

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA ESTABILIZAÇÃO DO
POLIPROPILENO À RADIAÇÃO GAMA DO COBALTO-60 PARA
APLICAÇÃO EM SERINGAS DESCARTÁVEIS**

AUTOR: ELIAS SEVERINO DO NASCIMENTO
ORIENTADOR: PROF. DR. EDISON BITTENCOURT

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SECÃO CIRCULANTE

Dezembro de 1999

784.747.82



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DA ESTABILIZAÇÃO DO
POLIPROPILENO À RADIAÇÃO GAMA DO COBALTO-60 PARA
APLICAÇÃO EM SERINGAS DESCARTÁVEIS**

AUTOR: ELIAS SEVERINO DO NASCIMENTO

ORIENTADOR: PROF. DR. EDISON BITTENCOURT

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

Dezembro de 1999

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

N17c

Nascimento, Elias Severino do

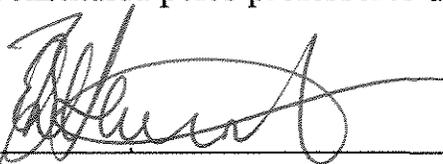
Contribuição ao estudo da estabilização do polipropileno à radiação gama do cobalto-60 para aplicação em seringas descartáveis / Elias Severino do Nascimento.--Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Edison Bittencourt.

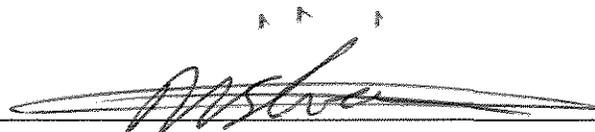
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Polímeros - Deterioração. 2. Poliprolileno. 3. Poliolefinas. 4. Medicina - Aparelhos e instrumentos - Esterilização. 5. Radiação. 6. Raios gama. I. Bittencourt, Edison. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

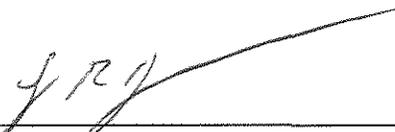
Tese de Doutorado defendida e aprovada em 16 de dezembro de 1999 pela banca examinadora constituída pelos professores doutores:



Prof. Dr. Edison Bittencourt - orientador



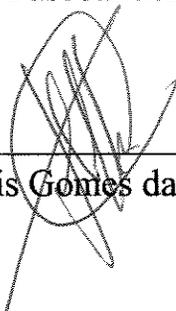
Prof. Dr. Wagner dos Santos Oliveira



Prof. Dr. Sérgio Persio Ravagnani

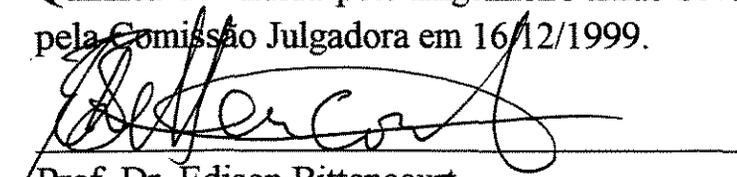


Prof. Dr. Antônio Pascoal del'Arco



Prof. Dr. José Luis Gomes da Silva

Esta versão corresponde a redação final da Tese de Doutorado em Engenharia Química defendida pelo Engenheiro Elias Severino do Nascimento e aprovada pela Comissão Julgadora em 16/12/1999.



Prof. Dr. Edison Bittencourt
Orientador

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL
SEÇÃO CIRCULANTE

* Dedico esta obra ao **meu pai** por tudo o que me ensinou, a **minha mãe** pelo carinho e às **minhas irmãs** pelo incentivo constante, tão necessário nas horas difíceis.

AGRADECIMENTOS

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

Ao **CNPq** pelo apoio financeiro.

À **Polibrasil S.A.**, pelo suporte técnico, preparo de amostras e realização dos ensaios mecânicos, com especial atenção aos engenheiros: **Ernst H. Spieth e Marisa Fontana**.

À **Ciba-Geigy Química S.A.** pelo apoio, fornecendo os aditivos que levam a marca desta respeitável indústria, bem como catálogos técnicos e literatura sobre estabilização de polímeros. Em especial à química **Adriana P. Batista**.

À **Cytec do Brasil Ltda.** pelo apoio, fornecendo os aditivos que levam a marca da *Cyanamid S.A.*, bem como catálogos técnicos e literatura sobre estabilização de polímeros. Em especial à química **Silvia Pessanha**.

À **IBRAS-CBO**, na pessoa da Dr.^a **Rosângela Bacci**, pela irradiação das amostras nas instalações desta unidade industrial.

À todos os alunos, funcionários e professores que tanto contribuíram para que este trabalho se tornasse uma realidade, de maneira direta ou indireta, cada um com a sua parcela de incentivo, companheirismo e carinho. Particularmente agradeço as alunas **Denise de Almeida Reis e Marisa Masumi Beppu** pelos espectros infravermelho e a **Ruth Campomanes Santana** com quem sempre contei para resolver problemas à distância.

E sobretudo, agradeço a **DEUS** por dar-me saúde e inteligência para levar avante este trabalho, fruto de muita persistência e perspicácia.

Elias Severino do Nascimento

RESUMO

Polipropileno (PP) é um polímero muito utilizado na confecção de artefatos de uso médico-cirúrgico ou em embalagem de alimentos. A irradiação gama é a técnica mais aceita para esterilização destes materiais (dose entre 10kGy e 60kGy). Entretanto a interação da radiação gama com o polipropileno, promove a degradação do polímero tornando-o amarelado e quebradiço. Isto ocorre porque, durante o período de irradiação, ocorre a ruptura de algumas ligações químicas C—C ou C—H, dando origem a radicais livres alquila. Tais radicais alquila são muito instáveis e se oxidam rapidamente transformando-se em radicais peroxil os quais reagem com moléculas do polímero produzindo novos radicais alquila. Calculou-se o tempo necessário para que haja a difusão do oxigênio em um filme de 1mm de espessura, verificou-se que este tempo é muito pequeno (minutos) comparado ao tempo de irradiação (horas), implicando numa situação de oxigênio abundante que favorece a oxidação. Foram elaboradas amostras de PP aditivado com estearato de cálcio (0,10%) , antioxidante fenólico (0,20%) e um desativador de estado excitado (*quêncher*). O absorvedor ultravioleta Chimassorb-81 foi usado (0,10%) a fim de se estudar se seria capaz de atuar como *quêncher*. As amostras foram irradiadas até a dose de 100kGy. A contribuição do Chimassorb-81 foi positiva, conferindo estabilidade às propriedades mecânicas, porem acentuando o amarelecimento causado pelos antioxidantes fenólicos em cerca de 25% (25kGy). A substituição de uma parte do antioxidante fenolico por antioxidante amínico (HALS) elevou a estabilidade das propriedades mecânicas e reduziu em 1/3 o índice de amarelecimento. A incorporação de PEBD também reduziu o amarelecimento e elevou a estabilidade do índice de fluidez, principalmente quando participava com 10% na formulação da blenda PP/PEBD.

Elias Severino do Nascimento

ABSTRACT

Polypropylene (PP) is a polymer wide used in the manufacture of medical-surgical supplies and food packing. The gamma radiation is the more acceptable technique for sterilization of these materials (dose between 10kGy and 60kGy). However the interaction of the gamma radiation with the polypropylene promotes the degradation of the polymer turning it yellowish and brittle. This happens because, during the irradiation period, occurs rupture of some chemical bond C—C or C—H, producing free alkyl radicals. Such alkyl radicals are very unstable and they are quickly oxidized becoming peroxy radicals which react with others molecules of the polymer producing news alkyl radicals. It was calculated the necessary time so that there is the diffusion of the oxygen in a film of 1mm of thickness, it was verified that this time is very small (minutes) compared at the time of irradiation (hours), implying in a situation of abundant oxygen that favors the oxidation. Samples of PP with additives were elaborated with calcium-stearate (0,10%), phenol stabilizer (0,20%) and a quencher. The ultraviolet absorber Chimassorb-81 were used (0,10%) in order to study if it would be capable to act as a quencher. The samples were irradiated until the dose of 100kGy. The contribution of the Chimassorb-81 was positive, promoting the stability of the mechanical properties, however they increase the yellow due the phenols antioxidants in about 25% (25kGy). The substitution of a part of the phenol antioxidant for amine antioxidant (HALS) it increased the stability of the mechanical properties and it decreased in 1/3 the yellow index. The incorporation of LDPE also reduced the yellow index and it elevated the stability of the melt flow index, mainly when it participated with 10% in the formulation of the blend PP/LDPE.

Sumário

1- Introdução.	01
2- Revisão bibliográfica.	04
2.1- Polipropileno.	04
2.1.1- Polipropileno atático.	06
2.1.2- Polipropileno isotático.	06
2.1.3- Processo de fabricação do polipropileno.	07
2.1.4- PEAD x PP.	09
2.2- Esterilização.	11
2.2.1- Esterilização por calor.	12
2.2.2- Esterilização por óxido de etileno.	14
2.2.3- Esterilização por radiação.	14
2.3- Radiação.	17
2.3.1- Interação da radiação com a matéria.	18
2.3.2- Partículas carregadas.	19
2.3.3- Neutrons.	21
2.3.4- Fótons.	22
2.4 - Irradiação de polímeros.	24
2.5 - Degradação polimérica.	27
2.5.1- Cisão polimérica por irradiação.	28
2.5.2- Reticulação polimérica por irradiação.	29
2.5.3- Degradação oxidativa.	30
2.5.3.1- Teoria da Difusão Gasosa em Polímeros.	33
2.5.3.2- Cinética de Oxidação e a Difusão do Oxigênio.	35
2.5.4- Degradação do polipropileno.	39
2.6 - Estabilização polimérica.	40
2.6.1- Estabilização interna.	41
2.6.2- Estabilização externa.	42
2.6.2.1- Agentes de ocultação.	42

	x
2.6.2.2- Absorvedores ultravioleta.	43
2.6.2.3- Desativadores de estado excitado.	45
2.6.2.4- Capturadores de radicais.	46
2.6.2.4.1- Fenóis estericamente impedidos.	47
2.6.2.4.2- Aminas estericamente impedidos.	50
2.6.2.5- Decompositores de hidroperóxidos.	52
2.6.2.5.1- Tioéteres.	52
2.6.2.5.2- Fosfitos aromáticos.	54
2.6.2.5.3- Diferenças práticas entre Tioéteres e Fosfitos aromáticos. . .	54
2.6.2.6- Desativadores de metais.	55
2.6.3- Estabilização do polipropileno.	58
2.7 - Avaliação da degradação e estabilização.	62
2.7.1- Medida do índice de fluidez (MFI)	62
2.7.2- Índice de amarelecimento.	63
2.7.3- Ensaio mecânico em tração.	65
2.7.4- Índice de carbonila.	67
2.7.3.1- Espectroscopia Infravermelho.	67
2.7.3.2- Determinação do índice de carbonila.	69
3- Materiais e métodos.	70
3.1- Materiais.	70
3.1.1- Resina.	70
3.1.2- Desativadores de metais.	70
3.1.3- <i>Quenchers</i>	71
3.1.4- Antioxidantes primários e secundários.	71
3.2- Métodos.	72
3.2.1- Aditivação (mistura e granulação)	72
3.2.2- Corpos de Prova para Ensaio Mecânico em Tração.	73
3.2.3- Confecção de filmes para Espectroscopia Infravermelho.	74
3.2.4- Escolha do Antioxidante Fenólico.	74
3.2.5- Antioxidante Fenólico e <i>HALS</i> juntos.	75
3.2.6- Espectroscopia Infravermelho.	76
3.2.7- Permeabilidade ao Oxigênio.	77

4- Resultados e discussão.79

4.1- Difusão do oxigênio em PP. 79

4.2- Escolha do antioxidante fenólico. 81

4.2.1- Índice de amarelecimento.81

4.2.2- Elongação à ruptura. 82

4.2.3- Tensão de escoamento.83

4.3- Antioxidante fenólico e *HALS* juntos.84

4.3.1- Índice de fluidez (MFI)85

4.3.2- Índice de amarelecimento.86

4.3.3- Elongação à ruptura.88

4.3.4- Tensão de escoamento. 90

4.3.5- Índice de carbonila. 91

5- Conclusões e sugestões. 92

Referências bibliográficas. 95

Apêndice A.107

Apêndice B.110

Apêndice C.114

Apêndice D.119

Índice de Figuras

2.1 - Esquema do processo alquilato de fabricação do polipropileno.	07
2.2 - Esquema do processo LIPP de fabricação do polipropileno.	08
2.3 - Representação dos efeitos fotoelétrico, Compton e formação de pares.	24
2.4 - Esquema da permeação de gases através de polímeros.	33
2.5 - Exemplo de absorvedores UV.	45
2.6 - Exemplo de "qênchers"	46
2.7 - Transformações químicas do BHT.	48
2.8 - Exemplo de fenóis estericamente impedidos.	49
2.9 - Estrutura molecular genérica dos "HALS"	50
2.10 - Mecanismo de estabilização dos "HALS".	50
2.11 - Exemplo de "HALS".	51
2.12 - Mecanismo de proteção dos tioéteres.	53
2.13 - Exemplo de tioéteres.	53
2.14 - Exemplo de fosfitos aromáticos.	54
2.15 - Exemplo de desativador de metais.	56
2.16 - Estrutura molecular do estearato de cálcio.	57
2.17 - Estrutura do complexo metálico gerado pelo estearato de cálcio.	57
2.18 - Ensaio tração-elongação (por Williams e Dunn)	60
2.19 - Ensaio tração-elongação (por Bettini)	60
2.20 - Ensaio tração-elongação (por Bettini)	60
2.21 - Ensaio tração-elongação (por Bettini)	60
2.22 - Curva Índice de fluidez <i>versus</i> Dose.	63
2.23 - Curva típica Tensão <i>versus</i> Elongação do PP	66
4.1 - Tempo de difusão de gases através de polímeros	80
4.2 - Índice de amarelecimento (escolha do antioxidante fenólico)	82
4.3 - Elongação à ruptura (escolha do antioxidante fenólico)	83
4.4 - Tensão de escoamento (escolha do antioxidante fenólico).	84
4.5 - Índice de fluidez (MFI), antioxidante fenólico e HALS juntos	85

4.6 - Índice de amarelecimento (antioxidante fenólico e <i>HALS</i> juntos)	87
4.7 - Índice de amarelecimento (contribuição de <i>HALS</i> e <i>PEAD</i>).	87
4.8 - Elongação à ruptura (antioxidante fenólico e <i>HALS</i> juntos).	88
4.9 - Elongação até a ruptura (contribuição de <i>HALS</i> e <i>PEAD</i>)	89
4.10 - Tensão de escoamento(antioxidante fenólico e <i>HALS</i> juntos).	90
4.11 - Tensão de escoamento (contribuição de <i>HALS</i> e <i>PEAD</i>).	90

Índice de tabelas

2.1 - Métodos de esterilização aplicáveis a polímeros.	12
2.2 - Estabilidade de alguns polímeros à radiação gama.	16
2.3 - Dados fornecidos pela Ciba-Geigy.	59
2.4 - Relação de alguns aditivos estabilizantes.	61
3.1 - Formulações para escolha do antioxidante fenólico.	75
3.2 - Formulações para estudo da contribuição de "HALS" e PEAD.	76
4.1 - Índice de carbonila do polipropileno, 15 dias após irradiado.	91
C.1 - Tensão de escoamento (escolha do antioxidante fenólico).	114
C.2 - Tensão de escoamento(antioxidante fenólico e <i>HALS</i> juntos).	114
C.3 - Elongação à ruptura (escolha do antioxidante fenólico)	115
C.4 - Elongação à ruptura (antioxidante fenólico e <i>HALS</i> juntos).	115
C.5 - Índice de amarelecimento (escolha do antioxidante fenólico)	116
C.6 - Índice de amarelecimento (antioxidante fenólico e <i>HALS</i> juntos)	116
C.7 - Índice de fluidez (MFI), antioxidante fenólico e <i>HALS</i> juntos	117
C.8 - Tempo de difusão de gases através de polímeros	118

Abreviaturas e simbologias

A	Absorvância
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BHT	Nome comercial do antioxidante <i>2,6-di-terc.butil-para-cresol</i>
c	Velocidade da Luz
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
d	Espessura do filme
E	Módulo Elástico
EPR	Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica
F	Força aplicada
FTIR	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier
FTIR-ATR	Espectroscopia Infravermelho com Transformada de Fourier de Reflectância Total Atenuada (<i>Attenuated Total Reflectance</i>)
h	Constante de Planck
HALS	<i>Hindered Amine Light Stabilizers</i>
IC	Índice de Carbonila
L	Comprimento do corpo de prova
L₀	Comprimento inicial do corpo de prova
MFI	Melt Flow Index (Índice de Fluidiez)
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade

phr	<i>per hundred resin</i> (concentração percentual em relação a massa de resina)
PMMA	Poli (metil-metacrilato)
PP	Polipropileno
PTFE	Poli (tetra-fluor-etileno)
PVC	Poli (cloreto de vinila)
S₀	Área inicial da secção transversal do corpo de prova
T_g	Temperatura de Transição Vítrea
T_m	Temperatura de Fusão Cristalina
Z	Número Atômico
λ	Comprimento de Onda
ν	Frequência de Onda
ε	Elongação
ε_r	Elongação na ruptura
ε_y	Elongação no escoamento
σ	Tensão aplicada
σ_r	Tensão na ruptura
σ_y	Tensão no escoamento

Capítulo 1 - Introdução

Quando, em 1933, Fawcett e Gibson da Imperial Chemical Industries (ICI), tentavam reagir o eteno com o benzaldeído em um autoclave, obtiveram um sólido branco, com temperatura de amolecimento de 120°C; era a descoberta do polietileno de baixa densidade (PEBD), um polímero altamente ramificado e pouco resistente a tração [SUNDERS, 1973].

