADES DE BLENDA BASEADAS EM
POLIPROPILENO ISOTÁTICO

SÍLVIA HELENA PRADO / BETTINI 4661

*Esta versão corresponde à redação final da Tese de Mestrado
defendida pela Eng^o Sílvia Helena Prado Bettini, e aprovada pela
comissão julgadora em 08/04/1992.*



CAMPINAS

1992

9308431/96

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

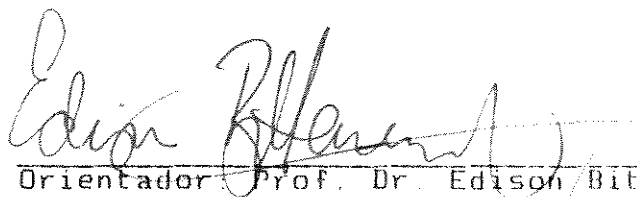
Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química
Área de Concentração : Ciência e Tecnologia de Materiais

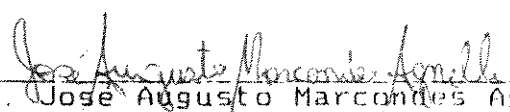
ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA SOBRE AS
PROPRIEDADES DE BLENDA BASEADAS EM
POLIPROPILENO ISOTÁTICO


Autora : Sílvia Helena Prado Bettini ^{19/11/62}

Tese submetida à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

Aprovada por :


Orientador Prof. Dr. Edison Bittencourt


Prof. Dr. José Augusto Marcondes Agnelli


Prof.^a. Dr.^a. Lúcia Helena Innocentini Mei

Abril/1992

*Esta tese é dedicada aos meus
pais e minha irmã pelo carinho
e incentivo, sem os quais
seria difícil prosseguir.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Edison Bittencourt, pela orientação dedicada a este trabalho.

À Polibrasil S.A., pelo suporte ao trabalho realizado, em especial :

Ao Eng. Ernst H. Spieth, pelo incentivo e apoio a este trabalho.

Ao Eng. Cláudio Marcondes, pela amizade e valiosas discussões.

A Eng^o. Helenice Fernandes, pelo apoio ao desenvolvimento técnico e incentivo.

Ao Eng. Paschoal D' Amico, por ter possibilitado a utilização dos equipamentos na Polibrasil, Mauá.

À EMBRARAD, na pessoa do Dr. Dirceu Viseu, pelo total apoio à realização das irradiações, sem as quais o desenvolvimento deste trabalho não seria possível.

À Comexin Matérias Primas Ind. e Com. Ltda., pela realização de testes e apoio técnico.

À Poliolefinas S.A. pelo fornecimento de material básico para a pesquisa.

Ao Prof. Luís Carlos Carrera, pelo apoio técnico a este desenvolvimento.

À Ângela Maria Moraes, pela amizade e inestimáveis discussões.

Ao Lúcio Cardozo Filho, pelo carinho e apoio.

Ao Edson Tomaz e Paulo de Tarso Vieira e Rosa , pelo esmero na confecção de parte das figuras que compõe o trabalho.

Aos meus amigos, pelo carinho e incentivo, sem os quais tudo seria mais difícil.

Aos professores e funcionários da Faculdade de Engenharia Química de Campinas.

À CAPES pela bolsa de estudos oferecida.

Finalmente, a todos aqueles que contribuíram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

ABSTRACT

Due to a large demand for adequate utilization of polymeric materials esterilized by gamma rays in medical applications, in this work we studied different formulations based on isotactic polypropylene (iPP) in order to analyse its behavior under radiation.

The formulations were based on mixtures of isotactic polypropylene and atactic polypropylene (at-PP), and a radical scavenger (Irganox 1010) at concentration of 0,05 %. The influence of the radical scavenger in the yellowing index of different formulations was studied with a second scavenger (Tinuvin 622) at concentration of 0,1 %.

Formulations containing isotactic polypropylene and low density polyethylene were developed with Tinuvin 622, to investigate the effect of radiation on their characteristics, since these two homopolymers have significantly different properties when irradiated at low doses.

The effect of radiation on the materials were evaluated through stress-strain curves, infrared spectra, thermal analysis and colorimetric measurements.

Simultaneous crosslinking and chain scission occurred. Sinergism between at-PP and radical scavengers was observed.

Oxidative degradation was observed on irradiated samples submitted to aging after exposure.

RESUMO

Devido à elevada demanda de materiais poliméricos na obtenção de produtos médico-cirúrgicos e da tendência mundial em direção à esterilização pela radiação gama, o presente trabalho constou da análise do comportamento de diversas formulações desenvolvidas quando submetidas a este tipo de radiação. Estas análises foram realizadas imediatamente após a exposição à radiação e durante o envelhecimento, às condições ambientes.

As formulações desenvolvidas foram compostas de PP-iso/PPat, à razões variantes, e de um bloqueador de radicais denominado Irganox 1010, que é um antioxidante fenólico, à concentração de 0,05 %. Para estudo da influência do bloqueador de radicais no amarelamento das formulações, foi utilizado um segundo bloqueador de radicais, denominado Tinuvin 622, que é uma amina estericamente impedida, à concentração de 0,1 %.

Formulações constituídas de PP-iso/PEBD, à razões variantes, e Tinuvin 622 foram desenvolvidas com a finalidade de se avaliar a influência do PEBD no comportamento do PP-iso irradiado já que os dois polímeros têm diferentes comportamentos quando irradiados.

Para o monitoramento do efeito da radiação nas amostras foram realizados testes de tensão-deformação, análises dos espectros de infravermelho, análises térmicas e colorimétricas.

Verificou-se através dos resultados obtidos, que reticulações e cisões de cadeia são eventos que ocorrem simultânea e competitivamente durante a exposição à radiação.

Observou-se um comportamento sinérgico entre polipropileno atático e os bloqueadores de radicais.

A degradação oxidativa foi observada para as amostras irradiadas durante o envelhecimento.

NOMENCLATURA E ABREVIATURAS

A	Absorbância
d	Espessura do filme
E	Módulo Elástico
\bar{e}	Elétron
\bar{e}_{th}	Elétron termalizado
F	Força aplicada
F _c	Fator de correção do calor de fusão
h	Constante de Planck
I	Energia radiante transmitida
I _o	Energia radiante incidente
IC	índice de Carbonila
L	Comprimento final do corpo de prova
L _o	Comprimento inicial do corpo de prova
M•	Radical livre polimérico
M*	Molécula polimérica no estado excitado
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PP-at	Polipropileno Atático
PP-iso	Polipropileno Isotático
Q	Energia de ligação do elétron ao seu orbital
Ri•	Radical livre
S _o	Área da secção transversal inicial
T	Transmitância
T _g	Temperatura de Transição Vítrea
T _m	Temperatura de Fusão Cristalina

Letras Gregas

$\Delta H_{100\%}$	Calor de fusão do material hipoteticamente 100 % cristalino
ΔH_f	Calor de fusão da amostra
ΔH_{pp}	Calor de fusão do polipropileno isotático
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência
$\bar{\nu}$	Número de onda
σ	Tensão aplicada
σ_y	Tensão no escoamento
σ_r	Tensão na ruptura
ϵ	Porcentagem de alongamento
ϵ_y	Porcentagem de alongamento no escoamento
ϵ_r	Porcentagem de alongamento na ruptura

CONTEÚDO	pag.
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 - POLIPROPILENO	5
2.1.1 - Introdução	5
2.1.2 - Características Gerais	6
2.1.3 - Propriedades do Polipropileno Isotático	8
2.1.4 - Estrutura e Morfologia do Polipropileno Isotático	10
2.1.5 - Propriedades do Polipropileno Atático	12
2.2 - POLIETILENO	12
2.2.1 - Introdução	12
2.2.2 - Polietileno de Baixa Densidade	14
2.2.1 - Características Gerais	14
2.3 - BLENDA POLIMÉRICAS	15
2.3.1 - Introdução	15
2.3.2 - Miscibilidade e Compatibilidade	16
2.4 - ESTABILIZANTES	18
2.4.1 - Introdução	18
2.4.2 - Antioxidantes Primários e Estabilizantes a Luz que Atuam como Bloqueadores de Radicais	20
2.4.3 - Decompositores de Radicais	25

2.5 - MÉTODOS DE ESTERILIZAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS.....	26
2.5.1 - Introdução.....	26
2.5.2 - Esterilização Térmica.....	26
2.5.2.1 - Calor Seco.....	28
2.5.2.2 - Calor Úmido.....	28
2.5.3 - Esterilização por óxido de Etileno.....	29
2.5.4 - Esterilização por Radiação Gama.....	30
2.6 - RADIAÇÃO GAMA.....	32
2.6.1 - Introdução.....	32
2.6.2 - Absorção da Radiação.....	33
2.6.3 - Interação da Radiação Gama com o Polímero.....	35
2.6.4 - Reações Secundárias.....	37
2.7 - EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA EM POLÍMEROS.....	38
2.7.1 - Introdução.....	38
2.7.2 - Fatores que Influenciam a Degradação Polimérica.....	41
2.8 - EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA EM POLIPROPILENO.....	43
2.9 - ESTABILIZAÇÃO DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO À RADIAÇÃO.....	48
2.10 - MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DO POLIPROPILENO.....	50
2.10.1 - Ensaio Mecânicos.....	50
2.10.1.1 - Teste de Tensão-Deformação.....	51
2.10.2 - Espectroscopia de Infravermelho.....	56
2.10.3 - Análise Térmica através da Calorimetria Diferencial de Varredura.....	59
2.10.4 - Colorimetria.....	61

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS.....	65
----------------------	----

3.1.1 - Polipropileno.....	65
3.1.2 - Polietileno de Baixa Densidade.....	66
3.1.3 - Bloqueadores de Radicais.....	67
3.2 - METODOLOGIA.....	67
3.2.1 - Processo de Mistura.....	67
3.2.2 - Moldagem por Injeção - Preparação dos Corpos de Prova para os Testes de Tensão-Deformação.....	71
3.2.3 - Preparação dos Filmes para Análise de Espectrosco- pia de Infravermelho.....	73
3.2.4 - Radiação Gama.....	74
3.2.5 - Ensaio de Tensão-Deformação.....	75
3.2.6 - Espectroscopia de Infravermelho.....	76
3.2.7 - Análises Térmicas através da Calorimetria Diferen- cial de Varredura.....	78
3.2.8 - Testes Colorimétricos.....	79

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - INTRODUÇÃO.....	81
4.2 - EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NAS AMOSTRAS TESTADAS IMEDIATA- MENTE APÓS O CICLO DE RADIAÇÃO.....	82
4.2.1 - Testes de Tensão-Deformação.....	82
4.2.2 - Espectroscopia de Infravermelho.....	94
4.2.3 - Análises Térmicas.....	97
4.2.4 - Análises Colorimétricas.....	101
4.3 - EFEITO DO ENVELHECIMENTO NAS AMOSTRAS APÓS A EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO GAMA.....	103
4.3.1 - Testes de Tensão-Deformação.....	103
4.3.2 - Espectroscopia de Infravermelho.....	110

4.3.3 - Análises Colorimétricas.....	115
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	117
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121
APÊNDICE I.....	128
APÊNDICE II.....	134

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

A utilização de materiais poliméricos na fabricação de produtos médicos tem aumentado acentuadamente nas últimas décadas.

O polipropileno isotático, PP-iso, tem se apresentado como um dos principais polímeros utilizados na área médica devido ao seu baixo custo, excelente resistência a solventes, alta temperatura de distorção, baixo peso, e por ser relativamente inerte do ponto de vista químico.

Segundo dados apresentados na Tabela 1.1, este polímero obteve o segundo lugar no volume de vendas de resinas destinadas à aplicações médicas em 1987, sendo que cerca de 65 % de seu volume foi utilizado para a fabricação de seringas descartáveis.

Os produtos utilizados na área médica são obrigatoriamente sujeitos a processos de esterilização. Atualmente, o processo de esterilização mais utilizado é via Radiação Gama.

Esta tendência à esterilização pela radiação gama é justificada pelas diversas vantagens que esta oferece sobre os métodos convencionais de esterilização (calor e óxido de etileno), tais como : facilidade e rapidez de exposição;

TABELA 1.1: DEMANDA DE MATERIAL POLIMÉRICO UTILIZADO NA PRODUÇÃO DE PRODUTOS MÉDICO-CIRÚRGICOS EM 1987, SEGUNDO LEAVERSUCH (1988).

MATERIAL	APLICAÇÃO	VENDAS - 1987 1000 ton.
<u>PVC</u>	<u>FLEXÍVEL</u>	
	Bolsas de sangue;	18
	Tubos para sangue;	16
	Bolsas IV;	6
	Luvras descartáveis.	9
	<u>RÍGIDO</u>	
	Mat. para laboratório;	14
	Partes moldadas IV (filtros, válvulas e conectores para IV);	5
	Embalagens médicas;	59
	Acessórios hospitalares (pinças, garras, etc);	52
Capsulas, containers;	18	
Cesto de lixo.	5	
<u>POLIPROPILENO</u>	Seringas	50
	Materiais para hospital	14
	Equipamento IV	2
	Fibras	21
<u>POLIESTIRENO</u>	Mat. para laboratório	18
	Embalagens médicas	7
	Dispositivos, tubos	7
<u>POLIETILENO</u>	Tubos, compartimentos fechados	22
<u>ABS</u>	Conjuntos de adminis- tração IV	4
	Filtros para sangue	2
	Cassetes IV	1
	Drip chambers	0.5
	Ap. para diagnóstico	2
	Ap. para monitoração	2
	Instrumentos	2
	Dispositivos eletrônicos	1
Computadores médicos	0.5	
<u>TOTAL</u>		348

eficiência de esterilização; alto poder de penetrabilidade; geralmente não há formação de produtos tóxicos, nem de resíduos da radiação; e em grandes quantidades, o custo não pode ser considerado dispendioso.

Porém, a interação da radiação γ com o polipropileno isotático resulta em severa degradação quando este é submetido à doses requeridas para esterilização. Esta degradação manifesta-se como fragilização e amarelamento do polímero e ocorre devido à formação de radicais livres durante o processo de radiação, os quais conduzem às modificações estruturais.

Este processo degradativo, porém, não se limita apenas ao período de radiação. Sendo o PP-iso um polímero semicristalino, uma grande população de radicais formados durante a radiação permanecem presos na região cristalina, os quais migram lentamente até a interface da região amorfa-cristalina, dando prosseguimento às alterações estruturais.

A degradação do PP-iso pode ser minimizada pela redução da dose de radiação ou através da incorporação de aditivos que têm por finalidade diminuir a população de radicais presentes.

Como a redução da dose é inviável do ponto de vista prático, pois não efetivaria a esterilização, sistemas estabilizantes devem ser desenvolvidos com a finalidade de reduzir a degradação do PP-iso.

Com o objetivo de estabilizar o PP-iso irradiado, Williams e Dunn (1983b) propuseram a incorporação de um polímero de baixo peso molecular e amorfo ao PP-iso, cuja função seria a de conferir mobilidade a sua região amorfa, acelerando a recombinação e desativação dos radicais presentes. O polímero utilizado não foi discriminado.

Kostoski et al. (1986) estudaram o comportamento mecânico e térmico de blendas PP-iso/PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), à razões de 0/100 a 100/0, ressaltando a importância da incorporação do PEBD ao PP-iso na estabilização à radiação, visto que o PEBD é mais resistente à radiação que o PP-iso.

Com a finalidade de adequar as propriedades do PP-iso à utilização na área médica, no presente trabalho, foram desenvolvidas formulações com vários sistemas estabilizantes.

Tais sistemas são constituídos basicamente por um bloqueador de radicais e um polímero amorfo (Polipropileno Atático, PP-at), ou pouco cristalino (PEBD), à concentrações que variam de 0 a 10 %.

Com a finalidade de monitorar o amarelamento causado pela radiação, as blendas constituídas de PP-iso/PP-at foram aditivadas com dois tipos de bloqueadores de radicais, amínico e fenólico, em separado.

A degradação causada pela radiação gama foi monitorada através de ensaios mecânicos, medição da banda de carbonila nos espectros de infravermelho, ensaios térmicos e colorimétricos. Estes testes foram realizados imediatamente após à exposição das amostras à radiação e durante um período de envelhecimento às condições ambientes.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os principais aspectos sobre os materiais utilizados, blendas poliméricas, métodos de esterilização existentes, radiação gama, efeito da radiação gama em polímeros, especialmente em polipropileno, estabilização de polipropileno e os principais métodos utilizados para a avaliação da degradação e estabilização de polímeros.

2.1 - POLIPROPILENO

2.1.1 - INTRODUÇÃO

A descoberta e a comercialização de materiais termoplásticos teve seu início na década de 30. Desde então muitos polímeros surgiram e os mecanismos de polimerização foram cada vez mais se aperfeiçoando. O primeiro membro da família das poliolefinas que se tornou conhecido cientificamente foi o polimetileno (1898), seguido do polietileno de baixa densidade (1935 - 1939) e do polietileno de alta densidade (1953).

Em 1954, Natta descobriu que o propeno poderia ser

polimerizado pelo uso de catalisadores de coordenação, como por exemplo o $TiCl_3 - Al(C_2H_5)_3$, dando origem ao polipropileno isotático e tendo como subproduto o polipropileno atático.

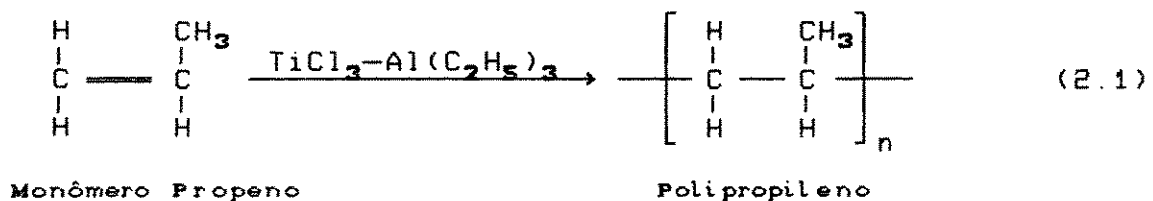
A produção industrial do polipropileno foi iniciada em 1957 por Montecatini, que colaborou com Natta e exerceu controle da patente desta polimerização.

A utilização de outros sistemas de catalisadores de coordenação dão origem ao polipropileno sindiotático. Porém, este não alcançou importância comercial relevante.

Frank (1968) publicou um excelente trabalho sobre o polipropileno, ressaltando suas principais propriedades e comportamentos.

2.1.2 - CARACTERÍSTICAS GERAIS

O polipropileno é um polímero termoplástico, linear, produzido através da polimerização do monômero propeno com catalisadores estereoespecíficos, do tipo $TiCl_3$ com compostos alquila-alumínio.



Segundo Frank (1968), este tipo de polimerização dá origem a duas frações diferentes de polipropileno : uma fração amorfa, borrachosa e solúvel; e outra altamente cristalina, rígida e insolúvel. Estudos cristalográficos demonstraram que a fração amorfa pode ser classificada como Polipropileno Atático (PP-at),

com densidade entre $0,86$ e $0,89 \text{ g/cm}^3$, sendo um subproduto do processo de polimerização estereoespecífica; enquanto que a fração cristalina é classificada como Polipropileno Isotático (PP-iso), com densidade próxima a $0,91 \text{ g/cm}^3$.

Estes estudos deram origem ao conceito de polimerização estereoespecífica e estereorregularidade em cadeias poliméricas, isto é, aos vários estágios de taticidade (atático, isotático e sindiotático). A figura 2.1 apresenta as três configurações do polipropileno segundo sua taticidade.

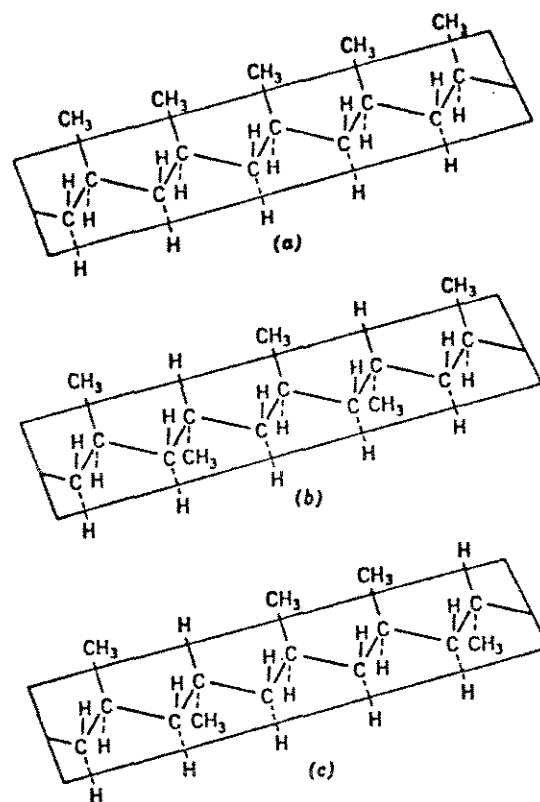


Figura 2.1: Configurações do polipropileno segundo sua taticidade (a) isotático, (b) atático e (c) sindiotático, de acordo com Canevarolo (1982).

O polipropileno sindiotático pode ser polimerizado através de sistemas de catalisadores compostos de triacetil-acetonato de vanádio e $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. Neste trabalho serão abordadas somente as características do polipropileno isotático e atático.

2.1.3 - PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO

Devido ao seu carácter cristalino, o polipropileno isotático é solúvel apenas à temperaturas elevadas, acima de 80°C , nos chamados bons solventes, tais como, xileno, tetralina, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos clorados. Este polímero apresenta temperatura de fusão cristalina (T_m) na faixa de $160-170^\circ\text{C}$ e temperatura de transição vítrea (T_g) entre -20 e 0°C .

O polipropileno isotático possui boa resistência química a solventes à temperatura ambiente e é um bom isolante elétrico. Além disso, este polímero é translúcido, facilmente colorido e possui boa estabilidade dimensional.

As propriedades mecânicas do polipropileno isotático são largamente influenciadas por sua cristalinidade. Devido a sua temperatura de fusão cristalina ser relativamente alta, quando em comparação a outros plásticos, sua fase cristalina lhe confere uma certa resistência mecânica até altas temperaturas. Por outro lado, a utilidade do polipropileno é limitada por sua fragilidade na faixa de transição vítrea.

Os dois fatores que mais afetam as propriedades do polipropileno são o peso molecular e a taticidade, sendo que a processabilidade e as propriedades reológicas são dependentes do primeiro, enquanto que as propriedades mecânicas são dependentes

de ambos.

O polipropileno isotático, que é citado comercialmente apenas como polipropileno, é um dos termoplásticos mais utilizados, apresentando inúmeras aplicações, as quais são apresentadas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 : Aplicações gerais do polipropileno isotático, atático e polietileno de baixa densidade, segundo diversos autores.

POLÍMERO	APLICAÇÕES	REFERÊNCIA
<u>Polipropileno Isotático</u>	<p>Moldagem por injeção: Indústria médica e farmacêutica (seringas), eletrodomésticos, móveis, engradados, recipientes, brinquedos e componentes para indústria automobilística.</p> <p>Moldagem por sopro : Indústria automobilística, brinquedos e frascos em geral.</p> <p>Extrusão : Fitas para sacaria trançada, monofilamentos para cordas, tubos, chapas para termoformagem e filmes para embalagens</p>	Catálogo Técnico da Polibrasil S.A.
<u>Polipropileno Atático</u> ⁽¹⁾	Seringas descartáveis, revestimentos de fundo de carpetes, enchimentos de cabos telefônicos, impermeabilizações de papel e papelão e mistura com betume para produção de impermeabilizante asfáltico.	Catálogo Técnico da Polibrasil S.A.
<u>Polietileno de baixa densidade</u>	Garrafas, bacias, recipientes, tampas para bisnagas, sacos, chapas, canos, isolamento de cabos e fios elétricos, revestimento de papel, base para carpetes e monofilamentos	Catálogo Técnico da Empresa Poliolefinas S.A.

(1) O Polipropileno é um componente da mistura utilizada para as referidas aplicações

2.1.4 - ESTRUTURA E MORFOLOGIA DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO

Como mencionado anteriormente, o polipropileno isotático é um polímero semicristalino. Sua cinética de cristalização é bastante complexa, apresentando uma taxa média de crescimento de cristais, quando comparada à do polietileno, que é bastante alta. O grau de cristalinidade do polipropileno isotático depende das condições de cristalização, de sua história térmica, do peso molecular e de sua distribuição.

A presença de grupos metila neste polímero limita de certa forma o movimento de suas moléculas e por isso, a cristalização raramente excede 65 a 75 %, mesmo quando o material apresenta uma isotaticidade de 95 a 97 %.

A forma de agregação das moléculas determina a estrutura do cristal, enquanto que, a agregação dos cristais define a estrutura morfológica (esferulitos ou cristais isolados).

O polipropileno isotático cristalizado a partir do material fundido conduz à formação de esferulitos, sendo que, dependendo das condições de cristalização, podem ser produzidas ao menos duas formas esferulíticas diferentes simultaneamente : alfa I e alfa II.

Nos estudos realizados por Padden e Keith (1979), foram observados quatro tipos diferentes de formações esferulíticas.

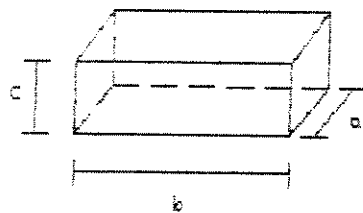
A taxa de resfriamento do polipropileno isotático afeta o número e o tamanho de tais esferulitos. Portanto, o crescimento destes deve ser bem controlado para obtenção das propriedades desejadas. Em um resfriamento lento é formada uma pequena quantidade de núcleos, resultando em uma pequena quantidade de esferulitos. Enquanto que, em um resfriamento rápido, uma grande

quantidade de núcleos são formados, resultando em uma grande quantidade de pequenos esferulitos.

A forma cristalina do polipropileno isotático pode ser definida por uma célula representativa, denominada Célula Unitária, que constitui o menor volume do cristal que pode ser igualmente repetida ao longo de todo o cristal. Uma determinada forma cristalina será constituída pelo "empilhamento" ordenado de células unitárias.

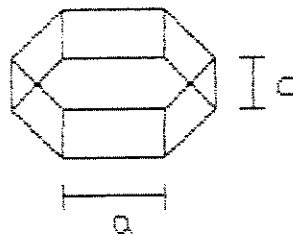
De acordo com Frank (1968), o polipropileno isotático geralmente cristaliza em duas formas cristalinas que podem ser representadas pelas suas respectivas células unitárias : monoclinica e hexagonal.

A célula monoclinica possui os seguintes parâmetros geométricos :



$$a = 6,65 \text{ \AA} ; b = 20,96 \text{ \AA} ; c = 6,5 \text{ \AA} \text{ e } \beta = 99^{\circ}26'.$$

A célula hexagonal por sua vez apresenta os seguintes parâmetros :



$$a = 12,74 \text{ \AA} ;$$

$$c = 6,35 \text{ \AA}.$$

Através de estudos de Raios X realizados por Natta em suas pesquisas básicas, tomando como padrão a célula unitária

monoclínica, contendo 4 cadeias e 12 unidades monoméricas, com densidade calculada de $0,936 \text{ g/cm}^3$; foi concluído que as cadeias de polipropileno isotático têm conformação helicoidal, onde três unidades monoméricas estão distribuídas em torno de uma hélice (Frank, 1968).

2.1.5 - PROPRIEDADES DO POLIPROPILENO ATÁTICO

O polipropileno atático é um polímero amorfo, que à temperatura ambiente, apresenta-se como um produto sólido/pastoso, de cor branca/leitosa, não é tóxico nem corrosivo, sendo solúvel, devido à sua própria estrutura.

O polipropileno atático é utilizado, na maioria das vezes, como componente de misturas. As mais importantes aplicações são apresentadas na Tabela 2.1.

As propriedades físicas deste polímero variam de acordo com as condições de processo; e desde que este é um subproduto da polimerização do polipropileno isotático, suas características gerais podem se apresentar dentro de uma ampla faixa de variação.

A densidade do polipropileno atático apresenta-se entre $0,86 - 0,89 \text{ g/cm}^3$ e seu ponto de amolecimento entre $100 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.2 - POLIETILENO

2.2.1 - INTRODUÇÃO

Segundo Saunders (1973), a conversão do etileno em polietileno foi realizado inicialmente em 1933 por Fawcett e Gibson da Imperial Chemical Industries, ICI, durante o

experimento da reação entre etileno e benzaldeído a alta pressão. O produto desta polimerização foi um polímero ramificado com alto peso molecular, ou seja, o polietileno de baixa densidade. A primeira planta comercial de polietileno de baixa densidade (PEBD) iniciou sua produção em 1939 e até 1955 todo o polietileno comercial era produzido pelo processo de alta pressão.

Em 1953, foram patenteados vários processos de fabricação de polietileno de alta densidade (PEAD), utilizando catalisadores heterogêneos à baixas pressões.

A diferença básica entre o PEBD e o PEAD está no grau de ramificação presentes. Estas reduzem a habilidade de empacotamento das cadeias poliméricas, e conseqüentemente, dificultam a formação dos cristais.

O PEBD produzido pelo Processo à Altas Pressões é denominado polietileno ramificado, pois possui um número de ramificações muito grande quando comparado ao PEAD.

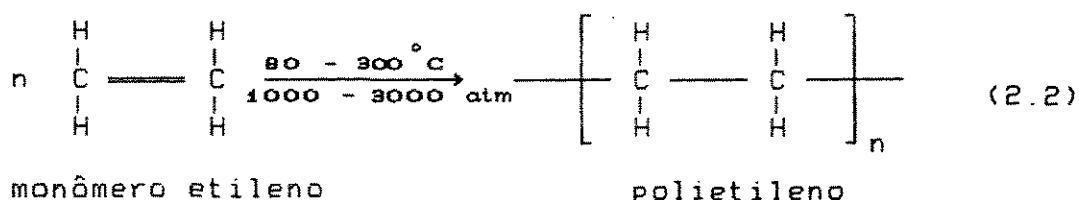
Segundo Allen (1983), o PEBD possui aproximadamente duas pequenas cadeias ramificadas a cada 100 átomos de carbono da cadeia principal, enquanto que o PEAD possui em torno de cinco grupos metila a cada 1000 átomos de carbono. O grau de cristalinidade do PEAD é de 60 a 70%, e a do PEBD é de aproximadamente de 50%.

Neste trabalho foram desenvolvidas formulações com o PEBD, e portanto, serão apresentadas apenas as suas características.

2.2.2 - POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

2.2.2.1 - CARACTERÍSTICAS GERAIS

Segundo Saunders (1973), o polietileno de baixa densidade é produzido pela polimerização via radical livre em um reator tubular ou em uma autoclave, à temperatura de 80-300 °C e à pressão de 1000 a 3000 atm, utilizando como iniciador de radical livre o oxigênio ou um peróxido orgânico, e como agente de transferência de cadeia o hidrogênio, que tem a função de controlar o peso molecular do polímero.



Devido aos diferentes graus de ramificação apresentados pelos dois tipos de polietileno, tem-se propriedades diferentes entre os mesmos. O PEBD, que é o mais ramificado, apresenta menor densidade, ponto de fusão cristalina, rigidez e temperatura de amolecimento, enquanto que a permeabilidade a gases e vapores são mais elevadas.

O PEBD possui uma temperatura de fusão cristalina de 110 °C e temperatura de transição vítrea de -125 °C. O limite de cristalinidade atinge aproximadamente 50%, com densidades entre 0,91-0,925 g/cm³.

O polietileno pode ser considerado uma parafina de alto peso molecular e inerte. Sendo este polímero cristalino e não havendo

interação específica com qualquer tipo de solvente, o polietileno pode ser considerado insolúvel à temperatura ambiente. Porém, à temperaturas mais elevadas, entre 60 e 80°C, apresenta considerável solubilidade em hidrocarbonetos, como por exemplo tolueno, xileno e dicloroetileno.

Este polímero não é afetado pela maioria dos ácidos, álcalis e soluções aquosas. A oxidação, no entanto, ocorre na presença de ar, quando o material é exposto à luz ultravioleta e/ou à temperaturas elevadas.

2.3 - BLENDA POLIMÉRICAS

2.3.1 - INTRODUÇÃO

A década de 30 deu início à descoberta e comercialização de muitos materiais termoplásticos. Desde então, muitos polímeros surgiram e os mecanismos de polimerização foram cada vez mais se aperfeiçoando.

Cada novo polímero desenvolvido possuía características e utilidades próprias, resultado de um desenvolvimento extremamente dispendioso.

A necessidade de polímeros com características intermediárias em relação às dos já existentes levou ao aparecimento de técnicas economicamente vantajosas de modificação destes. A primeira técnica de modificação utilizada foi a copolimerização, que consiste da polimerização de dois ou mais monômeros diferentes; e a segunda técnica consiste da fabricação de blendas poliméricas.

As blendas poliméricas são definidas como misturas de

polímeros realizadas por processos físicos, onde não ocorre formação de ligações químicas covalentes entre seus componentes, podendo ocorrer ligações intermoleculares como dipolo-dipolo, pontes de hidrogênio e forças de Van der Waals.

O processo de desenvolvimento de uma blenda polimérica se resume na obtenção de homogeneidade e compatibilidade durante a incorporação de um polímero ao outro em equipamentos normais de mistura, tais como; "dry blender", extrusoras, calandras ou moinho de rolos, "banbury", etc (Hage, 1989).

O único custo de processo advém da etapa de mistura que é semelhante àquela de incorporação de aditivos à etapa de polimerização ou copolimerização. Portanto, empresas que possuam infraestrutura para fabricar compostos podem desenvolver blendas poliméricas, pelo menos dentro das limitações de seus equipamentos de mistura.

2.3.2 - MISCIBILIDADE E COMPATIBILIDADE

Os termos miscibilidade e compatibilidade têm sido abordados com certa controvérsia pela literatura especializada. Ambos os termos foram muitas vezes tratados como sinônimos, o que não é correto.

De acordo com Hage (1989), o melhor sinônimo de miscibilidade deveria ser solubilidade. Uma blenda é dita miscível quando os segmentos moleculares dos componentes poliméricos se misturam intimamente, não havendo qualquer segregação entre as moléculas, ou seja, sem haver separação entre as fases. Esta definição está de acordo com o conceito de solução, ou seja, uma mistura de moléculas de solvente e soluto

formando uma única fase. Esta é a principal razão da analogia miscibilidade - solubilidade.

Uma blenda polimérica miscível pode ser definida como uma solução de um polímero em outro, onde o polímero em menor concentração pode ser chamado de soluto e aquele em maior concentração pode ser chamado de solvente. O termo solubilidade dificilmente é usado para se definir a blenda miscível porque no início dos estudos de blendas poliméricas, a maior parte destas eram imiscíveis, descartando-se assim o termo supracitado. Blendas poliméricas completamente miscíveis foram descobertas mais recentemente e só então decidiu-se utilizar o termo miscibilidade.

Compatibilidade é um termo mais geral, com uma maior diversidade de significados e implicações. A compatibilidade representa estados de mistura onde certas propriedades ou resultados desejados são atingidos.

Um sistema considerado imiscível, ou seja multifásico, pode apresentar boa compatibilidade desde que haja boa interação entre as fases, principalmente na região da interface. Quando um sistema é solicitado mecanicamente, a transferência de tensões de uma fase para outra ocorre na interface. Se não houver boa interação nesta região, haverá um acúmulo de tensões que levará a um processo de falha. Esta falha ocorre a níveis de tensões bastante inferiores à resistência de cada fase.

O desenvolvimento da Teoria das Soluções aplicadas aos polímeros realizado por Hage (1989), levou à conclusão de que a miscibilidade de polímeros em blendas torna-se difícil de ser atingida.

O estudo dos critérios termodinâmicos não é o objetivo deste

trabalho, portanto, o desenvolvimento da teoria anteriormente citada não será apresentado.

Um fator que tem grande influência na compatibilidade e na miscibilidade de uma blenda polimérica é a cristalinidade. Polímeros conhecidos como cristalinos são constituídos de uma fase cristalina e outra amorfa; portanto, este tipo de polímero apresenta por si só duas fases. Quando este é incorporado a uma blenda, deve-se estar consciente de que não se obtêm um sistema totalmente miscível, desde que um polímero é constituído de duas fases. Isto significa que as chances de se obter um sistema compatível diminuem.

Blendas compatíveis onde pelo menos um componente é cristalizável são geralmente miscíveis no estado fundido, mas durante o resfriamento, esta blenda se separa em duas ou mais fases. No caso em que um componente se cristaliza e outro permanece amorfo, podem existir diversas fases como : fase cristalina, fase amorfa do polímero cristalino, mistura de ambas fases amorfas e finalmente a fase amorfa do polímero amorfo.

O grande problema da existência das diversas fases está na geração de inúmeras interfaces dentro do sistema, as quais podem colocar em risco a compatibilidade do sistema, pois nestas interfaces ocorre a concentração de tensões.

2.4 - ESTABILIZANTES

2.4.1 - INTRODUÇÃO

Os polímeros estão sujeitos à degradação durante os diferentes estágios de seu ciclo de vida, ou seja, durante a

polimerização, estocagem, processamento e utilização final. A degradação, que consiste na alteração da estrutura química do polímero, provocada por agentes químicos e/ou físicos, pode causar modificações irreversíveis nas propriedades destes materiais, conduzindo a modificações indesejáveis das características necessárias ao seu adequado desempenho.

A incorporação de estabilizantes ao sistema polimérico pode minimizar ou até mesmo eliminar os efeitos degradativos a que estes estão sujeitos, desde que sua escolha preencha os requisitos básicos a sua atuação.

Os estabilizantes devem possuir adequada capacidade de mistura e boa compatibilidade com o polímero, com elevada permanência; deve ter boa estabilidade térmica e à luz, não devendo deteriorar-se facilmente em presença de oxigênio, umidade e microorganismos. Deve-se ainda levar em consideração a volatilidade do estabilizante, pois aqueles que se volatilizam facilmente nas condições de processamento ou utilização irão acarretar baixo desempenho do componente moldado. Quanto às características necessárias para utilização final do polímero, no caso em que estes sejam utilizados como embalagens de alimentos ou em produtos de uso médico, o material deverá ser atóxico e por consequência, o estabilizante também. Ainda, os estabilizantes não devem provocar alterações nas propriedades físicas do polímero de modo a prejudicá-lo, devendo ter baixo custo e boa eficiência.

Quando o polipropileno é submetido à radiação γ durante o ciclo de esterilização, ocorre a formação de radicais livres, que em contato com o oxigênio formam radicais peróxi ($ROO\cdot$) e alcoóxi ($RO\cdot$). Estes radicais abstraem o hidrogênio da cadeia polimérica para formar hidroperóxidos ($ROOH$), alcoóis (ROH) e novos radicais

livres (R^\bullet). Os radicais livres podem combinar-se novamente com o oxigênio e continuar este ciclo destrutivo (item 2.8).

2.4.2 - ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS E ESTABILIZANTES À LUZ QUE ATUAM COMO BLOQUEADORES DE RADICAIS

Segundo Agnelli (1991), uma das maneiras de se eliminar ou retardar estes processos de degradação oxidativa é interceptando os radicais livres, que propagam a cadeia cinética, conduzindo à deterioração do polímero. Os estabilizantes que agem desta maneira são classificados como antioxidantes primários ou terminadores de cadeia. Estes antioxidantes primários podem reagir com os radicais livres por adição, transferência de elétrons ou, mais frequentemente, por transferência de hidrogênio.

Os aditivos primários mais utilizados em sistemas poliméricos são os fenóis estericamente impedidos e as aminas secundárias. O mecanismo de atuação destes antioxidantes é descrito na figura 2.2.

Os fenóis estericamente impedidos estão disponíveis em uma larga variedade de estruturas. As aminas são produtos eficientes, porém normalmente utilizados em elastômeros vulcanizados na cor preta, devido a sua forte tendência à alteração de cor. Por este motivo, torna-se bastante restrita a utilização de aminas em termoplásticos.

No mercado brasileiro existe uma grande variedade de fenóis estericamente impedidos, sendo que os mais largamente utilizados são os Irganox^(*).

(*) Marca Registrada Ciba-Geigy.

Representação geral : $AH + ROO\cdot \longrightarrow A\cdot + ROOH$

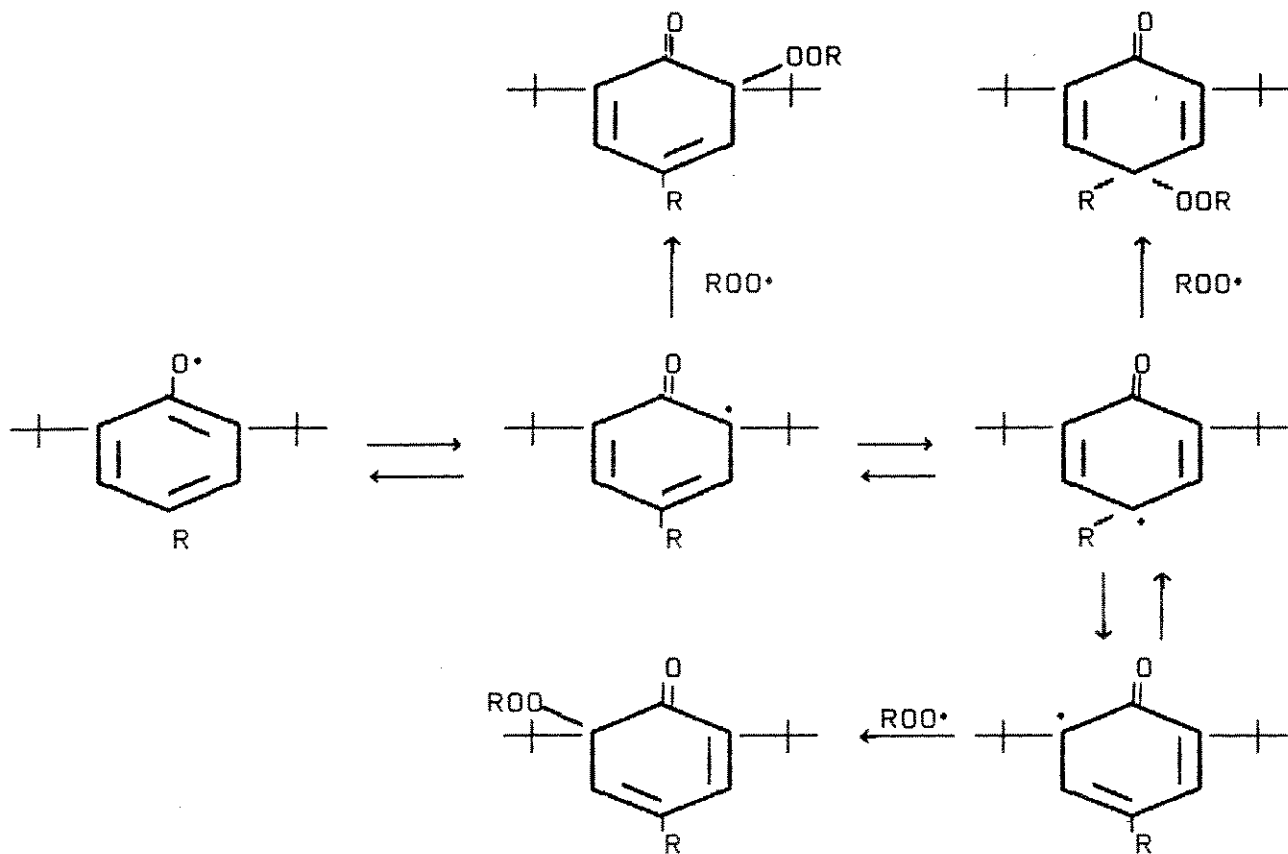
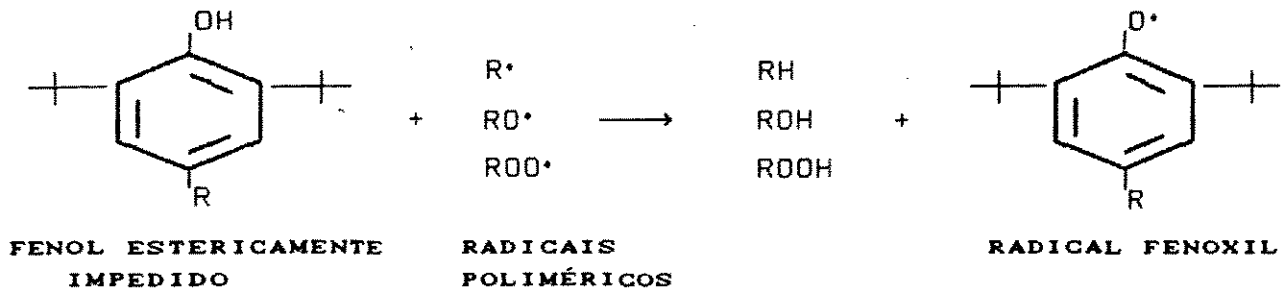


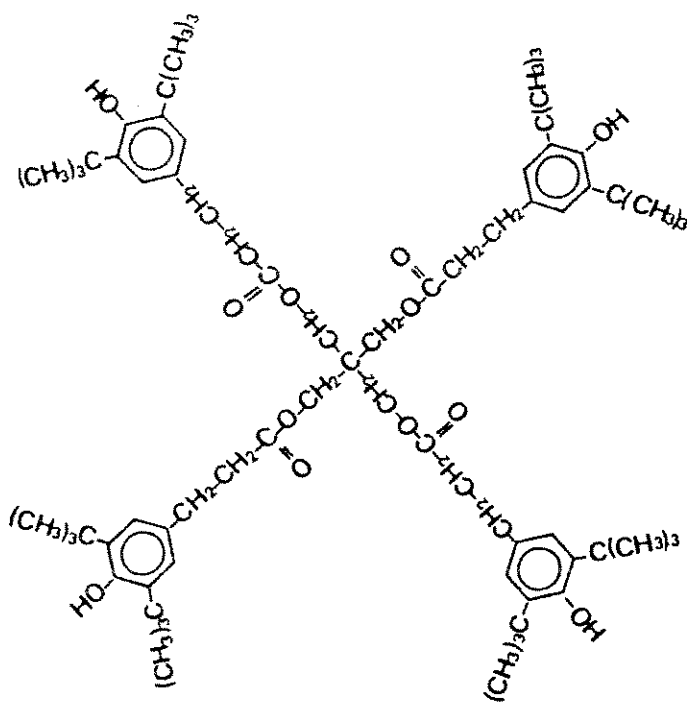
Figura 2.2 : Mecanismo de estabilização dos antioxidantes primários (fenóis estericamente impedidos), de acordo com Catálogo Técnico da Ciba Geigy, 1991.

A seguir serão apresentadas as principais características do Irganox 1010, um dos antioxidantes fenólicos mais utilizados em termoplásticos.

Irganox 1010

Este antioxidante é altamente eficiente, apresentando boa compatibilidade com o polímero, alta resistência à extração e baixa volatilidade. É inodoro e insípido. A gama de aplicações compreende as poliolefinas como o polipropileno, polietileno, polibuteno; as poliamidas e as poliuretanas, entre outras. Este estabilizante possui aprovação para uso em embalagens alimentícias em todos os países que possuem regulamentações específicas.

O Irganox 1010 apresenta a seguinte estrutura química :



Pentaeritritol - tetrakis (3-(3,5-di-terc. butil-4 hidroxil fenil) -propionato

Estabilizantes baseados em aminas derivadas da 2,2,6,6 tetrametil piperidina, que atuam como antioxidantes bloqueadores de radicais, mas também têm outros tipos de efeitos protetivos de estabilização à luz, vêm sendo empregados com boa eficiência na proteção de vários sistemas poliméricos. Tais aditivos formam a classe das aminas estericamente impedidas, que são denominadas comercialmente como "HALS" e genericamente enquadradas como estabilizantes à luz (Agnelli,1991).

O mecanismo exato de estabilização das aminas estericamente impedidas não foi ainda completamente elucidado. Porém, acredita-se que sua estrutura seja alterada durante a exposição à luz UV, formando radicais nitroxil, que capturam radicais alquila dando origem a éteres hidroxilamina. Na sequência, estes éteres reagem com os radicais peróxi, interrompendo o processo degradativo e regenerando radicais nitroxil. O mecanismo supracitado é descrito a seguir :

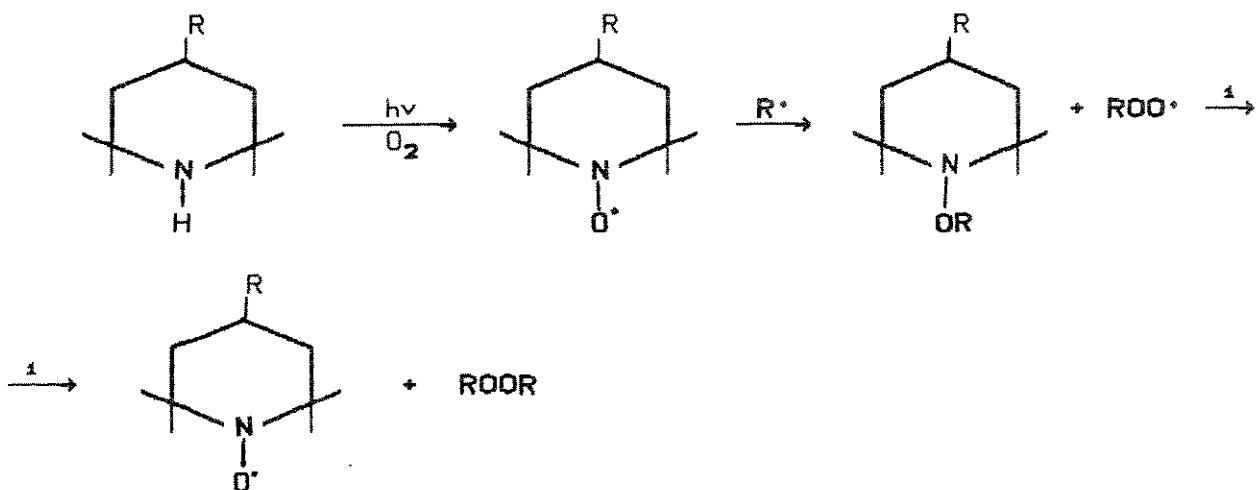


Figura 2.3 : Mecanismo de estabilização das aminas estericamente impedidas, "HALS", segundo Gächter e Müller (1983).

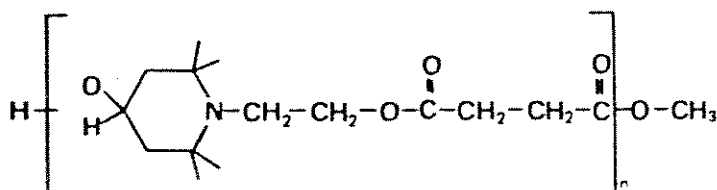
Um exemplo de amina estericamente impedida disponível no mercado é o Tinuvin 622 (*), cujas principais características são apresentadas abaixo.

Tinuvin 622

O Tinuvin 622 é uma amina estericamente impedida, classificada como um estabilizante à luz. Além de conferir uma elevada estabilidade à luz em substratos poliolefínicos, não apresenta influência negativa na cor dos polímeros e possui baixa tendência à migração. Apresenta baixa volatilidade e boa compatibilidade com a maioria dos materiais poliméricos.

Este estabilizante possui aprovação do FDA (Food and Drug Administration), podendo ser utilizado em embalagens alimentícias e em materiais para utilização na área médica.

A estrutura do Tinuvin 622 é a seguinte :



Poli-(succinato de N-β-Hidroxietil- 2,2,6,6 - tetrametil -4- hidroxil - piperidina).

Dunn et al. (1982) apresentaram um sistema modelo para comparar a estabilidade térmica e a atividade de captura de radicais de diversos estabilizantes em solução.

Nos estudos de Carlsson et al. (1982), foram discutidos o mecanismo de atuação das aminas estericamente impedidas, sendo

(*) Marca Registrada Ciba-Geigy.

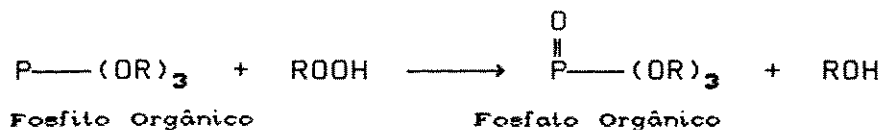
concluído que estas, além de atuarem como decompositores de radicais, agem também como antioxidantes primários.

2.4.3 - DECOMPOSITORES DE RADICAIS

Um outro tipo de antioxidante muito utilizado na estabilização de polímeros são os antioxidantes secundários que têm como função a decomposição de peróxidos em produtos estáveis. Os estabilizantes desta categoria mais utilizados são os tioésteres e os fosfitos.

Os mecanismos de estabilização polimérica por estes antioxidantes são apresentados na figura 2.4.

Fosfito:



Tioeter:

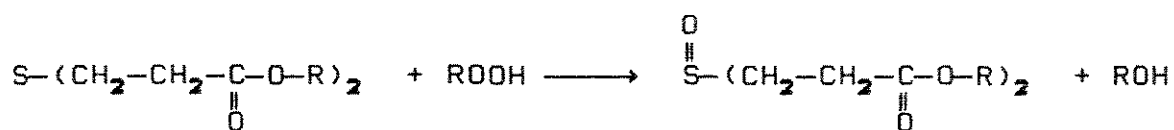


Figura 2.4 : Mecanismos de estabilização de polímeros através de antioxidantes secundários, segundo Capolupo e Chupta (1988).

Williams et al. (1982) estudaram o efeito da utilização de sistemas estabilizantes compreendidos por aminas estericamente impedidas e tioésteres em polipropileno. Os resultados

apresentaram um efeito antagonístico quando os tioésteres foram adicionados às aminas, indicando que estas são bloqueadores de radicais mais efetivos na ausência de tioésteres.

2.5 - MÉTODOS DE ESTERILIZAÇÃO EM MATERIAIS POLIMÉRICOS

2.5.1 - INTRODUÇÃO

A demanda de materiais poliméricos em aplicações na indústria médico-farmacêutica tem aumentado acentuadamente nas últimas décadas. É evidente a necessidade da ausência de microorganismos, ou seja, a esterilidade total destes materiais. Neste sentido, vários métodos de esterilização vêm sendo desenvolvidos nos últimos anos.

Na tabela 2.2 são apresentados os principais polímeros utilizados na área médica, bem como, os métodos de esterilização a que são submetidos.

Dentre os diversos processos existentes, destacam-se a esterilização térmica, esterilização por óxido de etileno (DET) e esterilização via radiação γ . Estes principais processos serão abordados a seguir segundo suas principais características.

2.5.2 - ESTERILIZAÇÃO TÉRMICA

O processo de esterilização térmica pode ser subdividido em 2 tipos: esterilização por calor seco e esterilização por calor úmido. O controle do processo, em ambos os casos, é normalmente realizado através das variáveis tempo, temperatura e pressão de exposição das peças a serem esterilizadas.

Tabela 2.2 : Métodos de esterilização aplicáveis à vários polímeros, de acordo com Landfield (1980).

Polímero	Métodos de Esterilização
Acrílicos	Amolecem quando esterilizados em autoclaves. A radiação pode causar degradação química, porém, à doses esterilizantes, estes polímeros comportam-se satisfatoriamente. A esterilização por óxido de etileno não é aplicável a artigos moldados devido aos maus resultados de penetração do gás.
Acetato de Celulose	A esterilização por DET pode ser aplicada, enquanto que a radiação pode reduzir o alongamento.
Fluorocarbonos	Calor e gás podem ser utilizados. A radiação não é aceitável no caso do PTFE. Copolímeros etileno/propileno fluoratados são resistentes à radiação.
Polipropileno	Podem ser autoclavados ou esterilizados a gás. Degradam sob radiação.
Silicones	Métodos gasosos geralmente resultam em lenta difusão destes para fora do material. Moderadamente estável à radiação.
PVC	Esterilizável por DET. Amarela e ocorre cisão de cadeia quando submetido a radiação.

2.5.2.1 - CALOR SECO

A esterilização pelo calor seco pode ser realizada na chama de um bico de gás ou em estufas de ar quente. A temperatura mínima a que são expostos os materiais a serem esterilizados é de 160 °C.

De acordo com Cairutas (1985), como o ar quente penetra lentamente no material, a esterilização exige um aquecimento prolongado e, por isso; este agente esterilizante só deve ser utilizado quando o contato direto do material com o vapor sob pressão é injustificável ou indesejável.

Este tipo de esterilização é muito pouco utilizada em materiais poliméricos devido às altas temperaturas necessárias para eficácia do processo. Polímeros com baixo ponto de amolecimento podem sofrer distorções e variações em suas propriedades. Aqueles com ponto de amolecimento superior à temperatura de exposição podem ser degradados pelo oxigênio, sendo portanto, importante que o processo seja realizado em atmosfera inerte.

2.5.2.2 - CALOR ÚMIDO

Os processos de esterilização por calor úmido são geralmente realizados em autoclaves. Os materiais a serem esterilizados são expostos ao vapor saturado, à temperaturas superiores a 100°C, podendo estar ou não sob pressão.

A utilização do vapor saturado permite menores temperatura e tempo de exposição que o processo do calor seco, para que o mesmo efeito seja obtido.

Este processo de esterilização é bem eficiente e não é dispendioso, apenas não podendo ser utilizado em substâncias sensíveis ao calor e à umidade. Segundo especialistas em esterilização, um sério problema associado a este tipo de esterilização está na dificuldade de se manter a temperatura mínima de esterilização na faixa de 100-120°C no interior de todo o volume útil da autoclave, uma vez que a distribuição da temperatura é normalmente irregular, pois depende da capacidade calorífica dos materiais que preenchem seu volume.

2.5.3 - ESTERILIZAÇÃO POR ÓXIDO DE ETILENO

Conforme Landfield (1980), a utilização do óxido de etileno gasoso como meio de esterilização em materiais poliméricos foi o processo mais utilizado nos Estados Unidos na década passada, devido a sua grande eficácia.

De acordo com Skiens (1980), apesar de sua eficiência e de ser relativamente inerte aos polímeros, o óxido de etileno gasoso apresenta algumas limitações como a necessidade de se esterilizar o material em embalagens abertas ou com porosidade especial para difusão e penetração do gás. Este tipo de esterilização requer ainda um período de desgaseificação, podendo deixar resíduos indesejáveis no produto. Em adição a este problema, têm surgido restrições ao uso do OET em razão das propriedades tóxicas deste gás, pois dependendo de sua concentração no ambiente, pode causar desde irritação nas vias respiratórias até doenças de natureza mutagênicas e carcinogênicas.

Atualmente, este processo ainda é amplamente utilizado, embora a tendência mundial seja a esterilização pela radiação γ .

2.5.4 ESTERILIZAÇÃO POR RADIAÇÃO γ

Devido às dificuldades e limitações apresentadas pelos métodos de esterilização térmica e óxido de etileno (OET) em materiais médico-cirúrgicos, e considerando a garantia de esterilização que a radiação γ proporciona, existe uma tendência mundial em direção ao uso das radiações como meio de esterilização.

Além das razões supracitadas, esta tendência pode ser ainda justificada pelas diversas vantagens que a radiação γ oferece como meio de esterilização, tais como:

- Facilidade e rapidez de exposição;
- Alto poder de penetrabilidade, podendo esterilizar peças fechadas já embaladas, sem qualquer prejuízo de eficiência;
- Frequentemente, não há a formação de produtos tóxicos, nem de resíduos da radiação;
- Além de que, em grandes quantidades de material esterilizado, o custo não pode ser considerado dispendioso.

Os equipamentos de irradiação industrial funcionam geralmente com um sistema de esteiras, onde o material a ser esterilizado é previamente acondicionado em recipientes fechados de alumínio, que percorrem um trajeto fixo, o que determina o tempo de exposição, e por consequência, a dose recebida pela fonte de radiação.

As doses requeridas para esterilização de artigos médicos dependem de regulamentações governamentais de cada país. Segundo Skiens (1980), as doses de radiação utilizadas para a esterilização, embora variem muito de processo para processo ou de equipamento para equipamento, geralmente encontram-se na faixa

de 1 a 5 Mrad, sendo que o valor mais amplamente aceito é de 2,5 Mrad. Esta é a dose mais utilizada na maioria dos países, porém na Suíça, a dose requerida para esterilização é de 3,5 Mrad. Valores maiores podem ainda ser aplicados a situações onde esterilizações repetitivas de um determinado material podem ocorrer. É assumido que, os efeitos da irradiação em polímeros são acumulativos a cada esterilização subsequente de um determinado produto, ou seja, os efeitos são adicionais.

Embora este tipo de radiação apresente muitas vantagens, diversos polímeros utilizados em materiais médico-cirúrgicos

Tabela 2.3 : Resistência à radiação dos principais polímeros utilizados na área médico-cirúrgica, segundo Landfield (1980).

Material	Estabilidade à radiação
Acrilonitrila butadieno-estireno (ABS)	Estável, para uma única dose de 2,5 Mrad.
Poliâmidas	Aceitável, para uma única dose na faixa de 2,5 Mrad.
Polietileno	Estável, sob condições especiais a 2,5 Mrad.
Polipropileno	Quando não estabilizado, amarela e fragiliza à doses esterilizantes.
PVC	Resiste a ciclos de dose única, mas descolore e libera HCl.
Politetrafluoroetileno	Baixa resistência à radiação. Os copolímeros são menos afetados.
Poliestireno	É o mais estável à radiação dentre os polímeros comuns.

apresentam vários graus de degradação quando expostos à radiação em doses esterilizantes, podendo levar à alteração de suas propriedades físicas e/ou visuais. Na tabela 2.3 são relacionados alguns dos principais polímeros utilizados na área médica e suas respectivas estabilidades à radiação γ .

2.6 - RADIAÇÃO GAMA

Nos itens posteriores serão abordados os conceitos, a forma de absorção e interação da radiação com a matéria e ainda, os efeitos que esta pode conferir às macromoléculas, principalmente ao polipropileno.

2.6.1 - INTRODUÇÃO

Segundo Schnabel (1981) e Jellinek (1978), o termo "alta energia de radiação" compreende todos os tipos de radiações eletromagnéticas ou corpusculares com energia quântica ou cinética apreciavelmente maiores que as energias de dissociação de ligações.

De acordo com Chapiro (1962), os termos "radiação ionizante" ou "alta energia de radiação" cobrem um grande número de diferentes tipos de radiações, muitas das quais são feixes de partículas carregadas que ionizam diretamente as moléculas do meio irradiado; mas o mesmo termo também pode ser utilizado para designar outros tipos de radiações, tais como, fótons ou partículas aceleradas sem carga que não produzem ionizações diretamente, mas são capazes de transferir sua energia às partículas carregadas, as quais são ejetadas das moléculas

absorventes e criam um trajeto ionizante secundário. Este segundo tipo de radiação compreende as ondas eletromagnéticas de alta energia, ou seja Raios X e Raios γ , e nêutrons.

Raios γ são ondas eletromagnéticas de alta energia da mesma natureza da luz visível ou ultravioleta, porém de menor comprimento de onda. Estes são gerados por núcleos de isótopos radiativos naturais ou artificiais, sendo que o mais largamente usado é o Cobalto-60, devido a sua longa meia-vida, facilidade de preparação e particularmente porque seu feixe de raios emitidos é similar em poder de penetração a outra fonte muito importante de radiação gama, o Rádio.

2.6.2 - ABSORÇÃO DA RADIAÇÃO

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

A absorção da radiação ionizante pela matéria ocorre via interações com o núcleo dos átomos e com as nuvens eletrônicas ao seu redor. A interação com o núcleo atômico pode ser negligenciada se as energias do fóton ou cinética são, respectivamente menores que 10 MeV e se o material consiste apenas de núcleos leves, como é o caso dos polímeros orgânicos que são constituídos essencialmente de C, O, H, N, S, e P.

Desta forma, a absorção de energia da radiação por materiais poliméricos ocorre a nível eletrônico, não tornando o material radiativo.

Durante a absorção de energia pela matéria, os seguintes

processos podem ocorrer :

A - Efeito Fotoelétrico

B - Efeito Compton

C - Formação de par eletrônica

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

A - Efeito Fotoelétrico

Raios γ com muito baixa energia quântica são exclusivamente absorvidos fotoeletricamente. Neste processo, toda energia carregada pelo fóton incidente é transferida ao elétron da molécula irradiada, que se movimenta com energia cinética igual a :

$$h\nu - Q \quad (2.3)$$

onde :

Q = Energia de ligação do elétron ao seu orbital

$h\nu$ = Energia do fóton

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

A probabilidade de absorção fotoelétrica aumenta com o comprimento de onda da radiação, λ , e com o número atômico do meio irradiado, Z .

B - Efeito Compton

Grande quantidade da energia dos raios γ é dissipada através do Efeito Compton. Neste processo, apenas uma fração da energia do fóton é transferida ao elétron, tendo como consequência a

alteração deste fóton para outro modificado; de maior comprimento de onda e que emerge da colisão em uma direção diferente daquela do fóton original, por um ângulo θ .

A energia total transferida pela absorção Compton em qualquer volume é diretamente proporcional à densidade eletrônica do meio irradiado. O efeito Compton predomina para energias do fóton entre 0.2 a 2.0 MeV.

C - Produção de Pares Eletrônicos

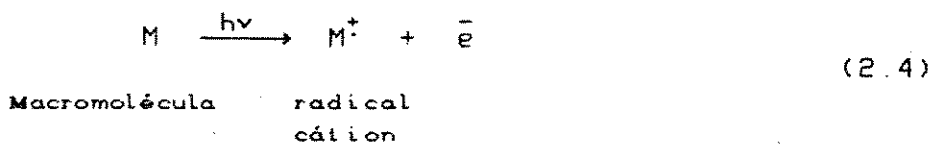
A produção de pares eletrônicos ocorre quando as energias quânticas das radiações são superiores a $2mc^2$ (1,02 MeV). O coeficiente de absorção para produção do par é proporcional a Z^2 e aumenta com o aumento da energia do fóton.

Nos três processos apresentados, elétrons são ejetados de seus orbitais, e possuem energia suficiente para produzir ionizações e excitações eletrônicas adicionais em suas redondezas.

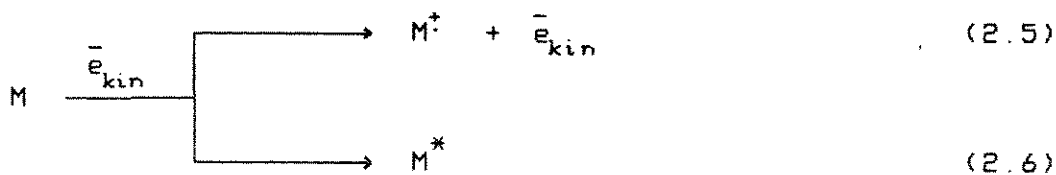
2.6.3 - INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COM O POLÍMERO

Como consequência óbvia da interação da radiação ionizante com a matéria temos a formação de íons. Porém uma quantidade significativa da energia de radiação é ainda utilizada para excitar elétrons sem extrai-los de sua molécula de origem. Estes mecanismos são explicados a seguir :

Ionizações : ocorrem quando a energia absorvida na interação da radiação com a molécula é maior que a energia de ligação do elétron ao seu orbital molecular.



Se o fóton incidente tem uma alta energia cinética, o elétron expelido irá ionizar e/ou excitar um certo número de moléculas em seu percurso (reações 2.5 e 2.6).



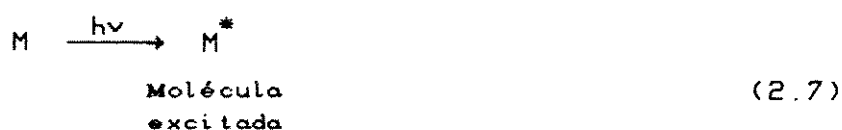
(2.6)

Deve ser salientado que estes elétrons têm energias cinéticas menores que 100 eV, o que implica que eles perderão sua energia nas proximidades de sua origem. Tais elétrons serão capazes de ionizar um pequeno número de moléculas, aproximadamente quatro; e de excitar um número correspondente a estas, antes de tornar-se termalizado. Assim, tais moléculas excitadas e ionizadas estarão contidas em um pequeno volume, ou seja, em sítios de excitações e ionizações densos denominados "spurs". Os efeitos resultantes deste percurso que o elétron secundário descreve são excitações e ionizações distribuídas não homoganeamente no sistema irradiado.

Os "spurs" serão distribuídos de acordo com a Transferência de Energia Linear (LET), isto é, a quantidade de energia

dissipada pela partícula carregada atravessando a matéria por unidade de comprimento. No caso da radiação γ , a maioria das espécies intermediárias formadas nos "spurs" são capazes de sair destes e reagir com espécies formadas em outros "spurs".

Excitações : ocorrem quando a energia de radiação transferida ao elétron é menor que a energia de ligação do elétron ao seu orbital de origem, porém ainda grande o suficiente para deslocar o elétron de seu estado fundamental a um "estado excitado".