A descoberta do processo de fabricação do polietileno a baixa pressão (polietileno de alta densidade - PEAD) ocorreu também acidentalmente quando Ziegler e Fischer, em 1953, tentavam sintetizar óleos lubrificantes a partir do eteno [SHREVE, 1977].

Ziegler desenvolveu um tipo de polimerização para o eteno, atualmente denominada polimerização por coordenação, obtendo um polietileno com menos ramificações e portanto mais rígido e de temperatura de amolecimento mais elevada [MACHION, 1983]. Em 1954, Natta, utilizando a tecnologia desenvolvida por Ziegler, modificou o processo adaptando-o a polimerização do propeno a fim de obter um polipropileno estéreo-regular, produzindo assim o polipropileno isotático; um polímero rígido, translúcido, com temperatura de amolecimento de 143°C, temperatura de fusão cristalina de 170°C e massa específica igual a 0,905g/cm³ [MACHION, 1983].

Estes polímeros logo ganharam o mercado devido principalmente ao seu baixo custo, facilidade de processamento e as suas excelentes propriedades físicas e químicas. Por terem propriedades muito semelhantes, quase sempre encontram as mesmas aplicações.

A utilização destes polímeros na fabricação de artefatos médicos e filmes para embalagem de alimentos, tem crescido bastante nos últimos anos. Entretanto o polipropileno isotático (comercialmente e também aqui, chamado apenas de polipropileno ou PP) tem se destacado como um dos principais polímeros empregados na área médica, figurando em segundo lugar em volume

de vendas (25% deste mercado), sendo que cerca de 65% deste montante é utilizado na fabricação de seringas descartáveis [LEAVERSUCH, 1988]. Isto deve-se principalmente a sua excelente resistência a solventes e ser relativamente inerte do ponto de vista químico; associadas a sua elevada rigidez, transparência e temperatura de amolecimento (quando comparados ao PEAD), além do baixo custo.

Os materiais empregados nesta área devem, obrigatoriamente, ser esterilizados. Atualmente no Brasil o processo de esterilização aplicado às seringas descartáveis consiste em submeter estas, previamente embaladas por papel de porosidade cuidadosamente estudada, ao óxido de etileno, que é um gás tóxico, carcinogênico e multagênico [ARAÚJO, 1993], o que representa um risco ao trabalhador que o manipula, ao meio ambiente e ao paciente que faz uso desta seringa pois o polipropileno adsorve uma fração do gás.

A esterilização pela radiação gama tem sido vista como uma opção para contornar os problemas apresentados pelo óxido de etileno, sendo justificado pelas diversas vantagens oferecidas, tais como: facilidade e rapidez de exposição, elevada e uniforme eficiência de esterilização, alto poder de penetração, geralmente não há formação de produtos tóxicos, e baixo custo, além de ser o único método aceito por muitos dos países desenvolvidos. Entretanto a interação da radiação gama com o polipropileno, em dose necessária à esterilização, promove a degradação do polímero tornando-o amarelado e quebradiço [WILLIAMS, 1977].

Este processo de degradação não ocorre apenas durante o período de irradiação, mas principalmente após. Pois, durante o período de irradiação, são formados muitos radicais alquila que logo são oxidados a radicais peroxil, e estes radicais peroxil reagem com moléculas ainda intactas do polímero gerando novos radicais livres e promovendo a continuação do processo de oxidação do polímero.

Isto pode levar a se pensar que a solução seria irradiar o polímero no

vácuo ou em atmosfera inerte. Entretanto isto não é verdade, pois os radicais alquila gerados durante a irradiação, permanecerão como tal presos ao retículo cristalino do polímero e, tão logo seja quebrado o vácuo, estes radicais se oxidariam a radicais peroxil. Williams e Dunn⁷⁰ concluíram que se o PP for irradiado no vácuo, 18 horas após ter sido quebrado o vácuo não haverá mais nenhuma diferença entre o PP irradiado no vácuo ou no ar, as concentrações de radical peroxil são as mesmas [WILLIAMS, 1977].

O principal objetivo deste trabalho é contribuir com o desenvolvimento da técnica de estabilização radiolítica do polipropileno. Propusemos empregar alguns aditivos comuns no mercado, selecionando um antioxidante fenólico e um amínico, e buscando um substituto para os quelatos de níquel que, por motivos ecológicos, estão caindo em desuso. E por fim estudar a importância da incorporação do PEBD como um agente capaz de conferir mobilidade aos radicais alquila, favorecendo a sua recombinação, e portanto, inibindo a formação dos radicais peroxil, tal como proposto por Williams e Dunn [WILLIAMS, 1982] e estudado por Bettini [BETTINI, 1992].

É importante salientar que o PP, uma vez produzido no reator, na forma de pó, é bastante instável e se degrada logo na sua primeira etapa de extrusão (produção de grãos ou peletes), de forma que a resina ao sair do reator é aditivada com algum estabilizante térmico [GUGUMUS, 1995]. E considerando que em nosso trabalho não utilizamos a resina comercial, mas sim a resina obtida imediatamente após o reator, se fez necessário escolher um estabilizante térmico, algum capaz de unir propriedades como: eficiência e baixa coloração (ao menos a menor possível), os antioxidantes fenólicos se destacam por isto [BAUER, 1995].

Destacamos como pontos originais deste trabalho o uso de absorvedor UV como substituto aos quelatos de níquel, a combinação dos antioxidantes Cyanox2777 com Tinuvin622 em blendas PP/PEBD e por fim, a resina em estudo que é o *prolen* (resina PP produzida no Brasil pela "Polibrasil S.A.").

Capítulo 2 - Revisão Bibliográfica

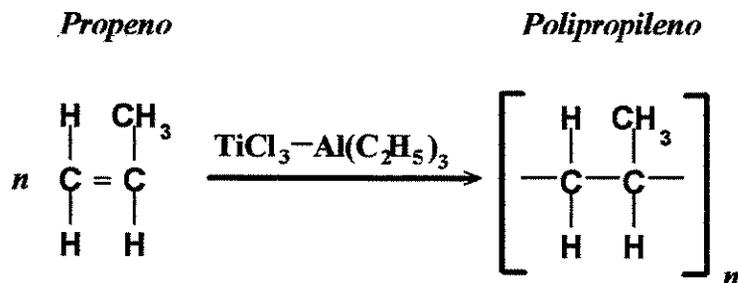
Neste capítulo estudaremos o polipropileno, os diversos processos de esterilização, as radiações ionizantes e sua interação com a matéria, a degradação que sofre os polímeros ao serem submetidos à radiação (particularmente o polipropileno), as técnicas e agentes de estabilização dos polímeros e, por fim, como aplicá-los ao polipropileno empregado na confecção de artefatos médicos e embalagem de alimentos.

2.1 - POLIPROPILENO

O polipropileno é, hoje em dia, um dos termoplásticos de maior importância técnica e comercial do mundo, devido as suas propriedades físicas e químicas. Em 1993 era a resina de menor preço por kg no Brasil [ANUÁRIO BRASILEIRO DO PLÁSTICO, 1993], sendo comparável em preço apenas com o polietileno de alta densidade, porém quanto as propriedades físicas e químicas, o polipropileno se faz superior quando são exigidos rigidez e transparência.

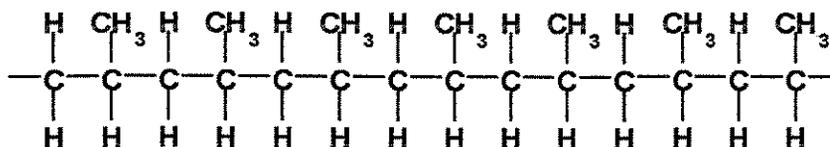
A escolha do polipropileno para a confecção de seringas descartáveis, deve-se sobretudo ao fato deste polímero apresentar baixo custo, boa transparência, elevada rigidez, elevada inércia química e elevada resistência aos solventes, além de ser uma resina facilmente moldável [MACHION, 1983].

O polipropileno é um polímero termoplástico, cristalino, linear, da família das poliolefinas, obtido a partir da polimerização do monômero propeno na presença de um sistema catalítico estéreo-específico.

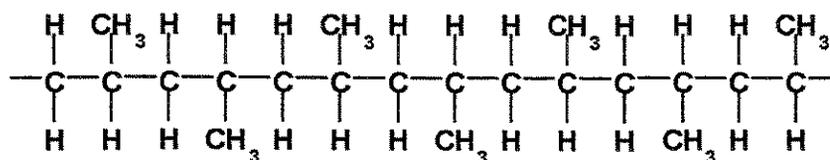


Devido a sua estrutura química, o polipropileno pode apresentar 3 configurações diferentes, de acordo com a regularidade da posição ocupada pelos grupos metila ligados lateralmente à cadeia principal. Assim o polipropileno pode ser:

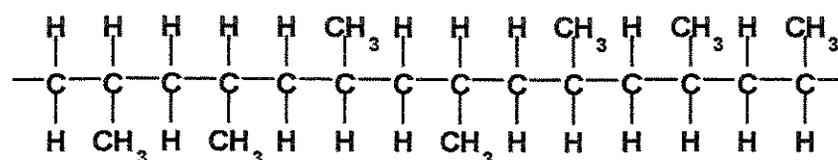
isotático: quando todos os grupos laterais metila encontram-se de um mesmo lado,



sindiotático: quando todos os grupos laterais metila encontram-se em posições alternadas,



atático: quando todos os grupos laterais metila encontram-se em posições aleatórias.



O catalisador empregado durante a reação de síntese, chamado "estereo-específico", desempenha papel fundamental na obtenção da configuração desejada.

2.1.1- Polipropileno atático

O polipropileno atático é um polímero amorfo, dúctil, com pouca ou nenhuma resistência a tração, sendo um subproduto indesejável da reação de polimerização por coordenação [MACHION, 1983] ou produto principal da polimerização radicalar não estereo-específica [BRYDSON, 1975]. É empregado apenas como aditivo onde se faça necessária a redução da região cristalina.

2.1.2- Polipropileno isotático

O polipropileno isotático é um polímero semi-cristalino de massa específica $0,91\text{g/cm}^3$ que, quando em alto grau de cristalinidade, apresenta alta rigidez e elevado brilho superficial, sendo translúcido em seções grossas, facilmente colorido e tem boa estabilidade dimensional [CATALOGOS TÉCNICOS DA POLIBRASIL].

Apresenta temperatura de transição vítrea (T_g) de cerca de -20°C , temperatura de amolecimento em torno de 145°C e temperatura de fusão cristalina (T_m) de aproximadamente 170°C [MACHION, 1983]. As características do polipropileno dependem fundamentalmente de quatro parâmetros, os quais podem e devem ser controlados durante o processo de polimerização:

- a) Peso molecular ou um número médio de unidades de propileno por cadeia,
- b) Grau de cristalinidade/isotaticidade,
- c) Distribuição do peso molecular ou variação do tamanho das cadeias,
- d) Copolimerização com outros monômeros, principalmente o etileno.

O polipropileno isotático, devido ao seu caráter cristalino e a sua inércia química, oferece excelente resistência a quase todos os produtos químicos. É insolúvel a temperatura ambiente, sendo solúvel apenas à temperaturas acima de 80°C nos chamados bons solventes, tais como o xileno, tetralina, hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos clorados [BETTINI, 1992].

2.1.3- Processo de fabricação do polipropileno

O processo industrial tradicional de fabricação do PP está representado na figura abaixo:

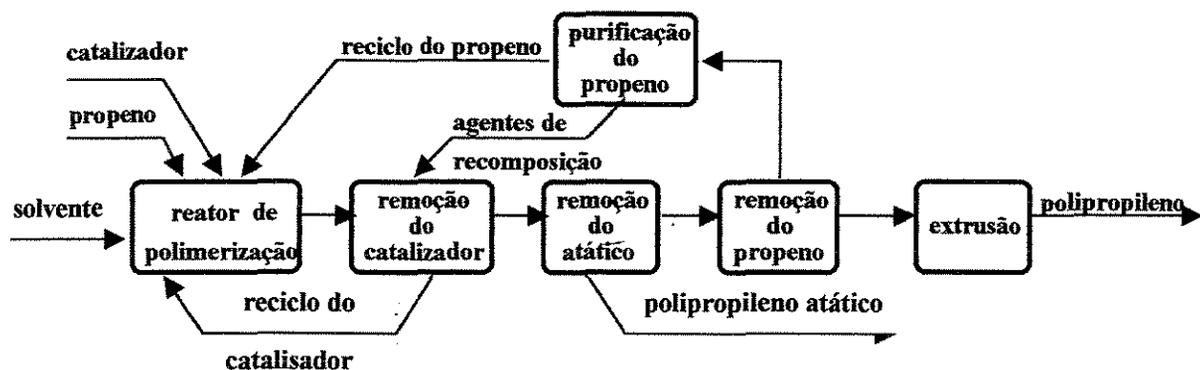


figura 2.1 – Esquema simplificado do processo alquilato de fabricação do polipropileno

Neste processo o polipropileno atático representa cerca de 6% do produto da polimerização [MACHION, 1983] e portanto é removido em uma das etapas de purificação, conforme mostra a figura acima.

Um processo industrial recente e que vem demonstrando muitas vantagens sobre o processo alquilato tradicional, é o "processo de polimerização do propeno em fase líquida" (LIPP), neste processo não é empregado nenhum solvente, o polipropileno só tem contato com o próprio monômero, o propeno líquido. Neste processo é obtido um polipropileno com menor teor de resíduos metálicos, uma concentração mais elevada de PP isotático, sendo o PP atático praticamente inexistente [CATÁLOGOS TÉCNICOS DA POLIBRASIL], simplificando bastante o processo de fabricação, conforme se ver na figura abaixo.