2.6.4 - REAÇÕES SECUNDÁRIAS

Como visto no item anterior, na interação da radiação γ com a matéria, radicais iônicos e moléculas excitadas são gerados. Estas espécies são instáveis e portanto, várias reações secundárias podem ocorrer gerando espécies intermediárias. Algumas destas reações secundárias são apresentadas a seguir.

Captura do elétron termalizado pelo íon positivo



Captura do elétron termalizado por molécula neutra



Reações de quebra de ligações

Decomposição de moléculas excitadas (formação de radicais)



Decomposição de moléculas excitadas (formação de produtos estáveis)



Decomposição do radical cátion

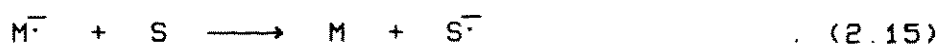
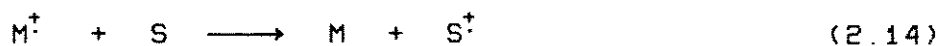


Decomposição do radical ânion



Reações laterais

Transferência de carga



Transferência de energia



A formação de produtos estáveis através de reações, como por exemplo a reação (2.11), é um evento raro. A maior porção de produtos estáveis é formada por processos de neutralização via radical-radical ou íon-íon.

2.7 - EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA EM POLÍMEROS

2.7.1 - INTRODUÇÃO

A interação da radiação γ com polímeros resulta em alterações na estrutura polimérica, que irão se apresentar na forma de variações nas propriedades químicas e físicas.

No presente trabalho, usaremos o termo degradação para

expressar quaisquer alterações causadas no material polimérico por decorrência da interação da radiação γ com este.

Agnelli (1991) define degradação como qualquer reação química destrutiva dos polímeros, que pode ser causada por agentes físicos e/ou químicos. A degradação causa uma modificação irreversível nas propriedades dos materiais poliméricos, sendo evidenciada pela deterioração progressiva destas propriedades, incluindo o aspecto visual dos polímeros. Para outros autores, Kelen (1983) e Reich (1971), quando aplicado a sistemas poliméricos convencionais, o conceito de degradação é mais amplo e pode também abranger efeitos físicos que conduzirão à perda da função do produto polimérico.

Geralmente, as reações de degradação são indesejáveis, uma vez que se procura alta durabilidade, ou seja, vida útil elevada dos materiais poliméricos para determinada aplicação, onde normalmente se inclui o emprego correto de aditivos específicos.

Os dois maiores mecanismos de degradação ou alteração da estrutura polimérica, quando o polímero é sujeito a radiação γ , são: 1 - Cisão de cadeia, ou seja, a ruptura aleatória de ligações, as quais reduzem o peso molecular médio do polímero; 2 - Reticulações, que resultam na formação de redes tridimensionais no polímero, aumentando assim seu peso molecular médio.

Frequentemente, ambos os mecanismos ocorrem quando um material polimérico é submetido à radiação γ ; porém, dependendo do polímero e das condições sob as quais a radiação é realizada, um destes mecanismos predomina em um determinado polímero. Segundo Schnabel (1981) e Skiens (1980), como uma regra geral, polímeros com carbonos tetrasubstituídos na unidade repetitiva, estão sujeitos predominantemente a cisões da cadeia principal,

como indicado pela diminuição do peso molecular médio com o aumento da dose de irradiação; enquanto que, polímeros com ligações C—C na cadeia principal e com um ou mais hidrogênios ligados a estes, sofrem principalmente reticulações.

Estas alterações na estrutura molecular polimérica, cisões e reticulações, irão afetar significativamente o peso molecular médio do polímero, bem como a distribuição dos pesos moleculares (DPM), conduzindo a alterações em suas propriedades químicas e físicas.

Como consequência das cisões de cadeia, fragmentos de baixo peso molecular, insaturações e evolução de gases podem ocorrer. Dentro deste contexto, se o polímero reticular, serão formadas redes tridimensionais, que resultarão na produção de um gel polimérico insolúvel; assim à medida que se aumentar a dose de irradiação, aumentarão as reticulações, e por consequência, o polímero se tornará cada vez mais insolúvel.

Do ponto de vista da utilização do produto, as características mais importantes que são afetadas pela radiação γ são as propriedades mecânicas, nas quais estão incluídos o módulo elástico, a resistência ao impacto e o alongamento.

De acordo com Skiens (1980) , outras propriedades que podem também ser afetadas pela radiação γ são a cristalinidade e a densidade do polímero, isto quando as cisões de cadeia são crescentes. Ainda como decorrência da radiação, pode ocorrer o amarelamento do material polimérico, que é indesejável do ponto de vista prático, e que pode ser decorrente de insaturações ou de formação de complexos coloridos durante a radiação.

2.7.2 - FATORES QUE INFLUENCIAM A DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

Influência do Oxigênio

Muitos polímeros que reticulam predominantemente quando irradiados em atmosfera inerte sofrem principalmente cisões da cadeia quando na presença de oxigênio. Este é o caso do polietileno, do polipropileno, do poliestireno e do PVC, que sofrem cisão de cadeia na presença de oxigênio ou de ar, se a taxa da dose de radiação é suficientemente baixa.

Este efeito ocorrerá devido a uma forte tendência do O_2 reagir com macrorradicais laterais, evitando assim a reticulação.



A baixas doses de irradiação, as reticulações frequentemente melhoram as propriedades mecânicas dos polímeros; portanto, sua prevenção juntamente com o aumento das cisões de cadeia, conduzem a uma rápida deterioração e queda destas propriedades.

Segundo Jellinek (1978), a concentração de oxigênio irá influenciar decididamente no aumento das cisões de cadeia. Após o oxigênio "dissolvido" na amostra ter sido consumido, a reação de oxidação irá ocorrer somente se este difundir, chegando aos pontos de reação. Isto implica que o rendimento das reações induzidas pela radiação, ou seja $G(S)$ ou $G(X)$, irãõ depender das taxas da dose de irradiação. Assim, a altas taxas da dose, as espécies reativas intermediárias são geradas rapidamente, de forma que, se a taxa de difusão do oxigênio for mais lenta que a produção destas espécies, a oxidação será controlada pela difusão do oxigênio nos centros de reação, e durante um determinado

(*) $G(S)$ e $G(X)$ designam o número de ligações da cadeia principal rompidas e o número de ligações intermoleculares formadas por 100 eV, respectivamente.

tempo, as reações induzidas pela radiação ocorrerão na ausência de O_2 . Se, por outro lado, a taxa de difusão do oxigênio for elevada, o processo oxidativo passa a ser controlado pela taxa de radiação, ou seja, pela geração de espécies reativas. Tal situação ocorre a taxas da dose relativamente baixas.

Influência da taxa da dose de radiação

Foi visto na seção anterior que a oxidação de polímeros é fortemente dependente da taxa da dose. Isto, no entanto, não pode ser considerado como um verdadeiro efeito da taxa da dose a partir do ponto de vista cinético, desde que é causado pela diminuição na concentração de O_2 no material irradiado. O aquecimento da amostra durante a irradiação é outra fonte de efeitos da taxa da dose. A maior fração da energia absorvida é convertida em calor. Se o tempo é insuficiente para o calor ser liberado, a amostra irradiada irá aquecer-se significativamente, o que normalmente ocorre durante a radiação à altas doses. Uma consequência deste efeito é a geração de novos sítios de reação, obtendo-se produtos finais diferentes daqueles gerados a temperaturas menores.

Influência da Temperatura

A ação simultânea de altas temperaturas e da radiação gama em materiais poliméricos pode conduzir a variações drásticas, pois, o tratamento térmico leva à degradação térmica em muitos casos. Torna-se difícil fazer previsões a respeito da extensão da degradação, já que todos os tipos de reações que ocorrem à temperatura ambiente são acelerados pelo aumento da temperatura. Reações como depolimerização e oxidação irão aumentar significativamente com a elevação da temperatura.

2.8 - EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA EM POLIPROPILENO

O efeito da radiação γ em polipropileno isotático tem sido assunto de diversos estudos. Este interesse no comportamento do polipropileno irradiado decorre de sua ampla utilização na produção de seringas descartáveis, bem como, em outros tipos de produtos de uso médico.

O polipropileno quando irradiado sofre cisões de cadeias e reticulações, sendo que o processo predominante variará de acordo com as condições sob as quais a radiação é realizada. Vários autores estudaram a influência das condições de radiação nas propriedades do polipropileno [Imai et al. (1989), Dunn et al. (1979) e Hegazy et al. (1986)].

Imai et al. (1989) estudaram o comportamento do polipropileno irradiado na presença de ar e sob vácuo, segundo propriedades mecânicas, medição da banda de carbonila nos espectros de infravermelho e formação de gel. Segundo seus estudos, quando o polipropileno foi irradiado sob vácuo ocorreu a formação de reticulações, evidenciadas pela formação de gel à doses próximas a 20 Mrad. Porém, as reticulações foram acompanhadas de cisões de cadeia à doses inferiores a esta. No caso em que as amostras foram irradiadas na presença de ar, a ocorrência de cisões de cadeia foi predominante, sendo evidenciadas pelo decréscimo drástico das propriedades mecânicas, tensão e percentual de alongamento na ruptura, com o aumento das doses de radiação, imediatamente após a radiação e durante seu envelhecimento. Na análise das propriedades mecânicas das amostras irradiadas sob vácuo, a % de alongamento apresentou um aumento à doses iniciais de radiação até 5 Mrad, e um leve

decréscimo à doses maiores, logo após a radiação. Durante seu envelhecimento na presença de ar, esta propriedade apresentou um decréscimo bem ameno.

A análise das amostras de polipropileno testadas segundo suas propriedades mecânicas, durante o período de envelhecimento, realizadas por Dunn et al. (1979), demonstraram que a degradação mecânica foi independente das condições de radiação, quando estas entraram em contato com o ar; contradizendo, portanto, o artigo supracitado.

Resultados semelhantes aos obtidos por Imai et al. (1989) foram verificados por Hegazy et al. (1986), ao estudarem a influência das condições de radiação, imediatamente após o processo radiativo.

Apesar das contradições apresentadas sobre o efeito das condições de radiação durante o período de envelhecimento, a maioria dos estudos realizados sobre o polipropileno irradiado foram conduzidos às condições ambientes.

Portanto, a interação da radiação γ com o polipropileno na presença de ar resulta em severa degradação quando este é submetido à doses requeridas para esterilização. Segundo Williams (1983), esta degradação manifesta-se como fragilização e amarelamento do polímero. O amarelamento pode ser atribuído, na maioria das vezes, à formação de sub-produtos derivados de aditivos presentes na formulação do polímero.

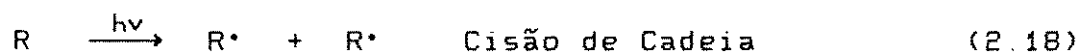
Investigações dos mais convencionais estabilizantes, revelam que a maioria destes materiais são antioxidantes fenólicos. Estes geralmente são fenóis trissubstituídos que geram radicais fenóxi quando irradiados, os quais podem dimerizar, desproporcionar ou continuar a reagir com outros radicais poliméricos. Reações com

radicais poliméricos peróxi resultam na formação de peroxiciclohexadienonas, que são estruturas que absorvem luz na região visível do espectro e amarelam o polipropileno.

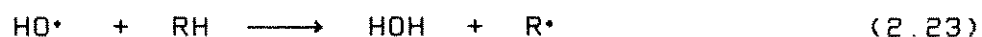
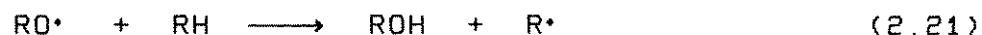
Segundo o estudo supracitado, a fragilização, no entanto, é devido às cisões de cadeia induzidas pela interação direta da radiação e subsequente auto-oxidação dos sítios ativos de radicais formados durante o processo de radiação.

Segundo Dunn e Williams (1983b), o processo auto-oxidativo pode ser descrito pelas equações que se seguem.

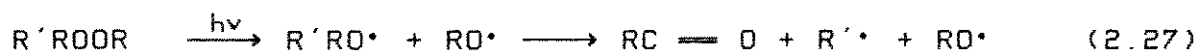
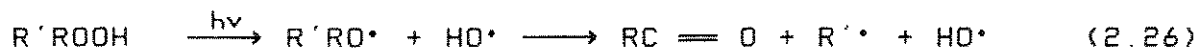
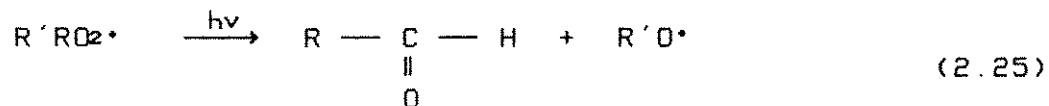
Iniciação



Reações de Oxidação dos Radicais Poliméricos



Reações dos radicais durante a radiação



Reações de Terminação



Observa-se de (2.19) a (2.27) o processo auto-oxidativo. Portanto, as cisões de cadeia do polipropileno continuam enquanto houver radicais livres na presença de O₂.

De acordo com Dunn e Williams (1983b), o radical alquil é a espécie dominante formada durante a radiação, tanto sob vácuo como na presença de ar, nas fases amorfa e cristalina do polímero. Como o oxigênio não penetra nas regiões cristalinas, os radicais alquil formados serão convertidos em radicais polienil, que devido às suas duplas ligações são excluídos desta fase para a interface das regiões amorfa-cristalina. Na interface, portanto, os radicais polienil entram em contato com o oxigênio e reagem com este formando os radicais peróxi. Desde que, o oxigênio penetra na região amorfa, os radicais alquil formados durante a radiação, oxidam rapidamente formando radicais peróxi. Estas reações oxidativas dependem da taxa de difusão do oxigênio.

As espécies radicais formadas durante a radiação (figura 2.5), quando em contato com o oxigênio presente no ar, irão induzir as cisões de cadeia, resultando em decréscimo das propriedades mecânicas do polímero.

Radical Alquil	Radical Alilil
$\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{---CH}_2\text{---}$	$\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{---CH=CH---}$
Radical Polienil	Radical Peróxi
$\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{---(CH=CH)}_n\text{---}$	$\text{---CH}_2\text{---}\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}\text{---CH}_2\text{---}$ $\text{O-O}\cdot$

Figura 2.5 : Espécies radicais formadas durante a radiação do polipropileno, de acordo com Dunn e Williams (1983).

Como explicado acima, os radicais formados durante o processo de radiação na região cristalina, migrarão para a interface das fases amorfa-cristalina lentamente, dando prosseguimento à oxidação e por consequência, ao processo degradativo (Processo Pós-Degradativo). Evidências deste comportamento foram apresentadas nos estudos de Williams et al. (1979) e (1983b), Babic et al. (1983a) e Imai et al. (1989).

Torna-se portanto, de extrema importância o estudo do comportamento do polipropileno não somente logo após a radiação, como também, durante um determinado período de envelhecimento, pois um produto considerado aceitável imediatamente após o ciclo de radiação pode estar totalmente fora das especificações após alguns meses de envelhecimento.

Babic et al. (1983a,b), desenvolveram estudos do comportamento do polipropileno irradiado na presença de ar, segundo variações dos pesos moleculares, distribuições de pesos moleculares (DPM) e índices de fluidez, que conduziram a evidências da predominância das cisões de cadeias.

O estudo de Williams et al. (1980), que apresenta o decréscimo da viscosidade intrínseca do polipropileno quando este é submetido à radiação, às condições ambientes, vem a confirmar as conclusões supracitadas.

Kostoski et al. (1988), desenvolveram estudos sobre o efeito da radiação γ na morfologia do polipropileno "quenched" irradiado na presença de ar. Foi observado a redução da temperatura de fusão, do calor de fusão e do grau de perfeição dos cristais quando as amostras foram submetidas à doses crescentes de radiação. Este comportamento foi atribuído às cisões de cadeia e a outras alterações, como por exemplo, à formação de peróxidos.

2.9 - ESTABILIZAÇÃO DO POLIPROPILENO ISOTÁTICO À RADIAÇÃO γ

A estabilização de um material polimérico tem como objetivo prevenir e/ou neutralizar os fatores e os processos que podem causar alterações em sua estrutura molecular, conduzindo a perdas das características previstas ao adequado desempenho.

A estabilização do polipropileno submetido à radiação γ consiste do controle da degradação induzida pela interação direta da radiação com o material polimérico, bem como do controle da degradação térmica decorrente de seu processamento, estocagem e aquecimento local causado pela radiação. Ambos os processos degradativos conduzem à oxidação do polímero.

Torna-se necessário, portanto, o emprego de sistemas estabilizantes que previnam tais processos.

A estabilização térmica do polipropileno pode ser facilmente atingida pela incorporação de sistemas estabilizantes constituídos de um bloqueador e de um decompositor de radicais. Porém, este tipo de sistema estabilizante não é suficiente para estabilizar o polipropileno quando este é submetido à radiação γ .

Hegazy et al. (1986) estudaram o comportamento do polipropileno estabilizado com um antioxidante fenólico, quando este foi submetido a várias doses e sob diferentes condições de radiação. Verificou-se, neste trabalho, que o PP-iso estabilizado, irradiado a baixas doses, apresentou propriedades mecânicas muito similares àquelas do mesmo material não irradiado. Porém, a altas doses, as propriedades mecânicas foram acentuadamente reduzidas e a degradação foi aumentada na presença de oxigênio devido ao processo oxidativo. A distribuição de peso molecular foi também verificada após a radiação em ar e confirmou

os estudos previamente citados onde degradação do PP-iso é atribuída principalmente às cisões de cadeia.

Hornig e Klemchuk (1984) estudaram a influência de vários tipos de estabilizantes no comportamento mecânico e na estabilidade de cor do polipropileno quando este foi submetido à radiação γ . Foi observado através de dados mecânicos e de peso molecular, que a amina estericamente impedida e o antioxidante fenólico permaneceram no PP-iso, mantendo a integridade física deste pela reação com os radicais em propagação ou pela decomposição de peróxidos, enquanto que os antioxidantes secundários foram menos eficientes devido ao seu próprio mecanismo de estabilização, sendo consumido completamente. Foi ainda observado que a amina estericamente impedida se apresentou como o melhor estabilizante para o polipropileno irradiado.

Dunn e Williams (1983b), propuseram a incorporação de um sistema estabilizante constituído de um bloqueador de radicais e de um agente mobilizante de cadeia. Este agente mobilizante seria um polímero de baixo peso molecular e amorfo, que teria por finalidade aumentar o volume livre interno na fase amorfa do polipropileno, aumentando assim a mobilidade da cadeia principal e acelerando a recombinação de radicais durante a radiação e após esta. Neste trabalho foram comparados os comportamentos mecânicos do polipropileno estabilizado com o bloqueador de radicais, com o mobilizante e com ambos; sendo que o último sistema estabilizante foi o que apresentou melhor desempenho.

Em outro trabalho, Williams e Dunn (1983a) estudaram a influência da concentração de mobilizante nas propriedades mecânicas logo após a radiação e durante 6 meses de envelhecimento, além de apresentar o comportamento da queda da

população de radicais com a dose de radiação. Observou-se que a população de radicais é grandemente reduzida pela inclusão de mobilizante, conduzindo a uma menor degradação oxidativa e portanto, um melhor comportamento mecânico.

A dependência das taxas de terminação de radicais com a % de cristalinidade do polipropileno homopolímero, do polipropileno estabilizado com mobilizante e do copolímero aleatório com 3 % de etileno, foram estudados levando à conclusão de que esta tem influência definitiva na queda da população de radicais durante o período de envelhecimento [Dunn et al. (1982a)].

Outro sistema de estabilização do polipropileno irradiado foi proposto por Kostoski et al. (1986). Neste estudo, o polietileno de baixa densidade (PEBD) é incorporado ao PP-iso, à concentrações que variam de 0 a 100 %, através da blendagem, evidenciando a importante contribuição que a blendagem fornece ao PP-iso quando este é submetido à radiação.

2.10 - MÉTODOS DE AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DO POLIPROPILENO

2.10.1 - ENSAIOS MECÂNICOS

A crescente utilização dos materiais poliméricos tem sido justificada pela obtenção de propriedades mecânicas desejadas a um custo adequado. Torna-se necessário portanto, o conhecimento do comportamento mecânico de um determinado polímero e dos fatores estruturais que podem alterá-lo.

Os materiais poliméricos podem variar desde borrachas macias a sólidos duros e rígidos. Um grande número de fatores

estruturais pode influenciar o comportamento mecânico destes, tais como, peso molecular, reticulações e ramificações, cristalinidade e morfologia cristalina, copolimerização, plastificação e orientação molecular, entre outros.

Além dos fatores supracitados, as variáveis ambientais são determinantes no comportamento mecânico dos polímeros. Compreendem tais variáveis a temperatura, pressão, tempo, frequência, tipo e taxa de deformação, tensão e amplitude de deformação, história térmica e natureza da atmosfera ambiental (Nielsen, 1974).

Os polímeros são de natureza viscoelástica, apresentando características de um líquido e um sólido, simultaneamente. Um polímero, ao ser deformado, apresenta características viscosas em razão do atrito entre os segmentos poliméricos e características elásticas ao variar o ângulo de ligação entre os átomos da cadeia principal. É esta natureza dupla que torna complexo e interessante o comportamento de tais materiais.

Existe uma grande variedade de testes e instrumentos para determinação das propriedades mecânicas dos polímeros, porém, a maioria destes são muito específicos e não padronizados. Os mais utilizados encontram-se padronizados, tornando possível a comparação e reprodução de resultados, mesmo quando realizados em lugares e equipamentos diferentes.

2.10.1.1 - TESTE DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

Este ensaio é considerado básico de todos os ensaios estáticos destrutivos para determinação das propriedades mecânicas de materiais poliméricos. Nele, o corpo de prova é

submetido ao esforço de tração, que tende a alongá-lo, e respectivamente, tensioná-lo até a ruptura. O corpo de prova fixado nos cabecotes da máquina é alongado a uma taxa de deformação constante, produzindo, desta forma, forças longitudinais que são controladas no medidor de carga da mesma (Ehrenberg, 1982).

Obtém-se, desta maneira, uma curva de Força versus Deformação. A partir desta curva pode-se obter uma outra, de maior funcionalidade, que é a curva de Tensão versus Porcentagem de Alongamento. Esta conversão de força em tensão é utilizada para que haja independência das dimensões do corpo de prova. A tensão é então apresentada como :

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (2.31)$$

onde : F = força ;

S_0 = área da secção transversal inicial

Pelo mesmo motivo, utiliza-se o Alongamento Percentual em substituição ao Alongamento Total :

$$\xi = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad [\%] \quad (2.32)$$

onde L_0 = distância inicial entre as garras

L = distância entre as garras em um dado instante

Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros nos ensaios de Tensão-Deformação são : o Módulo Elástico, a Tensão e a % de Alongamento no Escoamento, além da Tensão e da % de Alongamento na Ruptura.

O comportamento do material polimérico durante o ensaio de

Tração é reproduzido com bastante clareza num diagrama Tensão x % de Alongamento.

A figura (2.6) ilustra os comportamentos de diversos polímeros submetidos ao teste de tensão-deformação a uma velocidade de ensaio constante. As escalas nestes gráficos não são exatas, porém, fornecem uma indicação da ordem de magnitude dos valores encontrados. O gráfico (a) refere-se a materiais duros e frágeis. O gráfico (b) é típico de polímeros duros e dúcteis. A curva superior do gráfico (b) refere-se a materiais com deformação uniforme, enquanto que a curva inferior é característica de materiais que estiram a frio com empescoçamento da secção transversal. O gráfico (c) é típico de materiais elastoméricos.

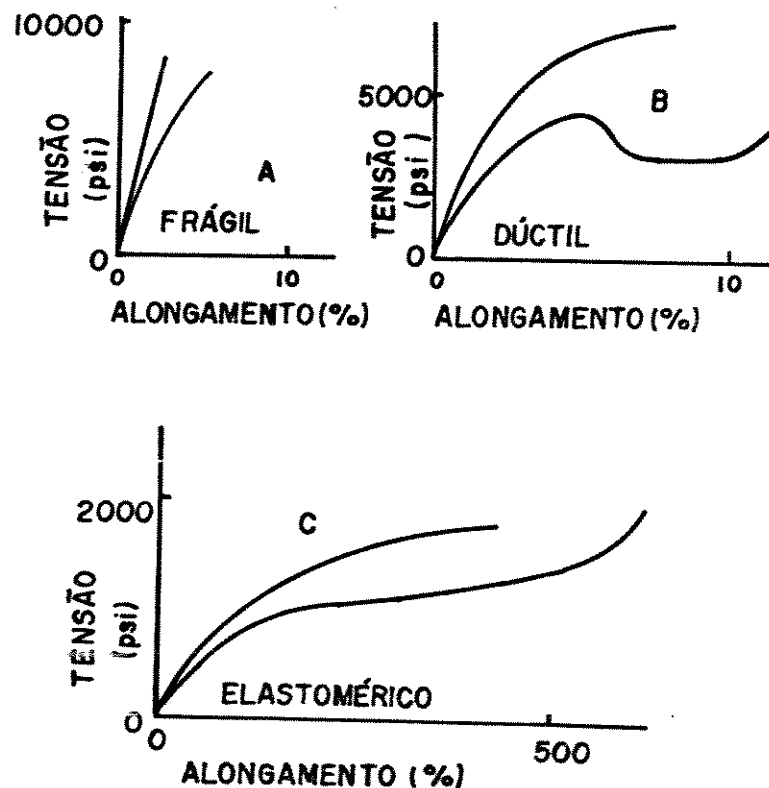


Figura 2.6 : Tipos gerais de curvas tensão-deformação, segundo Nielsen (1974).

Um diagrama típico do polipropileno é apresentado na figura (2.7), onde os parâmetros supracitados são ilustrados.

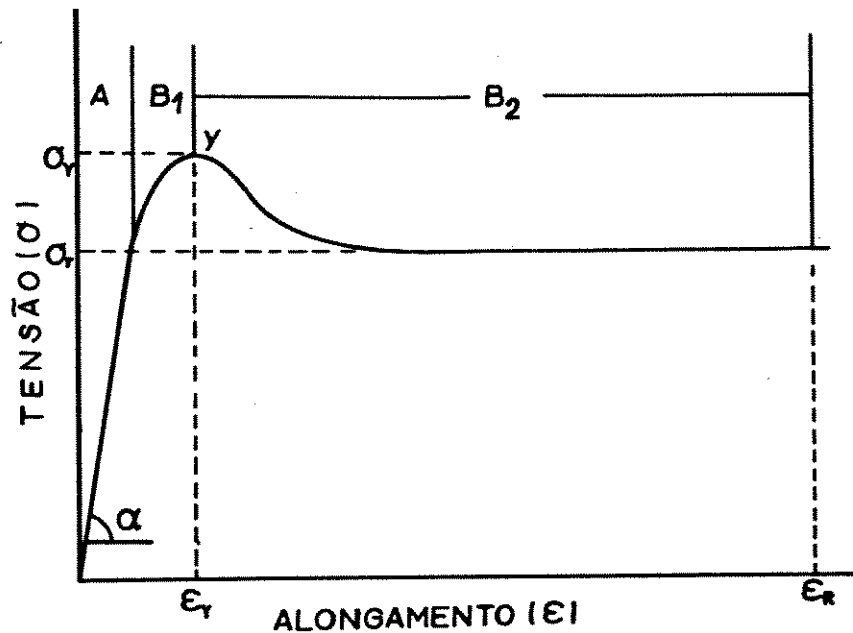


Figura 2.7 : Curva tensão versus deformação típica do polipropileno em um ensaio de tração.

Existem três zonas de diferentes comportamentos do corpo de prova durante o ensaio.

Zona A : representa o comportamento elástico do corpo de prova, onde a tensão aumenta rapidamente e o alongamento é muito pequeno. Nesta região, a tensão e o alongamento são diretamente proporcionais e portanto é válida a Lei de Hooke.

$$\sigma = E \times \varepsilon' \quad \text{ou} \quad E = \frac{\sigma}{\varepsilon'} = \frac{\sigma}{\varepsilon} \times 100 \quad \left[\frac{\text{N}}{\text{mm}^2} \right] \quad (2.33)$$

O Módulo de Elasticidade ou Módulo de Young, E, é calculado pela inclinação da reta, e pode ser definido como sendo a tensão necessária para um alongamento percentual de 100 % na zona elástica.

Zona B1 : representa o comportamento plástico do corpo de prova e alongamento uniforme. Nesta região, o alongamento cresce

mais rápido que na zona A e o corpo de prova deforma-se mantendo o volume constante.

Zona B₂: representa o comportamento plástico do corpo de prova e alongamento não uniforme.

Após atingir a tensão máxima no ponto y, a curva entra em declínio. O alongamento não é mais uniforme, e fica restrito ao lugar da estrição, onde a secção se reduz rapidamente até a ruptura.

Na figura (2.9), y é denominado Ponto de escoamento e r é o Ponto de Ruptura; σ_y e σ_r referem-se às tensões, e δ_y e δ_r aos alongamentos percentuais nos respectivos pontos.

O polipropileno, quando submetido a radiação γ , sofre alterações estruturais que são refletidas em suas propriedades mecânicas. Segundo Williams et al. (1978), a habilidade da amostra sofrer extensões é a propriedade física mais afetada pela radiação γ . Embora haja significantes alterações no Módulo Elástico e na Tensão de Ruptura, o principal parâmetro para monitorar o dano causado pela radiação γ é a redução da % de Alongamento na Ruptura, apesar das dificuldades encontradas na reprodutibilidade desta propriedade nas amostras moldadas, quando estas são submetidas à força de tração.

Com a finalidade de contornar o problema encontrado na reprodutibilidade do alongamento na ruptura, Williams et al. (1977) desenvolveram um teste de flexão, onde a flange de uma seringa descartável é submetida a uma força de flexão até sua ruptura ou então, até um ângulo de 90° . Neste teste, a força necessária para curvar a flange a um dado ângulo é medida e registrada. O equipamento utilizado para este teste é uma máquina Instron adaptada.

2.10.2 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

O infravermelho é a porção do espectro eletromagnético que se estende desde o visível até a região de microondas, e é capaz de afetar os níveis de energias vibracional e rotacional das moléculas.

O espectro eletromagnético pode ser medido através de sua frequência, ν , ou do comprimento de onda, λ . O comprimento de onda é expresso em micrômetros ($\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$), variando entre 2,5 a 50 μm e o número de onda, $\bar{\nu}$, que é definido como o inverso do comprimento de onda, é expresso em cm^{-1} , variando entre 4000 a 200 cm^{-1} para a região do infravermelho. O número de ondas é proporcional à frequência, e portanto às energias, através da relação de Planck, $E = h\nu = h\bar{\nu}c$. Por esta razão, este é muitas vezes referido como "frequência".

Quando a energia de radiação infravermelha é absorvida pela molécula, os átomos, que estão unidos por ligações químicas, irão vibrar ao longo destas; enquanto que a molécula como um todo entrará em movimento rotacional. A possibilidade de os dois eventos ocorrerem dependerá do nível de energia de radiação e das energias vibracional e rotacional da molécula em questão [Alpert et al. (1970); Parikh et al. (1974) e Silverstein et al., (1981)].

Cada grupo funcional tem sua frequência de vibração característica. Portanto, quando uma radiação de frequência determinada e característica é absorvida por um grupo que vibra na mesma frequência, este fenômeno é quantizado.

Quando a absorção é quantizada, é possível observar no espectro vibracional a presença de bandas bastante

características de cada vibração.

As intensidades destas bandas podem ser expressas em termos de Transmitância (T) ou Absorbância (A). A Transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida e a energia radiante incidente, ou seja :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{ou} \quad T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100 \quad (2.34)$$

onde :

I = Energia Radiante Transmitida

I_0 = Energia Radiante Incidente

T = Transmitância

A Absorbância é dada por :

$$A = \text{Log}_{10} \frac{1}{T} = \text{Log}_{10} \frac{I_0}{I} \quad (2.35)$$

Segundo Billmeyer (1984), a espectroscopia é muito aplicada a polímeros, pois muitas informações podem ser obtidas, tais como: identificação dos principais componentes através de análise de grupos funcionais, determinação semiquantitativa de estereorregularidade, detecção e medida de cristalinidade, determinação da composição do copolímero e a sequência de distribuição, detecção de reações químicas, tais como, oxidação ou degradação, etc.

Durante a degradação sofrida pelo polipropileno no processo de radiação γ , apresentado no item 2.8, ocorre a formação de radicais livres que são oxidados, provocando o aparecimento de grupos carbonila. A absorção de radiação infravermelho de tais

compostos ocorre na região de 1870 a 1540 cm^{-1} .

De acordo com Agnelli (1991), estes grupos carbonila podem estar presentes em várias formas do polímero oxidado, alterando a posição de absorção nos espectros de infravermelho, como por exemplo; cetonas (1720 cm^{-1}), ácidos (1710 cm^{-1}), ésteres (1745 cm^{-1}) e lactonas (1780 cm^{-1}).

A degradação do polipropileno poderá ser monitorada tanto pelo acompanhamento do crescimento de tais bandas, como pela determinação do índice de Carbonila.

O índice de Carbonila representa a quantidade de grupos carbonila não voláteis presentes na amostra irradiada. Este pode ser calculado da seguinte forma :

$$IC = \frac{A_{1720}}{d} \times 100 \quad \text{e} \quad A_{1720} = \text{Log} \frac{I_0}{I} \quad (2.36)$$

onde :

I_0 = energia radiante incidente a 1720 cm^{-1}

I = energia radiante transmitida a 1720 cm^{-1}

A_{1720} = absorvância calculada a 1720 cm^{-1}

d = espessura do filme em μm

IC = índice de carbonila

Como a espessura do filme muda com o tempo de radiação, normalmente é utilizado um pico de referência para normalizar tal efeitos. Este pico deverá ser diretamente proporcional à espessura da amostra.

Lazló Hedvig et al. (1979) e Canevarolo (1982), tomaram como referência a banda de absorção a 1170 cm^{-1} , correspondente à deformação axial C—C, considerando-a proporcional à quantidade de polímero usado. Portanto, o índice de Carbonila pode ser calculado através da seguinte fórmula :

$$IC = \frac{\Delta A_{1720}}{A_{1170}} \quad (2.37)$$

onde :

A_{1720} = absorvância correspondente à deformação axial C — 0

A_{1170} = absorvância correspondente à deformação axial C — C

2.10.3 - ANÁLISE TÉRMICA ATRAVÉS DA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

Uma das mais importantes propriedades de um alto polímero é o seu comportamento térmico. Este conhecimento é essencial não apenas para a seleção das condições de processamento e fabricação adequadas, mas também para a completa caracterização das propriedades físicas e mecânicas do material e para a seleção apropriada de sua utilização final.

Quando um material sofre uma variação no estado físico, tal como uma fusão ou a transição de uma forma cristalina para outra, ou quando este reage quimicamente, uma certa quantidade de calor é liberada ou absorvida.

De acordo com McNaughton e Mortimer (1975), os Calorímetros Diferenciais de Varredura (DSC) são utilizados para determinar as entalpias destes processos pela medida diferencial do fluxo de calor requerido para manter a amostra que está sendo analisada e uma referência inerte a mesma temperatura. Estes aparelhos varrem uma faixa de temperatura a uma taxa de aquecimento predeterminada e constante.

A figura 2.8 apresenta a ilustração de um termograma típico de DSC. A curva produzida pelo aparelho apresenta picos endotérmicos e exotérmicos característicos de suas transições. A

posição, a forma e o número de tais picos fornecem informações para a identificação qualitativa das substâncias, enquanto que as áreas dos picos são utilizadas para estimativas quantitativas do calor de reação.

As principais aplicações da técnica de DSC na caracterização de polímeros termoplásticos e cristalinos são : a determinação das Temperaturas de Transição Vítrea e de Fusão, a determinação da porcentagem ou grau de cristalinidade e a avaliação da cinética de cristalização.

A temperatura de fusão cristalina, T_m , que é uma transição endotérmica envolvendo uma mudança de estado associada às regiões cristalinas do polímero, aparece no termograma como um pico endotérmico. A temperatura de transição vítrea, que está associada à região amorfa do polímero, aparece no termograma como uma mudança de inclinação da linha base do termograma.

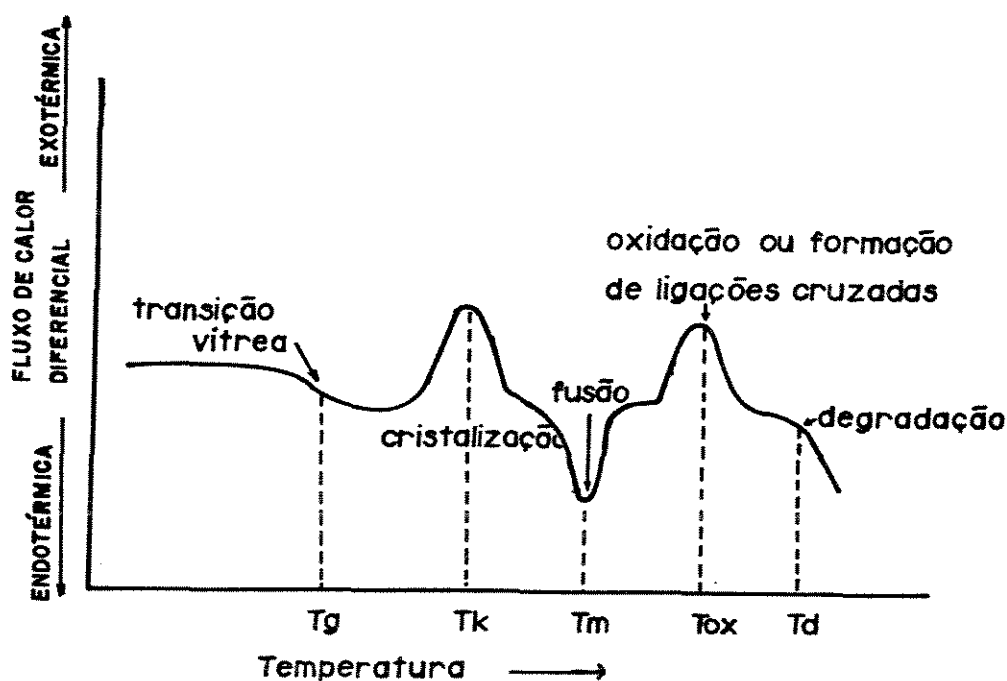


Figura 2.8 : Ilustração de um termograma típico de um Calorímetro Diferencial de Varredura.

A Porcentagem de Cristalinidade é calculada da seguinte forma :

$$\% \text{ de Cristalinidade} = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \quad (2.38)$$

onde :

ΔH = calor de fusão da amostra que está sendo analisada (correspondente à area do pico de fusão);

$\Delta H_{100\%}$ = calor de fusão do polipropileno hipoteticamente 100 % cristalino.

No caso do polipropileno, encontram-se grandes discrepâncias nos valores dos $\Delta H_{100\%}$, apresentando-se em uma faixa que varia de 15 a 62 cal/g (Frank, 1968)

2.10.4 - COLORIMETRIA

Colorimetria é a ciência da medição e designação sistemática das cores. Sua utilização se deve à necessidade de um sistema preciso de medição de cores para identificar, reproduzir e/ou padronizar as diferentes cores existentes.

Luz é uma estreita faixa de energia eletromagnética que se estende de 380 nm a 760 nm.

A cor pode ser definida como o efeito das ondas de luz refletidas ou absorvidas pelos objetos, e depende da fonte de luz sob a qual é observada.

Os instrumentos mais comuns para medição de cores são os Espectrofotômetros e os Colorímetros. O espectrofotômetro fornece o comprimento de onda de cada unidade da energia radiante de todo o espectro visível, enquanto que os colorímetros fornecem apenas o valor médio da energia radiante de cada cor primária. Os dados

de energia espectral fornecidos podem ser utilizados para calcular a cromaticidade C.I.E. de uma cor, mas é óbvio que o cálculo de um espectrofotômetro é muito mais preciso, uma vez que os dados fornecidos por este são mais completos.

Um sistema tridimensional, denominado Sistema Munsell, pode especificar a cor de um determinado material. As três coordenadas deste sistema são representadas pela cromaticidade, luminosidade e saturação.

O Sistema Munsell é um sistema visual de ordenação das cores e necessita de um elo entre esta ordenação e as quantidades físicas, como por exemplo, os valores de reflectância espectral. Esta ligação é proporcionada pelo Sistema de Medição de Cor do Comitê Internacional de Iluminação (C.I.E.).

O sistema C.I.E. baseia-se no fato empírico de que qualquer cor, independentemente de suas características espectrais, pode ser combinada por uma mistura adequada das três cores primárias, ou seja, o vermelho, o verde e o azul, as quais são chamadas de valores tristimulus.

Para designar a cromaticidade de uma cor no Sistema C.I.E., é primeiramente necessário medir os valores espectrométricos de reflectância, emissão ou transmissão de cada comprimento de onda. Esses valores devem ser calculados através dos valores das cores primárias e o cálculo resultante representará a quantidade de cada uma destas cores necessárias para produzir para o observador padrão a cor do espectro a este comprimento de onda.

Os valores tristimulus são designados pelas letras maiúsculas X, Y e Z e são utilizados para calcular as coordenadas cromáticas de uma determinada cor, onde o valor Y é também o fator de luminosidade (X = vermelho, Y = verde e Z = azul).

As coordenadas cromáticas de uma cor representam as % relativas de cada uma das cores primárias presentes. Os valores utilizados para designar tais coordenadas são expressos pelas letras minúsculas x, y e z (x = vermelho, y = verde e z = azul).

O atual sistema C.I.E. é ainda mais preciso que o sistema Munsell, pois este especifica a cor em bases quantitativas, eliminando a necessidade do olho humano ou comparações com julgamentos subjetivos.

A C.I.E. adotou em 1976 duas formas de diferença de cores e espaços relacionados de cor, a que deu o nome de CIELAB e CIELUV. O último termo é usado principalmente no campo das fontes luminosas e na indústria têxtil e o CIELAB tornou-se o padrão nacional em uma certa quantidade de países industrialmente desenvolvidos (Hirshler, 1988).

Estes são significativamente melhores para a descrição de cores e das diferenças destas do que os valores tristímulos ou do que o diagrama de cor. Enquanto o último descreve apenas os estímulos das cores com base em medições físicas, por isto são denominados quantidades psicofísicas; tanto o sistema CIELAB como o CIELUV são perceptivamente mais uniformes e mais próximos do que vemos e denominamos quantidades psicométricas. A explicação gráfica do sistema CIELAB é apresentada na figura 2.12.

A equação CIELAB apresenta as seguintes variáveis :

L^* = diferença de luminosidade

A^* = diferença do vermelho (+) verde (-)

B^* = diferença do amarelo (+) azul (-)

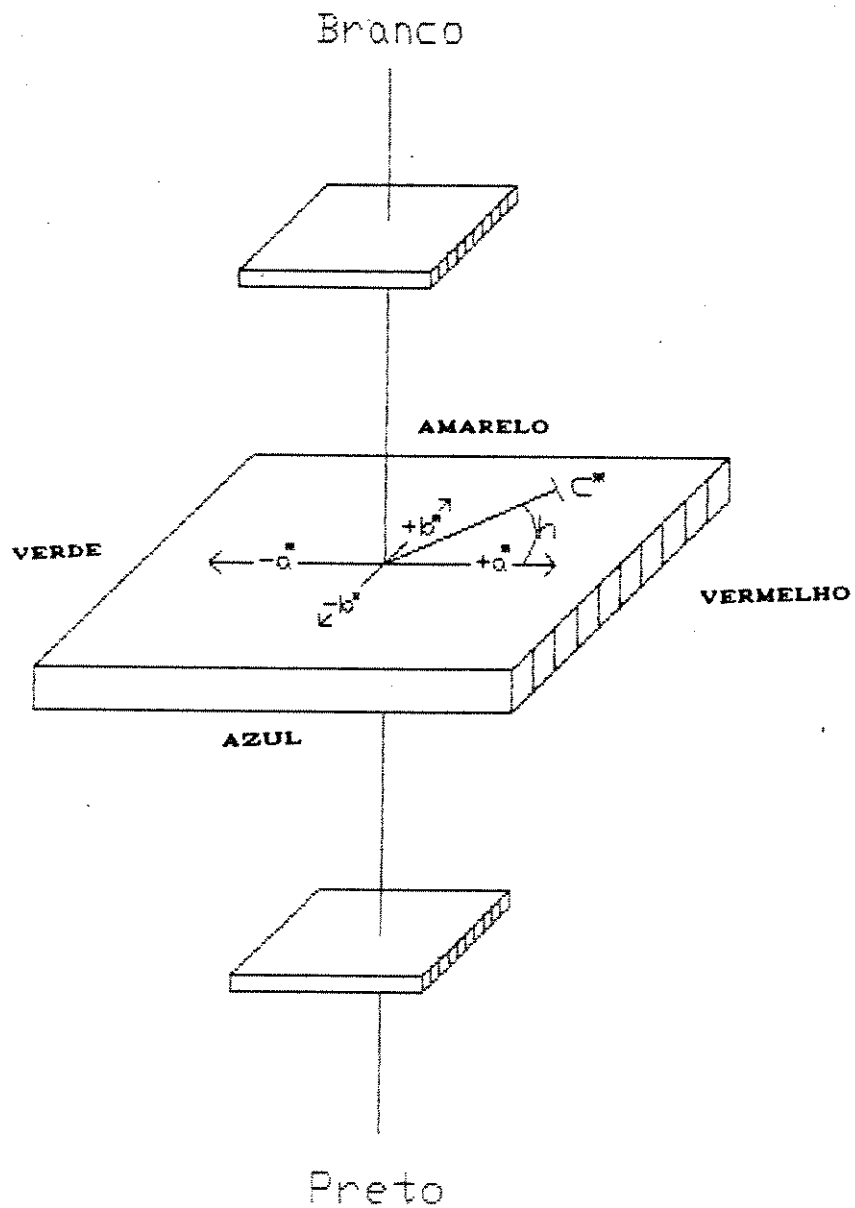


Figura 2.9 : Apresentação gráfica do Sistema Cielab, segundo Catálogo Técnico de Colorimetria - Macbeth Color Communications (1990)]

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 - POLIPROPILENO

O polipropileno isotático, comercialmente designado HF-36, na forma de pó, foi fornecido pela empresa Polibrasil S.A.. Este foi misturado e granulado com aditivos bloqueadores de radicais, Tinuvin 622 e Irganox 1010, e estearato de cálcio. Algumas características destes materiais são apresentadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 : Características do pó de polipropileno e aditivos

Material	índice de Fluidéz	Mv/Mn
HF-36 + Tinuvin 622 + Estearato de Ca	12,5	4,9
HF-36 + Irganox 1010 + Estearato de Ca	10,4	5,0

O polipropileno atático também foi fornecido pela empresa Polibrasil S.A., e sendo este um subproduto da polimerização do polipropileno isotático, suas propriedades apresentam grandes variações de lote para lote de fabricação. A densidade apresentada pelo atático foi de $0,8 \text{ g/cm}^3$. Este foi cortado em cubos pequenos e posteriormente misturado para formar as blends.

3.1.2 - POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE

O polietileno de baixa densidade, na forma de grão, foi fornecido pela empresa Poliolefinas S.A. sob a marca PB-687. Este polímero é utilizado em revestimentos por extrusão, laminação e moldagem por injeção. Algumas propriedades deste material são apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2 : Propriedades do Polietileno de Baixa Densidade, PB-687

Polietileno de Baixa Densidade PB-687	
Propriedade	Valor
índice de Fluidez (g/10min)	6,0
Densidade (g/cm^3)	0,921
Alongamento na Ruptura (%)	600
M_w / M_n	4,86

3.1.3 - BLOQUEADORES DE RADICAIS

O Irganox 1010 é um fenol estericamente impedido, classificado como antioxidante primário, e o Tinuvin 622 é uma amina estericamente impedida, classificada como estabilizante à luz. Ambos os bloqueadores de radicais foram fornecidos pela Ciba-Geigy Química S.A.

Algumas características destes aditivos são apresentadas na tabela 3.3.

Tabela 3.3 : Características dos aditivos bloqueadores de radicais.

Aditivo	Propriedade		
	Ponto de Fusão (°C)	Peso Específico (g/cm ³)	Peso Molecular
Irganox 1010	110 - 125	—	1178
Tinuvin 622	130 - 145	1,16	> 2000

3.2 - METODOLOGIA

3.2.1 - PROCESSO DE MISTURA

Primeiramente foram realizadas as misturas do pó de polipropileno HF-36 com cada aditivo bloqueador de radical, Tinuvin 622 e Irganox 1010, e o estearato de cálcio em um Misturador Henshell durante um período de 3 min. Cada mistura foi

preparada separadamente e então transferida para um Misturador em V, onde o segundo integrante da blenda foi adicionado.

O Misturador Henshell utilizado é da marca Mecanoplast S.A., modelo ML 9, série 633. O Misturador V foi produzido pela Mecânica Fazzi, modelo 145.

As misturas contendo HF-36, Irganox 1010 e o Estearato de Ca nas devidas proporções, foram misturadas com o polipropileno atático no misturador em V nas concentrações de 2,5 ; 5,0 ; 7,5 e 10 %, por um período de no mínimo 45 minutos.

As misturas contendo HF-36, Tinuvin 622 e Estearato de Ca foram submetidas ao mesmo processo de mistura com o polipropileno atático, às concentrações de 2,5 ; 5,0 ; 7,5 e 10 % e com o PB-687 às mesmas concentrações.

As formulações obtidas são apresentadas na Tabela 3.4.

Após o processo de mistura dos componentes, as formulações foram submetidas ao processo de extrusão em uma extrusora de rosca única com temperaturas de aquecimento de 180 e 190 °C (Zona de Alimentação), 210 e 220 °C (Zona de Compressão) e 230 °C (Dosagem). O material fundido foi resfriado em água e cortado na forma de grão. A extrusora utilizada é da marca Borg-Mar, modelo 60:24, redução 1:19, diâmetro de 60 mm, com rotação da rosca sem fim de 50 rpm.

Tabela 3.4: Composições das formulações desenvolvidas no presente trabalho.

COMPONENTES	% DOS COMPONENTES AS FORMULAÇÕES						
	AM 01	AM 02	AM 03	AM 04	AM 05	AM 06	AM 07
PP-iso	99,85	99,80	97,35	94,85	92,35	89,88	97,30
Estear. de Ca.	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Irganox 1010	0,05	----	0,05	0,05	0,05	0,05	----
Tinuvin 622	----	0,10	----	----	----	----	0,10
PP Atático	----	----	2,5	5,0	7,5	10,0	2,5
PEBD PB-687	----	----	----	----	----	----	----

COMPONENTES	% DOS COMPONENTE NAS FORMULAÇÕES						
	AM 08	AM 09	AM 10	AM 11	AM 12	AM 13	AM 14
PP-iso	94,80	92,30	89,80	97,30	94,80	92,30	89,80
Estear. de Ca.	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Tinuvin 622	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
PP Atático	5,0	7,5	10,0	----	----	----	----
PEBD PB-687	----	----	----	2,5	5,0	7,5	10,0

A seguir, serão apresentadas fotos dos equipamentos de mistura.

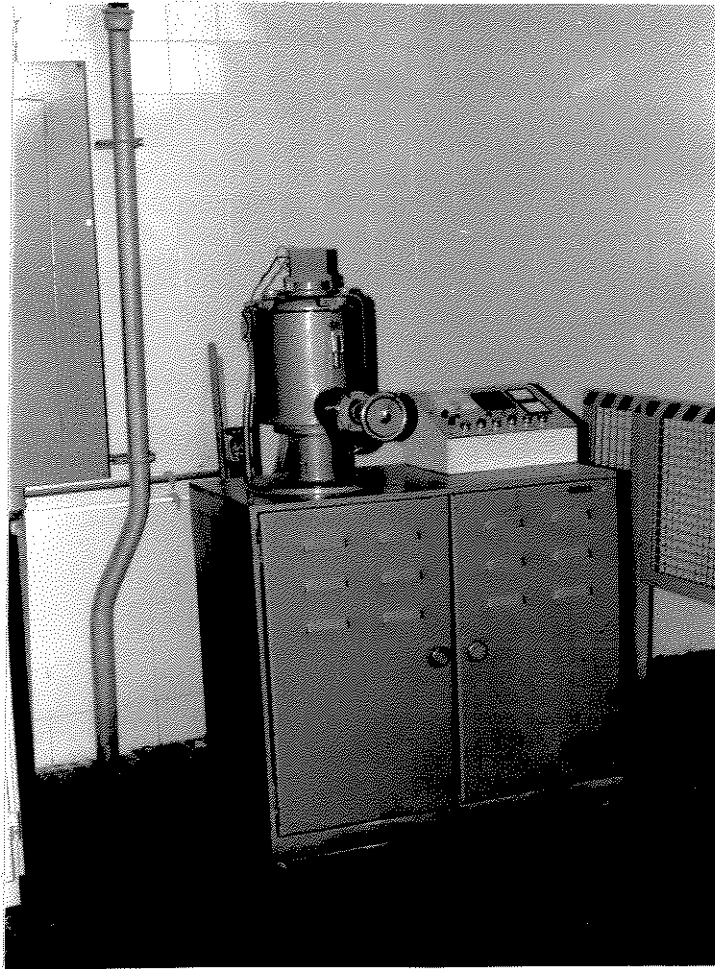


Figura 3.1 : Misturador Henschel (Polibrasil - Camaçari)

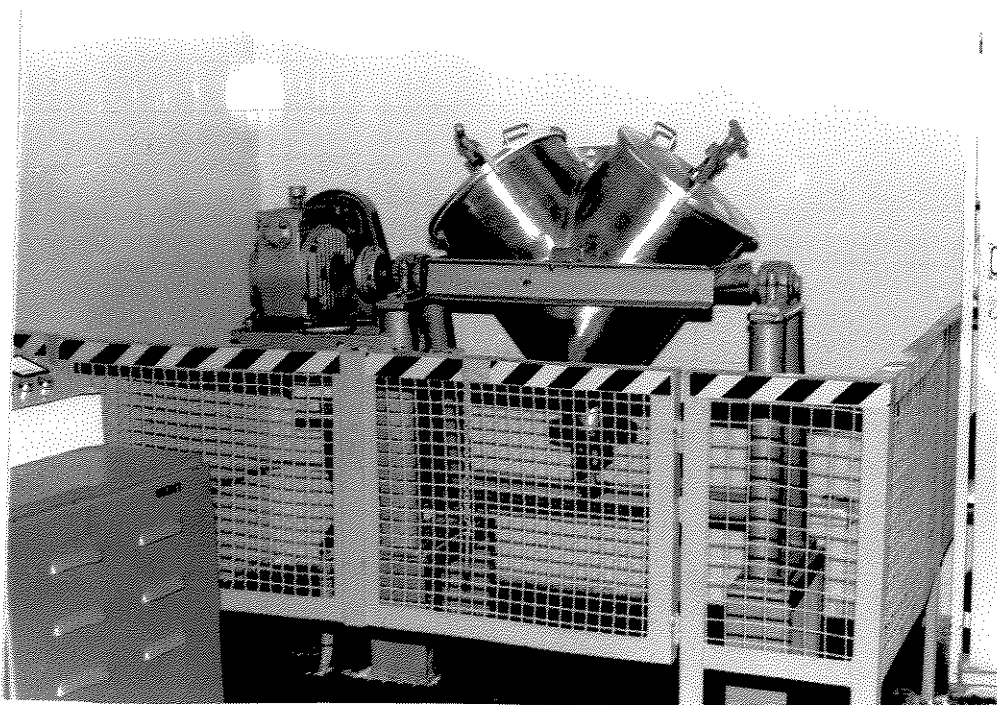


Figura 3.2 : Misturador em V (Polibrasil - Camaçari)

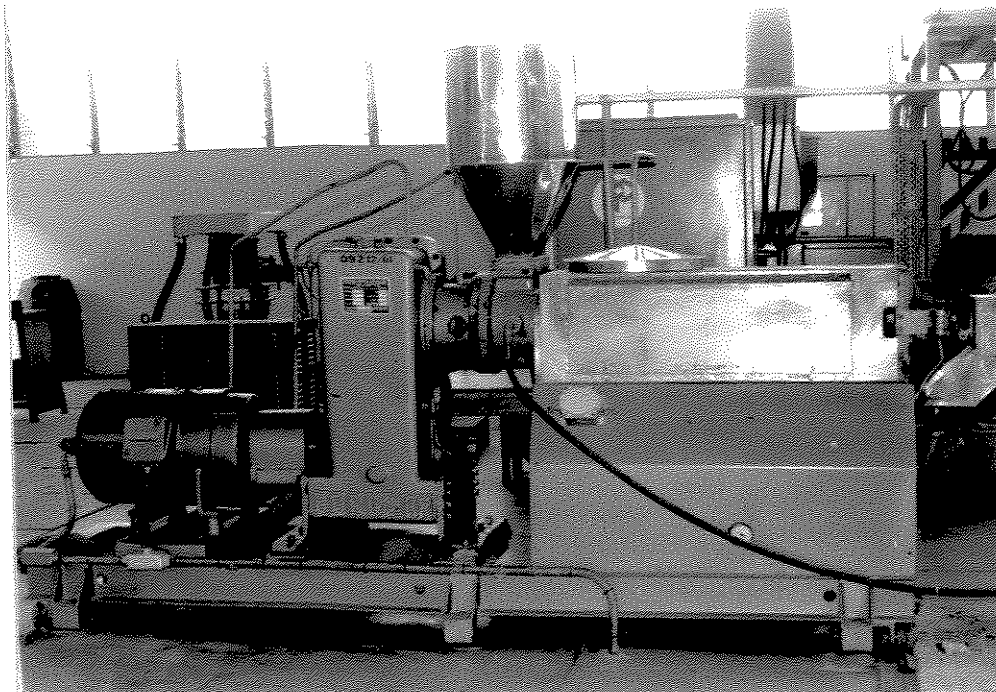


Figura 3.3 : Extrusora Borg-Mar (Polibrasil - Camaçari)

3.2.2 - MOLDAGEM POR INJEÇÃO - PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA PARA OS TESTES DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

Os corpos de prova destinados para o teste de Tensão-Deformação foram injetados segundo norma ASTM D-638. As condições de injeção utilizadas foram as seguintes :

Temperaturas :

- cilindro - 1^ª zona - 200° C
- cilindro - 2^ª zona - 220° C
- cilindro - 3^ª zona - 240° C
- cilindro - 4^ª zona - 240° C

- Água de Refrigeração - Tamb. \approx 30° C

Pressões :

- injeção - 75 Kg/cm^2
- recalque - 70 Kg/cm^2
- contra-pressão - 35 Kg/cm^2

Tempo :

- injeção - 9s
- recalque - 10s
- resfriamento - 25s

Rotação da Rosca = 200 rpm

Velocidade de injeção = 4 cm/s

Todos os corpos de prova foram injetados em uma injetora fabricada pela Mecânica Oriente Ltda, modelo 1HP 100/250 especial, com capacidade de 250 cm^3 .

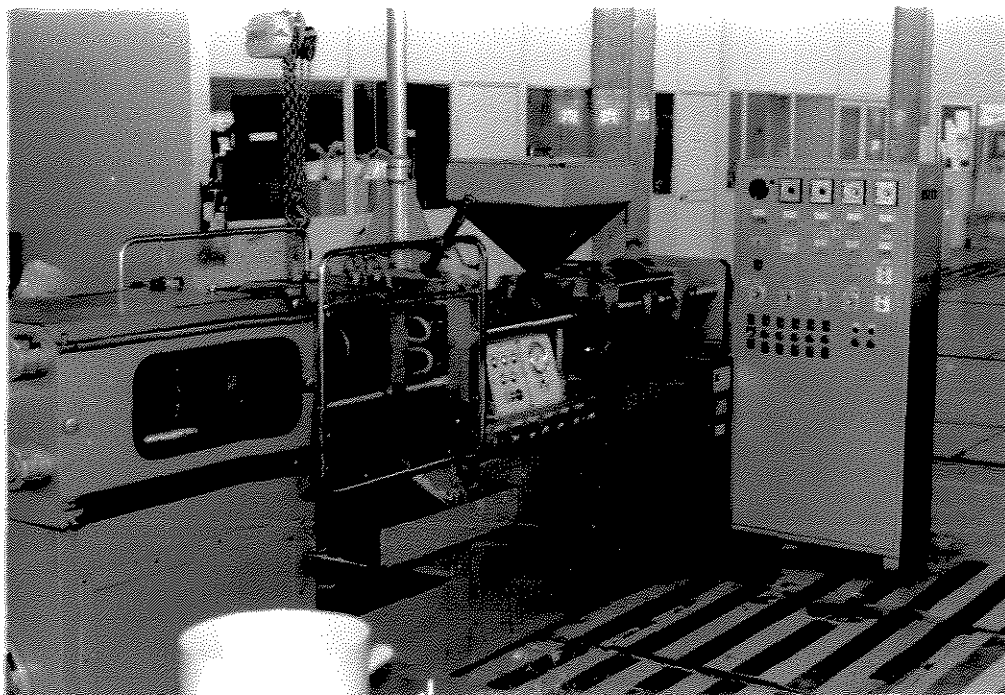


Figura 3.4 : Máquina de injeção da Mecânica Oriente utilizada na preparação dos corpos de prova para os ensaios de tração.

3.2.3 - PREPARAÇÃO DOS FILMES PARA ANÁLISE DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

Para a análise dos espectros de infravermelho foram utilizadas amostras na forma de filmes. A partir de cada amostra foi produzido um filme através da moldagem por compressão a quente em uma Prensa Eka, modelo PHB.20 AS 220, com pressão máxima de 20 ton.

Os filmes foram produzidos da seguinte forma : a amostra em grãos foi colocada entre duas folhas de papel alumínio, e esta entre duas placas de aço. O papel alumínio teve como função eliminar a adesão do material às placas de aço. A seguir, fechou-se a prensa, tomando-se cuidado para não provocar pressão sobre o molde, pois o composto ainda não fundido tende a rasgar o papel alumínio. O material fundido foi obtido após aproximadamente 3 min e em seguida foi realizada a prensagem do material.

Após a prensagem, o conjunto de chapas foi retirado e o material, ainda entre o papel alumínio, foi resfriado em contato com o ar. Em seguida, descolou-se um papel alumínio do outro obtendo-se um filme com espessura entre 30-60 μm . Esta faixa de espessura foi ideal para obtenção de um espectro de infravermelho com picos de tamanho razoável para análise quantitativa.

Cada filme foi colocado em um suporte adequado, entre duas folhas de papel cartão, cortadas de modo a se ajustarem no porta-amostra do espectrofotômetro para facilidade de identificação e segurança dos filmes.

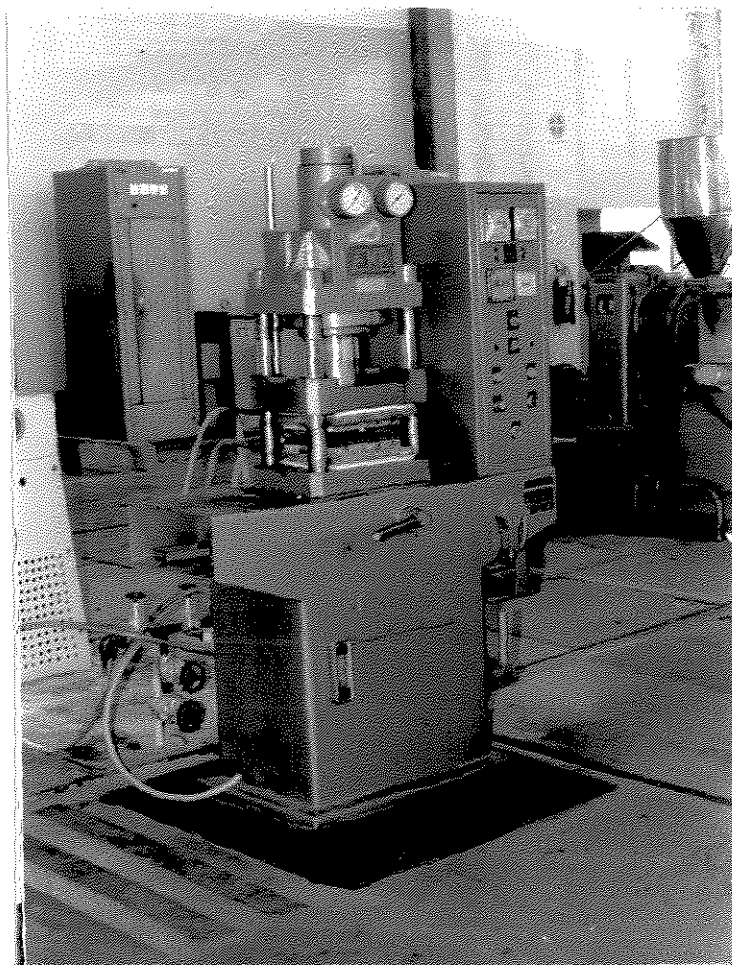


Figura 3.5 : Prensa Eka (Polibrasil - Camaçari)

3.2.4 - RADIAÇÃO GAMA

Todos os corpos de prova e filmes supracitados foram irradiados às condições ambiente, a uma taxa de radiação de 0,25 Mrad/h.

O processo de irradiação foi realizado na Instalação Industrial da Empresa Brasileira de Radiações S.A. (EMBRARAD), em uma bomba de Co-60 fabricada pela Nordium International Inc., modelo JS 7500, com atividade de 600.000 curies.

A instalação industrial é constituída de um sistema de esteiras, onde o material a ser irradiado, que é previamente

colocado em recipientes de alumínio, percorre um trajeto fixo. Este trajeto determinará o tempo de exposição e, por consequência, a dose de radiação.

3.2.5 - ENSAIOS DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

O equipamento utilizado nos ensaios de Tensão-Deformação foi a Máquina Universal de Ensaio INSTRON (Polibrasil - Mauá), modelo 4206, nas seguintes condições : célula da carga de 5 KN, com utilização de apenas 40% desta; velocidade de ensaio de 100 mm/min; temperatura ambiente de 23 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 5 %. O acondicionamento foi realizado as mesmas condições do teste, no mínimo por 48 hs.

Os corpos de prova foram injetados segundo norma ASTM D-638 com dimensões apresentadas pelo Tipo I, que são as seguintes :

W = largura da secção estreita = 13 mm

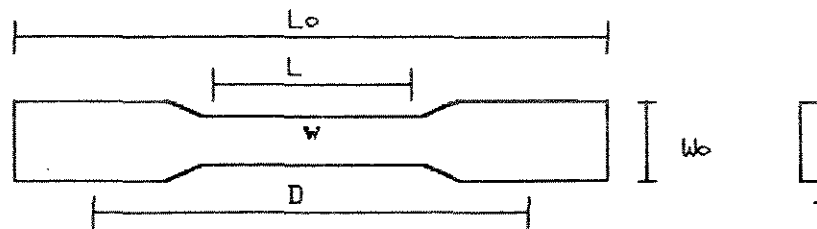
L = comprimento da secção estreita = 68 mm

W₀ = largura da secção larga = 19 mm

D = distância entre as garras = 115 mm

L₀ = comprimento total da amostra = 198 mm

T = espessura = 3 mm



A partir das curvas obtidas foram calculados os valores das seguintes propriedades : módulo elástico, tensão e alongamento no escoamento, tensão e alongamento na ruptura.

Todas as amostras foram testadas imediatamente após a irradiação às seguintes doses : 0, 1,5, 2,5, 3,5, 5,0 e 10 Mrad.

Os ensaios foram ainda realizados durante 6 meses de envelhecimento às condições ambiente, com todas amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 e 3,5 Mrad.

Foram testados 15 corpos de prova por amostra e a partir destes valores foram calculadas as médias e os desvios padrões.

Devido ao grande desvio padrão apresentado pela propriedade de porcentagem de alongamento na ruptura, os dados foram submetidos a uma análise estatística através da Distribuição T-Student, onde novas médias e desvios padrões foram calculados.



Figura 3.6 : Máquina Universal Instron (Polibrasil - Mauá)

3.2.6 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A espectroscopia de infravermelho foi a análise utilizada para monitoramento da degradação do polipropileno e de suas

blendas através da medida do índice de Carbonila.

O equipamento utilizado para esta análise foi o Espectrofômetro Perkin Elmer 738.

Os filmes preparados através da moldagem por compressão descritos no item 3.3.3 foram analisados imediatamente após a radiação às doses 0 ; 1,5 ; 2,5; 3,5 e 5,0 Mrad. Como este é um teste não destrutivo, as mesmas amostras não irradiadas e aquelas irradiadas a 2,5 e 3,5 Mrad foram submetidas ao envelhecimento durante 4 meses, às condições ambientes.

A faixa de análise do espectro varreu a região de 4000 a 200 cm^{-1} , sendo que as bandas de interesse foram a de 1720 cm^{-1} , correspondente à deformação axial C=O, e a banda de 1170 cm^{-1} , correspondente à deformação axial C—C. A partir destes espectros calculou-se o índice de Carbonila, como indicado pela equação (2.47) do item 2.10.2, construindo-se gráficos deste versus dose de radiação e gráficos deste versus tempo de envelhecimento, que serão apresentados posteriormente.