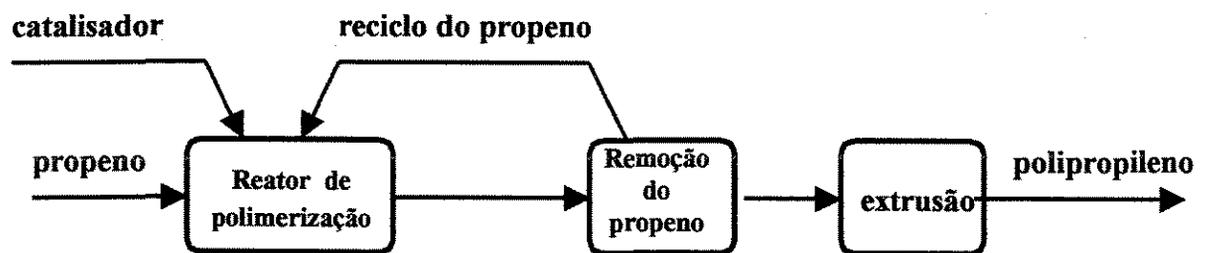


figura 2.2 –Esquema simplificado do processo LIPP de fabricação do polipropileno

Em qualquer destes processos o produto obtido no reator (PP) é um pó branco e fino, cujo MFI encontra-se em uma faixa de 0,5 a 1,0 g/10min; que sendo extremamente instável ao calor, ao cisalhamento e a luz, não é um material comercializável. Portanto, imediatamente após a sua obtenção, o pó sofre uma estabilização primária que consiste, basicamente, da adição de algum antioxidante fenólico para que este material possa suportar a extrusão em grãos ou peletes, obtendo-se assim a resina comercial [GUGUMUS, 1995].

2.1.4- PP x PEAD

O polietileno de alta densidade (PEAD) é o termoplástico que mais se assemelha ao polipropileno, suas principais diferenças são:

Quanto as propriedades físicas

a. Massa específica: O PP possui menor massa específica que o PEAD (0,90 - 0,92g/cm³ contra 0,95 - 0,97g/cm³) [MACHION, 1983].

b. Rigidez: O PP homopolímero é mais rígido que o PEAD. Entretanto, os copolímeros apresentam pequenas diferenças e os tipos denominados "alto impacto" chegam a ser um pouco mais flexíveis[MACHION, 1983].

c. Dureza Superficial: O PP apresenta uma dureza superficial maior que a do PEAD, portanto sua resistência ao risco e ao desgaste é superior [MACHION, 1983].

d. Ponto de Amolecimento: O ponto de amolecimento do PP (143 a 148°C) é mais elevado que o do PEAD (120 a 128°C). Isto possibilita a esterilização de artefatos produzidos com PP em autoclaves (t = 120°C) sem provocar distorções ou prejuízos em suas propriedades [MACHION, 1983].

e. Resistência ao Impacto: O PP homopolímero apresenta menor resistência ao impacto que o PEAD em quaisquer condições, entretanto, os copolímeros, principalmente os denominados "de alto impacto", possuem resistência semelhante ao impacto, mesmo à temperaturas de até -20°C [MACHION, 1983].

f. **Transparência:** O PP é mais transparente que o PEAD [MACHION, 1983].

Quanto as propriedades químicas

a. **Solubilidade:** PP e PEAD apresentam parâmetros de solubilidade semelhantes e tendem a inchar pela ação dos mesmos líquidos [MACHION, 1983].

b. **Reatividade:** A reatividade química do PP difere à do PEAD devido a presença de carbonos terciários alternados na sua cadeia macromolecular. Por esta razão, o PP oxida-se com maior facilidade a temperaturas relativamente altas (80°C); principalmente na presença de metais de transição, como cobre ou ferro. Entretanto devido a inércia química de ambos, não há reação entre polímero e solvente à temperatura ambiente. Em alguns casos, como por exemplo, em ácidos fortes, ésteres e agentes oxidantes o PP é mais afetado que o PEAD, em outros, como óleos e detergentes o PEAD é afetado porém o PP não [MACHION, 1983].

c. **Permeabilidade:** Consideração semelhante pode ser feita para a permeabilidade de ambos os polímeros a líquidos e gases. De modo geral pode-se dizer que a permeabilidade do PP é menor que a do PEAD para a maioria das substâncias, porém há exceções, como no caso do hexano onde a permeabilidade do PP é maior que a do PEAD [MACHION, 1983].

Quanto ao processamento

a. **Ciclo:** O ciclo de processamento do PP é de 5% a 10% mais rápido que o do PEAD [MACHION, 1983].

b. Ejeção: Segundo Machion [MACHION, 1983] o PP é mais difícil de ser ejetado devido a dois fatores:

- a) apresentar maior polimento da superfície.
- b) apresentar maior COF (coeficiente de fricção).

c. Temperatura de Ejeção: O PP pode ser ejetado a uma temperatura 30°C acima da temperatura de ejeção do PEAD, assegurando maior velocidade ao ciclo de processamento [MACHION, 1983].

d. Calor Específico: O PP tem menor calor específico (1,93kJ/kg.°C contra 2,25kJ/kg.°C) e portanto requer menor quantidade de energia para aquecer e resfriar o polímero [MACHION, 1983].

2.2 - ESTERILIZAÇÃO

Tanto na embalagem de alimentos como na confecção de artefatos médicos, o polímero deve obrigatoriamente ser esterilizado. Existem basicamente três processos de esterilização largamente empregados: calor, agente químico e irradiação.

A escolha do processo depende de vários fatores como, nível de esterilização requerido, eficiência, custo e aplicabilidade do processo ao polímero. A tabela a seguir apresenta uma lista de quais processos podem ser aplicados a alguns polímeros.

TABELA 2.1 - Métodos de esterilização aplicáveis a alguns polímeros [LANDFIELD, 1980].

Polímero	Métodos de esterilização
Acrílicos	Amolecem quando esterilizados em autoclave. São bastante estáveis à radiação em doses esterilizantes. O óxido de etileno não é aplicável devido aos maus resultados de penetração do gás.
Acetato de Celulose	O óxido de etileno pode ser utilizado. A irradiação reduz o alongamento.
Fluorados	Podem ser esterilizados em autoclave ou com óxido de etileno. Para o PTFE homopolímero a irradiação é inaceitável porém copolímeros etileno/propileno fluorados podem ser irradiados.
PE ^α	Não podem ser esterilizados em autoclave, porém podem ser esterilizados com óxido de etileno e, sob condições especiais, podem ser irradiados.
PP	Podem ser esterilizados em autoclave ou com óxido de etileno e, sob condições especiais, podem ser irradiados.
Silicones	Métodos gasosos geralmente resultam em lenta difusão destes para fora do material. Moderadamente estável a radiação.
PVC	Não podem ser aquecidos acima de 90°C. Podem ser esterilizados pelo óxido de etileno. Amarela e sofre cisão de cadeia quando submetidos a radiação.

2.2.1- Esterilização por calor

O emprego do calor é um dos métodos de esterilização mais antigos, sendo ainda hoje o mais comum para peças metálicas. Existe várias técnicas de uso do calor como agente esterilizante, sendo três as principais: flambagem, ar quente e vapor saturado.

a) Esterilização por flambagem, consiste em expor o material a ser esterilizado diretamente a chama. É muito empregada na esterilização de pequenas peças metálicas de uso médico-cirúrgico (em casos de emergência ou

^α Nota do autor

de absoluta carência) e em laboratórios de microbiologia. A peça (ferramenta) deve ser usada imediatamente após a flambagem.

A flambagem é um método eficiente no tocante ao seu objetivo (esterilizar), porém o contato direto com a chama não só favorece a oxidação do metal como impossibilita o seu uso para a maioria dos materiais, que seriam queimados, fundidos e/ou oxidados.

b) Esterilização por ar quente, consiste em submeter o material a ser esterilizado a uma estufa de ar quente, a uma temperatura mínima de 160°C.

O ar quente penetra lentamente no material e por isto a esterilização exige um aquecimento prolongado, o que é indesejável sob o ponto de vista econômico e industrial, assim esta técnica só é empregada quando o contato direto do material com o vapor sob pressão é injustificável ou indesejável [CAIRUTAS, 1986].

Esta técnica raramente é utilizada em materiais poliméricos devido as elevadas temperaturas empregadas, necessárias a eficácia do processo, visto que a maioria dos polímeros termoplásticos apresentam ponto de amolecimento e/ou de fusão inferior às temperaturas empregadas, promovendo algum tipo de deformação ou mesmo a fusão do material, e os polímeros que apresentam elevadas temperaturas de amolecimento tendem a se degradar devido a oxidação promovida pelo oxigênio do ar, portanto o processo deve ser realizado em atmosfera inerte.

c) Esterilização por calor úmido (vapor saturado a 120°C, em autoclave), pode ser empregado para artefatos confeccionados com polipropileno, pois este polímero apresenta ponto de amolecimento de

aproximadamente 145°C, que é superior à temperatura do vapor. Entretanto é um processo ineficiente por não eliminar alguns microorganismos em sua forma de vida latente (esporos) e não atuar uniformemente sobre peças de geometria complicada e cheias de reentrâncias, além de requerer que o artefato seja embalado após a esterilização, possibilitando a recontaminação [BORZANI, 1975].

2.2.2- Esterilização por óxido de etileno

A esterilização por óxido de etileno é um processo eficiente, porém não atua uniformemente sobre peças de geometria complicada e cheias de reentrâncias, além de requerer que o artefato seja embalado após a esterilização ou em embalagem de papel de porosidade cuidadosamente estudada, de forma a ser permeável ao óxido de etileno e impermeável as bactérias e vírus do ar. Este processo tem as desvantagens de expor o polímero ao óxido de etileno, que é um gás tóxico, carcinogênico e multagênico em organismos vivos [ARAÚJO, 1993], produz poluição ambiental, representando riscos à saúde dos trabalhadores, além de ser absorvido por polímeros de baixo poder de barreira (como o polipropileno), representando riscos à saúde, também, dos pacientes porque irão assimilar traços do gás presente no material [LANDFIELD, 1980].

2.2.3- Esterilização por radiação

A esterilização por radiação gama é um processo comercial estabelecido desde a década de 60 e começa a se tornar importante no Brasil [ARAÚJO, 1993]. A principal vantagem deste método, sobre os outros, é que a esterilização é feita com o material já hermeticamente embalado, impedindo a

recontaminação. Além de sua boa eficiência sem a presença de produtos tóxicos, o seu alto poder de penetração garante uma atuação uniforme, mesmo sobre peças de geometria complicada e cheias de reentrâncias. Entretanto a interação da radiação gama com polímeros pode promover alterações significativas nas propriedades físicas, químicas e sobretudo nos aspectos visuais do polímero, dependendo da resistência deste à radiação. Os polímeros comerciais devem apresentar estabilidade as diversas formas de radiação que porventura venham a ser submetidos, a não estabilização do polímero pode provocar alteração da cor e propriedades mecânicas, tornando o polímero rígido e quebradiço [LANDFIELD, 1980].

Alguns polímeros, como poliestireno [SKIENS, 1980] e o poli-(metil-metacrilato) [DEXTER, 1985], apresentam boa estabilidade para níveis ambientais de dose de radiação, sem a necessidade de aditivos estabilizantes. Isto deve-se a presença de radicais aromáticos (no caso do poliestireno) os quais conferem ao polímero uma boa estabilidade devido a efeitos de ressonância que absorvem a energia da radiação, impedindo a ionização e/ou excitação dos átomos que compõem as cadeias poliméricas. Em outros polímeros o uso de aditivos estabilizantes faz-se indispensável para que o material apresente estabilidade necessária.

A dose de radiação para fins de esterilização, seja de artefatos médicos e/ou de filmes empregados na embalagem de alimentos, varia muito de processo para processo ou de equipamento para equipamento, porém de um modo geral encontra-se na faixa de 10 a 60 kGy (1 a 6 Mrad) [CLEGG, 1991], sendo 25 kGy o valor mais aceito para a esterilização de artefatos médicos, entretanto há países que recomendam 35 kGy [SKIENS, 1980].

Para dose de radiação na faixa de esterilização, praticamente não há termoplástico estável. Quando qualquer polímero é irradiado, ocorre simultaneamente reações de cisão de cadeias (as cadeias "partem-se") e reações de reticulação de cadeias (as cadeias se unem lateralmente formando uma rede tridimensional). Dependendo da estrutura química das cadeias poliméricas, há polímeros em que predominam as reações de cisão, para qualquer que seja a dose, bem como há polímeros em que predominam as reações de reticulação, para qualquer que seja a dose, e há também polímeros que, para uma dada faixa de dose predominam as reações de cisão e para outra faixa de dose predominam as reações de reticulação.

Portanto para se empregar o processo de esterilização por radiação gama faz-se necessária a estabilização do polímero à radiação.

A tabela 2.2 apresenta uma relação de alguns polímeros e sua estabilidade frente a radiação.

TABELA 2.2 - Estabilidade de alguns polímeros à radiação gama [LANDFIELD, 1980; ARAÚJO, 1993].

Polímero	Estabilidade à radiação
Acrilonitrila-Butadieno-Estireno (ABS)	Estável para uma única dose de 25kGy
Poliamida Alifáticas (nylons)	Aceitável para uma única dose de 25kGy
Poliétileno (PE)	Estável, sob condições especiais, a 25kGy
Polipropileno (PP)	Torna-se amarelo e quebradiço, variedades mais resistentes tem sido desenvolvidas.
Cloreto de Polivinila (PVC)	Resiste a uma única dose de 25kGy, mas amarela. Algum HCl é liberado.
Politetrafluoroetileno (PTFE)	Pobre resistência a radiação. Copolímeros são menos afetados.
Poliestireno (PS)	E o mais estável entre os polímeros comuns.
Policarbonato (PC)	Quanto as suas propriedades mecânicas é estável para até 40 doses de 25kGy, porém pode amarelar na primeira dose.

É importante salientar que o PS e o PC, apesar de apresentarem uma elevada transparência e serem extremamente estáveis a radiação, não são os polímeros mais empregados na confecção de seringas. O PP é preferível por ser uma resina de menor custo, muito mais insolúvel e quimicamente inerte.

2.3 - RADIAÇÃO

De uma maneira geral, radiação é todo o tipo de energia que pode se propagar no vácuo, a partir de sua fonte geradora. Assim luz ou calor (por exemplo) são formas de energia que podem se propagar mesmo na ausência completa de matéria e portanto são radiação. O som, por sua vez, é uma forma

de energia que não se propaga se não houver um meio material de propagação, portanto não é uma radiação.

As radiações, conforme sua natureza, podem ser divididas em três grupos:

- 1- partículas carregadas (apresentam massa e carga elétrica)
- 2- partículas neutras (apresentam massa, não apresentam carga elétrica)
- 3- fótons (não apresentam massa nem carga elétrica)

Radiação α , radiação β , elétrons, prótons, píons, mésons, fragmentos de fissão e toda a sorte de íons acelerados, são exemplos de radiações do primeiro grupo. Os neutrons são representantes do grupo 2 e as radiações eletromagnéticas (raios X, raios γ , radiação ultravioleta, luz visível, e radiação infravermelho) são exemplos de radiação do grupo 3. Há casos de radiações em que ainda é discutida a que grupo pertencem, é o caso do neutrino, o qual não apresenta carga elétrica porém ainda discute-se se esta partícula apresenta ou não massa (e portanto discute-se se pertence ao grupo 2 ou 3).

2.3.1- Interação da radiação com a matéria

Quando a radiação interage com a matéria, ela perde energia para o meio com o qual interage (meio absorvedor) excitando ou ionizando as moléculas que compõem este meio. O termo "*radiação ionizante*" é empregado para fazer referencia à radiações que apresentem energia maior que a energia de ionização dos átomos que compõem o meio absorvedor, portanto radiações de baixa

energia como calor, radiação infravermelho e luz visível não são radiação ionizante e portanto não têm nenhum interesse neste estudo.

2.3.2- Partículas carregadas

1- Partículas α , são núcleos de hélio provenientes do decaimento radioativo de núcleos instáveis de átomos pesados, apresentam elevada energia cinética tendo um espectro de energia discreto e bem definido, função do núcleo que lhe deu origem. São partículas relativamente pesadas e volumosas e, por isto mesmo, apresenta uma probabilidade muito grande de interagir com os átomos do meio absorvedor, produzindo um grande número de íons em um pequeno espaço percorrido, o que faz com que perca rapidamente toda a sua energia cinética para logo a seguir capturar dois elétrons e se estabilizar como um átomo de gás hélio. As partículas α são portanto uma radiação de "curto alcance", para que se tenha uma idéia do quanto o alcance destas partículas é curto, basta dizer que estas partículas podem não ultrapassar uma folha de papel ou a pele humana, pois perde toda a sua energia cinética ionizando os átomos presentes ao longo da espessura do papel ou da pele. Apesar de seu curto alcance as partículas α provocam um elevado dano local [TAUHATA, 1984].