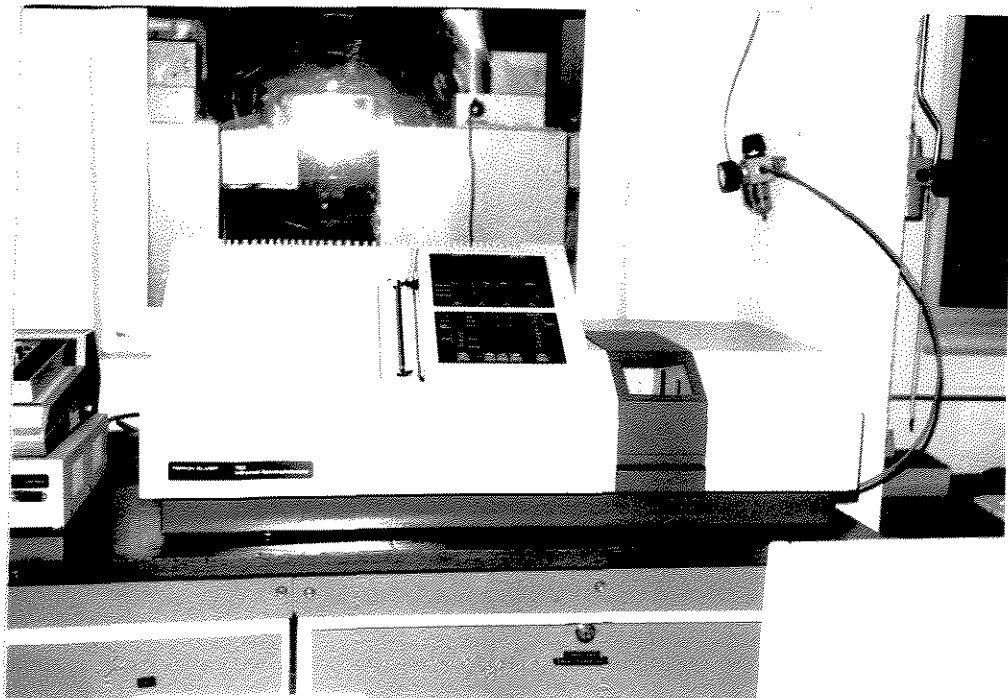


Figura 3.7 : Espectrofotômetro Perkin-Elmer (Polibrasil- Mauá)

3.2.7 - ANÁLISES TÉRMICAS ATRAVÉS DA CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA

As análises térmicas foram realizadas em um Calorímetro Diferencial de Varredura Perkin Elmer, Modelo DSC-2C. As amostras com peso entre 9 e 12 mg, na forma de filme, foram submetidas a uma taxa de aquecimento linear de 20°C/min e o fluxo de calor diferencial foi registrado em função da temperatura (termograma).

O aquecimento das amostras varreu a faixa de temperatura de 30°C e a 220°C. Através do termograma obteve-se a Temperatura de Fusão Cristalina, T_m , e o Calor de Fusão da amostra analisada, ΔH_m .

O calor de fusão obtido através do termograma é fornecido em cal/g de amostra. Para obtenção do calor necessário para a fusão do polipropileno isotático foi utilizado um fator de correção, F_c , dado por :

$$F_c = \frac{\text{gramas de amostra}}{\text{gramas de PP-iso}} \quad (3.1)$$

Portanto, o Calor de Fusão e o Grau de Cristalinidade do Polipropileno Isotático foram calculados através das equações 3.2 e 3.3, descritas a seguir.

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_m \times F_c \quad (\text{cal/g de PP-iso}) \quad (3.2)$$

$$\text{Grau de Cristalinidade do PP-iso} = \frac{\Delta H_{pp}}{\Delta H_{100\%}} \quad (3.3)$$

O $\Delta H_{100\%}$ utilizado no cálculo do grau de cristalinidade foi 39,42 cal/g, fornecido pela Polibrasil S.A..

Este teste foi realizado com as amostras não irradiadas e com aquelas irradiadas a 2,5 Mrad.

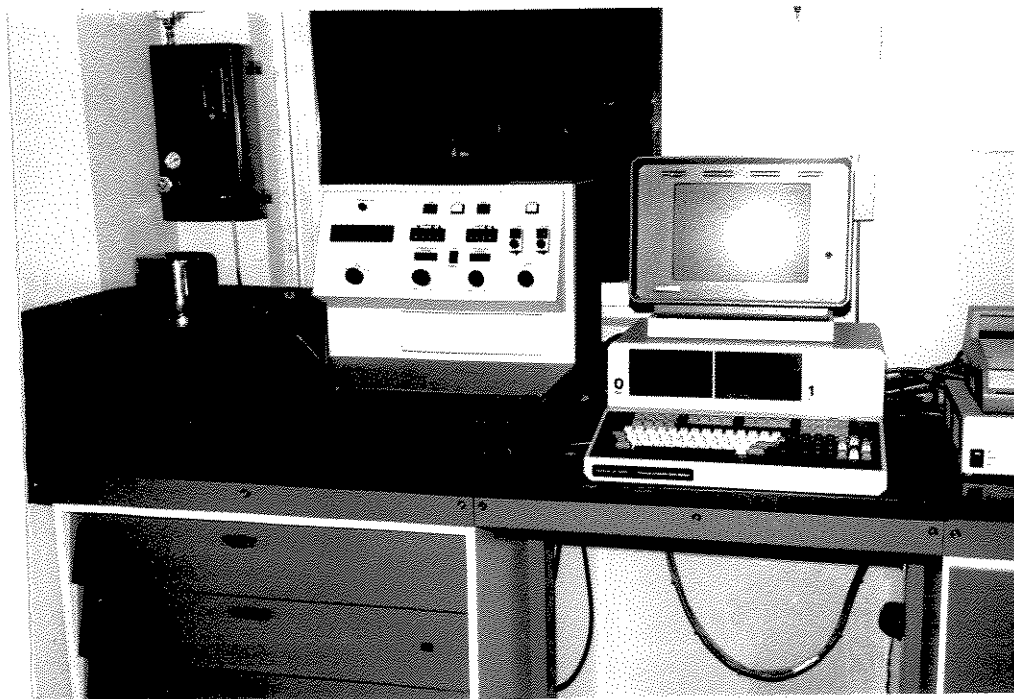


Figura 3.8: Calorímetro Diferencial de Varredura (Polibrasil)

3.2.8 - TESTES COLORIMÉTRICOS

Os testes de colorimetria foram realizados em um Espectrofotômetro COMCOR MS 1500 PLUS (Comexin - SP).

Dez corpos de prova sobrepostos, injetados para o testes de Tensão-Deformação, foram utilizados para as leituras no espectrofotômetro.

Os índices de amarelamento foram calculados segundo normas ASTM - D1925 e ASTM - E313.

As leituras foram realizadas com as amostras não irradiadas e com aquelas irradiadas a 2,5 e 3,5 Mrad.

Foram realizadas ainda leituras das referidas amostras após 9 meses de envelhecimento às condições ambiente.



Figura 3.9 : Espectrofotômetro COMCOR MS 1500 PLUS (Comexin - SP)

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - INTRODUÇÃO

Os resultados deste trabalho serão apresentados da seguinte forma : a - Efeito da radiação γ nas amostras testadas imediatamente após sua exposição à radiação; b - Efeito do envelhecimento nas amostras após à exposição à radiação γ . No item (a) serão apresentados os resultados dos testes mecânicos, das análises dos espectros de infravermelho, além das análises térmicas e colorimétricas; enquanto que, no item (b) serão avaliados os resultados dos testes mecânicos, das análises dos espectros de infravermelho e das análises colorimétricas.

Os dados referentes aos gráficos que serão apresentados neste capítulo encontram-se tabelados nos Apêndices I e II, juntamente com dados relacionados aos resultados das amostras envelhecidas que não são apresentadas neste capítulo, devido ao fato de que o mesmo tornar-se-ia bastante extenso e repetitivo, uma vez que os comportamentos são pouco diferenciados.

4.2 - EFEITO DA RADIAÇÃO GAMA NAS AMOSTRAS TESTADAS IMEDIATAMENTE APÓS O CICLO DE RADIAÇÃO

4.2.1 - TESTES DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

Os resultados dos testes de tensão-deformação fornecem dados de tensão no escoamento, porcentagem de alongamento na ruptura e módulo elástico.

As curvas que ilustram o efeito da dose de radiação e da composição das blendas nas propriedades supracitadas são apresentadas nas Figuras 4.1 a 4.7.

A Figura 4.1 e 4.3 apresentam dados das amostras 01, 03, 04, 05 e 06, que são compostas de PP-iso/PP-at, à razões variáveis, e 0,05 % de Irganox 1010, enquanto que a Figura 4.2 e 4.4 apresentam dados das amostras 02, 07, 08, 09 e 10, que se diferenciam das anteriores pelo tipo de bloqueador de radicais utilizado, ou seja, pela adição de 0,1 % de um bloqueador amínico denominado Tinuvin 622, ao invés de Irganox 1010.

Através das Figuras 4.1 e 4.2, pode-se observar a severa degradação que o polipropileno sofre quando submetido à radiação γ , evidenciada pelas significativas alterações no módulo elástico e na propriedade de porcentagem de alongamento na ruptura.

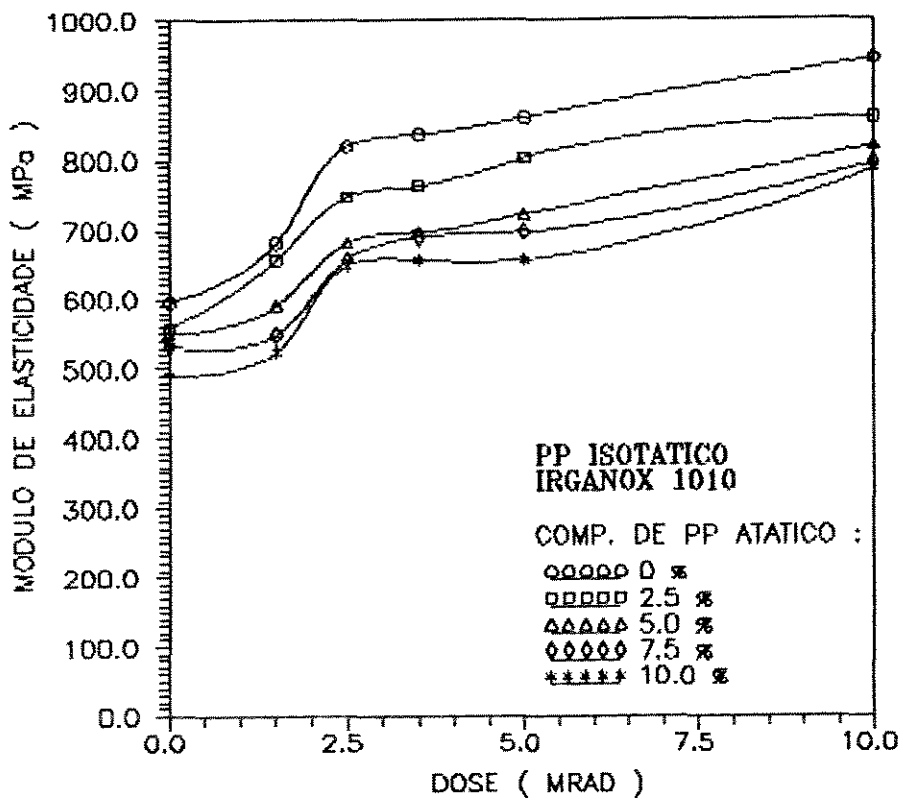
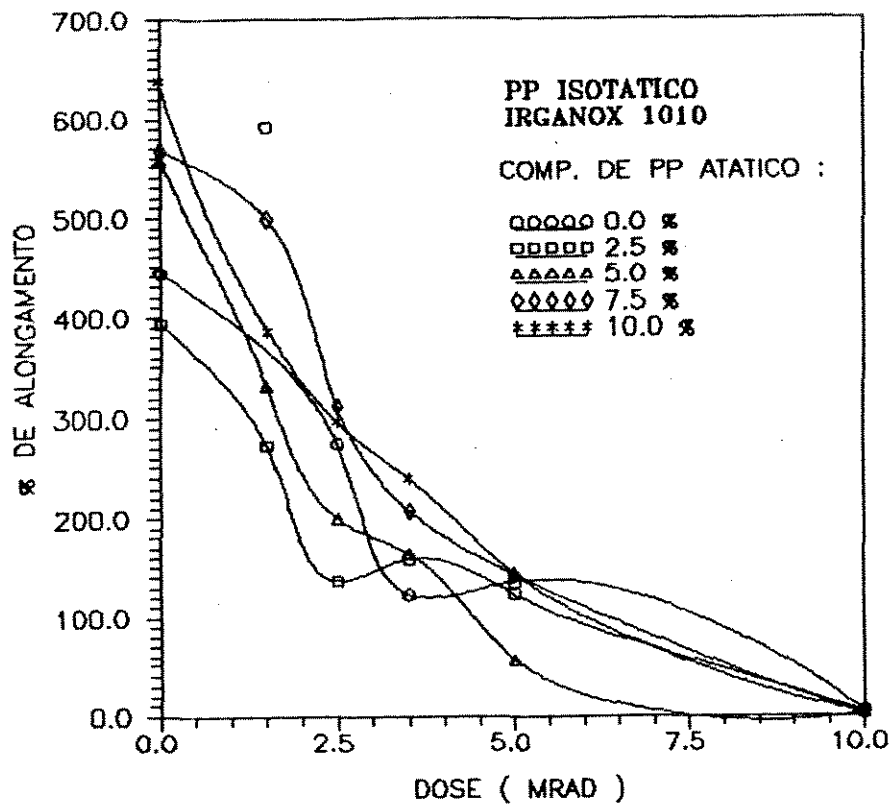


Figura 4.1 : Efeito da dose de radiação nas propriedades de porcentagem de alongamento na ruptura e módulo elástico das amostras compostas por PP-iso/PP-at, à razões variantes, e 0,05 % de Irganox 1010.

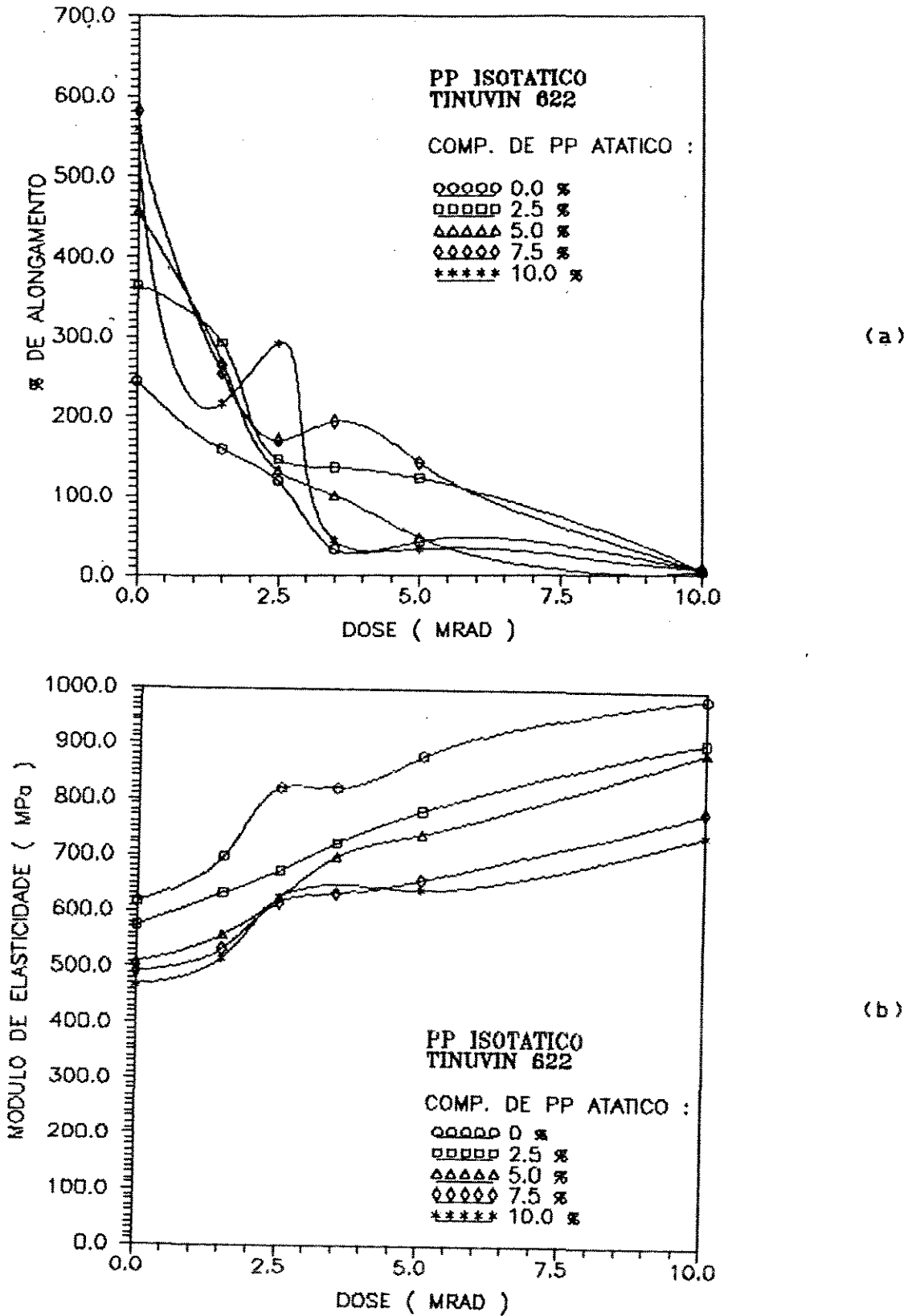


Figura 4.2 : Efeito da dose de radiação nas propriedades de porcentagem de alongamento na ruptura e módulo elástico das amostras compostas por PP-iso/PP-at, à razões variantes, e 0,1 % de Tinuvin 622.

Experimentalmente, observou-se uma certa dificuldade na reprodução dos resultados relacionados à propriedade de porcentagem de alongamento na ruptura, com elevados desvios padrões para uma mesma amostra. Acredita-se que este fato possa ter ocorrido devido a um processo de mistura pouco eficiente, visto que, a extrusão das blendas foi realizada em uma extrusora de rosca única, ao invés de uma dupla rosca, o que seria mais indicado. Para minimizar este problema, foram testados 15 corpos de prova por amostra e os resultados foram tratados estatisticamente através da Distribuição T-Student.

As amostras apresentaram como comportamento geral a redução drástica da % de alongamento na ruptura e o aumento do módulo elástico, quando submetidas à doses crescentes de radiação.

Tanto na Figura 4.1 como na 4.2, o aumento do módulo foi mais acentuado à doses iniciais de radiação, até 2,5 Mrad, prosseguindo à taxas menores até 10 Mrad. Como esta propriedade está diretamente relacionada com a rigidez do polímero, este aumento significa que as amostras se tornaram mais rígidas. Tal comportamento foi verificado anteriormente por Williams et al. (1978).

Analisando-se a porcentagem de alongamento na ruptura, a redução desta propriedade com o aumento da dose de radiação significa que as amostras tornaram-se mais frágeis. Este comportamento foi observado por Williams et al. (1978), Hegazy et al. (1986) e Yoshii et al. (1985), que atribuíram tal efeito às cisões de cadeia provocadas pela degradação térmica e oxidativa, iniciadas por radicais livres formados durante a radiação.

De acordo com Kelen (1983) e Schnabel (1981), cisões de cadeia e reticulações são eventos que ocorrem simultaneamente

durante a radiação de polímeros. A predominância de um ou outro evento depende das condições sob as quais a radiação é conduzida. Estudos realizados por Williams et al. (1979), Imai et al. (1989) e Hegazy et al. (1986) verificaram que as cisões de cadeia são predominantes quando a radiação é realizada em condições ambientes ou em atmosfera de oxigênio, e que as reticulações são predominantes em atmosfera inerte.

Wilski (1987) ressaltou em seu trabalho a importância das análises da taxa da dose de radiação e da espessura dos corpos de prova submetidos à radiação na interpretação dos resultados.

Segundo seu trabalho, à taxas da dose de radiação muito altas, tanto em ar como na ausência de oxigênio, os resultados obtidos são idênticos (reticulações), pois em tempos muito curtos de radiação, o oxigênio não difunde no interior do polímero. Se a taxa da dose é abaixada, um estágio de transição se segue, onde o oxigênio difunde nas camadas mais externas do polímero, ocorrendo a degradação oxidativa nesta região, enquanto que nas camadas mais internas podem ocorrer reticulações.

Nesta região de transição, as propriedades do polímero irradiado dependem da espessura da amostra sob investigação.

No presente trabalho, os corpos de prova utilizados para os testes de tensão-deformação foram as gravatas injetadas com 3 mm de espessura e a taxa de radiação empregada foi de 0,25 Mrad/h, considerada baixa. Existem, portanto, dois fatores de efeitos contrários, a espessura que dificulta a difusão do oxigênio e a baixa taxa de radiação que propicia esta difusão devido ao grande período de radiação.

Como resultado, tem-se reticulações e cisões de cadeia ocorrendo simultânea e competitivamente. A análise das

propriedades de porcentagem de alongamento na ruptura e módulo elástico sugere a predominância de reticulações para as amostras testadas imediatamente após à radiação, segundo as condições de testes anteriormente citadas.

Ao analisar-se os gráficos de % de alongamento na ruptura *versus* dose de radiação, e de módulo de elasticidade *versus* dose de radiação, apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2, observa-se, à dose de 3.5 Mrad, um aumento da % de alongamento e diminuição do módulo de elasticidade com a incorporação de PP-at. Isto significa um comportamento sinérgico apresentado pelo PP-at e pelo bloqueador de radicais, quando incorporados ao PP-iso.

Este comportamento pode ser atribuído a dois fatores : (a) - à mobilidade que o PP atático fornece à região amorfa do PP isotático, quando a ele é incorporado, auxiliando a recombinação dos radicais formados durante a radiação e; (B) - à ação do bloqueador de radicais, através de seus mecanismos de captura de radicais.

O comportamento sinérgico é mais acentuado nas amostras que têm como bloqueador de radicais o Tinuvin 622 (Figura 4.2). Este aditivo é insuficiente para estabilizar o PP-iso, mesmo à degradação térmica, quando é o único estabilizante utilizado. Porém, quando o PP-at é incorporado ao PP-iso, nas concentrações de 2,5 a 7,5 %, suas propriedades são melhoradas através da ação conjunta dos dois mecanismos de estabilização.

Quando o bloqueador de radicais utilizado é o Irganox 1010, que é um antioxidante primário bastante eficiente, capaz de conferir estabilidade térmica ao PP-iso, o sinérgismo só pode ser observado quando o PP-at é incorporado à concentrações superiores a 7,5 % para a propriedade de % de alongamento na ruptura .

Apesar da redução na % de alongamento ser mais acentuada para as amostras que contém PP-at, observa-se que estas apresentam valores superiores àquelas estabilizadas apenas com o bloqueador de radicais. Isto indica que, no que se refere à utilização final destes materiais (por exemplo, como seringas descartáveis), as amostras com PP-at terão melhor desempenho que aquelas sem este produto.

A tensão no escoamento, apresentada nas Figuras 4.3 e 4.4, não é significativamente alterada pela radiação à doses inferiores a 5 Mrad. Porém, a 10 Mrad, observa-se uma queda brusca desta propriedade. Segundo Imai et al. (1989), a redução drástica da tensão no escoamento pode indicar que as estruturas das regiões cristalinas podem estar seriamente comprometidas.

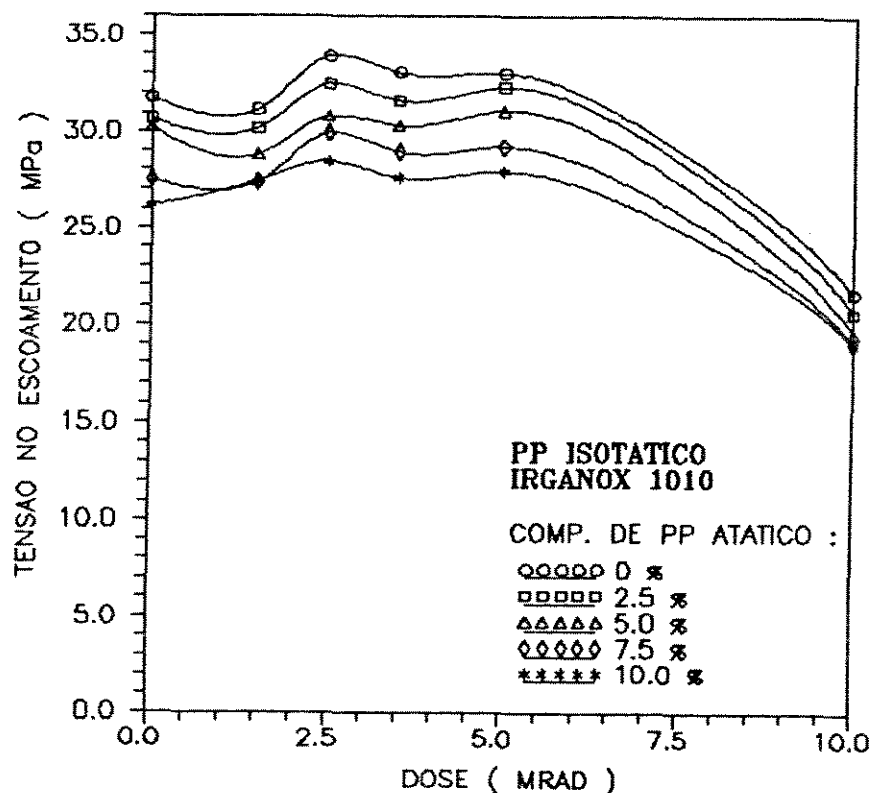


Figura 4.3 : Efeito da dose de radiação na propriedade de tensão no escoamento das amostras constituídas de PP-iso/PP-at, a razões variantes, e 0,05 % de Irganox 1010.

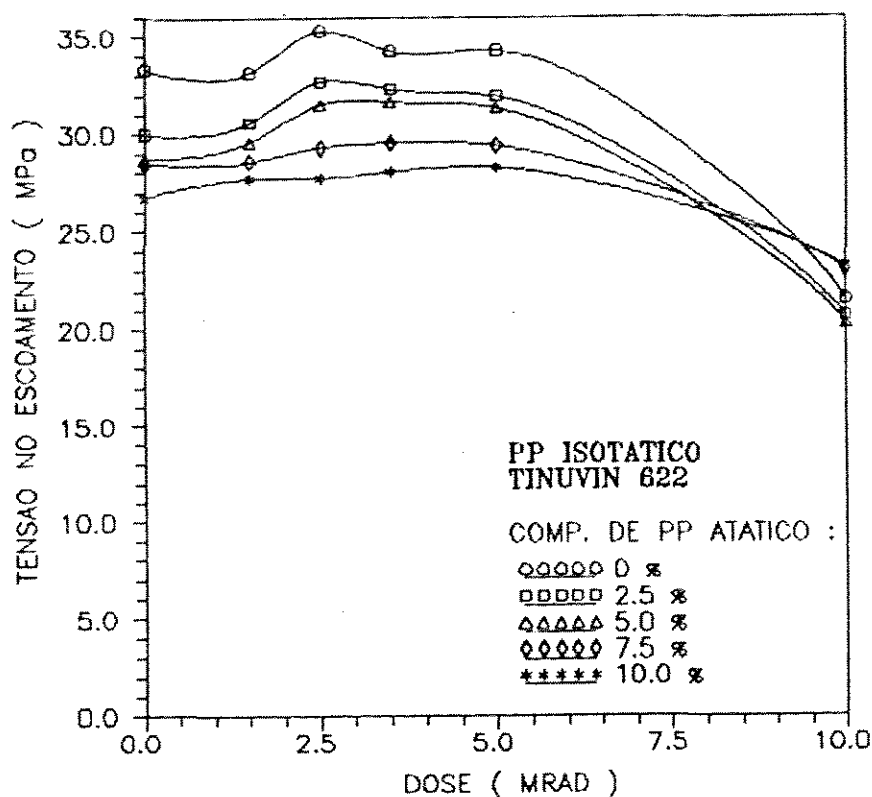


Figura 4.4 : Efeito da dose de radiação na propriedade de tensão no escoamento das amostras constituídas de PP-iso/PP-at, a razões variantes, e 0,1 % de Tinuvin 622.

A influência do tipo de bloqueador de radicais, fenólico ou amínico, é analisada segundo a propriedade de % de alongamento na ruptura *versus* dose de radiação na Figura 4.5 para as amostras constituídas de PP-iso e PP-at, à razões variáveis.

Verifica-se que as amostras com bloqueador fenólico, Irganox 1010, apresentaram melhor estabilidade quando comparadas àquelas estabilizadas com bloqueador amínico, Tinuvin 622. Como mencionado anteriormente, o Irganox 1010 é um estabilizante mais eficiente que o Tinuvin 622. A ação positiva do Tinuvin 622 só foi verificada quando utilizado juntamente com o PP-at.

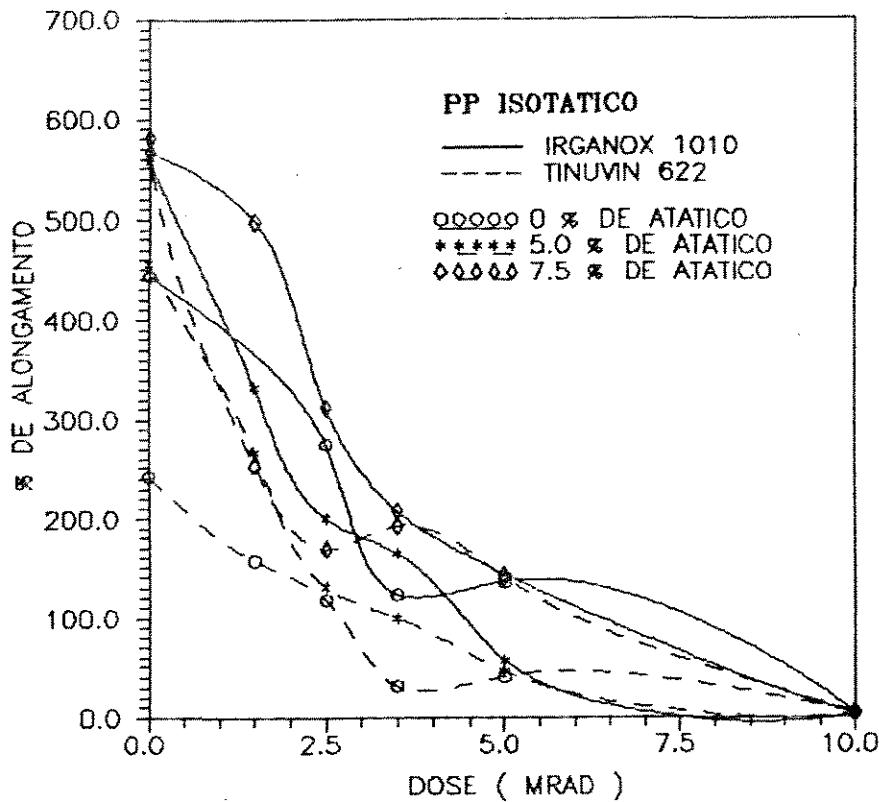
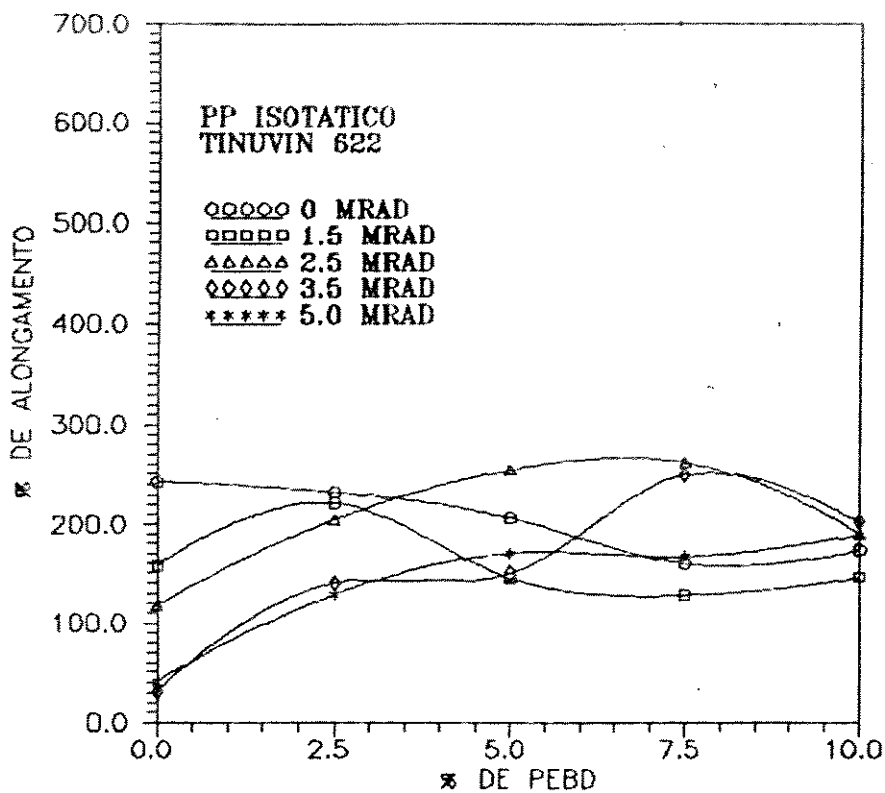


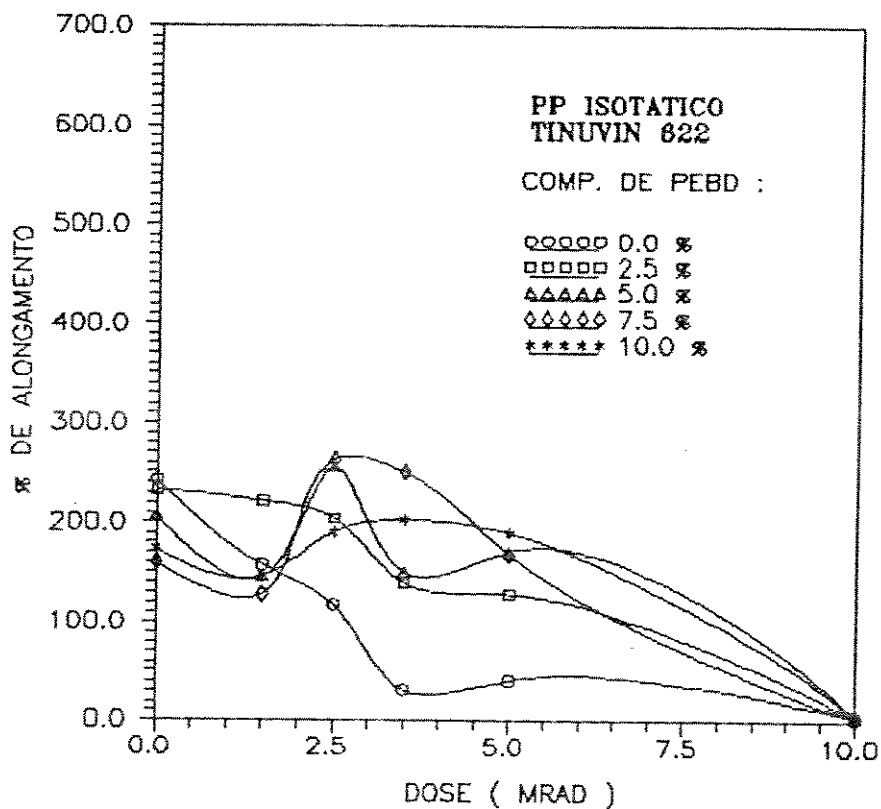
Figura 4.5 : Influência do tipo de bloqueador de radicais, Irganox 1010 ou Tinuvin 622, na propriedade de % de alongamento na ruptura das amostras constituídas de 0; 5,0 e 7,5 % de PP-at.

A Figura 4.6 e 4.7 apresenta o comportamento mecânico das amostras constituídas de PP-iso/PEBD, à razões variantes, e 0,1 % de Tinuvin 622, quando submetidos à radiação γ .

No gráfico (a) da Figura 4.6, observa-se para as amostras não irradiadas, uma redução na porcentagem de alongamento na ruptura à medida que se incorpora o PEBD ao PP-iso. Este comportamento de inabilidade ao estiramento a frio das blendas pode ser atribuído às duas fases características das mesmas. Tal comportamento foi encontrado por Kostoski et al. (1986), Teh (1983) e Bartlett (1982).



(a)



(b)

Figura 4.6 : Efeito da dose de radiação e da porcentagem de PEBD na propriedade de porcentagem de alongamento na ruptura das amostras compostas por PP-iso/PEBD, à razões variáveis, e 0,1 % de Tinuvin 622.

Teh observou, através de análises de raio X e análises termo-ópticas, que a presença da segunda fase, apesar da similar morfologia esferulítica, introduz pontos fracos na fronteira interesferulítica, que causam a ocorrência de ruptura das blendas sem o empescoamento e estiramento a frio.

Um comportamento similar é encontrado para as amostras irradiadas a 1,5 Mrad; porém, de 2,5 a 5,0 Mrad, observa-se um leve aumento da % de alongamento com o aumento da porcentagem de PEBD. A explicação deste efeito pode estar no fato de que na faixa de radiação de 2,5 a 10 Mrad, o PEBD essencialmente reticula enquanto que as cisões são predominantes no PP-iso. Porém, este efeito foi observado por Kostoski et al. (1986) apenas com polipropileno "quenched" e a concentrações superiores a 10 % de PEBD. As amostras resfriadas em ar, quando irradiadas à doses superiores a 2,5 Mrad, não apresentaram variações significativas na referida propriedade até 50 % de PEBD.

No gráfico (b) da Figura 4.6, que analisa a % de alongamento em função da dose de radiação, observa-se que as amostras com 0 e 2,5 % de PEBD têm a porcentagem de alongamento reduzida com o aumento da dose de radiação; enquanto que, a concentrações de 5,0 e 7,5 % de PEBD, tem-se um máximo a 2,5 Mrad, com posterior declínio. A porcentagens maiores de PEBD, a queda é, no entanto, mais amena. Esta interpretação confirma os resultados supracitados.

Na Figura 4.7 são apresentadas as curvas de módulo elástico (a) e tensão no escoamento (b) versus dose de radiação para as amostras constituídas de PP-iso/PEBD, a razões variantes, e 0,01 % de Tinuvin 622.

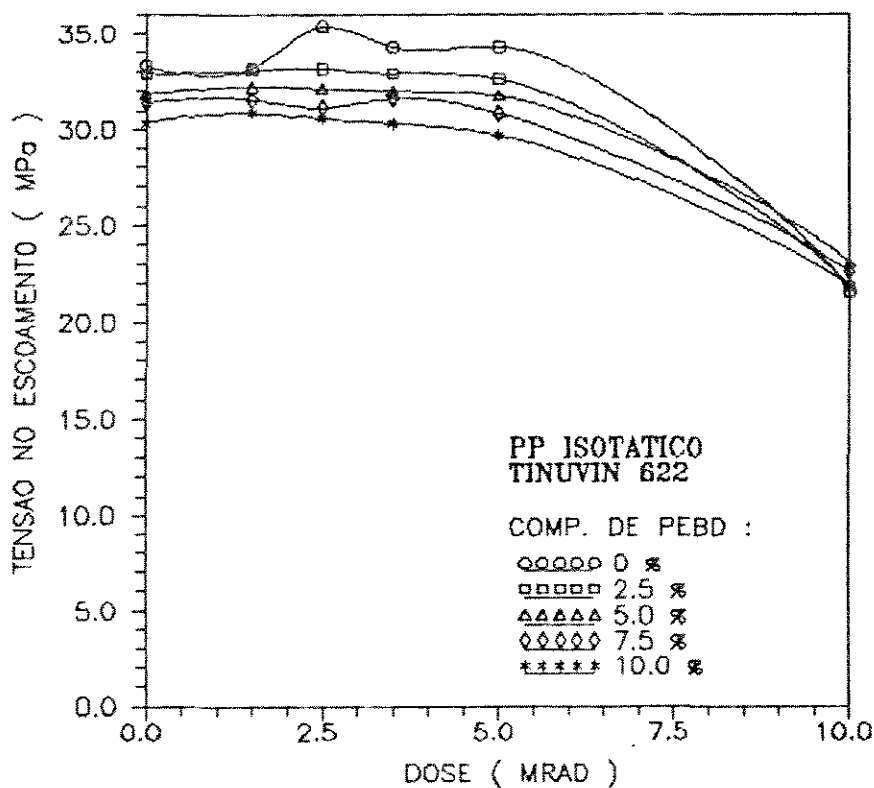
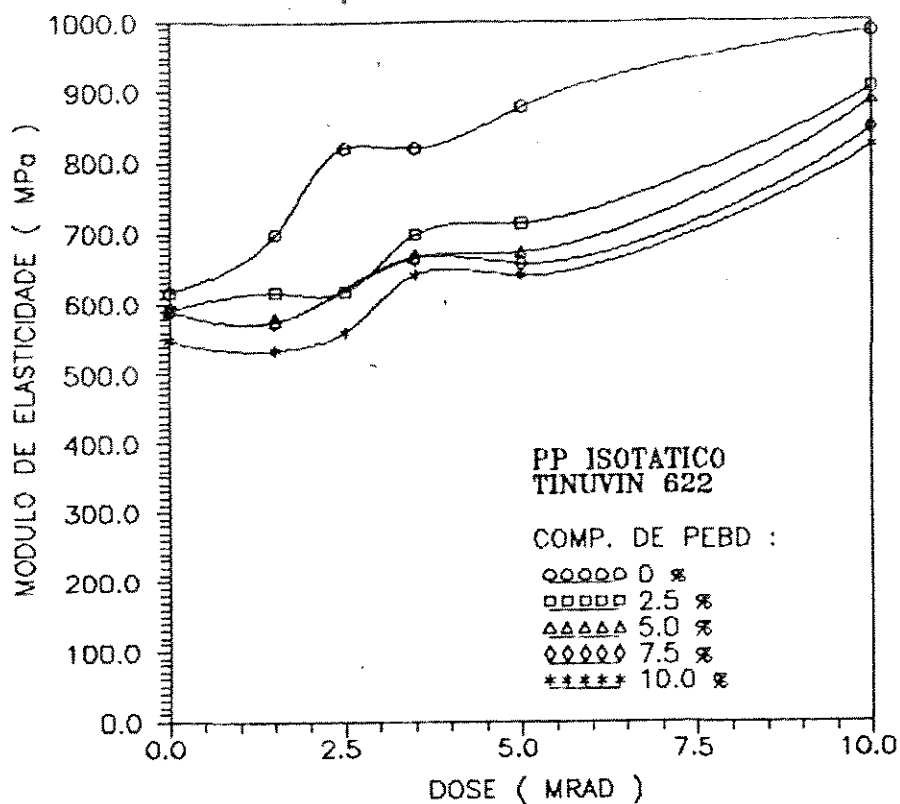


Figura 4.7 : Efeito da dose de radiação no módulo elástico e na tensão de escoamento das amostras compostas por PP-iso/PEBD, à razões variáveis, e 0,1 % de Tinuvin 622.

Analisando-se o gráfico (a), observa-se que o aumento da dose de radiação conduz ao aumento do módulo de elasticidade e portanto, ao aumento da rigidez das amostras. Verifica-se também que, à medida que se aumentou a % de PEBD na blenda, houve uma diminuição no módulo, a todas as doses de radiação.

Através do gráfico (b) que analisa a propriedade de tensão do escoamento *versus* a dose de radiação, verifica-se que esta propriedade é praticamente constante a doses inferiores a 5 Mrad. Acima desta dose, ocorreu uma drástica redução na tensão de escoamento, como já havia sido observado em blendas PP-iso/PP-at.

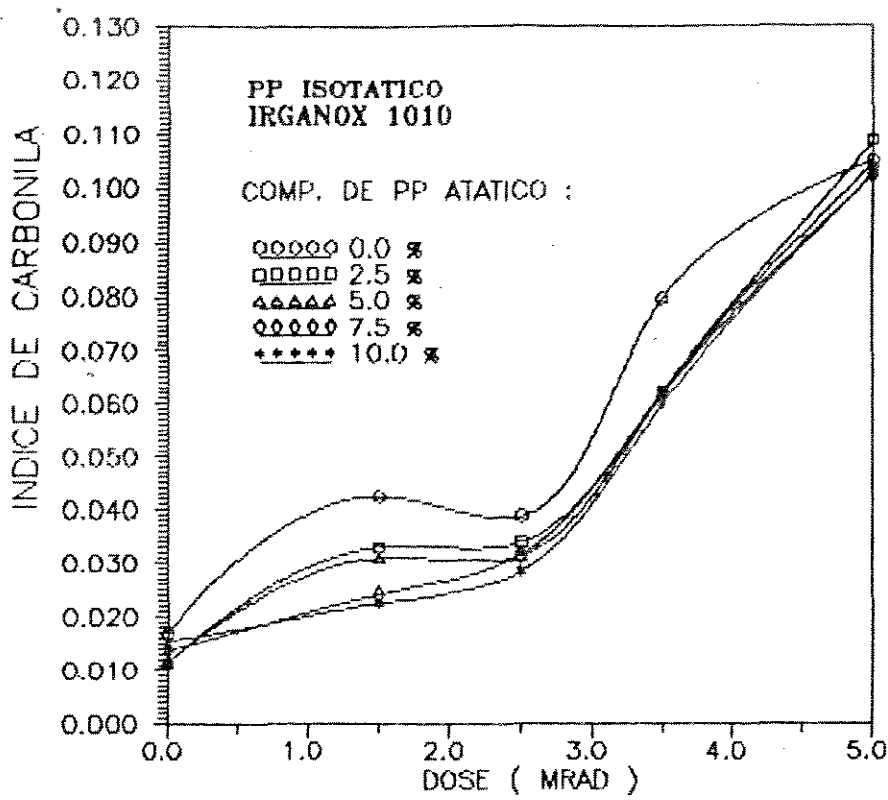
4.2.2 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A análise dos espectros de infravermelho foi a técnica utilizada para o monitoramento da degradação do ponto de vista químico.

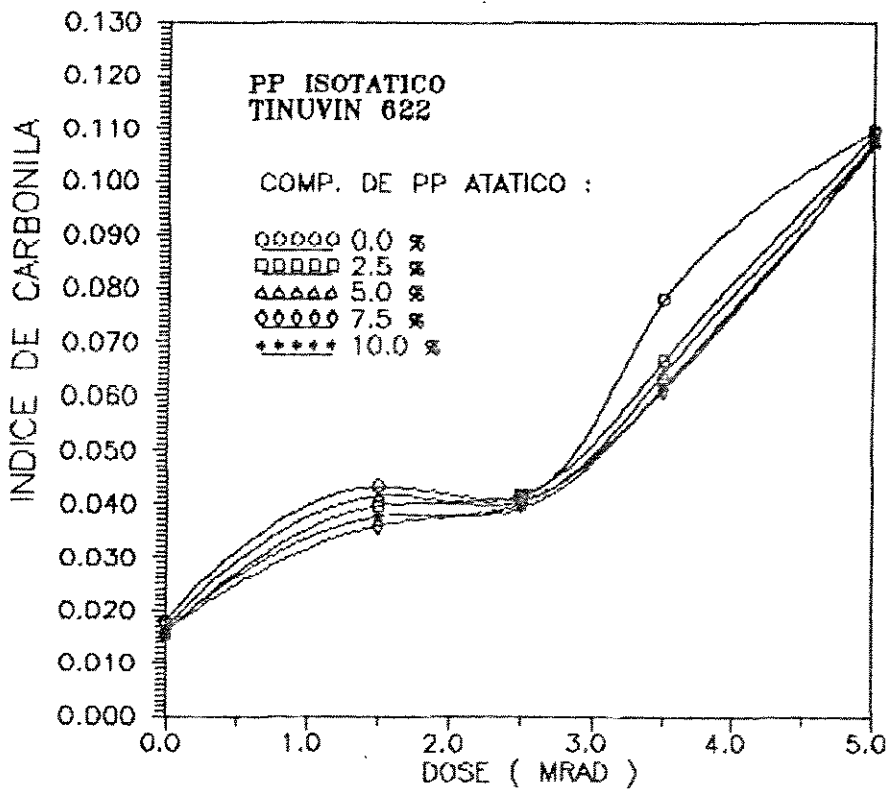
Foram levantadas curvas do índice de Carbonila *versus* dose de radiação para todas amostras, que estão dispostas em gráficos na Figura 4.8 e 4.9.

Os índices de carbonila, obtidos através dos espectros de infravermelho, aumentaram com a elevação das doses de radiação, como é indicado pelas curvas das figuras supracitadas. Estes dados confirmam o fato de que as cisões de cadeia são iniciadas por radicais formados principalmente em carbonos terciários, que quando em contato com o oxigênio presente no ar, formam a carbonila e rompem a cadeia.

As análises dos espectros de infravermelho foram realizadas em filmes com espessuras entre 30 e 60 μm e a radiação conduzida a taxa de 0,25 Mrad/h. Ambos os fatores propiciaram a difusão de oxigênio nas amostras, conduzindo à formação das carbonilas e como consequência, às cisões de cadeia.



(a)



(b)

Figura 4.8 : Efeito da dose de radiação no índice de Carbonila das amostras : (a) PP-iso/PPat + 0,05 % de Irganox 1010, (b) PP-iso/PP-at + 0,1 % de Tinuvin 622.

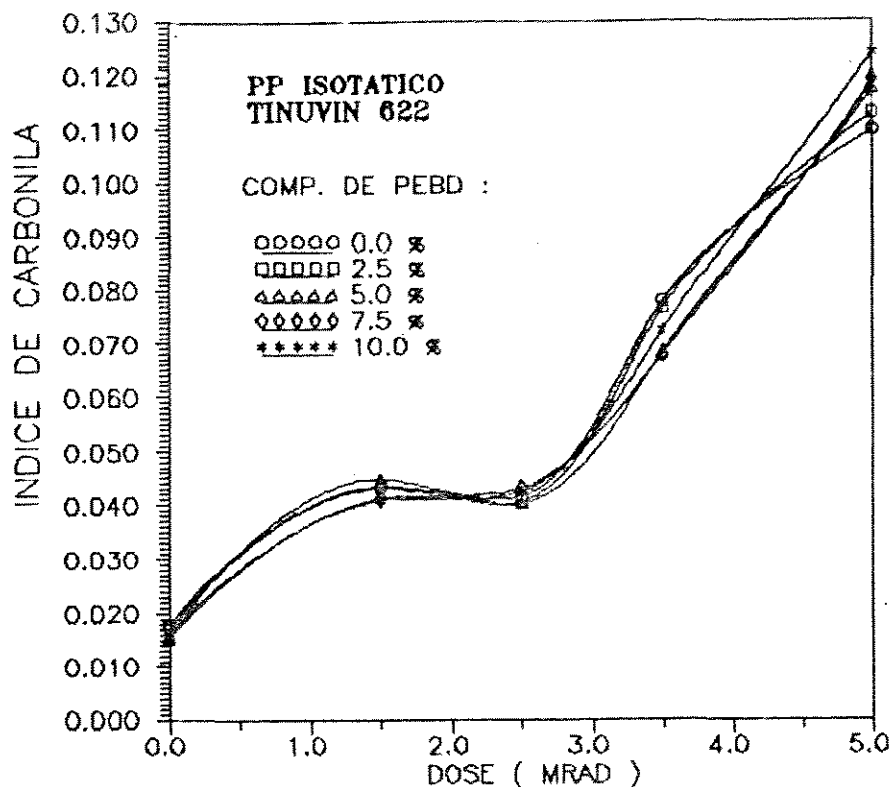


Figura 4.9 : Efeito da dose de radiação no índice de carbonila das amostras constituídas de PP-iso/PEBD + 0,1 % Tinuvin 622.

Observando-se os gráficos (a) e (b) da Figura 4.8, verifica-se que houve uma leve melhora, ou seja, uma diminuição do índice de Carbonila com o acréscimo de PP-at ao PP-iso para os dois tipos de bloqueadores de radicais, Irganox 1010 (a) e Tinuvin 622 (b); sendo que, para o Irganox 1010 a melhora foi mais acentuada. Estes resultados confirmam a análise realizada para os testes mecânicos onde a incorporação do PP-at auxilia na recombinação dos radicais através do mecanismo de mobilidade das cadeias.

A Figura 4.9 não apresentou alterações significativas com a incorporação do PEBD ao PP-iso. Isto pode significar que o mecanismo de atuação do PEBD não é o mesmo do PP-at, pois através

deste gráfico não existem evidências de diminuição das carbonilas com o acréscimo de PEBD. A melhora da propriedade de % de alongamento na ruptura apresentada no gráfico (b) da Figura 4.5, pode estar relacionada com as reticulações que ocorrem com o PEBD como principal mecanismo de modificação estrutural, quando este é submetido à radiação γ .

4.2.3 - ANÁLISES TÉRMICAS

A análise calorimétrica foi realizada com a finalidade de se avaliar a influência da dose de radiação na perfeição dos cristais das amostras em estudo.

As tabelas 4.1 e 4.2 apresentam dados da temperatura de fusão cristalina do PP-iso, enquanto que as Tabelas 4.3 e 4.4 expõem resultados do calor de fusão e do grau de cristalinidade do PP-iso para as amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 Mrad, que é a dose normalmente utilizada para esterilizações de materiais médico-cirúrgicos.

Através das tabelas 4.1 e 4.2, observou-se, para a maioria das amostras, uma pequena redução da temperatura de fusão cristalina, da ordem de 1-5 graus, quando as amostras foram irradiadas à 2,5 Mrad.

As tabelas 4.3 e 4.4 apontaram, também para a grande maioria das amostras, a redução dos calores de fusão, e como consequência, do grau de cristalinidade para as amostras irradiadas a 2,5 Mrad, uma vez que este é obtido através dos calores de fusão. Observa-se através destas tabelas que há uma influência da dose de radiação na perfeição dos cristais do PP-iso, porém, à dose de 2,5 Mrad, a radiação não conduziu a um

comprometimento das regiões cristalinas, pois a redução do grau de cristalinidade foi bastante amena.

As reduções da temperatura de fusão, do calor de fusão e do grau de cristalinidade com a dose de radiação, podem estar relacionados com alterações estruturais que as amostras sofreram quando submetidas à radiação. Kostoski et al. (1988) atribuíram estes comportamentos às cisões de cadeia e a outras alterações, como por exemplo, à formação de peróxidos no PP-iso.

Outra observação nos testes de DSC foi que as blendas compostas de PP-iso/PEBD (amostras 11, 12, 13 e 14) apresentaram duas temperaturas de fusão cristalina, uma referente ao PP-iso e outra referente ao PEBD, como seria esperado. A Tabela 4.5 ilustra as temperaturas de fusão do PEBD e do PP-iso para as amostras contendo PP-iso/PEBD + Tinuvin 622.

Observa-se que não houve variação significativa entre as temperaturas de fusão para o PEBD. Através dos dados desta tabela, verifica-se que a perfeição dos cristais do PP-iso é afetada pela radiação a 2,5 Mrad, enquanto que para o PEBD não foram verificadas alterações. Esta menor estabilidade do PP-iso à radiação é atribuída à presença de carbonos terciários em sua estrutura.

Tabela 4.1.: Resultados de temperatura de fusão do PP-iso das amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 Mrad, constituídas por PP-iso/PP-at + Irganox 1010.

PORCENTAGEM DE PP-at NAS BLENDAS PP-iso/PP-at IRGANOX 1010	TEMPERATURA DE FUSÃO DO PP-iso	
	0 Mrad	2,5 Mrad
0	165,13	163,02
2,5	167,32	162,82
5,0	164,15	160,80
7,5	162,69	161,49
10,0	162,31	163,31

Tabela 4.2.: Resultados de temperatura de fusão do PP-iso das amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 Mrad, constituídas por PP-iso/PP-at + Tinuvin 622.

PORCENTAGEM DE PP-at NAS BLENDAS PP-iso/PP-at TINUVIN 622	TEMPERATURA DE FUSÃO DO PP-iso	
	0 Mrad	2,5 Mrad
0	166,35	163,05
2,5	165,49	163,64
5,0	163,50	163,19
7,5	164,86	162,15
10,0	165,04	161,45

Tabela 4.3 : Resultados do calor de fusão e da porcentagem de cristalinidade do PP-iso, obtidos através das análises das amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 Mrad, constituídas por PP-iso/PP-at + Irganox 1010.

PORCENTAGEM DE PP-at NAS BLENDAZ PP-iso/PP-at IRGANOX 1010	CALOR DE FUSÃO DO PP-iso (cal/g de PP-iso)		GRAU DE CRISTALINIDADE DO PP-iso (%)	
	0 Mrad	2,5 Mrad	0 Mrad	2,5 Mrad
0	21,02	20,06	53,3	50,9
2,5	20,28	18,77	51,5	47,6
5,0	20,75	19,63	52,6	49,8
7,5	20,31	19,71	51,5	50,0
10,0	21,16	19,58	53,7	49,7

Tabela 4.4 : Resultados do calor de fusão e da porcentagem de cristalinidade do PP-iso, obtidos através das análises das amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 Mrad, constituídas por PP-iso/PP-at + Tinuvin 622.

PORCENTAGEM DE PP-at NAS BLENDAZ PP-iso/PP-at TINUVIN 622	CALOR DE FUSÃO DO PP-iso (cal/g de PP-iso)		GRAU DE CRISTALINIDADE DO PP-iso (%)	
	0 Mrad	2,5 Mrad	0 Mrad	2,5 Mrad
0	18,77	18,60	47,6	47,2
2,5	19,74	17,87	50,0	45,3
5,0	20,31	17,80	51,5	45,2
7,5	20,49	19,28	52,0	48,9
10,0	19,28	18,57	48,9	47,1

Tabela 4.5 : Resultados das temperaturas de fusão do PP-iso e do PEBD, para as amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 Mrad.

PORCENTAGEM DE PEBD NAS BLENDAIS PP-iso/PEBD	TEMPERATURA DE FUSÃO DO PP-iso		TEMPERATURA DE FUSÃO DO PEBD	
	0 Mrad	2,5 Mrad	0 Mrad	2,5 Mrad
2,5	162,88	162,23	113,22	113,38
5,0	164,08	163,34	113,82	113,73
7,5	164,85	162,92	113,75	113,54
10,0	164,13	162,52	113,80	113,61

4.2.4 - ANÁLISES COLORIMÉTRICAS

Com a finalidade de se avaliar a influência dos aditivos bloqueadores de radicais, amínico e fenólico, na variação de cor do polipropileno irradiado, foram realizadas análises colorimétricas das blendas PP-iso/PP-at e os resultados são apresentados na Figura 4.10.

Todas as amostras que possuíam em sua composição Irganox 1010, que é um antioxidante fenólico, apresentaram índice de amarelamento positivo, enquanto que aquelas com Tinuvin 622 apresentaram índice de amarelamento negativo.

Analisando-se os resultados apresentados pelos testes mecânicos em que o antioxidante fenólico Irganox 1010 apresentou-se como melhor estabilizante, e observando-se que as formulações constituídas por este obtiveram índices de amarelamento positivo, pode-se concluir que o amarelamento não é decorrente da degradação do PP-iso e sim da presença de Irganox 1010 na formulação.

De acordo com Dunn e Williams (1983), os antioxidantes fenólicos geram radicais fenóxi (Figura 2.3), que podem dimerizar, desproporcionar ou continuar a reagir com outros radicais poliméricos. Este último caso, resultará na formação de peroxihexadienonas, que absorvem luz na região visível do espectro e amarelam o PP-iso.

Quando o bloqueador de radicais utilizado foi o Tinuvin 622, não foi observado o amarelamento do PP-iso. Este resultado foi encontrado pois o Tinuvin 622 é comercializado como estabilizante à luz.

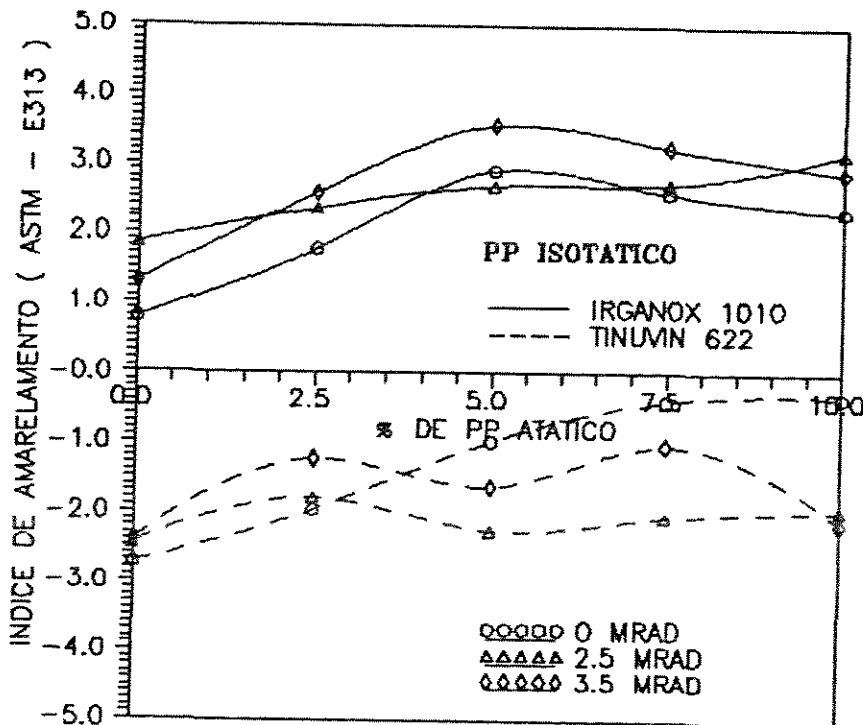


Figura 4.10 : Influência do tipo de bloqueador de radicais, Irganox 1010 e Tinuvin 622, no índice de amarelamento das amostras constituídas de PP-iso/PP-at, não irradiadas e irradiadas a 2,5 e 3,5 Mrad.

A influência da dose de radiação no índice de amarelamento das amostras contendo Irganox 1010 foi mais acentuada quando estas foram irradiadas a 3,5 Mrad. Observou-se, predominantemente, um aumento do índice de amarelamento com o aumento da dose de radiação.

Durante a radiação, maior quantidade de radicais poliméricos são formados e portanto, maior será a quantidade de ligações destes com os radicais fenoxil formando compostos que absorvem luz e amarelam o polímero.

4.3 - EFEITO DO ENVELHECIMENTO NAS AMOSTRAS APÓS A EXPOSIÇÃO À RADIAÇÃO GAMA

Os materiais médico-cirúrgicos esterilizados pela radiação gama são normalmente sujeitos a um período de estocagem. Portanto, torna-se de extrema importância o estudo da estabilidade a longo prazo de tais materiais.

Com o objetivo de avaliar o comportamento das formulações desenvolvidas quando envelhecidas, estas foram submetidas a testes de tensão-deformação, sendo também realizadas as análises dos espectros de infravermelho e análises colorimétricas, durante alguns meses de envelhecimento.

4.3.1 - TESTES DE TENSÃO-DEFORMAÇÃO

Os testes de tensão-deformação realizados durante o envelhecimento foram analisados segundo as propriedades de porcentagem de alongamento na ruptura e módulo elástico.

Porcentagem de Alongamento na Ruptura

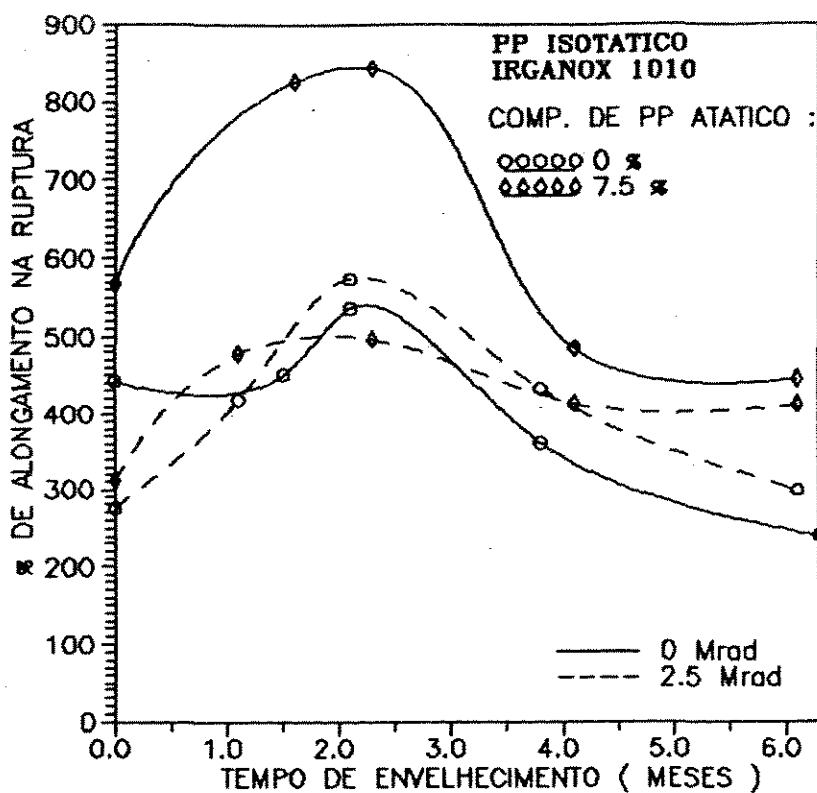
Experimentalmente, observou-se que a propriedade de % de alongamento na ruptura apresentou muitas oscilações durante o envelhecimento, mesmo para as amostras não irradiadas. Este comportamento é ilustrado na Figura 4.11.

Como já havia sido observado nos testes imediatos à radiação (item 4.2), o monitoramento da degradação através desta propriedade apresenta grandes dificuldades, principalmente no que diz respeito à reprodutibilidade dos dados. Apesar da porcentagem de alongamento ser a propriedade mais afetada pela radiação, esta é sensível a diversos outros fatores que podem conduzir aos desvios encontrados, tais como o processo de mistura, condições de injeção e acondicionamento dos corpos de prova, entre outros.

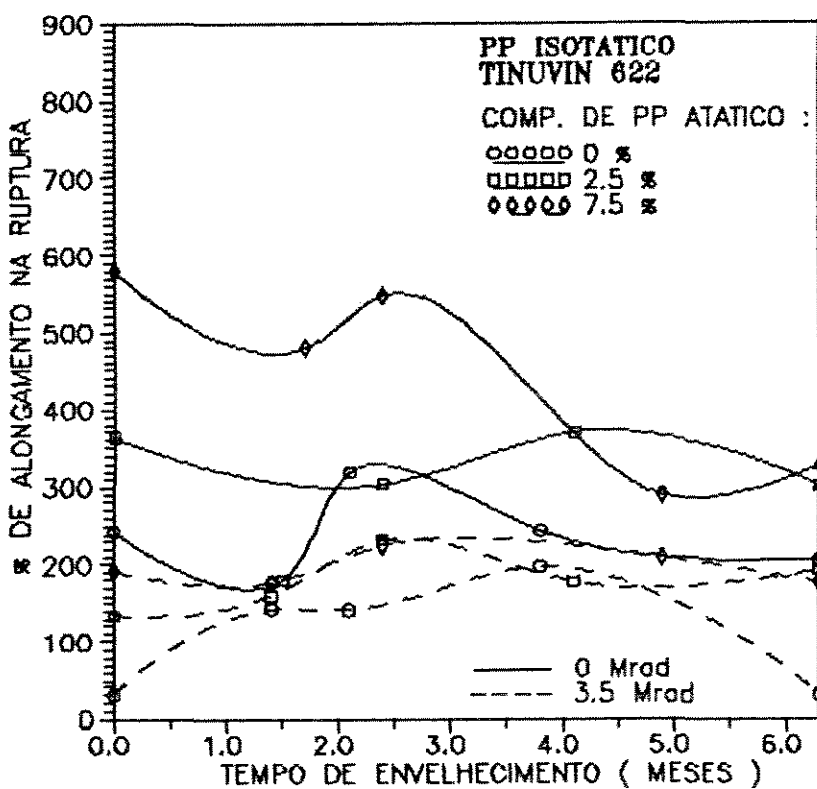
Através destes resultados e daqueles anteriormente apresentados no item 4.2.1, pode-se concluir que esta propriedade não é a mais adequada para se monitorar a degradação causada pela radiação γ . A adaptação da Máquina Universal Instron para os testes flexurais da flange de uma seringa descartável, desenvolvida por Williams et al. (1978), apresenta-se como uma opção para o monitoramento da degradação de polímeros à radiação.

Módulo Elástico

O módulo elástico foi a outra propriedade utilizada para a análise do comportamento mecânico durante o envelhecimento, após a exposição das amostras à radiação, às doses de 2,5 e 3,5 Mrad. Os resultados obtidos são mostrados em gráficos das Figuras 4.12 a 4.14.