2- Partículas β podem ser elétrons (β^-) ou pósitrons (β^+) provenientes do decaimento radioativo de núcleos instáveis, normalmente de átomos leves. Apresentam um espectro de energia contínuo, atribui-se isto a uma distribuição de energia que se dar ao acaso entre a partícula β e um neutrino que é produzido junto com a partícula β , conforme a reação abaixo:



onde :

- $\Delta m \cdot c^2$ é a energia liberada pela reação,
- E_β e E_n representam respectivamente as energias cinéticas da partícula β e do neutrino,
- $\Delta m = m_{Z_N^A} - (m_{Z_{N+1}^A} + m_\beta)$

Estas partículas possuem massa e volume bem inferiores aos das partículas α , e por isto a probabilidade de interação com os átomos do meio absorvedor é bem menor, de forma que as partículas β interagem menos e, conseqüentemente, ionizam menos que as partículas α para uma mesma distância de espaço percorrido, assim as partículas β demoram mais a perder sua energia cinética, e portanto percorre uma distancia (alcance) bem maior, antes de perder toda a sua energia cinética e ser capturada pelo campo elétrico de um átomo qualquer e permanecer em sua eletrosfera. O alcance destas partículas varia muito com o valor de sua energia cinética, sendo muito superior a das partículas α sendo capazes de transpor não uma folha de papel apenas, mas sim de transpor um livro [TAUHATA, 1984].

3- Partículas aceleradas são normalmente elétrons ou prótons acelerados por um campo elétrico externamente aplicado. Apresentam uma energia bem definida, função da diferença de potencial aplicada. Sua capacidade de ionização e seu alcance é, para os elétrons o mesmo que partículas β , e para prótons um meio termo entre partículas α e β [TAUHATA, 1984].

2.3.3- Neutrons

Os neutrons, por não apresentarem carga elétrica, interagem com o núcleo dos átomos por colisão elástica ou inelástica, perdendo sua energia cinética devido as muitas e sucessivas colisões; até perder toda a sua energia cinética e ser capturado pelo campo nuclear de um dos átomos. Produzindo um isótopo de peso atômico mais elevado. Caso o isótopo formado seja instável, tal isótopo será radioativo pois, em busca da estabilidade, ele emitirá uma partícula α ou β , seguido ou não de um ou mais fótons γ [TAUHATA, 1984].

Em meio contendo muitos átomos de hidrogênio, como é o caso da água e dos compostos orgânicos, os neutrons podem colidir com núcleos de hidrogênio deslocando prótons ou produzindo átomos de deutério (${}^2_1\text{H}$, isótopo estável) ou de trício (${}^3_1\text{H}$, isótopo instável e emissor de partículas β). Quando ocorre o deslocamento de prótons, uma parcela da energia cinética do neutron é transferida para o próton, esta transferencia de energia é regida pelas leis da conservação da energia e do momento, de forma que, como a massa do neutron e a massa do próton são muito próximas, em ocorrendo uma colisão perfeitamente elástica, toda a energia cinética do neutron será transferida ao próton, que é expulso do núcleo com 100% da energia cinética do neutron.

A probabilidade de uma colisão perfeitamente elástica é muito pequena e a maioria das colisões são inelásticas, de forma que se produz uma radiação de prótons com energia cinética que varia desde zero até 100% da energia cinética do neutron [TAUHATA, 1984].

2.3.4- Fótons

Fótons são uma porção quantizada de energia, não são partículas, ou seja não apresentam massa nem carga elétrica. Representam qualquer tipo de onda eletromagnética e transportam, cada fóton, uma quantidade de energia proporcional ao seu comprimento de onda, conforme a lei de Planck:

$$E = h \cdot \nu$$

Em se tratando de radiação ionizante, os fótons de interesse de nosso estudo são os de comprimento de onda acima do espectro da luz visível (raios ultravioleta, X e γ). Os fótons podem interagir com a matéria por:

- a) efeito fotoelétrico;
- b) efeito compton;
- c) formação de pares.

a) O efeito fotoelétrico caracteriza-se pela transferência total da energia do fóton (que desaparece) para um único elétron orbital, o qual é expulso do átomo com energia cinética igual à diferença entre a energia do raio gama incidente e a energia de ligação do elétron.

$$E_c = h \cdot \nu - B_e$$

onde B_e representa a energia de ligação do elétron ao seu orbital (energia que foi consumida para desfazer a ligação do elétron ao átomo). Percebe-se que o efeito fotoelétrico só poderá ocorrer se a energia do fóton for maior ou igual à B_e .

O efeito fotoelétrico é predominante para fótons de baixa energia e para elementos de número atômico elevado, por exemplo, menos de 600 keV para o Pb^{82} e menos de 60 keV para o Al^{13} [TAUHATA, 1984].

b) O efeito compton caracteriza-se pela transferência parcial da energia do fóton para um elétron orbital que é expulso do átomo, o fóton após interagir sobre o elétron, e perder parte de sua energia, é espalhado e pode interagir com outro átomo, por efeito fotoelétrico ou por efeito compton novamente, até perder toda a sua energia. O efeito compton é predominante para valores intermediários de energia, por exemplo, de 50 keV a 15 MeV para o Al^{13} , e de 500 keV a 4 MeV para o Pb^{82} [TAUHATA, 1984].

c) O efeito de produção de pares ocorre quando fótons de muito alta energia ($E \geq 1,02 \text{ MeV}$) passam próximos a núcleos de elevado número atômico (e conseqüente, alta carga elétrica), neste caso o fóton de uma radiação X ou γ interage com o núcleo e desaparece, dando origem a um par elétron-pósitron com energia cinética igual a :

$$E_c = \frac{(h \cdot \nu - 1,02)}{2} \text{ MeV}$$

cada partícula. O pósitron após transmitir, por colisões, toda a sua energia cinética, ionizando ou exilando átomos e moléculas, torna a se combinar com um elétron dando origem a dois fótons de 511 keV (energia equivalente a massa de repouso do elétron: $E = m_e c^2$). A produção de pares é predominante para energias elevadas e para elementos de grande número atômico (a

probabilidade de sua ocorrência cresce proporcionalmente a Z^2) [TAUHATA, 1984].

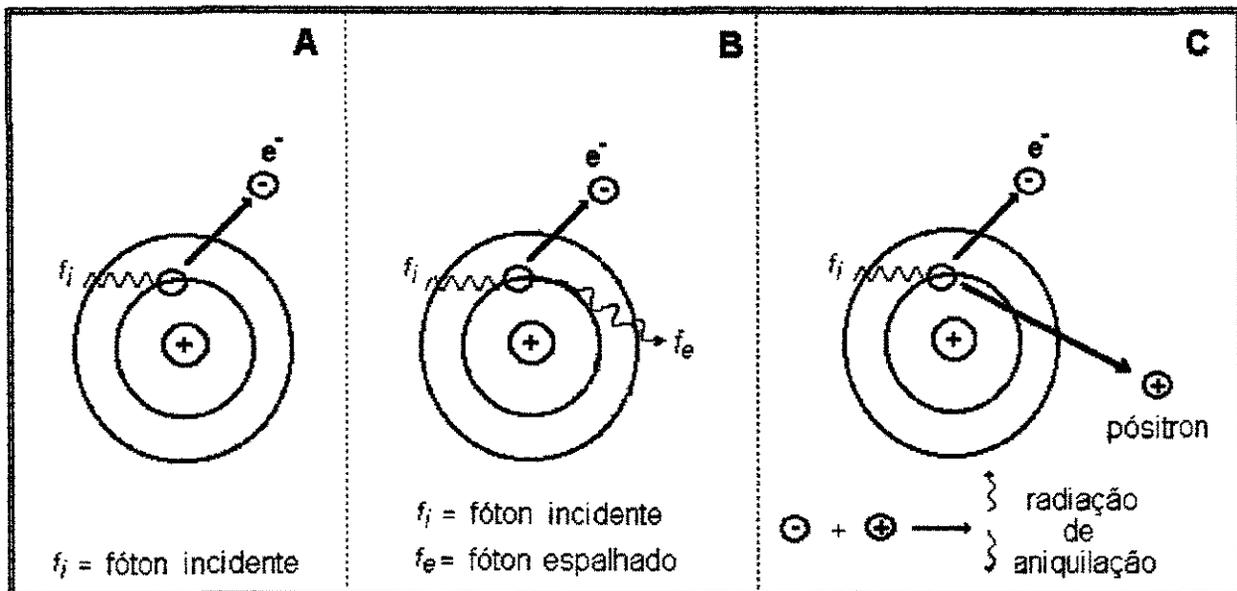


figura 2.3 - Representação esquemática dos efeitos fotoelétrico (A), Compton (B) e formação de pares (C).

2.4 - IRRADIAÇÃO DE POLÍMEROS

O interesse pelo estudo dos efeitos das radiações sobre as propriedades dos polímeros teve início a partir de duas situações distintas. De um lado estavam os engenheiros nucleares que necessitavam de informações a respeito do comportamento de plásticos e borrachas, quando submetidos a radiações, a fim de selecionar materiais para a aplicação em tecnologia dos reatores. De outro lado estavam os engenheiros químicos e de materiais que buscavam obter importantes melhorias nas propriedades de alguns dos mais importantes polímeros [CHAPIRO, 1962].

Um dos primeiros e mais importantes trabalhos neste sentido foi o da "vulcanização" de uma fina folha de borracha natural, publicado por Newton

[NEWTON, 1929], usando um feixe de elétrons, produzido em um tubo de raios catódicos, operando a 250kV, no vácuo e em atmosfera de nitrogênio.

Davidson e Geib [DAVIDSON, 1948] estudaram o efeito da mistura de radiações oriundas de um reator nuclear sobre a borracha natural e o poliisobutileno, verificando que o peso molecular da borracha natural aumenta enquanto que o do poliisobutileno diminui.

Uma extensiva investigação das propriedades físicas e mecânicas de uma grande variedade de polímeros, foi realizada por Burr e Garrison [BURR, 1948] e por Sisman e Bopp [SISMAN, 1951].

Farmer [FARMER, 1942 e 1945] e Armistead [ARMISTEAD, 1949] observaram mudanças nas propriedades dielétricas dos polímeros, durante e após a irradiação.

Winogradoff [WINOGRADOFF, 1950] afirma que a irradiação com raios-X de 50kV e 30mA reduz a resistência a tração do acetato de celulose, porém produz apenas uma leve descoloração no polietileno, poliestireno e em cera de parafina.

Day e Stein [DAY, 1951] observaram mudança de cor do poli-(metil-metacrilato) quando exposto a raios-X, para diversos tipos de corantes empregados. Schneider, Day e Stein [SCHNEIDER, 1951] observaram que o poli(metil-metacrilato) - "*Perspex*" - colorido e não colorido, apresenta um forte pico de absorção de ressonância paramagnética, após irradiado com raios-X de 200kV, em uma faixa de dose aproximada de 10^3 a 10^5 Gy, apresentando em seu espectro de absorção de ressonância paramagnética, um pico central forte simetricamente rodeado por alguns picos satélite.

O estudo da radiação em polímeros, entretanto, só veio a ser considerado como de grande importância e ter uma larga aplicação no contexto científico

mundial, após 1952 quando Charlesby [CHARLESBY, 1952] demonstrou que o polietileno pode ser convertido em um material insolúvel e infusível, após reticulado por meio da radiação.

Charlesby e seus colaboradores acumularam uma considerável quantidade de dados experimentais obtidos da irradiação de vários polímeros lineares. Mistura de radiações do reator B.E.P.O. foram usados em muitos de seus trabalhos, juntamente com raios- γ do ^{60}Co e elétrons rápidos. Resultados simultâneos e análogos foram obtidos por Little [LITTLE, 1952 e 1954], Lawton [LAWTON, 1953 e 1954], Ryan [RYAN, 1953] e muitos outros.

O uso de irradiação de alta energia para promover alterações benéficas em materiais poliméricos, foi bem aceito por muitas indústrias de transformação que buscavam a otimização da sua linha de produção, do seu produto e do seu controle de qualidade. A utilização da radiação tem crescido muito rapidamente, formando um mercado de um bilhão de dólares anuais [ROSA, 1991].

A radiação pode ser usada para a modificação, cura, enxerto (graftização), esterilização e/ou controle de densidade ou espessura de polímeros, ou ainda para a degradação intencional [MANWEI, 1987].

Modificações na estrutura (e conseqüentemente nas propriedades) dos polímeros sempre ocorrem devido à interação da radiação com o polímero, são modificações as vezes benéficas e de interesse da indústria, e as vezes malélicas e indesejáveis, onde o único interesse da indústria é evitá-las.

Para que a irradiação de polímeros tivesse a importância industrial, social e econômica que tem hoje, passou por muitas etapas de evolução ao longo do tempo, tendo sido considerada como mera curiosidade de poucos pesquisadores; até porque a ciência dos polímeros era muito recente.

2.5 - DEGRADAÇÃO POLIMÉRICA

As cadeias poliméricas estão sujeitas à quebra de ligações durante a polimerização, processamento, estocagem e durante o uso, causadas por vários agentes, tais como cisalhamento, calor, luz, radiação ionizante, etc. Assim quando um material polimérico é submetido a um processo de irradiação, estará bastante vulnerável a degradação.

As radiações aqui tratadas são de alta energia (da ordem de milhões de eV) tais como raios gama emitidos por fontes de ^{137}Cs ($E = 0,662\text{MeV}$) e ^{60}Co ($E = 1,33\text{MeV}$) ou por elétrons acelerados (aos mais diversos valores energia cinética), e portanto muito maior que os valores de energias encontradas nas ligações químicas dos átomos que constituem as moléculas orgânicas (as quais são da ordem de 3eV). A energia da radiação é transferida aos átomos, que constituem as moléculas, por meio dos efeitos fotoelétrico, compton e formação de pares ou por ionização e excitação direta destes átomos, de forma que um fóton ou um elétron primário pode interagir com cerca de trezentos mil átomos, dando origem a trezentos mil radicais ou íons, por cada fóton ou elétron primário. O número citado serve apenas para que se tenha uma idéia da importância deste assunto, pois é obvio que este número é um pouco exagerado visto que nem todo o átomo excitado chega a se ionizar ou a se desprender da cadeia formando radicais, o rendimento desta reação não é de 100%.

Os radicais e íons podem levar, mais adiante, a outras reações químicas e modificar a estrutura das cadeias, conduzindo a uma degradação polimérica.

A degradação do polímero promove a alteração do peso molecular médio, por meio de mecanismos de reticulação (que conduz ao aumento do peso molecular) ou de cisão (que conduz à redução do peso molecular).

O termo “degradação polimérica” é, portanto, empregado para se fazer referência à deterioração das propriedades físicas e químicas dos materiais poliméricos. Tal degradação pode ocorrer por fatores de natureza as mais diversas, assim os polímeros estão sujeitos à degradação biológica, térmica, fotoquímica, radiolítica ou oxidativa.

As degradações radiolítica, térmica, fotoquímica e oxidativa estão correlacionadas, com a geração de radicais livres, reações de cisão, reticulação e oxidação.

2.5.1- Cisão polimérica por irradiação

A cisão é provavelmente a mais simples reação decorrente da irradiação de polímeros. Neste processo as cadeias poliméricas sofrem quebra de ligações CC, de forma aleatória dando origem a duas moléculas de menor peso atômico, esta moléculas podem sofrer nova cisão originando moléculas ainda menores, a ponto do polímero tornar-se um produto de baixo peso molecular, líquido à temperatura ambiente, por isto o processo de cisão é também denominado de despolimerização [CHAPIRO, 1962].

Charlesby [CHARLESBY, 1985] afirma que a quebra das ligações não ocorrem completamente ao acaso, mas que há evidências experimentais de algumas regra de seletividade. Assim alguns polímeros sofrem preferencialmente cisão na cadeia principal, é o caso do polimetilmetacrilato (PMMA), poliisobutileno (PIB), politetrafluoretileno (PTFE), e a celulose.

O processo de cisão é de especial importância para o PTFE pois este material, de peso molecular extremamente elevado, ao ser irradiado é quebrado

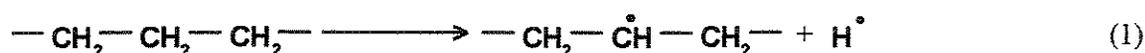
em moléculas de baixo peso molecular, de considerável valor como lubrificante (por exemplo) [CHARLESBY, 1985].

2.5.2- Reticulação polimérica por irradiação

No caso dos policarbonetos de cadeia longa (polietileno, polipropileno, e todas as poliolefinas de maneira geral), que contém apenas duas espécies distintas de ligações químicas; C—C e H—C , assim como em pequenos hidrocarbonetos lineares (como o hexano, por exemplo), quando irradiadas as ligações H—C são rompidas mais freqüentemente que as ligações C—C , não obstante a energia de ligação H—C seja maior que da ligação C—C . Uma explicação para este fenômeno é a lenta difusão dos longos fragmentos formados pela ruptura das ligações C—C , possibilitando sua recombinação.

Quando um polímero absorve a energia de uma radiação, esta energia promoverá a excitação dos átomos causando uma transição eletrônica, de modo que elétrons de valência são promovidos para orbitais desocupados (antiligantes), onde podem manter-se emparelhados (como no estado fundamental) [ROSA, 1991] ou, mais freqüentemente, estes elétrons ficam desemparelhados. Este mecanismo gera radicais livres, que são facilmente caracterizados por um pico triplo no espectro de absorvância da ressonância paramagnética eletrônica (ESR ou EPR) [SCHNEIDER, 1951], e moléculas dissociadas que podem causar profundas modificações estruturais nos polímeros.

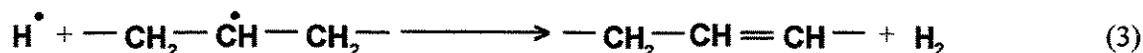
Assim podemos esquematizar as reações decorrentes da ação radioativa sobre as poliolefinas como:



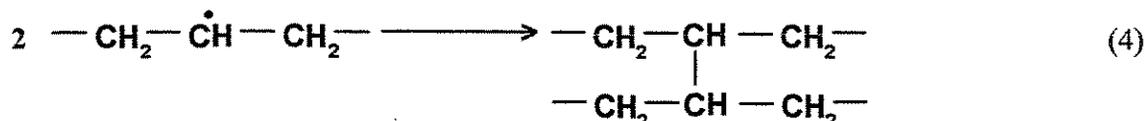
o átomo de hidrogênio gerado, apresentando um elétron desemparelhado, é bastante reativo, e reage com uma molécula vizinha a fim de produzir uma molécula de hidrogênio, e como consequência um outro radical.



ou ainda, reage com um radical que lhe esteja próximo, produzindo a molécula de hidrogênio, como é de se esperar, e uma molécula de polímero insaturado.



as reações (2) e (3) são concorrentes e simultâneas. Os produtos das reações (1) e (2) podem reagir entre si de modo a se combinarem em uma só molécula ramificada.



Este mecanismo explica muitas das transformações observadas em muitos polímeros quando irradiados, tais como a liberação de gases (hidrogênio no polietileno e polipropileno, HCl no caso do PVC), a reticulação (quando na ausência de oxigênio) e o aparecimento de insaturações.

2.5.3- Degradação oxidativa

A presença de oxigênio dissolvido é um dos maiores responsáveis pela degradação de muitos polímeros, principalmente em filmes devido a sua

pequena espessura. A concentração de oxigênio torna-se significativa devido a sua adsorção pelo polímero e sua posterior difusão no mesmo, o que torna muito importante o estudo da difusão deste gás em polímeros sensíveis a oxidação, tais como as poliolefinas.

Evidentemente nem todos os polímeros são igualmente sensíveis a oxidação. Alguns deles, como o poli-(metil-metacrilato) [DEXTER, 1985] ou o poliestireno [SKIENS, 1980], mostram razoável estabilidade, inclusive sob altas temperaturas, enquanto que outros como o polibutadieno e o polipropileno têm que ser estabilizados antes de serem processados, a fim de se alcançar tempos de vida aceitáveis. Como consequência da oxidação, pode ocorrer:

- 1- aumento do índice de fluidez,
- 2- mudança de cor,
- 3- perda de transparência, etc.

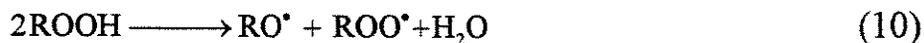
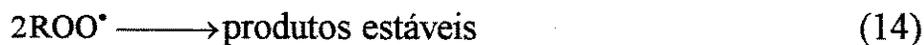
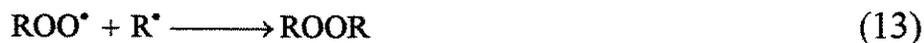
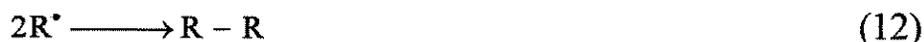
A oxidação polimérica pode se originar e se propagar sob mecanismos e condições as mais diversas, a partir da formação de um radical livre [DEXTER, 1985], desencadeando as seguintes reações:

Inicialização



Propagação



Auto catáliseTerminação

É importante observar que o oxigênio é consumido na reação (7) e que novos radicais livres são formados na reação (8), de forma que se estas duas reações forem evitadas, o processo de degradação oxidativa não ocorrerá por não haver suporte para as demais reações da cadeia.

Afirmações como estas podem levar a pensar que a solução para o problema da oxidação polimérica induzida por radiação é irradiar o polímero na ausência do oxigênio, isto porém, em se tratando de material semicristalino, e particularmente do polipropileno, de nada adiantaria porque os radicais formados nas reações (5) e (6) permanecem como tais, presos a rede cristalina, e portanto a probabilidade de sua recombinação tal como prevista na reação (12) é muito remota, de modo que ao se abrir o material irradiado ao ar a reação (7) irá ocorrer, o que pode ser verificado por espectro em EPR [WILLIAMS, 1977], bem como por ensaio de tensão-deformação [WILLIAMS, 1980].

Para se compreender a importância das reações (7 e 8), bem como qual o melhor método para combatê-la, faz-se necessário o estudo do processo de

difusão do oxigênio no polímero, que neste trabalho em particular é o polipropileno.

2.5.3.1- Teoria da Difusão Gasosa em Polímeros

Os polímeros não são substâncias perfeitamente impermeáveis aos gases devido, segundo Brown (apud. GARCIA, 1989), há defeitos como microfuros, porosidade e espaços intermoleculares (alto volume de vazios). O processo de permeação de gases ocorre em três etapas esquematizadas na figura 2.4:

- 1- adsorção do gás na superfície do polímero;
- 2- difusão do gás no polímero da região de maior para a região de menor concentração do gás;
- 3- desadsorção do gás (se a região de menor concentração for a outra superfície do filme polimérico).

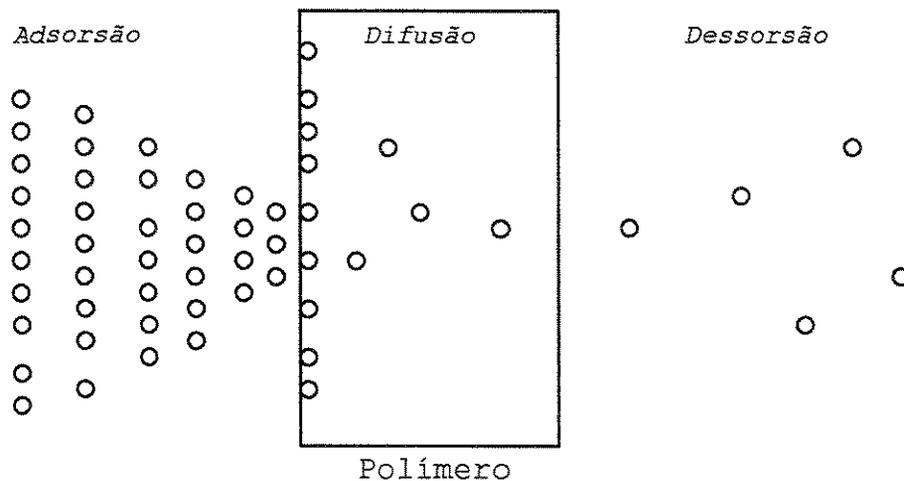


figura 2.4 - Esquema de permeação de gases e vapores através de materiais poliméricos.

Quando ambas as superfícies estão expostas a uma mesma atmosfera a terceira etapa não existe, por não haver gradiente de concentração entre as superfícies, assim a difusão ocorrerá das superfícies para o centro do filme.

Para gases simples, a primeira etapa é regida pela lei de Henry [COMYN, 1986], a saber:

$$C = S.p \quad (\text{Eq. 1})$$

onde C, S e p representam respectivamente a concentração do gás na superfície, o coeficiente de solubilidade e a pressão parcial do gás.

A segunda etapa, por sua vez, é regida por duas equações conhecidas como primeira e segunda lei de Fick [CRANK, 1968], que são:

$$\text{primeira lei de Fick} \quad F = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{segunda lei de Fick} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{Eq. 3})$$

Combinando-se (Eq. 1) com (Eq. 2) obtém-se:

$$F = -D.S \frac{\partial p}{\partial x} \quad (\text{Eq. 4})$$

O fluxo de gás que atravessa o polímero é diretamente proporcional não só a primeira derivada da pressão parcial do gás com a espessura do filme, como também ao produto D.S. Este produto é chamado "coeficiente de permeabilidade" (ou simplesmente permeabilidade) [COMYN, 1986], ou seja:

$$P = D.S \quad (\text{Eq. 5})$$

Assim a permeabilidade é uma propriedade específica de cada sistema gás-polímero.

2.5.3.2- Cinética de Oxidação e a Difusão do Oxigênio

O oxigênio é consumido na reação (7) a uma taxa igual a:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -kC \quad (\text{Eq 6})$$

onde "k" é a constante cinética da reação e "C" é a concentração de oxigênio, que pode variar tanto no tempo quanto no espaço.

Simultâneo ao consumo de oxigênio na reação (7), e conseqüente tendência de redução de sua concentração, conforme a equação acima, ocorre a adsorção e difusão deste gás, promovendo uma tendência a elevação de sua concentração, esta difusão é regida pela segunda lei de Fick.

Como os processos de consumo e difusão de oxigênio são concorrentes a variação da concentração com o tempo será regida pela composição das equações acima, resultando:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - kC \quad (\text{Eq 7})$$

Ao se atingir o equilíbrio, entre o consumo e a difusão do oxigênio, a concentração deste é constante com o tempo, ou seja $\partial C / \partial t = 0$ e portanto:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = kC \quad (\text{Eq 8})$$

Se "k" é constante tanto no espaço quanto no tempo, então a equação (Eq 8) é uma equação diferencial homogênea de segunda ordem, que pode ser escrita da seguinte forma:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{k}{D} C = 0 \quad (\text{Eq 9})$$

Esta equação possui o seguinte polinômio característico:

$$\lambda^2 - k/D = 0 \quad (\text{Eq 10})$$

Cuja solução é $\lambda_1 = +\sqrt{k/D}$, e $\lambda_2 = -\sqrt{k/D}$, de forma que a solução geral da equação (Eq 9) é:

$$C = C_1 \cos(\sqrt{k/D} \cdot x) + C_2 \text{sen}(\sqrt{k/D} \cdot x) \quad (\text{Eq 11})$$

Sobre esta equação devemos considerar, para uma folha de polímero de espessura L, as seguintes condições de contorno:

1- A concentração de O_2 na superfície, C_s , é constante, obedecendo a lei de Henry [CRANK, 1956], ou seja:

$$C_s = S \cdot p \quad \text{para } x=0 \text{ e } x=L$$

onde "S" é o coeficiente de solubilidade de O_2 no polímero, e "p" é a pressão parcial de O_2 no ambiente em que o polímero está exposto.

2- Como a concentração de oxigênio é a mesma em ambas as superfícies da folha de polímero, a concentração de O_2 é mínima à meia espessura [CRANK, 1956], ou seja:

$$\frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad \text{para } x = L/2$$

Aplicando-se estas condições de contorno para a equação (Eq 11) obtém-se:

$$\begin{aligned} C_1 &= Cs \\ C_2 &= C_1 \cdot \tan(\sqrt{k/D} \cdot L/2) \end{aligned} \quad (\text{Eq 12})$$

Assim a equação que descreve a variação da concentração de O_2 como função da espessura do filme, em regime estacionário, é $C_1 = Cs \cdot f$, onde;

$$f = \left[\cos(\sqrt{k/D} \cdot x) + \tan(\sqrt{k/D} \cdot L/2) \cdot \text{sen}(\sqrt{k/D} \cdot x) \right] \quad (\text{Eq 13})$$

para o caso particular em que $x = L/2$, temos:

$$f = \frac{1}{\cos(\sqrt{k/D} \cdot L/2)} \quad (\text{Eq 14})$$

Porém fora do equilíbrio, sendo $C = C(x,t)$ que possui derivada de primeira ordem em relação a "t" e derivada de segunda ordem em relação a "x", esta equação não tem solução analítica diferente de $C = 0$, portanto faz-se necessário o emprego de um método numérico para resolver esta equação. Neste trabalho empregamos o método de "Cranck-Nicolson", conforme segue:

$$x = j \cdot \Delta x; \quad \text{onde } j = 1, 2, 3, 4 \dots J \text{ e,}$$

$$t = n \cdot \Delta t; \quad \text{onde } n = 1, 2, 3, 4 \dots N$$

para valores de Δx e de Δt próximos de zero, podemos escrever:

$$D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D \frac{C_{j+1,n} + C_{j-1,n} - 2C_{j,n}}{\Delta x^2} \quad (\text{Eq 15})$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{C_{j,n} - C_{j,n-1}}{\Delta t} \quad (\text{Eq 16})$$

Assim a equação (Eq 7) passa a ser escrita como:

$$\frac{C_{j,n} - C_{j,n-1}}{\Delta t} = D \frac{C_{j+1,n} + C_{j-1,n} - 2C_{j,n}}{\Delta x^2} - kC_{j,n} \quad (\text{Eq 17})$$

Multiplicando-se a expressão por Δt e fazendo-se $h = \Delta t / \Delta x^2$, obtém-se:

$$(1 + 2D.h + k.\Delta t).C_{j,n} - D.h.(C_{j+1,n} + C_{j-1,n}) = C_{j,n-1} \quad (\text{Eq 18})$$

seja $a = 1 + 2D.h + k.\Delta t$, $b = -D.h$, e conhecidos os valores de concentração de O_2 na superfície do polímero ($C_{0,n}$ e $C_{J,n}$), obtém-se o seguinte sistema de equações lineares:

$$\begin{pmatrix} a & b & 0 & 0 & \dots & 0 \\ b & a & b & & \dots & 0 \\ 0 & b & a & b & \dots & 0 \\ 0 & 0 & b & a & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & b & a \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} C_{1,n} \\ C_{2,n} \\ C_{3,n} \\ C_{4,n} \\ \vdots \\ C_{j-1,n} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{1,n-1} + D.h.C_{0,n} \\ C_{2,n-1} \\ C_{3,n-1} \\ C_{4,n-1} \\ \vdots \\ C_{j-1,n-1} + D.h.C_{j,n} \end{pmatrix} \quad (\text{Eq 19})$$

2.5.4 - Degradação do polipropileno

O PP, quando irradiado, sofre cisão e reticulação de cadeia simultaneamente e em quantidades praticamente iguais. Isto talvez não seja muito surpresa devido a sua estrutura, que é um intermediário entre o polietileno (no qual predomina a reticulação) e o poliisobutileno (sobre o qual predomina a cisão). Doses de radiação que causariam apenas 25% de dano no polietileno, degrada o PP a ponto de torna-lo completamente inútil [SKIENS, 1980].