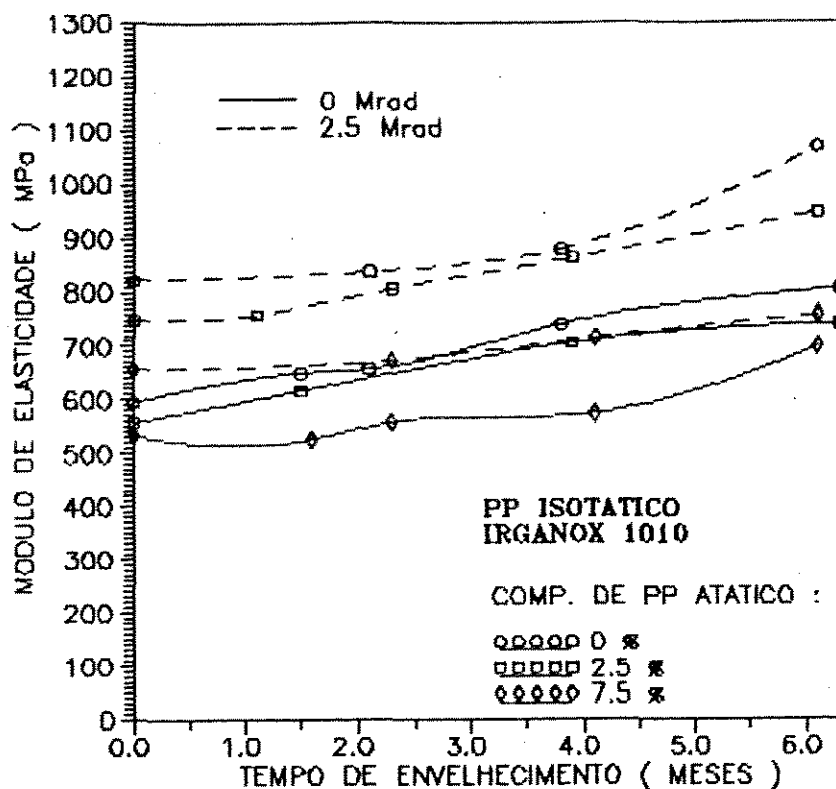


(a)

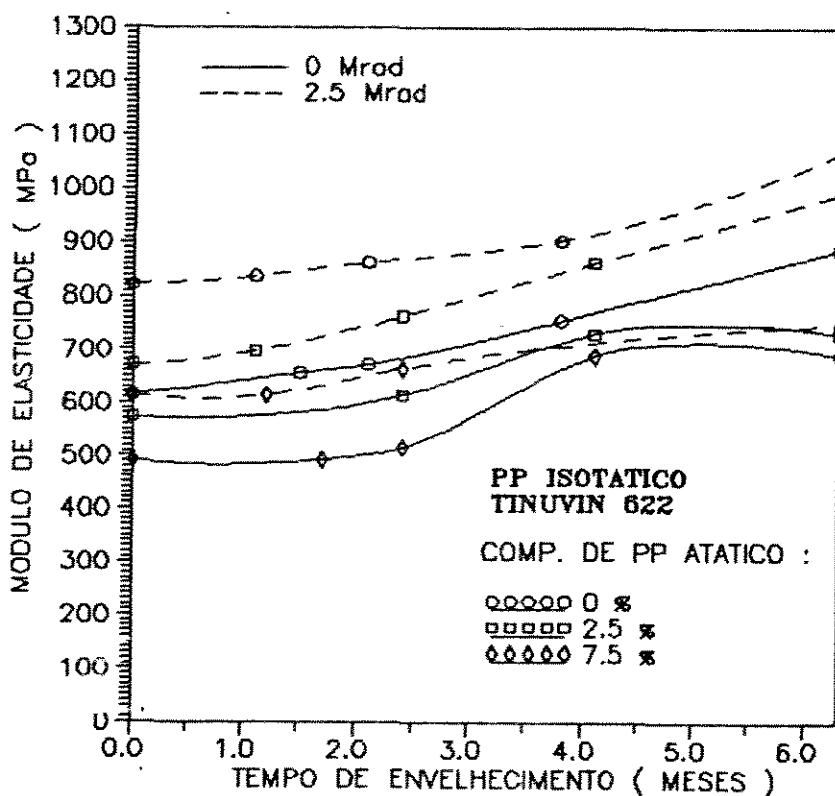


(b)

Figura 4.11 : Efeito do envelhecimento na porcentagem de alongamento na ruptura das amostras não irradiadas e irradiadas: (a) PP-iso/PP-at + Irganox 1010, (b) PP-iso/PP-at + Tinuvin 622.



(a)



(b)

Figura 4.12 : Efeito do envelhecimento no módulo elástico das amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 Mrad: (a) PP-iso/PP-at + 0,05 % de Irganox 1010, (b) PP-iso/PP-at + 0,1 % de Tinuvin 622

O comportamento durante o envelhecimento das formulações 01, 03 e 05, constituídas de PP-iso/PPat e Irganox 1010, e das amostras 02, 07 e 09, constituídas de PP-iso/PP-at e Tinuvin 622, não irradiadas e irradiadas a 2,5 Mrad, é apresentado na Figura 4.12 através dos gráficos (a) e (b), respectivamente.

Observa-se, como comportamento geral, um leve aumento desta propriedade com o tempo de envelhecimento para as amostras irradiadas a 2,5 Mrad. Isto indica a presença de radicais formados na região cristalina durante a radiação, e que migram lentamente para a interface da região cristalina-amorfa, dando prosseguimento às modificações estruturais durante o período de envelhecimento.

Ao analisar-se a influência da concentração de PP-at nesta propriedade, verifica-se que, à medida que se aumenta a % de PP-at ao PP-iso, o módulo elástico e as taxas de aumento deste com o tempo são reduzidos para as amostras irradiadas. Através dos gráficos apresentados, observa-se que o aumento no módulo com o envelhecimento só é significativo para amostras com baixas porcentagens de PP-at, ou seja, com 0 e 2,5 % de PP-at.

A Figura 4.13 apresenta os resultados do envelhecimento no módulo elástico para o conjunto de amostras formadas de PP-iso/PEBD. Devido a problemas apresentados nas garras da Máquina Universal Instron, não foi possível realizar os testes a partir do terceiro mês de envelhecimento. Portanto, nenhuma conclusão mais aprofundada pode ser apresentada para estas amostras.

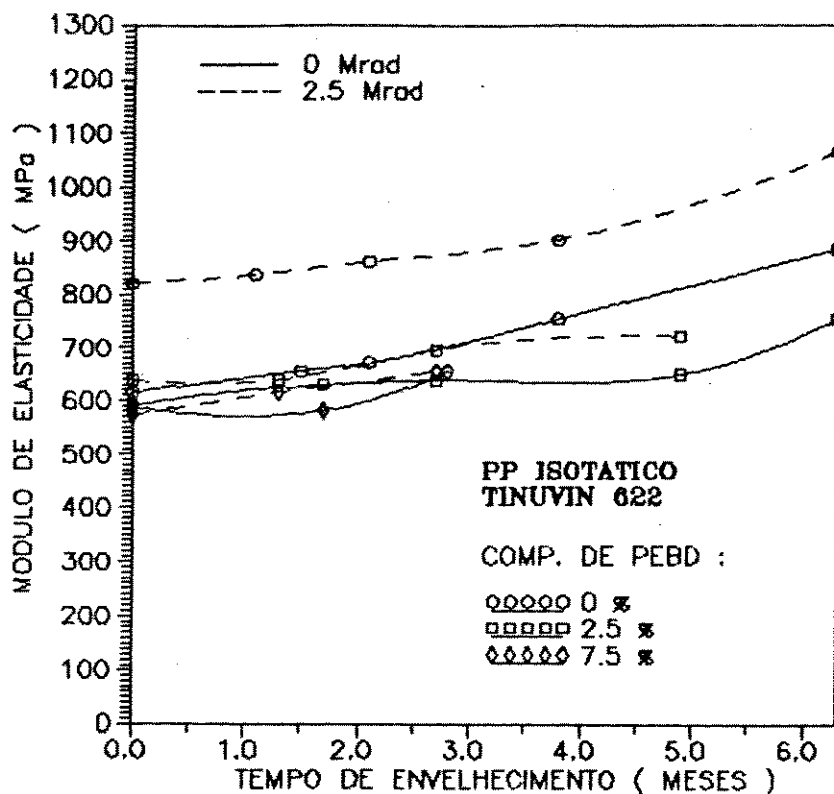
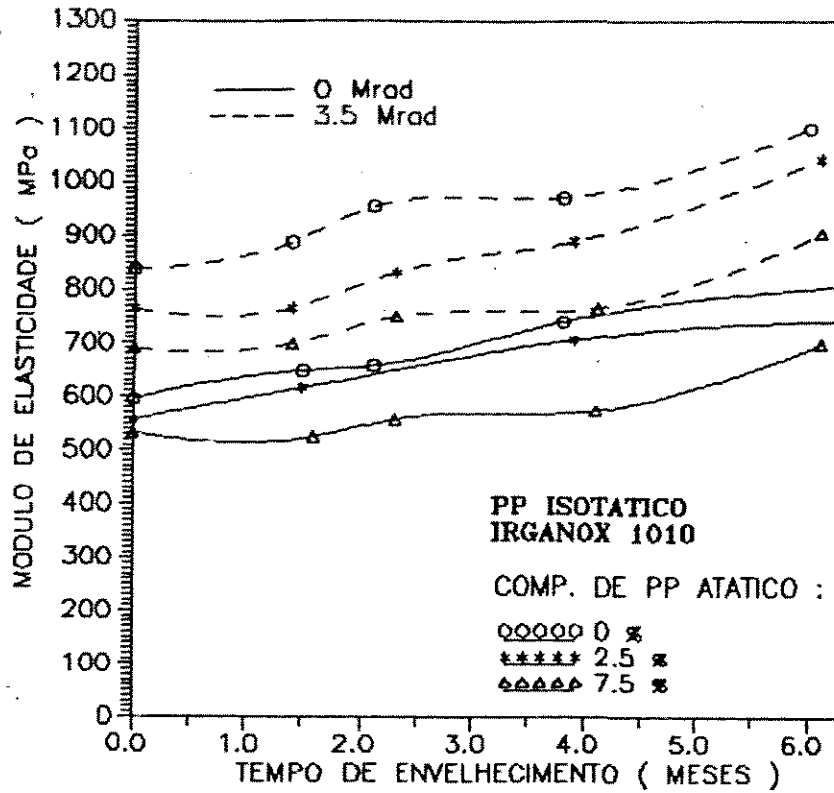


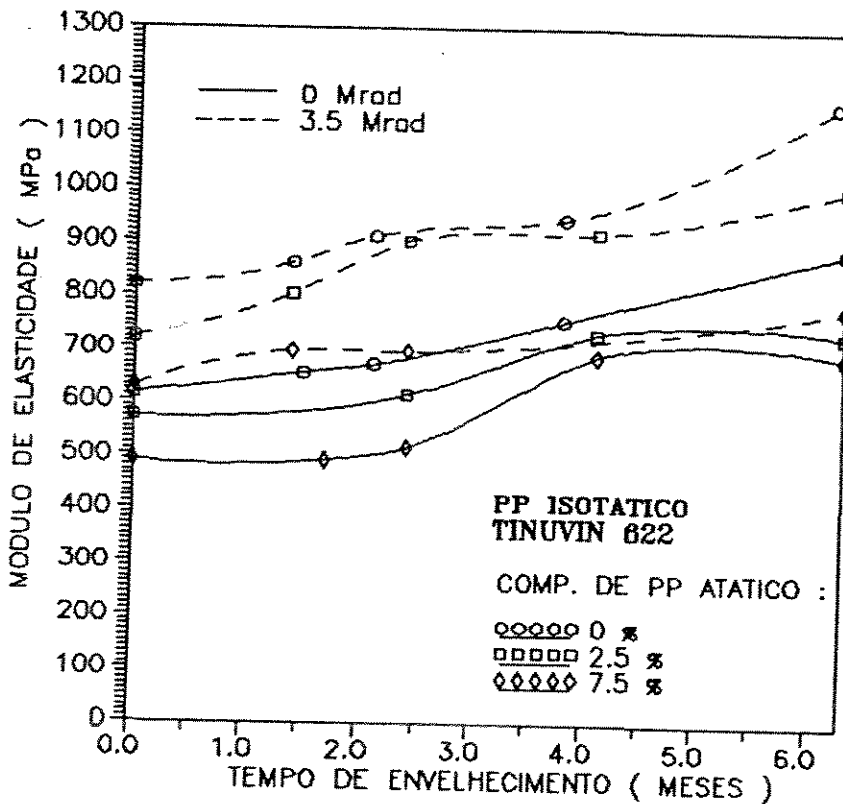
Figura 4.13 : Efeito do envelhecimento no módulo elástico das amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 Mrad, constituídas de PP-iso/PEBD + 0,1 % de Tinuvin 622.

Através da Figura 4.14 é mostrado o comportamento do módulo elástico durante o envelhecimento das amostras constituídas de PP-iso/PP-at, não irradiadas e irradiadas a 3,5 Mrad.

As taxas de aumento do módulo para esta dose de radiação são mais elevadas que para as amostras irradiadas a 2,5 Mrad. Este fato é decorrente de que a maiores doses de radiação, maior quantidade de radicais é produzida na região cristalina e portanto, a degradação durante o envelhecimento é mais acentuada.



(a)



(b)

Figura 4.14 : Efeito do envelhecimento no módulo elástico das amostras não irradiadas e irradiadas a 3,5 Mrad: (a) PP-iso/PP-at + 0,05 % de Irganox 1010, (b) PP-iso/PP-at + 0,1 % de Tinuvin 622

4.3.2 - ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A espectroscopia de infravermelho foi realizada para o monitoramento da degradação oxidativa durante o envelhecimento das amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 e 3,5 Mrad.

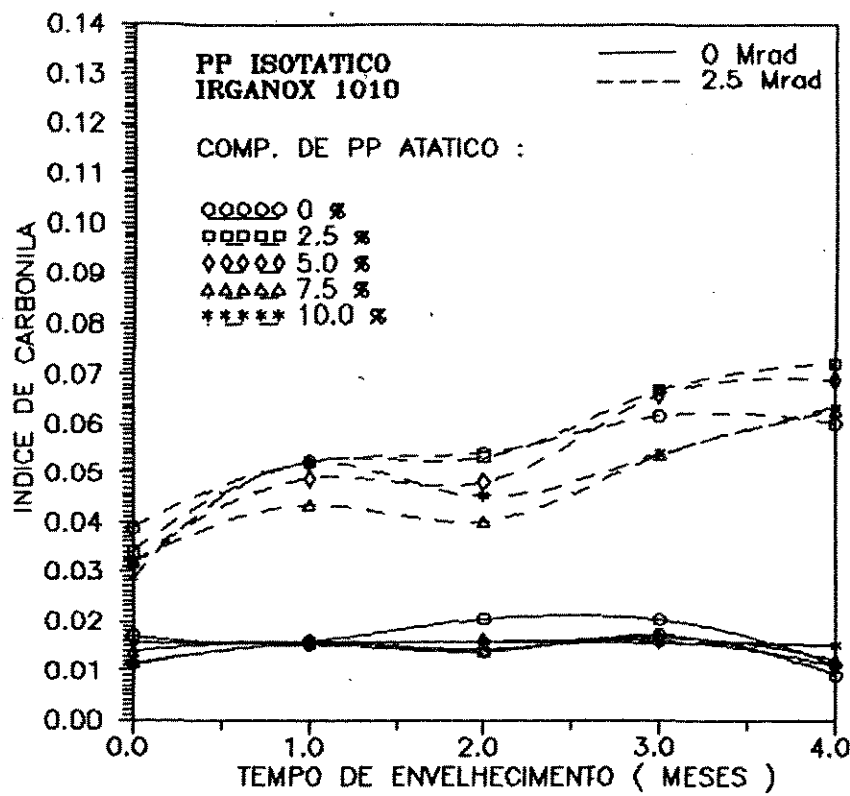
A Figura 4.15 e 4.16 apresentam gráficos do índice de carbonila versus tempo de envelhecimento das formulações não irradiadas e irradiadas a 2,5 Mrad.

Para os três conjuntos de formulações, observa-se o aumento do índice de carbonila com o tempo de envelhecimento para as amostras irradiadas. Este comportamento se deve ao fato de que os radicais que se formaram durante a radiação na região cristalina, migram lentamente para a interface das regiões amorfa-cristalina e se ligam ao oxigênio presente formando as carbonilas e rompendo as cadeias. Estudos realizados por Imai et al. (1989) confirmam tal comportamento.

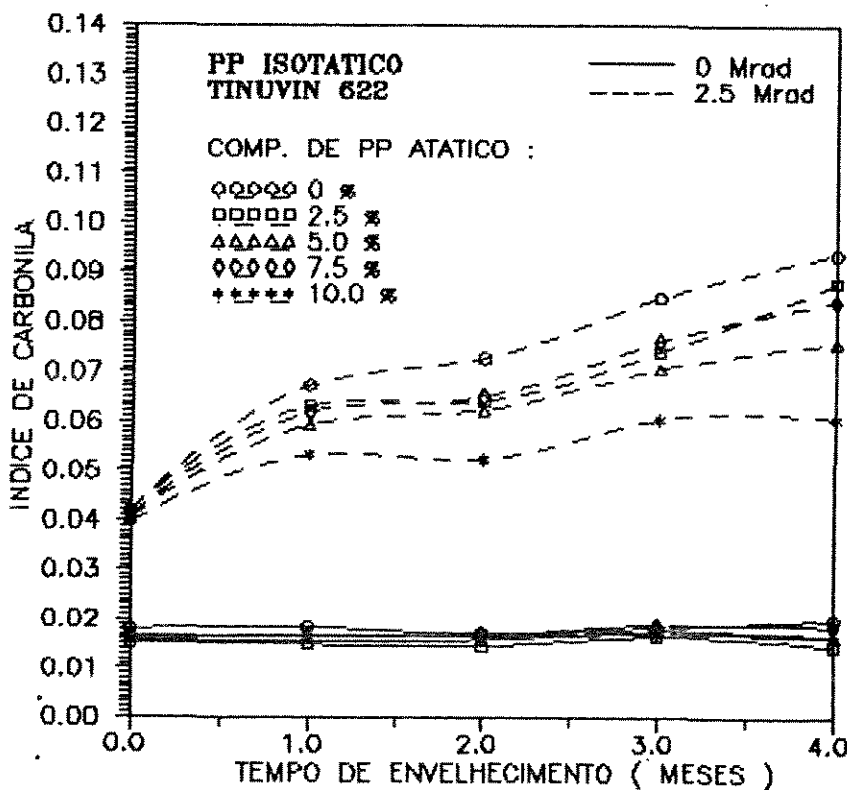
Através destes gráficos e daqueles anteriormente analisados, de módulo versus envelhecimento, constata-se que a degradação das formulações desenvolvidas é principalmente oxidativa, conduzindo às cisões de cadeia como principal mecanismo de degradação, durante o envelhecimento.

Observa-se através do gráfico (b) da Figura 4.15, que a incorporação de PP-at ao PP-iso conduziu à redução do índice de carbonila para as amostras irradiadas, confirmando os resultados anteriores de que o sistema de estabilização Tinuvin 622 e PP-at agem sinergeticamente.

No gráfico (a), que se diferencia do (b) pelo tipo de bloqueador utilizado, o comportamento sinérgico é observado à composições superiores a 7.5 % de PP-at.



(a)



(b)

Figura 4.15 : Efeito do envelhecimento no índice de carbonila das amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 Mrad: (a) PP-iso/PP-at + 0,05 % de Irganox 1010, (b) PP-iso/PP-at + 0,1 % de Tinuvin 622

Para as amostras constituídas de PP-iso/PEBD + Tinuvin 622, que são apresentadas na Figura 4.16, verificou-se pouca variação com a incorporação de PEBD.

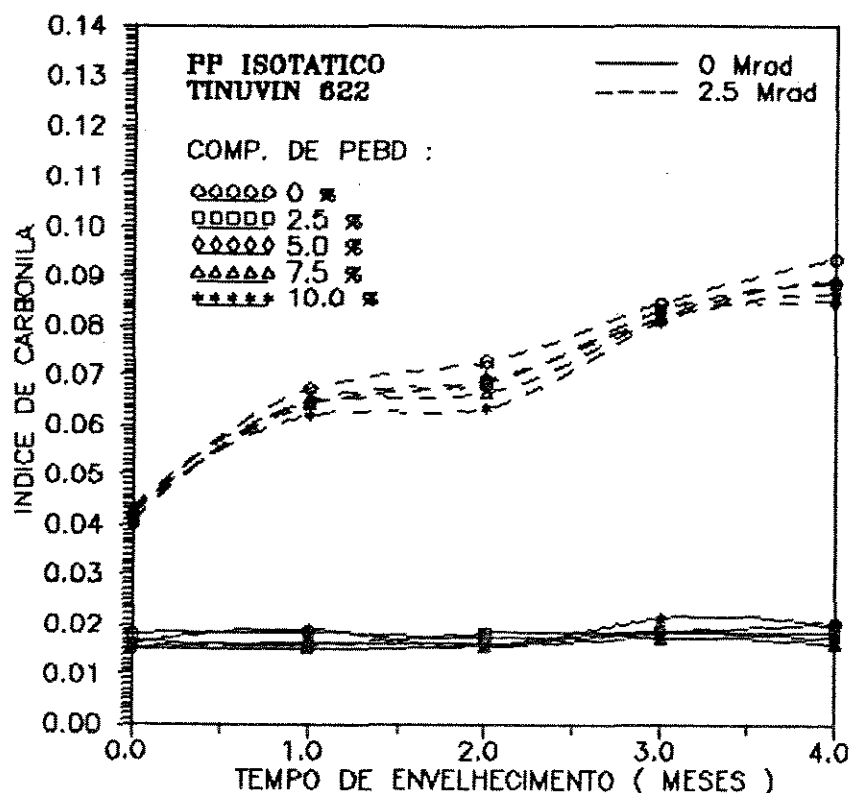


Figura 4.16 : Efeito do envelhecimento no índice de carbonila das amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 Mrad, constituídas de PP-iso/PEBD + 0,1 % de Tinuvin 622

A Figura 4.17 ilustra o comportamento do índice de carbonila durante o envelhecimento das amostras constituídas de PP-iso/PP-at, não irradiadas e irradiadas a 3,5 Mrad.

Através do gráfico (a) verifica-se que as taxas de aumento do índice de carbonila para este sistema de estabilização (PP-at + Irganox 1010) não são alteradas com a incorporação de PP-at ao PP-iso. No entanto, esta incorporação conduz a valores menores do índice de carbonila, ou seja, a uma menor degradação em termos de valores absolutos.

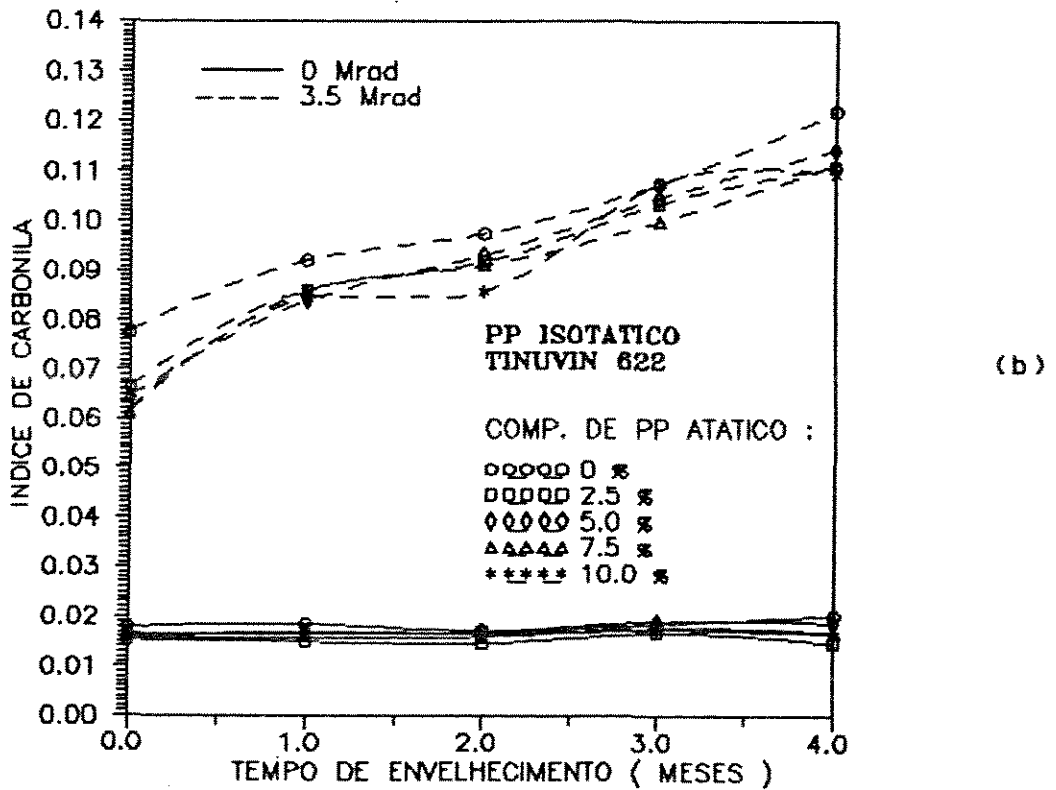
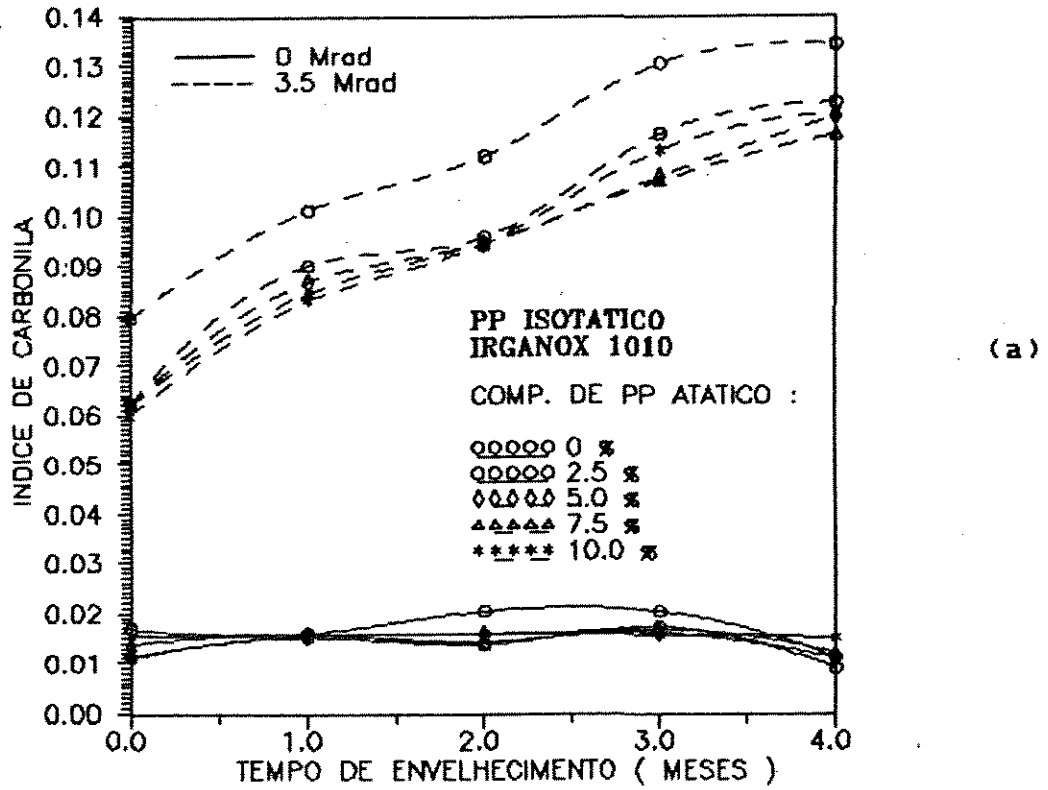


Figura 4.17 : Efeito do envelhecimento no índice de carbonila das amostras não irradiadas e irradiadas a 3,5 Mrad: (a) PP-iso/PP-at + 0,05 % de Irganox 1010, (b) PP-iso/PP-at + 0,1 % de Tinuvin 622

Para o sistema de estabilização PP-at + Tinuvin 622 (gráfico (b)), a incorporação de PP-at não conduziu a uma redução substancial do índice de carbonila como havia acontecido à dose de 2,5 Mrad.

Observa-se ainda que, as amostras do gráfico (b) apresentaram menores valores do índice de carbonila do que aquelas do gráfico (a). Esta maior degradação das amostras estabilizadas com Irganox 1010 pode indicar que a concentração deste aditivo nestas amostras foi baixa, não sendo suficiente para estabilizar o material irradiado a 3,5 Mrad durante o envelhecimento.

A Figura 4.18, onde as formulações são constituídas de PP-iso/PEBD + Tinuvin 622, a incorporação do PEBD conduziu a um pequeno aumento do índice de carbonila com o envelhecimento para as amostras irradiadas a 3,5 Mrad.

Dois fatores são importantes para explicação deste comportamento : (a) A incorporação de PEBD ao PP-iso não conduz a uma redução significativa do grau de cristalinidade, pois o PEBD também é semicristalino. Portanto, a população de radicais presentes na região cristalina não é significativamente alterada; e (b) Como observado nos testes imediatos à radiação, a presença de PEBD não conduz à redução na formação das carbonilas, sugerindo que o mecanismo de mobilidade das cadeias não é observado para este polímero.

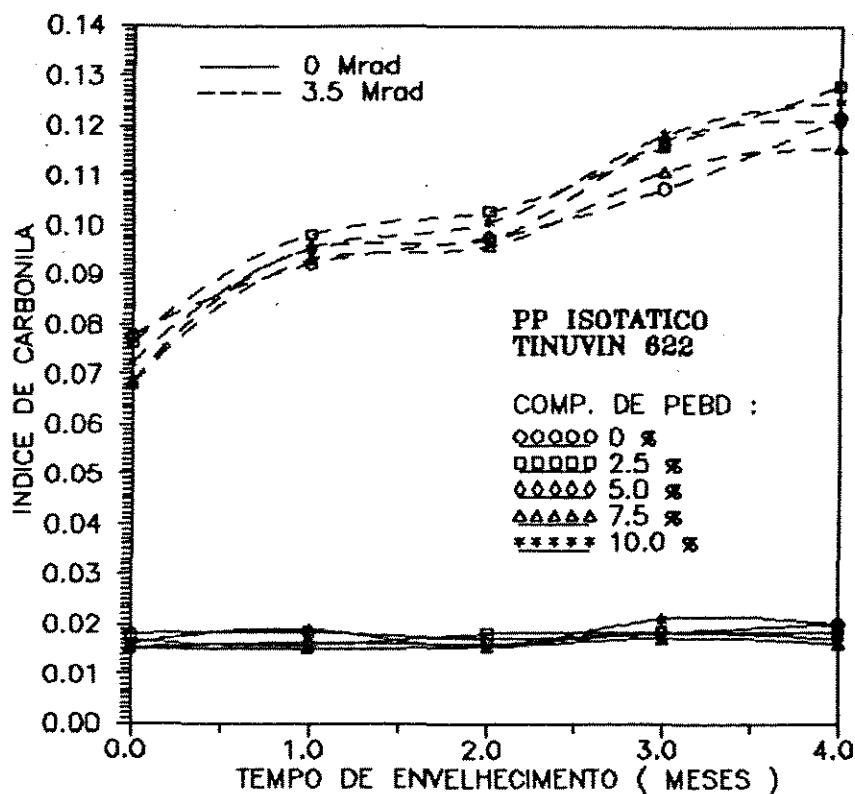


Figura 4.18 : Efeito do envelhecimento no índice de carbonila das amostras não irradiadas e irradiadas a 3,5 Mrad, constituídas de PP-iso/PEBD + 0,1 % de Tinuvin 622.

4.3.3 - ANÁLISES COLORIMÉTRICAS

Esta análise foi realizada para se verificar a variação de cor das amostras constituídas por Irganox 1010 durante o envelhecimento. Os resultados referentes ao material não envelhecido e envelhecido são apresentados nas tabelas 4.4 e 4.5.

Através destes resultados, observa-se uma redução no índice de amarelamento com o tempo de envelhecimento, para todas amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 e 3,5 Mrad. Tal comportamento foi verificado por Williams et al. (1977).

Tabela 4.7 : Resultados obtidos nos testes de colorimetria das amostras constituídas de PP-iso/PP-at e Irganox 1010 não irradiadas e irradiadas a 2,5 e 3,5 Mrad.

ÍNDICE DE AMARELAMENTO			
PORCENTAGEM DE PP-at NAS BLENDS PP-iso/PP-at IRGANOX 1010	DOSE (Mrad)		
	0	2,5	3,5
0	0,78	1,85	1,30
2,5	1,77	2,35	2,58
5,0	2,91	2,69	3,57
7,5	2,59	2,72	3,25
10,0	2,33	3,18	2,90

Tabela 4.8 : Resultados obtidos nos testes de colorimetria durante o envelhecimento das amostras constituídas de PP-iso/PP-at e Irganox 1010 não irradiadas e irradiadas a 2,5 e 3,5 Mrad.

ÍNDICE DE AMARELAMENTO			
PORCENTAGEM DE PP-at NAS BLENDS PP-iso/PP-at IRGANOX 1010	DOSE (Mrad)		
	0	2,5	3,5
0	-1,72	0,51	-0,28
2,5	-0,82	1,07	0,26
5,0	0,94	-1,73	1,57
7,5	1,16	-1,80	1,21
10,0	0,21	0,02	1,96

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

O presente trabalho constou da análise experimental de diversas formulações desenvolvidas quando submetidas à radiação gama.

Através da análise dos resultados, as seguintes conclusões foram obtidas para as formulações testadas :

AMOSTRAS CONSTITUÍDAS DE PP-iso/PP-at

Através das análises das propriedades mecânicas, observou-se uma severa degradação das amostras quando submetidas à doses crescentes de radiação gama, de 0 a 10 Mrad, sendo evidenciada pela acentuada redução da porcentagem de alongamento na ruptura e aumento do módulo elástico, o que significa que estas amostras se tornaram mais frágeis e rígidas com o aumento da dose de radiação.

Para todas as formulações, observou-se um aumento do índice de carbonila com o aumento da dose de radiação.

Através dos perfis de variação do índice de carbonila e das propriedades mecânicas, obtidos a partir dos testes realizados imediatamente após a exposição à radiação gama, constatou-se que

cisões de cadeia e reticulações são eventos que ocorrem simultânea e competitivamente.