O pequeno poder de barreira do PP ao oxigênio favorece a difusão deste, e a presença de resíduos metálicos provenientes do catalisador Ziegler-Natta, faz com que este polímero seja muito vulnerável a degradação oxidativa.

Segundo JELLINEK (apud. BETTINI, 1992) a concentração de oxigênio irá influenciar decisivamente no aumento de cisões de cadeia. Após o O₂ dissolvido no polímero ter sido consumido, as reações de degradação oxidativa irão ocorrer apenas se o O₂ se difundir, chegando aos pontos de reação. Isto implica que o rendimento das reações induzidas pela radiação, $G(s)$ ou $G(x)^*$, irão depender das taxas da dose de irradiação. Assim em elevadas taxas de dose, 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 O₂ e, durante um determinado período de tempo, todas as reações induzidas pela radiação ocorrem na ausência de O₂. Se, por outro lado, a taxa de difusão do oxigênio for elevada, o processo oxidativo passa a ser controlado pela taxa de radiação.

* $G(s)$ e $G(x)$ representam o número de ligações da cadeia principal rompidas e o número de ligações intermoleculares formadas por 100 eV, respectivamente.

Portanto quando o PP é irradiado, rompem-se algumas ligações químicas CC ou CH, dando origem a radicais alquila que tenderiam a se recombinar após a irradiação. Devido as fortes interações intermoleculares na região cristalina, esta recombinação é lenta (mais de 20 dias) [WILLIAMS, 1982] e incompleta. Além disto, quando há presença de oxigênio, os radicais alquila se oxidam rapidamente a radicais peroxil.

Willians e Dunn irradiaram o PP sob vácuo a fim de garantir que só ocorreriam as reações 5 e 6, depois expuseram as amostras ao ar, acompanhando a presença dos radicais por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), verificando que após aproximadamente 18 horas todos os radicais alquila haviam se oxidado a radicais peroxil [WILLIAMS, 1977], e que tanto faz irradiar o polímero ao ar ou sob vácuo [WILLIAMS, 1980], se não permanecer no vácuo após a irradiação, tempo suficiente para a recombinação dos radicais alquila [reação (12)].

2.6 - ESTABILIZAÇÃO POLIMÉRICA

Segundo Agnelli [AGNELLI, 1991], entre as vários mecanismos, físicos ou químicos, que podem ser empregados para evitar a degradação polimérica (compreendendo a degradação térmica, fotolítica, e radiolítica), destacam-se:

- 1- impedir a passagem da luz com substâncias opacas, que absorva ou reflita esta luz;
- 2- absorver a luz ultravioleta;
- 3- absorver a energia das moléculas eletronicamente excitadas;
- 4- capturar os radicais livres;
- 5- decompor hidroperóxidos produzindo moléculas estáveis;

6- desativar metais presentes, impedindo que estes catalisem a oxidação do polímero.

Assim segundo seu mecanismo de ação, as substâncias estabilizantes podem ser classificadas como:

- 1- agentes de ocultação;
- 2- absorvedores ultravioleta;
- 3- desativadores de estado excitado ("quenchers");
- 4- antioxidantes primários ("radical scavengers");
- 5- antioxidantes secundários;
- 6- desativadores de metais.

Quando a resina polimérica sofre sensível degradação sob condições de processamento, estocagem e uso; ou quando o produto final deve ser submetido a ação de fortes agentes degradantes (tal como ser irradiado), faz-se necessário estabilizar o polímero à estes agentes, a fim de se obter um polímero com maior tempo de vida útil, o que é obtido introduzindo-se estabilizadores. Há dois níveis de estabilização:

- 1- estabilização interna (também chamada de estabilização preventiva)
- 2- estabilização externa (ou por aditivação).

2.6.1- Estabilização interna:

A estabilização interna consiste em promover mudanças na estrutura química do polímero, e assim se obter um material polimérico bem mais estável, para isto pode-se utilizar monômeros de alta pureza para a síntese do

polímero; empregar processos especiais de polimerização onde sejam minimizados os resíduos de catalisador e impurezas no polímero; ou copolimeriza-lo com outros polímeros mais resistentes a radiação, como o poliestireno [AGNELLI, 1991].

Pode-se também empregar agentes estabilizantes embutidos na cadeia polimérica (ligados através de ligações químicas primárias), estes estabilizantes embutidos podem, por exemplo, ter habilidade por capturar radicais. Este método apresenta características tanto de estabilização interna como externa [BILLMEYER, 1984], e pode ser considerada como uma forma de estabilização por aditivação para casos em que sejam necessários baixa volatilidade e alta compatibilidade [RANB, 1975].

Apesar de ser muito eficiente, este método não é o mais comumente usado devido a vários fatores, tais como seu custo e complexidade, não sendo viável sob o ponto de vista industrial [AGNELLI, 1991].

2.6.2- Estabilização externa:

A estabilização externa consiste na adição de pequenas quantidades de substâncias que venham a garantir a estabilidade do polímero sem alterar significativamente suas propriedades físicas e químicas, estas substâncias estão classificadas segundo seu mecanismo de estabilização, a saber:

2.6.2.1- Agentes de ocultação

Os aditivos estabilizantes chamados agentes de ocultação, filtros ou "light screens", tem por função evitar que a luz visível ou a radiação ultravioleta (UV) penetre no interior do material polimérico. Estes aditivos refletem ou

absorvem a luz visível ou a radiação UV do espectro solar que chegam à superfície do polímero, ocultando a estas radiações o conteúdo sob a superfície do material polimérico, reduzindo sensivelmente os processos de fotodegradação [AGNELLI, 1991].

Estes aditivos são geralmente pigmentos opacos e inorgânicos, tais como: dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de ferro e negro de fumo. Normalmente os pigmentos de cores escuras, que apresentam elevada absorção a luz e as radiações UV, são mais eficientes que os pigmentos de cor branca, apesar destes últimos refletirem muito bem estas radiações [AGNELLI, 1991].

Entre os aditivos desta classe, deve-se dar um destaque especial ao negro de fumo pela sua destacada eficiência não só como agente de ocultação mas por também atuar como capturador de radicais livres ("radical scavengers") e como desativador de estados excitados ("quenchers") [GÄCHTER, 1987].

Devido ao fato desta classe de estabilizantes apresentar acentuada coloração e opacidade, é impossível o seu emprego quando se deseja produzir artigos plásticos transparentes.

Em química da radiação, onde estão envolvidas radiações de muitíssimo pequeno comprimento de onda e muito longo alcance, tais como raios-X, raios- γ , os agentes de ocultação são inúteis [RANB, 1975].

2.6.2.2 - Absorvedores ultravioleta

O mecanismo de proteção dos absorvedores de luz ultravioleta, ou simplesmente absorvedores UV, consiste essencialmente em transformar a energia do fóton UV, responsável pela fotodegradação, em fótons de elevado comprimento de onda ou em energia calorífica aceitável, agindo como um filtro

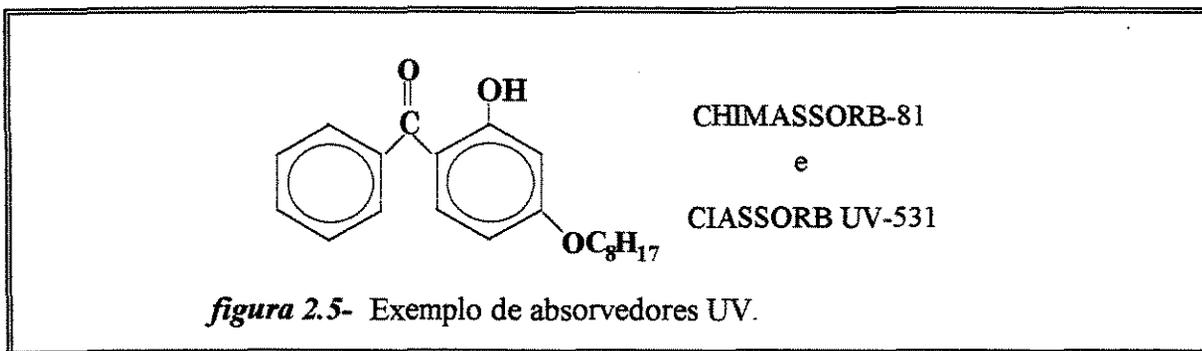
[AGNELLI, 1991].

O ideal é que estes aditivos absorvam 100% dos fótons com comprimento de onda entre 100nm a 400nm e, ao mesmo tempo, seja perfeitamente transparente para fótons de comprimento de onda entre 400nm a 780nm (luz visível). Na prática isto não ocorre, algumas vezes estes aditivos absorvem na região visível causando o amarelecimento do polímero. É fundamental que os absorvedores UV sejam fotoestáveis.

Uma desvantagem dos absorvedores UV na fotoestabilização de polímeros é que há a necessidade de uma camada limite, de espessura mínima de 100 μ m a 150 μ m, para que seja completamente efetivos, portanto, em concentrações tecnicamente viáveis (0,1% a 1,5%) [AGNELLI, 1991], os absorvedores UV fornecem uma proteção muito limitada para o caso dos filmes e fibras [HENNINGER, 1984]. Como os absorvedores UV agem apenas na superfície de materiais poliméricos espessos, a quantidade destes aditivos no polímero é maior que a necessária, a menos que seja possível a migração do aditivo, do centro para a superfície [BETTINI, 1992].

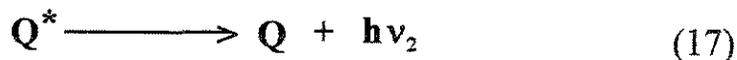
Embora muitos compostos orgânicos absorvam na região UV, apenas alguns deles são capazes de dissipar a energia absorvida sem sofrer pronta deterioração. Entre estes compostos destacam-se as bezofenonas (derivados da 2-hidroxi-benzofenona) e os benzotriazóis (derivados do 2[2-hidroxi-fenil]benzotriazol).

A figura a seguir mostra a estrutura de alguns absorvedores UV [HENNINGER, 1984].



2.6.2.3 - Desativadores de estado excitado:

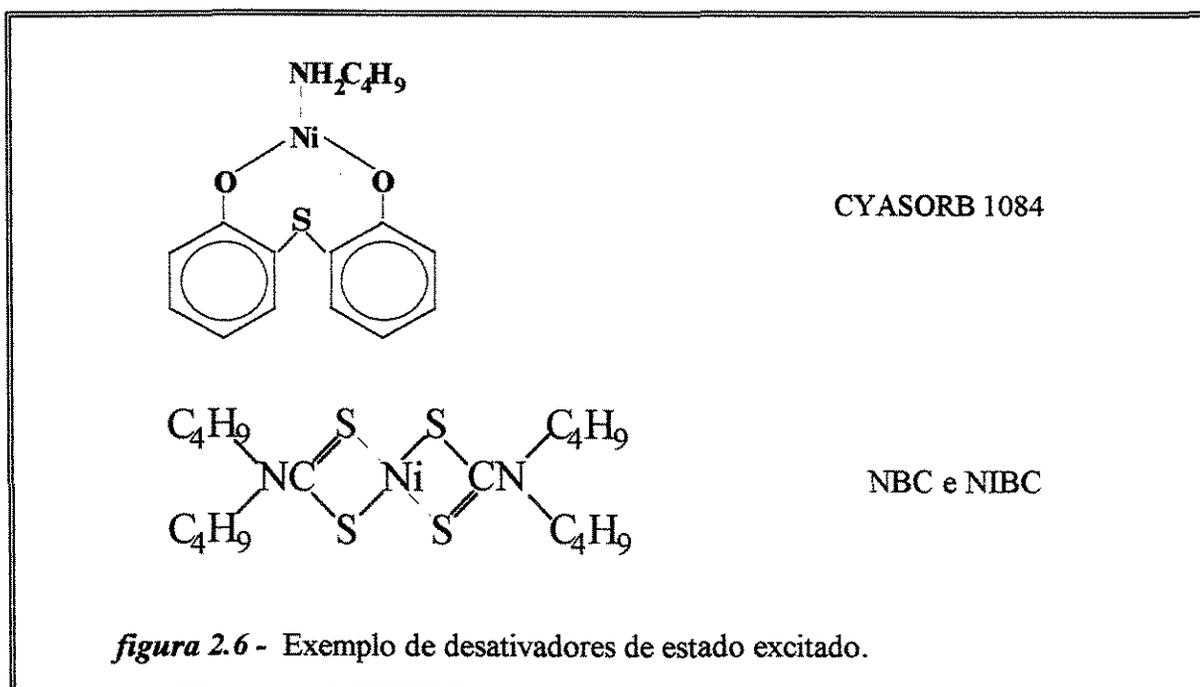
São substâncias que absorvem a energia cinética de vibração das ligações inter-atômicas covalentes, da molécula excitada do polímero e, através de um processo de transferência de energia, converte esta energia (que poderia promover a cisão molecular) em uma outra forma de energia menos danosa, de maior comprimento de onda, tal como calor ou luz visível, atuando conforme o esquema abaixo [GÄCHTER, 1987].



onde $\nu_2 \gg \nu_1$; representam o comprimento de onda dos fótons emitido e incidente respectivamente, **P** representa uma molécula de polímero, a qual absorve a energia de uma radiação ultravioleta, cósmica ou nuclear; e **Q** é o desativador.

Quelatos de níquel são um excelentes desativadores de estado excitado, porém geralmente conferem cor esverdeada ao produto final, o seu emprego tem sofrido restrições por produzirem resíduos tóxicos no caso do polímero ser

incinerado (o que é comum com artefatos hospitalares). Alguns absorvedores UV, como o **Cyasorb UV-531** e o **Chimassorb-81** também apresentam propriedades “qüench” [EDENBAUM, 1992]. A figura a seguir apresenta exemplos de desativadores de estado excitado [GÄCHTER, 1987].

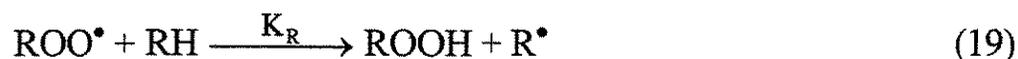


2.6.2.4 - Capturadores de radicais

As reações (7) e (8) podem ser evitadas empregando-se compostos químicos que reajam com os radicais produzindo moléculas estáveis, estes compostos são conhecidos como antioxidantes primários [AGNELLI, 1991], capturadores de radicais ou "radical scavengers" [DEXTER, 1985]. Assim para polímeros onde a adsorção e a difusão do oxigênio é um fator significativo, os quais são de baixa barreira a este gás, tais como as poliolefinas, é de fundamental importância o uso de "radical scavengers".

São substâncias doadoras de hidrogênio (AH), são normalmente fenóis estericamente impedidos, aminas estericamente impedidas ou aminas

secundárias aromáticas. Agem interrompendo a etapa de propagação da oxidação do polímero, competindo com este (RH) em reações com os radicais peroxil [reação (8)], conforme mecanismo a seguir:



Onde $K_A > K_R$ de modo que os antioxidantes doadores de hidrogênio podem ser usados em baixíssimas concentrações (0,01% a 0,5% da massa do polímero), porém em polímeros muito sensíveis à oxidação pode chegar a concentrações de até 3% [DEXTER, 1985].⁴²

2.6.2.4.1 - Fenóis estericamente impedidos

Os fenóis estericamente impedidos são os antioxidantes primários mais largamente usados na estabilização de poliolefinas por serem menos susceptíveis à formação de cor que as amins estericamente impedidas.⁴²

O impedimento estérico diminui a habilidade de um radical fenoxil remover um átomo de hidrogênio do polímero, produzindo um radical alquila, conforme reação abaixo, o que daria continuidade a fase de propagação do mecanismo de degradação oxidativa.



Por este motivo todo antioxidante comercial é estericamente impedido. A figura a seguir descreve o mecanismo de ação de tais antioxidantes, tomando por exemplo o 2,6-di-terc.butil-p.cresol (comercialmente denominado "Ionol" ou "BHT") [DEXTER, 1985].

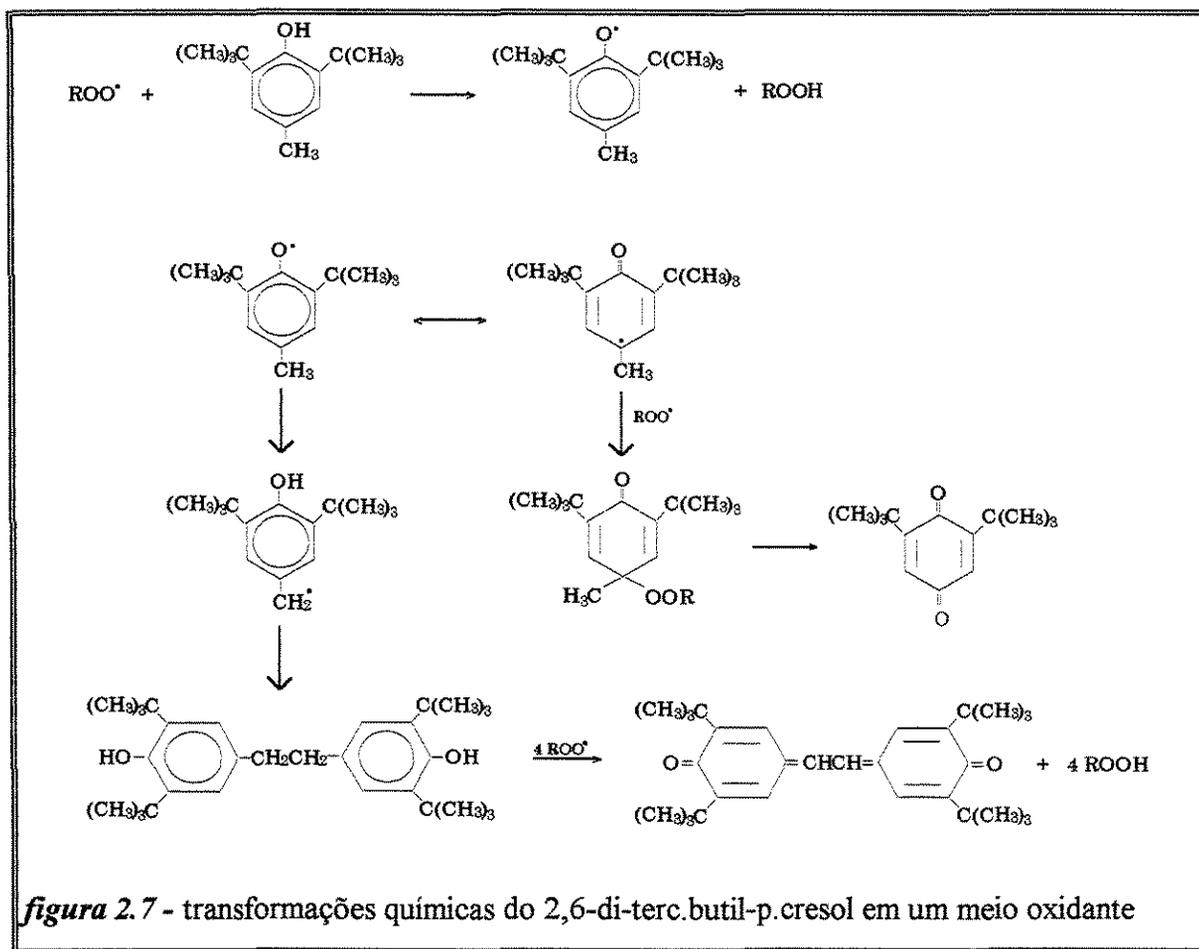


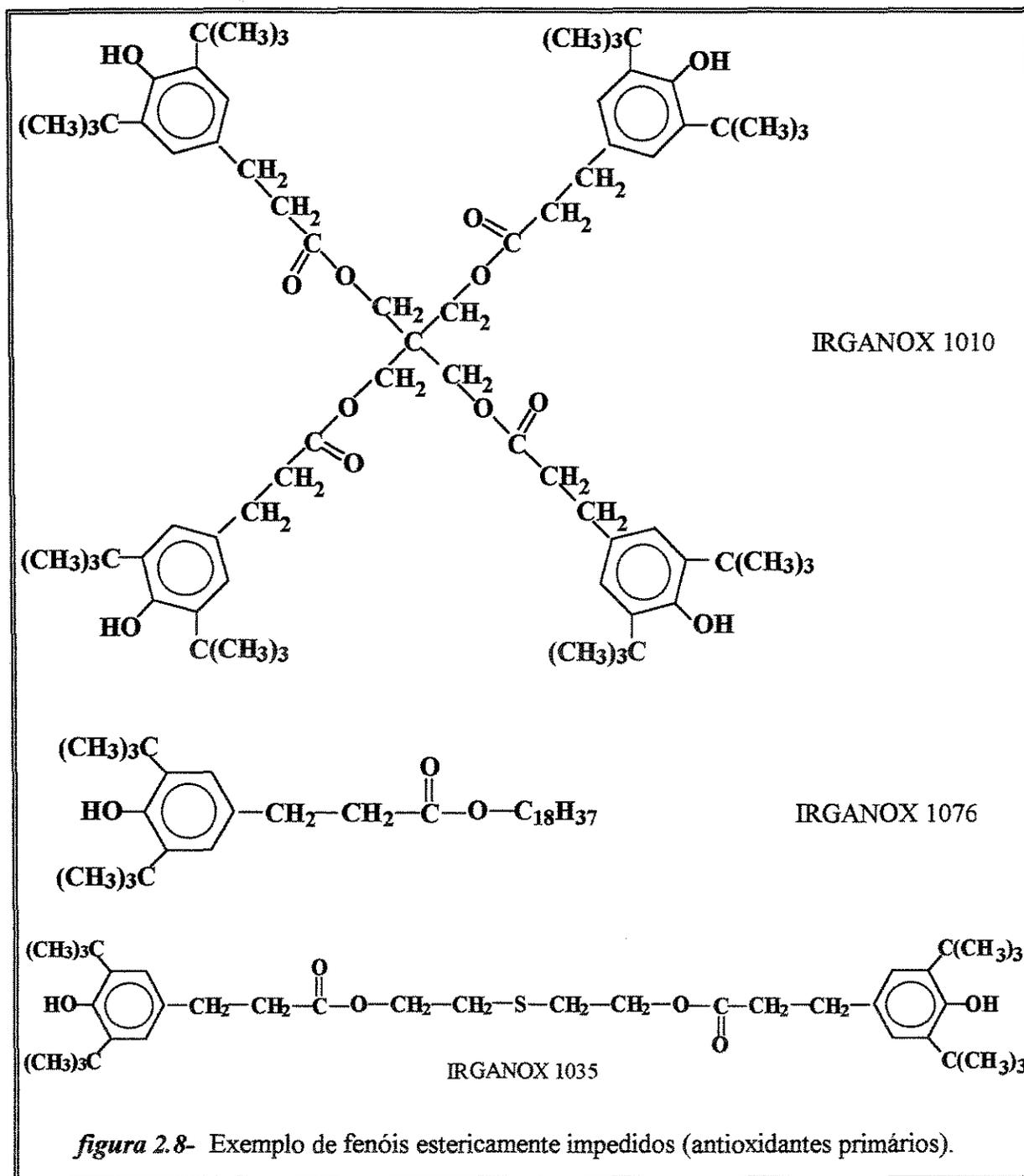
figura 2.7 - transformações químicas do 2,6-di-terc.butil-p.cresol em um meio oxidante

O BHT é o exemplo mais antigo deste grupo e tem sido usado a vários anos, em vários polímeros, tendo se mostrado muito eficiente, porém apresenta vários problemas práticos, como: causa muitas vezes mudança de cor; tem elevada volatilidade; alta velocidade de migração para a superfície em alguns polímeros, produzindo perdas de 50% a 90% durante o processamento e/ou envelhecimento. Para compensar estas perdas, concentrações relativamente altas são empregadas [AGNELLI, 1991].

Devido as duplas ligações alternadas que ocorrem entre os dois anéis benzênicos da última substância formada neste mecanismo, os antioxidantes fenólicos conferem alguma coloração (o que é indesejável) porém, quando

comparados com os antioxidantes formados por amins secundárias aromáticas, pode-se afirmar que os fenólicos não causam coloração.

O efeito de coloração também pode ser evitado substituindo-se o radical $\text{CH}_3\cdot$ na posição "para" do anel benzênico por radicais menos reativos, tal como nos antioxidantes cujo as estruturas estão apresentadas a seguir [HENNINGER, 1984].



2.6.2.4.2 - Aminas estericamente impedidas

O mais recente desenvolvimento no campo dos capturadores de radicais livres são os antioxidantes primários baseados em aminas derivadas da 2,2,6,6-tetrametil-piperidina [HENNINGER, 1984], atuam fundamentalmente como capturadores de radicais livres, mas também apresentam outros mecanismos de estabilização a luz são comercialmente classificados como estabilizantes à luz, sendo denominadas "HALS" (Hindered Amine Light Stabilizers), e apresentam a seguinte estrutura molecular:

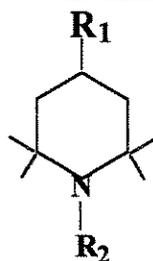


figura 2.9- estrutura molecular genérica dos "HALS"

O seu exato mecanismo de estabilização não está ainda completamente esclarecido, porém acredita-se que sua estrutura seja alterada durante a sua exposição à luz ultravioleta, gerando radicais nitroxil, que capturam radicais alquila dando origem a ésteres hidroxil-amina, na seqüência estes esteres reagem com os radicais peroxil, interrompendo o processo degradativo e regenerando os radicais nitroxil. O mecanismo descrito está apresentado na figura a seguir [GÄCHTER, 1987]:

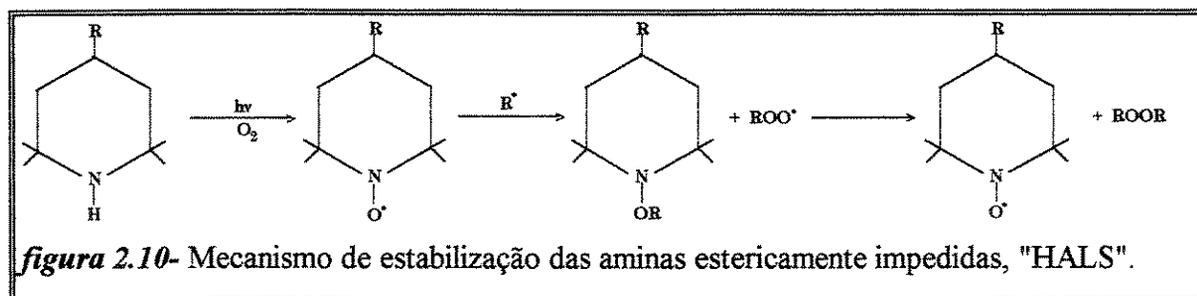
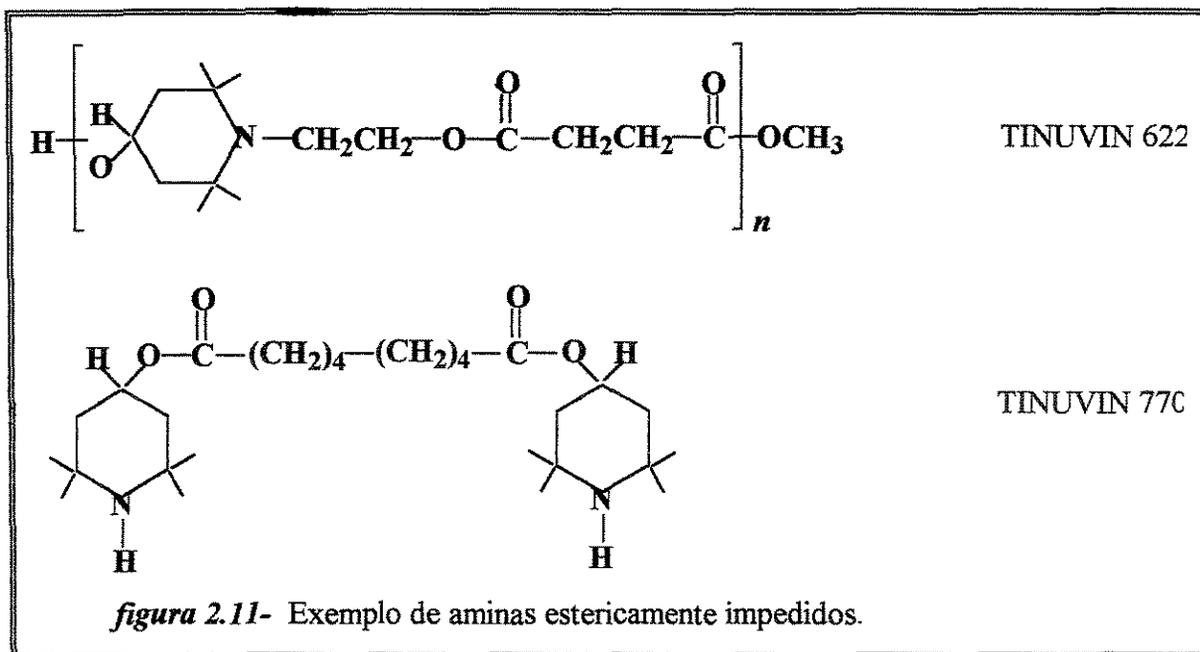


figura 2.10- Mecanismo de estabilização das aminas estericamente impedidas, "HALS".

De acordo com este mecanismo os "HALS" interrompem as reações de propagação da degradação oxidativa (reações 6 e 7) por aprisionar tanto os radicais alquila como os radicais peroxil. Como os radicais nitroxil são regenerados, os "HALS" são eficientes em baixas concentrações [DEXTER, 1985]. É importante observar que o mecanismo de ação dos "HALS" tem início na geração dos radicais nitroxil, e estes são gerados a partir da absorção de luz ultravioleta, portanto é de se esperar que a associação de "HALS" com absorvedores UV apresentem efeitos antagônicos.

Estabilizantes à luz a base de oligômeros de amins estericamente impedidas são muito eficientes na proteção de fibras de polipropileno multifilamentos [DEXTER, 1985].



A combinação de antioxidantes fenólicos com amínicos é citada em algumas literaturas científicas como apresentando efeito sinérgico [CLEGG, 1991; GÄCHTER, 1987; CHUTA, 1988] e em outras como de efeito antagônico [AGNELLI, 1991; EDENBAUM, 1992].

2.6.2.5 - Decompositores de hidroperóxidos

A decomposição homolítica de hidroperóxidos em radicais livres (reações 9 e 10) e de peróxidos (reação 11), é responsável pelo aumento da taxa de oxidação [DEXTER, 1985]. Entretanto na própria ação dos antioxidantes primários, os radicais livres são capturados e convertidos a hidroperóxidos ou a peróxidos. Faz-se necessário então, a decomposição dos peróxidos e hidroperóxidos em espécies não radicalares, removendo uma potencial fonte de iniciadores de oxidação [DEXTER, 1985].

Uma importante classe de antioxidantes inclui aditivos que decompõem peróxidos em produtos estáveis, Estes estabilizantes são também conhecidos como antioxidantes secundários ou preventivos. Os representantes mais importantes deste grupo são compostos derivado de enxofre bivalente e de fósforo trivalente, principalmente os fosfitos orgânicos aromáticos, tioéteres (também chamados tioésteres) [HENNINGER, 1984], e o dibutil-ditio-carbamato de zinco [AGNELLI, 1991]

2.6.2.5.1 - Tioéteres

Os tioéteres (também chamados de tioésteres) [WILLIAMS, 1982] são ésteres do ácido tiodipropiônico com algum álcool de cadeia longa. Reagem com hidroperóxidos, formando sulfóxidos e álcoois, os sulfóxidos, por sua vez, são decompositores de peróxidos mais eficientes do que os sulfetos iniciais [ARAÚJO, 1993]. A figura 2.12 apresenta o mecanismo de ação dos tioéteres descrito por Dexter [DEXTER, 1985], e a figura 2.13 apresenta alguns exemplos [HENNINGER, 1988].