A melhora nas propriedades mecânicas e no índice de carbonila das amostras quando foi incorporado o PP-at, indica um comportamento sinérgico entre este e o bloqueador de radicais, embora esta melhora tenha sido discreta. Durante o envelhecimento, o mesmo comportamento foi observado para as amostras irradiadas.

A dose de radiação de 2,5 Mrad, ocorreu uma discreta redução no grau de cristalinidade do PP-iso, não conduzindo a um comprometimento das regiões cristalinas.

O bloqueador fenólico, Irganox 1010, conduziu a melhores propriedades mecânicas e a um maior índice de amarelamento dos corpos de prova que o amínico, Tinuvin 622, para as amostras testadas imediatamente após a exposição à radiação gama.

A propriedade de porcentagem de alongamento na ruptura não se mostrou adequada para o monitoramento da degradação causada pela radiação.

O processo degradativo desenvolvido durante o envelhecimento nas amostras irradiadas deve-se, principalmente, à oxidação decorrente da migração dos radicais formados na região cristalina, durante a radiação, para a interface das regiões cristalina-amorfa.

As amostras constituídas de Irganox 1010 irradiadas a 3,5 Mrad apresentaram um aumento das taxas de elevação do índice de carbonila durante o envelhecimento, indicando que a concentração deste bloqueador foi insuficiente para a estabilização a estas condições.

AMOSTRAS CONSTITUÍDAS DE PP-iso/PEBD

Observou-se para as amostras não irradiadas, uma redução da porcentagem de alongamento da ruptura com a incorporação de PEBD ao PP-iso, que foi atribuído à incompatibilidade das blendas de PP-iso/PEBD a baixas porcentagens de PEBD.

Constatou-se na faixa de radiação de 2,5 a 5,0 Mrad, que o PEBD essencialmente reticula enquanto que as cisões de cadeia são predominantes no PP-iso.

O aumento da dose de radiação conduziu ao aumento do módulo elástico e do índice de carbonila.

A incorporação do PEBD ao PP-iso não conduziu a alterações significativas do índice de carbonila, o que permite concluir que o mecanismo de atuação do PEBD não é o mesmo do PP-at.

As análises térmicas permitiram concluir que a perfeição dos cristais do PP-iso é afetada pela radiação a 2,5 Mrad, enquanto que, para o PEBD, não foram verificadas alterações.

Observou-se um aumento do índice de carbonila para estas amostras durante o envelhecimento, confirmando assim o processo pós-oxidativo.

A incorporação de PEBD ao PP-iso não conduziu a variações significativas do índice de carbonila para as amostras irradiadas durante o envelhecimento.

Para dar continuidade ao trabalho aqui descrito, sugere-se :

- 1) Estudo da influência da taxa de radiação no mecanismo de degradação das formulações propostas.
- 2) Estudo do efeito dos diversos ambientes de radiação na degradação das formulações.
- 3) Estudo da concentração ótima de antioxidantes para estabilização das blendas apresentadas.
- 4) Análise e quantificação da difusão de oxigênio com a finalidade de relacioná-la com a degradação causada pela radiação.
- 5) Estudo da influência da espessura dos corpos de prova irradiados no mecanismo de degradação das formulações.
- 6) Análise mecânica das formulações desenvolvidas através de testes flexurais da flange de seringas descartáveis.
- 7) Medida dos pesos moleculares médio e de sua distribuição para uma melhor avaliação dos mecanismos de degradação envolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGNELLI, J.A.M. - Degradação e Estabilização de Polímeros, Curso apresentado na ABPOL, 1991, 119 p.
- ALLEN, S.N., Degradation and Stabilization of Polyolefins, New York, Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1983, 384 p.
- ALPERT, N.L.; KEISER, N.E. e SEYMANSKI, H.A. - IR Theory and Practice of Infrared Spectroscopy. New York, Plenum Press, 1970, 380 p.
- BABIC, D.; SAFRANJ, V. e MARKOVIC, V. - Radiation Degradation of Polypropylene - Molecular Weight and Melt Viscosity Change, Isopenpraxis, vol. 19, 7, pp 228-231, 1983
- BABIC, D.; SAFRANJ, V.; MARKOVIC, V. e KOSTOSKI, D. - Radiation Degradation of Polypropylene - Immediate and Long Term Effects on Average Molecular Weights, Radiation Physics and Chemistry, No. 3-5, pp 659-662, 1983
- BARTLETT, D.W.; BARLOW J.W. e PAUL D.R. - Journal of Applied Polymer Science, vol. 27, pp 2351-2360, 1982
- BILLMEYER Jr., F.W. - Textbook of Polymer Science, 3. ed., New York, John Wiley and Sons, 1984, 578 p.

CAIRUTAS, C.M. - Componentes e Derivados do Sangue para Uso Terapêutico, Editora Universitária, Recife, 1986.

CANEVAROLO JÚNIOR, S.V. - Investigação da Durabilidade de Materiais Poliméricos Aplicados em Coletores Solares através do Envelhecimento no Intemperismo Acelerado, Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais - UFSCar, 1982

CAPOLUPPO, J.D. e CHUCTA, T.M. - Antioxidants, Modern Plastics Encyclopedia, 1988

CARLSSON, D.J.; CHAN, K.H.; JENSEN, J.P.T.; WILES D.M. e DURMIS, J. - Hindered Amines as Antioxidants in UV Exposed Polymers, In: International Symposium on Polymer Additives, 1982, Las Vegas, Nev., Proceedings of the ..., at Jiri E. Kresta. New York, Plenum, pp 35-47, © 1984

Catálogo Comercial de Colorimetria - Macbeth Color Communications 1990, São Paulo

CHAPIRO, A. - Radiation Chemistry of Polymers Systems, New York, John Wiley & Sons Inc., 1962, 1979

DUNN, T.S.; EPPERSON, B.J.; SUGG, H.W.; STANNETT, V.T. e WILLIAMS, J.L. - Radical Structure and its Role in the Oxidative Degradation of γ -Irradiated Polypropylene, Radiation Physics and Chemistry, vol. 14, pp 625-634, 1979

DUNN, T.S.; WILLIAMS, E.E. e WILLIAMS, J.L. - Investigations of Stabilizing Additives. I. A Model System for Studying Radical Scavenging Activity in Solution, Journal of Polymer Science:

- Polymer Chemistry Edition, vol. 20, pp 1599-1608, 1982
- DUNN, T.S.; WILLIAMS, E.E. e WILLIAMS, J.L. - The Dependence of Radical Termination Rates on Percent Crystallinity in Gamma Irradiated Isotactic Polypropylene, Radiation Physics and Chemistry, 4, pp 287-290, 1982
- DUNN, T.S. e WILLIAMS, J.L. - Radiation Stability of Polypropylene, Journal of Indust. Irradiation Tech., 1(1), pp 33-49, 1983
- EHRENBERG, K. - O Ensaio de Tração, UFSCar, 1982, 43 p.
- FRANK, H.P. - Polypropylene, 1. ed., Londres, MacDonald Technical & Scientific, 1969, 134 p.
- GÄCHTER, R. e MÜLLER, H. - Plastics Additives Handbook. Munich, Hanser Publishers, 1985, 754 p.
- HAGE Jr., E. - Compósitos e Blendas Poliméricas, Curso realizado pela IBM, 1989, 203 p.
- HEGAZY, E-S.A.; ZAHRAN, A.H.; AL-DIAB, S.S. e SALAMA, J. - Radiation Effect on Stabilized Polypropylene, Radiation Physics and Chemistry, vol.27, No. 2, pp 139-144, 1986
- HIRSHLER, R. - A Medição da Cor na Indústria Têxtil, CETIQT Ensino & Tecnologia, pp 19-27, 1988
- HORNG, P. e Klemchuk, P. - Stabilizers in Gamma-Irradiated Polypropylene, Plastics Engineering, april 1984

IMAI, M.; LU GONG XU; AMETANI, K. e TUTIYA, M. - γ -Irradiation of Polypropylene in Vacuum and in Air, Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, vol. 27, pp 1763-1773, 1989

KELEN, T. - Polymer Degradation. New York, Van Nostrand Reinhold Company, 1983. 211 p.

KOSTOSKI, D.; BABIC, D.; STOJANOVIC, Z. e GAL, O. - Mechanical and Thermal Properties of Gamma Irradiated iPP-LDPE Blends, Radiation Physics and Chemistry, vol. 28, No. 3, pp 269-272, 1986

KOSTOSKI, D.; STOJANOVIC, Z.; GAL, O. e STANNETT, V.T. - The Effect of Gamma-Irradiation on the Morphology of Quenched Isotactic Polypropylene, Radiation Physics and Chemistry, vol. 32, 5, pp 667-670, 1988

LANDFIELD, H. - The Effects of Radiation on Various Materials and the Qualification Tests Required for their Use in Medical Devices, Radiation Physics and Chemistry, vol. 15, pp 34-45, 1980

LASZLÓ-HEDVIG, S.; IRING, M.; BÁLINT, G.; KELEN, T. e TUDÓS, F. - Study of the Thermal Oxidation of Polyolefins. VII. Formation Kinetics of Oxygen-Containing Groups in Polypropylene Oxidation, Journal Applied of Polymer Science (Appl. Polym. Sym.), 35, pp 161-171, 1979

LEAVERSUCH, R - Volume Plastics Suppliers Upgrade Materials for Medical Applications, Modern Plastics International, marh 1988

MCNAUGHTON, J.L. e MORTIMER, C.T. - IRS Physical Chemistry Serie,
2, London, Butterworths, vol. 10, 1975

NIELSEN, L.E. - Mechanical Properties of Polymers and Composites,
New York, Marcel Decker Inc., 2 vol., 1974

PADDEN, F.J. e KEITH, H.D. - Spherulitic Crystallization in
Polypropylene, Journal of Applied Physics, 30, No.10, 1479-
1484, 1979

PARIKH, V.M. - Absorption Spectroscopy of Organic Molecules. New
York, Addison - Wesley, 1974, 325 p.

REICH, L. E STIVA, S.S. - Elements of Polymer Degradation. New
York, McGraw-Hill Book Company, 1971, 361 p.

ROSA, D.S. e GALEMBECK, F. - Modificação de Polietileno de Baixa
Densidade (PEBD), Polipropileno Isotático (iPP) e suas
Misturas, por Radiação Gama, Anais do I Congresso Brasileiro de
Polímeros, São Paulo-SP (5-7 Novembro de 1991), pp 364-369

SAUNDERS, K.J., Organic Polymer Chemistry, London, Chapman and
Hall Ltda, 1. ed., 1973, 473 p.

SCHNABEL, W. - Polymer Degradation - Principles and Pratical
Applications, Hanser International, 1981, 227 p.

SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C. e MORRIL, T.C. - Identificação
Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Trad. Ricardo Bicca de
Alencastro e Roberto de Barros Faria. Editora Guanabara Dois
S.A , 3. ed., 1979, 299 p.

- SKIENS, W.E. - Sterilizing Radiation Effects on Selected Polymers, Radiation Physics and Chemistry, vol. 15, pp 47-57, 1980
- TEH, J.W. - Structure and Properties of Polyethylene-Polypropylene Blend, Journal of Applied Polymer Science, vol. 28, pp 605-618, 1983
- WILLIAMS, J.L. e DUNN, T.S. - Advances in the Stabilization of Polypropylene, Radiation Physics and Chemistry, vol. 22, No. 1/2, pp 209-214, 1983
- WILLIAMS, J.L. e DUNN, T.S. - Radiation Stability of Polypropylene, Radiation Physics and Chemistry, vol. 15, pp 59-63, 1980
- WILLIAMS, J.L.; DUNN, T.S. e STANNET, V.T. - Mobility as a Mechanism for Radiation Stabilization of Polypropylene, Radiation Physics and Chemistry, vol. 19, 4, pp 291-296, 1982
- WILLIAMS, J.L.; DUNN, T.S.; SUGG, H. e STANNET, V. - Radiation Stability of Polypropylene, Radiation Physics and Chemistry, vol. 9, pp 445-454, 1977
- WILLIAMS, J.L.; DUNN, T.S.; SUGG, H. e STANNET, V.T. - Stability of γ -Irradiated Polypropylene. I. Mechanical Properties, Advances in Chemistry Series, No. 169, Stabilization and Degradation of Polymers, 1978
- WILLIAMS, J.L.; WILLIAMS, E.E. e DUNN, T.S. - Investigations of Stabilizing Additives - III. Antagonistic Effects of Thioester

on Hindered Amine Antioxidants for Radiation Stability,
Radiation Physics and Chemistry, vol. 19, No. 3, pp 189-192,
1982

WILSKI, H. - The Radiation Induced Degradation of Polymers,
Radiation Physics and Chemistry, vol. 29, No.1, pp 1-14, 1987

YOSHII, F.; SASAKI, T.; MAKUUCHI K. e TAMURA, N. - Durability of
Radiation-Sterilized Polymers.I. Estimation of Oxidative
Degradation in Polymers by Chemiluminescence, Journal of
Applied Polymer Science, vol. 30, pp 3339-3346, 1985

APÊNDICE I

Este apêndice fornece dados dos testes de Tensão-Deformação, das análises dos espectros de infravermelho e análises colorimétricas, realizados imediatamente após a exposição das amostras à radiação gama.

As amostras serão apresentadas segundo numeração da Tabela 3.4 (página 69).

Tabela A.I.1 : Resultados de % de Alongamento na Ruptura das amostras submetidas a várias doses de radiação gama.

AMOSTRAS	% DE ALONGAMENTO					
	DOSE (MRAD)					
	0	1,5	2,5	3,5	5,0	10,0
AM - 01	443,3	590,1	274,8	124,6	135,9	3,5
AM - 02	242,1	157,3	117,6	30,8	40,7	3,4
AM - 03	392,9	273,1	136,5	159,3	123,4	3,6
AM - 04	557,2	331,9	199,9	165,0	56,7	3,6
AM - 05	566,9	498,3	311,4	207,8	143,2	3,9
AM - 06	637,4	386,3	296,9	240,1	144,3	4,3
AM - 07	363,7	292,4	144,7	134,3	121,1	3,6
AM - 08	455,5	267,0	130,7	99,7	45,4	3,7
AM - 09	580,7	253,2	168,8	192,5	140,2	5,0
AM - 10	558,8	215,0	290,6	41,9	31,5	6,2
AM - 11	232,1	221,4	204,2	139,5	128,2	3,9
AM - 12	206,9	145,1	255,3	150,2	170,8	4,3
AM - 13	159,8	128,0	262,5	250,2	167,6	4,5
AM - 14	173,8	146,3	190,1	202,2	189,6	4,5

Tabela A.I.2 : Resultados de módulo elástico obtido através dos testes de tensão-deformação realizados com as amostras a várias doses de radiação gama.

AMOSTRAS	MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)					
	DOSE (MRAD)					
	0	1,5	2,5	3,5	5,0	10,0
AM - 01	594,871	681,025	820,512	836,923	861,538	943,589
AM - 02	615,384	697,435	820,512	820,512	877,948	984,615
AM - 03	557,948	656,410	746,666	763,076	804,102	861,538
AM - 04	549,743	590,769	681,025	697,435	722,051	820,512
AM - 05	533,333	549,743	656,410	689,230	697,435	795,897
AM - 06	492,307	525,128	648,205	656,410	656,410	787,692
AM - 07	574,359	631,794	672,820	722,051	779,487	902,564
AM - 08	508,718	557,948	623,589	697,435	738,461	886,153
AM - 09	492,307	533,333	615,384	631,794	656,410	779,487
AM - 10	467,692	516,923	623,589	623,589	640,000	738,461
AM - 11	590,769	615,384	615,384	697,435	713,846	902,564
AM - 12	590,769	574,339	574,339	664,615	672,820	886,153
AM - 13	590,769	574,339	574,339	664,615	656,410	845,128
AM - 14	549,743	533,333	557,948	640,000	640,000	820,512

Tabela A.I.3 : Resultados de tensão no escoamento obtidos através dos testes de tensão-deformação realizados com as amostras submetidas a doses variantes de radiação gama.

AMOSTRAS	TENSÃO NO ESCOAMENTO (MPa)					
	DOSE (Mrad)					
	0	1.5	2.5	3.5	5.0	10.0
AM - 01	31.76	31.17	33.92	33.09	33.06	21.59
AM - 02	33.34	33.19	35.34	34.31	34.32	21.49
AM - 03	30.66	30.19	32.45	31.62	32.29	20.59
AM - 04	30.23	28.82	30.82	30.30	31.11	19.57
AM - 05	27.53	27.39	29.94	28.96	29.23	19.07
AM - 06	26.15	27.44	28.44	27.62	27.95	19.01
AM - 07	30.01	30.63	32.66	32.30	31.93	20.66
AM - 08	28.76	29.64	31.49	31.63	31.33	20.28
AM - 09	28.47	28.62	29.30	29.55	29.40	23.05
AM - 10	26.73	27.74	27.74	28.04	28.27	23.24
AM - 11	32.88	33.09	33.17	32.92	32.59	21.74
AM - 12	31.83	32.20	32.10	31.99	31.75	22.99
AM - 13	31.37	31.54	31.12	31.58	30.82	22.51
AM - 14	30.30	30.88	30.54	30.28	29.69	21.78

Tabela A.I.4 : Resultados de índice de carbonila obtidos através das análises dos espectros de infravermelho das amostras submetidas a doses variantes de radiação.

AMOSTRAS	INDICE DE CARBONILA				
	DOSE (MRAD)				
	0	1.5	2.5	3.5	5.0
AM - 01	0.01693	0.04239	0.03884	0.07948	0.10494
AM - 02	0.01794	0.04334	0.04156	0.07778	0.10963
AM - 03	0.01127	0.03292	0.03400	0.06231	0.10860
AM - 04	0.01148	0.03092	0.03153	0.06199	0.10444
AM - 05	0.01383	0.02403	0.03172	0.06185	0.10217
AM - 06	0.01550	0.02236	0.02854	0.05995	0.10232
AM - 07	0.01525	0.03976	0.04184	0.06658	0.10920
AM - 08	0.01651	0.04145	0.04069	0.06425	0.10749
AM - 09	0.01588	0.03605	0.04031	0.06116	0.10797
AM - 10	0.01591	0.03766	0.03937	0.06170	0.10691
AM - 11	0.01693	0.04304	0.04054	0.07631	0.11280
AM - 12	0.01514	0.04474	0.04018	0.06813	0.11718
AM - 13	0.01514	0.04107	0.04304	0.06782	0.11900
AM - 14	0.01605	0.04073	0.04239	0.07229	0.12388

Tabela A.I.5 : Resultados de índice de amarelamento obtidos através de análises colorimétricas das amostras submetidas a varias doses de radiação.

AMOSTRAS	INDICE DE AMARELAMENTO		
	DOSE (MRAD)		
	0	2,5	3,5
AM - 01	0,78	1,85	1,30
AM - 02	-2,74	-2,46	-2,41
AM - 03	1,77	2,35	2,58
AM - 04	2,91	2,69	3,57
AM - 05	2,59	2,72	3,25
AM - 06	2,33	3,18	2,90
AM - 07	-1,97	-1,80	-1,24
AM - 08	-0,98	-2,26	-1,63
AM - 09	-0,40	-2,06	-1,04
AM - 10	-0,34	-1,95	-2,14
AM - 11	-2,81	-2,91	-2,80
AM - 12	-4,09	-5,13	-4,54
AM - 13	-5,30	-5,13	-5,11
AM - 14	-6,11	-5,76	-5,40

APÊNDICE II

Este apêndice apresenta dados dos testes de tensão-deformação e análises dos espectros de infravermelho das amostras não irradiadas e irradiadas a 2,5 e 3,5 Mrad, realizados durante o envelhecimento às condições ambientes.

As tabelas de A.II.1 a A.II.6 devem ser lidas da seguinte forma :

AMOSTRAS					
AM - N	<table border="1"> <tr> <td>x+y</td> <td></td> </tr> <tr> <td></td> <td>Z</td> </tr> </table>	x+y			Z
x+y					
	Z				

onde : N = Número da amostra referente à Tabela 3.4 (pag.69)

x = Número de meses de envelhecimento

y = Número de dias de envelhecimento

Z = Valor da propriedade para a amostra N envelhecida x meses e y dias.

Tabela A.II.1 : Resultados de porcentagem de alongamento na ruptura obtidos através dos testes de tensão-deformação, durante o envelhecimento das amostras não irradiadas.

AMOSTRAS	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)				
	DOSE - 0 MRAD				
AM - 01	0	1+14	2+03	3+24	6+09
	443,3	449,9	534,6	362,1	238,9
AM - 02	0	1+15	2+03	3+24	6+08
	242,1	179,8	318,9	243,6	204,0
AM - 03	0	1+15	2+09	3+27	6+02
	392,9	391,1	371,7	331,1	301,4
AM - 04	0	1+15	2+09	3+27	6+02
	557,2	379,0	511,0	400,5	301,6
AM - 05	0	1+19	2+09	4+03	6+03
	566,9	826,0	843,0	483,8	445,0
AM - 06	0	1+19	2+10	4+03	6+03
	637,4	842,4	850,4	540,8	423,8
AM - 07	0	1+19	2+12	4+04	6+08
	363,7	634,1	303,5	369,0	300,4
AM - 08	0	1+19	2+12	4+04	6+08
	455,5	334,6	302,5	350,8	288,6
AM - 09	0	1+20	2+12	4+27	6+08
	580,7	479,3	547,1	289,0	326,5
AM - 10	0	1+20	2+22	4+27	6+09
	558,8	572,5	358,4	337,0	464,3
AM - 11	0	1+20	2+22	4+27	6+09
	232,1	539,3	332,9	266,0	292,7
AM - 12	0	1+20	2+22	4+27	6+10
	206,9	420,5	257,7	354,0	211,5
AM - 13	0	1+20	2+23	4+27	6+10
	159,8	236,7	226,9	292,0	188,2
AM - 14	0	1+20	2+23	4+28	6+10
	173,8	302,7	249,4	389,0	181,1

Tabela A.II.2 : Resultados de porcentagem de alongamento na ruptura obtidos através dos testes de tensão-deformação, durante o envelhecimento das amostras irradiadas a 2,5 Mrad.

AMOSTRAS	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)				
	DOSE - 2,5 MRAD				
AM - 01	0	1+04	2+03	3+24	6+02
	274,8	417,6	572,8	432,1	298,3
AM - 02	0	1+04	2+03	3+24	6+08
	117,6	221,6	205,2	241,8	168,1
AM - 03	0	1+04	2+09	3+27	6+02
	136,5	258,0	263,5	253,7	261,0
AM - 04	0	1+04	2+09	3+27	6+02
	199,9	277,8	390,3	343,7	316,9
AM - 05	0	1+04	2+10	4+03	6+02
	311,4	476,9	495,3	412,3	411,4
AM - 06	0	1+04	2+10	4+03	6+03
	296,9	424,5	676,3	437,1	411,2
AM - 07	0	1+04	2+12	4+04	6+08
	144,7	294,4	282,8	266,5	235,0
AM - 08	0	1+07	2+12	4+04	6+08
	130,7	167,1	243,8	202,6	307,3
AM - 09	0	1+07	2+12	4+27	6+09
	168,8	191,4	247,7	224,0	299,8
AM - 10	0	1+07	2+22	4+27	6+09
	290,6	196,3	193,3	207,0	239,9
AM - 11	0	1+08	2+22	4+27	6+10
	204,2	196,3	177,2	212,0	190,0
AM - 12	0	1+08	2+22	4+27	6+10
	255,3	190,1	207,2	423,0	175,0
AM - 13	0	1+08	2+23	4+28	6+10
	262,5	137,0	203,1	290,0	76,2
AM - 14	0	1+08	2+23	4+28	6+10
	190,1	158,2	245,8	259,0	183,4

Tabela A.II.3 : Resultados de porcentagem de alongamento na ruptura obtidos através dos testes de tensão-deformação, durante o envelhecimento das amostras irradiadas a 3,5 Mrad.

AMOSTRAS	ALONGAMENTO NA RUPTURA (%)				
	DOSE - 3,5 MRAD				
AM - 01	0	1+11	2+03	3+24	6+01
	124,6	371,4	453,3	347,0	259,4
AM - 02	0	1+11	2+03	3+24	6+07
	30,8	142,5	141,2	197,8	30,6
AM - 03	0	1+12	2+08	3+27	6+01
	159,3	163,3	248,1	282,5	202,5
AM - 04	0	1+12	2+08	3+27	6+02
	165,0	152,3	306,7	281,1	245,6
AM - 05	0	1+12	2+09	4+04	6+02
	207,8	295,7	380,0	306,0	273,1
AM - 06	0	1+12	2+09	4+04	6+02
	240,1	261,7	478,3	352,0	330,5
AM - 07	0	1+12	2+11	4+04	6+08
	134,3	159,7	231,2	177,6	193,1
AM - 08	0	1+12	2+11		6+08
	99,7	146,4	190,7	180,5	196,9
AM - 09	0	1+12	2+11	4+27	6+09
	192,5	176,9	224,1	209,0	176,0
AM - 10	0	1+12	2+21	4+27	6+09
	41,9	294,5	157,2	177,0	65,9
AM - 11	0	1+13	2+21	4+27	6+10
	139,5	150,2	196,4	327,0	116,4
AM - 12	0	1+13	2+21	4+27	6+10
	150,2	264,8	201,3	350,0	125,3
AM - 13	0	1+13	2+22	4+28	6+10
	250,2	168,7	213,6	251,0	201,6
AM - 14	0	1+13	2+22	4+28	6+10
	202,2	180,7	223,2	293,0	148,3

Tabela A.II.4 : Resultados de módulo de elasticidade obtidos através dos testes de tensão-deformação, durante o envelhecimento das amostras não irradiadas.

AMOSTRAS	MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)				
	DOSE - 0 MRAD				
AM - 01	0	1+14	2+09	3+24	6+09
	594,9	648,2	656,4	738,5	804,1
AM - 02	0	1+15	2+09	3+24	6+08
	615,4	656,4	672,8	754,9	886,2
AM - 03	0	1+15	2+09	3+27	6+02
	557,9	615,4	615,4	705,6	738,5
AM - 04	0	1+15	2+09	3+27	6+02
	549,7	525,1	557,9	590,8	705,6
AM - 05	0	1+19	2+09	4+03	6+03
	533,3	525,1	557,9	574,4	697,4
AM - 06	0	1+19	2+10	4+03	6+03
	492,3	492,3	533,3	557,9	672,8
AM - 07	0	1+19	2+12	4+04	6+08
	574,4	574,4	615,4	730,3	730,3
AM - 08	0	1+19	2+12	4+04	6+08
	508,7	508,7	574,4	722,1	730,3
AM - 09	0	1+20	2+12	4+27	6+08
	492,3	492,3	516,9	689,2	689,2
AM - 10	0	1+20	2+22		6+09
	467,7	475,9	492,3	-----	664,6
AM - 11	0	1+20	2+22	4+27	6+09
	590,8	631,8	640,0	650,6	754,9
AM - 12	0	1+20	2+22	4+27	
	590,8	599,0	656,4	674,7	-----
AM - 13	0	1+20	2+23		
	590,8	582,6	656,4	-----	-----
AM - 14	0	1+20	2+23		
	549,7	582,6	599,0	-----	-----

Tabela A.II.5 : Resultados de módulo de elasticidade obtidos através dos testes de tensão-deformação, durante o envelhecimento das amostras irradiadas a 2,5 Mrad.

AMOSTRAS	MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)				
	DOSE - 2,5 MRAD				
AM - 01	0	1+14	2+03	3+24	6+09
	820,5	820,5	836,9	877,9	1066,7
AM - 02	0	1+15	2+03	3+24	6+08
	820,5	836,9	861,5	902,6	1066,7
AM - 03	0	1+15	2+09	3+27	6+02
	746,7	754,9	804,1	861,5	943,6
AM - 04	0	1+15	2+09	3+27	6+02
	681,0	689,2	722,0	738,5	869,7
AM - 05	0	1+19	2+09	4+03	6+03
	656,4	656,4	672,8	713,8	754,9
AM - 06	0	1+19	2+10	4+03	6+03
	648,2	631,8	656,4	697,4	713,8
AM - 07	0	1+19	2+12	4+04	6+08
	672,8	697,4	763,1	861,5	989,6
AM - 08	0	1+19	2+12	4+04	6+08
	623,6	623,6	689,2	804,1	820,5
AM - 09	0	1+20	2+12		6+08
	615,4	615,4	664,6	-----	746,7
AM - 10	0	1+20	2+22		6+09
	623,6	615,4	640,0	-----	705,6
AM - 11	0	1+20	2+22	4+27	
	640,0	640,0	697,4	722,9	-----
AM - 12	0	1+20	2+22	4+27	
	598,9	631,8	672,8	867,4	-----
AM - 13	0	1+20	2+23		
	574,3	615,4	656,4	-----	-----
AM - 14	0	1+20	2+23		
	557,9	574,4	656,4	-----	-----

Tabela A.II.6 : Resultados de módulo de elasticidade obtidos através dos testes de tensão-deformação, durante o envelhecimento das amostras irradiadas a 3,5 Mrad.

AMOSTRAS	MÓDULO DE ELASTICIDADE (MPa)				
	DOSE -- 3,5 MRAD				
AM - 01	0	1+14	2+03	3+24	6+09
	836,9	886,2	951,8	968,2	1099,5
AM - 02	0	1+15	2+03	3+24	6+08
	820,5	861,5	910,8	943,6	1156,9
AM - 03	0	1+15	2+09	3+27	6+02
	763,1	763,1	828,7	887,9	1042,1
AM - 04	0	1+15	2+09	3+27	6+02
	697,4	746,7	779,5	828,7	960,0
AM - 05	0	1+19	2+09	4+03	6+03
	689,2	697,4	746,7	763,1	902,6
AM - 06	0	1+19	2+10	4+03	6+03
	656,4	681,0	705,6	738,5	795,9
AM - 07	0	1+19	2+12	4+04	6+08
	722,1	804,1	902,6	919,0	1001,0
AM - 08	0	1+19	2+12	4+04	6+08
	697,4	722,1	763,1	877,9	960,0
AM - 09	0	1+20	2+12		6+08
	631,8	697,4	697,4	-----	779,5
AM - 10	0	1+20	2+22		6+09
	623,6	640,0	640,0	-----	738,5
AM - 11	0	1+20	2+22	4+27	
	697,4	738,5	779,5	795,2	-----
AM - 12	0	1+20	2+22	4+27	
	664,6	722,1	746,7	963,8	-----
AM - 13	0	1+20	2+23		
	664,6	681,0	738,5	-----	-----
AM - 14	0	1+20	2+23		
	640,0	656,4	779,5	-----	-----

Tabela A.II.7 : Resultados de índice de carbonila obtidos através das análises dos espectros de infravermelho realizadas durante o envelhecimento das amostras não irradiadas.

AMOSTRAS	ÍNDICE DE CARBONILA - 0 Mrad				
	ENVELHECIMENTO (MESES)				
	0	1	2	3	4
AM - 01	0,01693	0,01601	0,02043	0,02032	0,01121
AM - 02	0,01794	0,01837	0,01708	0,01832	0,02007
AM - 03	0,01127	0,01524	0,01379	0,01716	0,00949
AM - 04	0,01148	0,01550	0,01588	0,01612	0,01103
AM - 05	0,01383	0,01588	0,01423	0,01676	0,01212
AM - 06	0,01550	0,01588	0,01592	0,01571	0,01508
AM - 07	0,01525	0,01493	0,01450	0,01663	0,01443
AM - 08	0,01651	0,01663	0,01680	0,01893	0,01848
AM - 09	0,01588	0,01590	0,01600	0,01761	0,01670
AM - 10	0,01591	0,01694	0,01651	0,01721	0,01650
AM - 11	0,01693	0,01585	0,01804	0,01846	0,01841
AM - 12	0,01514	0,01644	0,01610	0,01811	0,01697
AM - 13	0,01514	0,01521	0,01551	0,01724	0,01611
AM - 14	0,01605	0,01887	0,01548	0,02110	0,01994

Tabela A.II.B : Resultados de índice de carbonila obtidos através das análises dos espectros de infravermelho realizadas durante o envelhecimento das amostras irradiadas a 2,5 Mrad

AMOSTRAS	ÍNDICE DE CARBONILA - 2,5 Mrad				
	ENVELHECIMENTO (MESES)				
	0	1	2	3	4
AM - 01	0,03884	0,05220	0,05417	0,06150	0,06011
AM - 02	0,04156	0,06719	0,07276	0,08474	0,09362
AM - 03	0,03400	0,05219	0,05316	0,06663	0,07195
AM - 04	0,03153	0,04873	0,04813	0,06564	0,06873
AM - 05	0,03172	0,04337	0,04010	0,05359	0,06348
AM - 06	0,02854	0,05209	0,04518	0,05395	0,06254
AM - 07	0,04184	0,06310	0,06416	0,07398	0,08787
AM - 08	0,04069	0,06279	0,06500	0,07611	0,08392
AM - 09	0,04031	0,05932	0,06231	0,07058	0,07573
AM - 10	0,03937	0,05328	0,05241	0,06046	0,06064
AM - 11	0,04054	0,06403	0,06849	0,08323	0,08878
AM - 12	0,04018	0,06478	0,06903	0,08166	0,08510
AM - 13	0,04304	0,06447	0,06628	0,08178	0,08952
AM - 14	0,04239	0,06188	0,06330	0,08102	0,08676

Tabela A.II.9 : Resultados de índice de carbonila obtidos através das análises dos espectros de infravermelho realizadas durante o envelhecimento das amostras irradiadas a 3,5 Mrad

AMOSTRAS	ÍNDICE DE CARBONILA - 3,5 Mrad				
	ENVELHECIMENTO (MESES)				
	0	1	2	3	4
AM - 01	0,07948	0,10094	0,11200	0,13028	0,13417
AM - 02	0,07778	0,09212	0,09752	0,10755	0,12190
AM - 03	0,06231	0,08986	0,09579	0,11615	0,12228
AM - 04	0,06199	0,08657	0,09452	0,10762	0,11955
AM - 05	0,06185	0,08428	0,09457	0,10653	0,11618
AM - 06	0,05995	0,08276	0,09446	0,11288	0,12041
AM - 07	0,06658	0,08611	0,09190	0,10343	0,11084
AM - 08	0,06425	0,08390	0,09331	0,10467	0,11422
AM - 09	0,06116	0,08573	0,09123	0,09995	0,11143
AM - 10	0,06170	0,08428	0,08598	0,10754	0,10932
AM - 11	0,07631	0,09804	0,10295	0,11567	0,12807
AM - 12	0,06813	0,09518	0,09738	0,11686	0,12111
AM - 13	0,06782	0,09296	0,09586	0,11091	0,11577
AM - 14	0,07229	0,09536	0,10070	0,11816	0,12508