Por outro lado os tioéteres são bastante eficientes (em conjunto com fenóis estericamente impedidos) como estabilizantes durante o período de armazenagem e uso, porém não mantêm o índice de fluidez (MFI) constante durante estágio de transformação. Os tioéteres são predominantemente ativos quando o polímero se encontra no estado sólido. Os tioéteres, por si mesmos, são ineficientes como estabilizantes a degradação oxidativa, porque não atuam com capturadores de radicais [HENNINGER, 1984].

O sinergismo entre antioxidantes primários (capturadores de radicais) e os antioxidantes secundários (decompositores de hidroperóxidos), é explicado pelo fato dos primeiros doarem hidrogênio aos radicais peroxil, convertendo-os em hidroperóxidos (e peróxidos), reduzindo a taxa das reações de propagação (ver itens 2.5.3 e 2.6.2.4). O antioxidante secundário, por sua vez, reduz os hidroperóxidos a álcool, evitando que os hidroperóxidos retome a sua forma ativa de radical peroxil [HENNINGER, 1984].

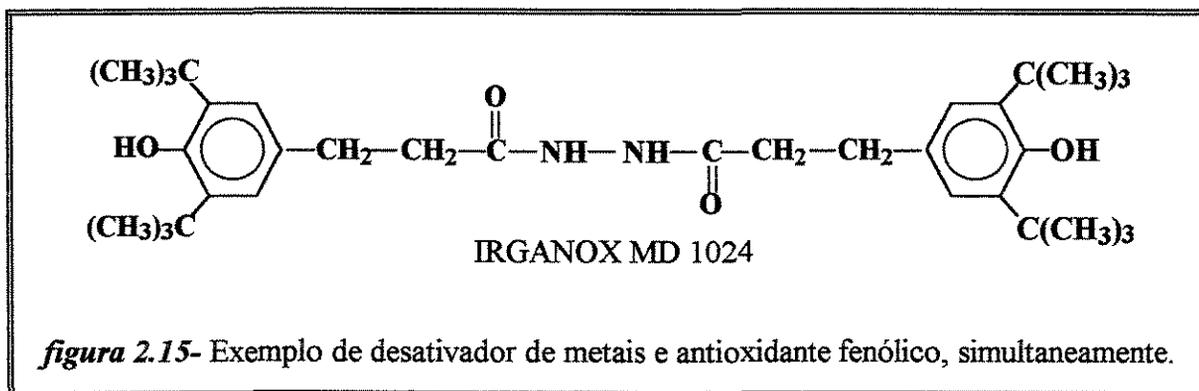
2.6.2.6 - Desativadores de metais

A presença de resíduos metálicos, principalmente de metais de transição, em materiais poliméricos, catalisam a decomposição de hidroperóxidos em radicais livres ativos, segundo as seguintes reações [DEXTER, 1985]:



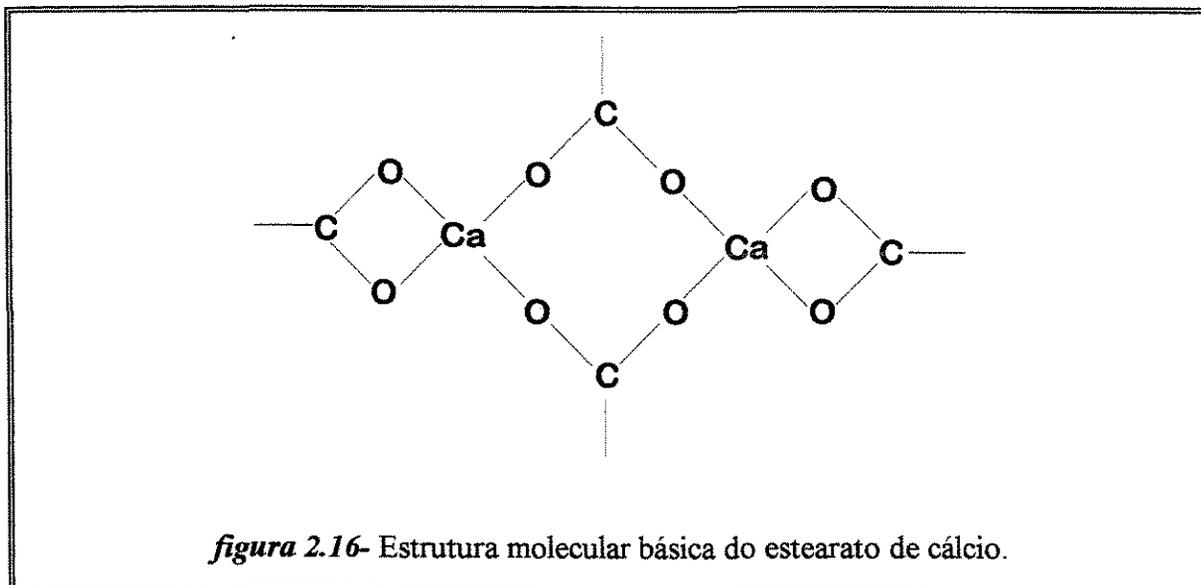
favorecendo a degradação térmica e oxidativa do polímero.

Os desativadores de metais têm por função neutralizar o efeito catalítico dos metais na decomposição dos hidroperóxidos. Atuam sobre os íons metálicos dispersos no material polimérico, produzindo complexos metálicos inativos. A figura a seguir apresenta um exemplo de destes aditivos.

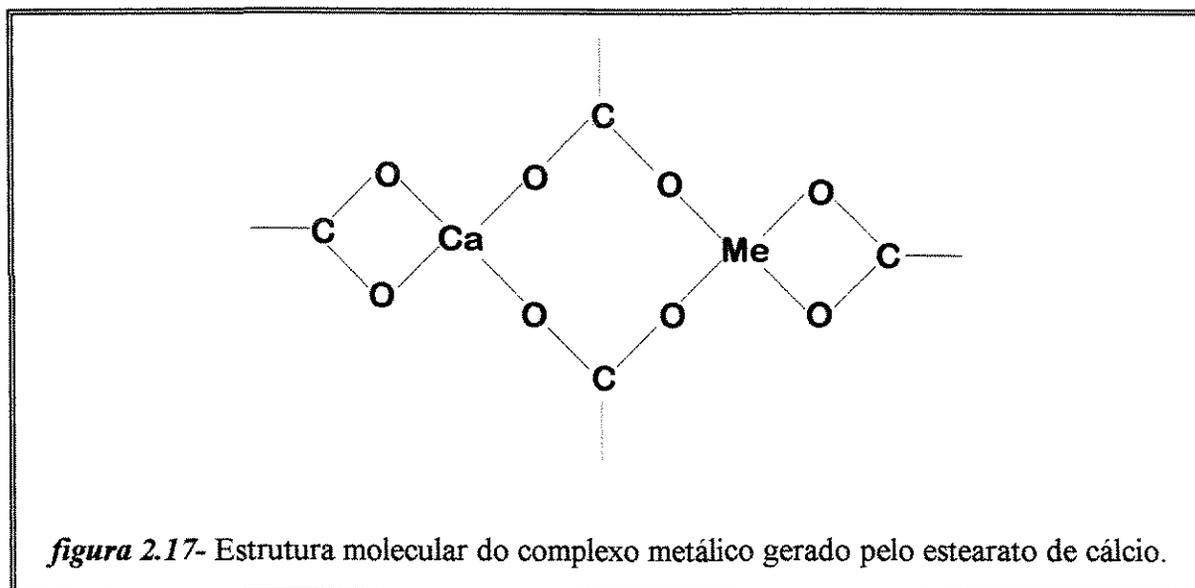


No caso particular das poliolefinas, que são fabricados mediante o uso de catalisadores metálicos como os catalisadores Ziegler-Natta, e portanto contêm traços de metais de transição oriundos do próprio catalisador, o aditivo mais comumente empregado para neutraliza-los é o estearato de cálcio [EDENBAUM, 1992], adicionado após a polimerização, normalmente pelo próprio fabricante da resina, a uma concentração de 0,05 a 0,15 partes para cada 100 partes de resina (phr). Pode-se em alguns casos substituir o estearato de cálcio por estearato de zinco, com o mesmo êxito [GÄCHTER, 1987].

Acredita-se que o estearato de cálcio provavelmente existe em uma forma polimérica, tal como [EDENBAUM, 1992]:



ou seja, as moléculas de estearato de cálcio estarão associadas em uma forma complexa, de tamanhos variados. Este complexo reage com compostos iônicos dos resíduos metálicos (haleto no caso dos catalisadores Ziegler-Natta), substituindo o metal de transição pelo cálcio, produzindo haleto de cálcio (inerte) e o complexo de estrutura abaixo [EDENBAUM, 1992]:



onde “Me” representa o átomo do metal de transição que fora substituído pelo átomo de cálcio. Complexos metálicos como estes são débeis catalisadores da decomposição de hidroperóxidos. Deve ser enfatizado que a conversão de resíduos metálicos em seu correspondente estearato, ou para a forma de um complexo com estearato de cálcio, reduz, mas não elimina, a sua habilidade de catalisar a decomposição de hidroperóxidos [EDENBAUM, 1992].

2.6.3 - Estabilização do polipropileno

Em busca da estabilização do PP muitas pesquisas foram realizadas. Chuta [CHUTA, 1988] verificou que a eficiência de um antioxidante fenólico pode melhorar bastante quando usado em conjunto com um antioxidante amínico. Ele estudou o uso dos antioxidantes Pentaeritriol-tetrakis-3(3,5-di-terc.butil-4-hidroxifenil)-propionato (fenólico), p,p-bis(alfa,alfa-dimetilbenzil)-difenilamina e p,p-bis-octil-difenilamina (amínicos), usados separadamente à concentração de 0,2% e usados em conjunto, um fenolico e um amínico, às concentrações de 0,1% cada, observando um melhor resultado no material elaborado com os dois antioxidantes, o que revela um perfeito sinergismo entre os compostos usados.

A Ciba-Geigy realizou trabalho no sentido de comparar a eficiência da combinação de alguns de seus produtos, obtendo melhores resultados na combinação do Irganox-B900 com o estabilizantes a luz Tinuvin-622LD (antioxidante amínico), mesmo em pequenas quantidades, conforme mostra a tabela abaixo:

TABELA 2.3 - dados fornecidos pela Ciba-Geigy, datados de julho de 1984

<i>Estabilizantes</i>	<i>Índice de Amarelecimento</i>				<i>Alongamento Residual</i>		
	<i>Antes da Irradiação</i>	<i>Após Irradiação (25kGy)</i>			<i>Após Irradiação (25kGy)</i>		
		<i>1 Mês</i>	<i>3 Meses</i>	<i>6 Meses</i>	<i>1 Mês</i>	<i>3 Mês</i>	<i>6 Mês</i>
0,05% Irganox-B215 0,05% Tinuvin-622LD	2,3	6,9	6,6	6,5	60 %	65 %	30 %
0,05% Irganox-B900 0,05% Tinuvin-622LD	2,3	3,3	3,3	2,9	90 %	80 %	80 %
0,05% Irganox-B900 0,05% Chimassorb-944LD	2,2	3,5	3,4	3,3	70 %	75 %	85 %
0,25% Irganox-B900 0,05% Chimassorb-944LD	2,1	9,8	10,4	10,2	55 %	50 %	40 %

Willians e Dunn propuseram a incorporação de aditivos mobilizantes que aumentando o volume livre e a região amorfa, proporcionariam maior mobilidade aos radicais alquila, favorecendo a recombinação destes após a irradiação [DUNN, 1982]. Estudaram a incorporação do PP_{atático} do polietileno de baixa densidade, e de hidrocarbonetos pesados (óleos) [WILLIAMS, 1982]. Obtiveram bons resultados ao irradiar as amostras no vácuo, a uma taxa de dose de 19kGy/h e 5kGy/h, mantendo-as no vácuo por 10 dias após a irradiação.

Bettini [BETTINI, 1992] realizou experimentos semelhantes, incorporando PP_{atático} e PEBD, irradiando as amostra com taxa de dose de 2,5kGy/h, porém na presença do oxigênio. Obteve resultados nada satisfatórios, conforme pode-se verificar nos gráficos a seguir.

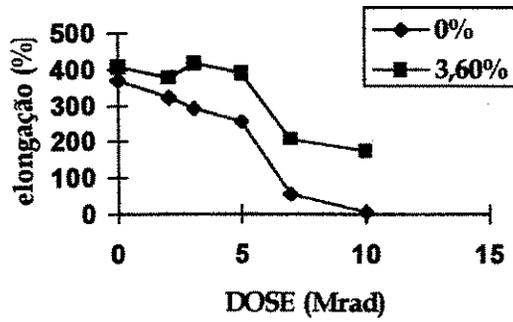


fig.2.18 - elongação até a ruptura do PP não aditivado e do PP aditivado com 3,6% de agente mobilizante, submetido a irradiação gama no vácuo, e mantido no vácuo por dez dias [WILLIANS, 1982].

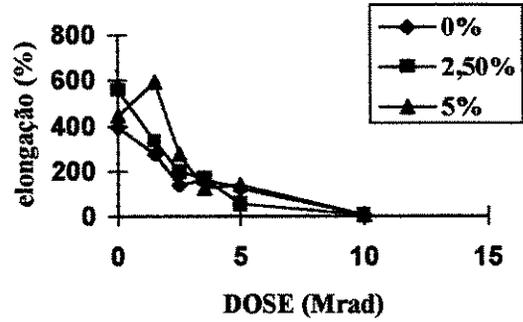


fig.2.19 - elongação até a ruptura do PP aditivado com 0,05% de IRGANOX 1010 e 0%, 2,5% e 5% de PP_{atático} submetido a irradiação gama na presença de ar [BETTINI, 1992].

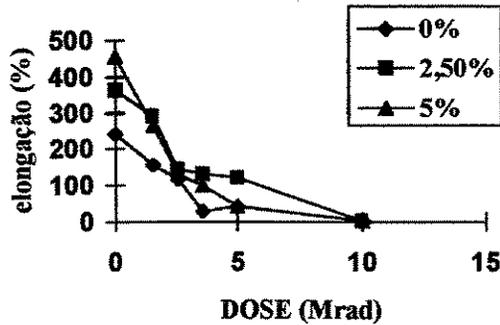


fig.2.20 - elongação até a ruptura do PP, aditivado com 0,1% de TINUVIN 622 e 0%, 2,5% e 5% de PP_{atático} submetido a irradiação gama na presença de ar [BETTINI, 1992].

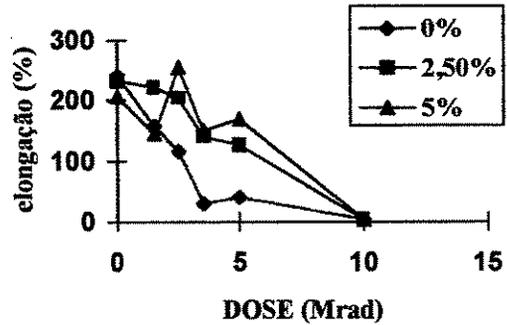


fig.2.21 - elongação até a ruptura do PP aditivado com 0,1% de TINUVIN 622 e 0%, 2,5% e 5% de PEBD, submetido a irradiação gama na presença de ar [BETTINI, 1992].

TABELA 2.4 - Relação de alguns aditivos estabilizantes comuns no mercado brasileiro (coletânea da literatura, feita pelo autor).

nome comercial	nome químico	ponto de fusão	fabricante
ABSORVEDORES ULTRAVIOLETA			
Chimassorb 81, ou Cyasorb UV 531	2-Hidroxi-4-n-octoxi-benzofenona	47°C	Ciba Geigy, Cyanamid
Cyasorb UV 9	2-Hidroxi-4-metoxi-benzofenona	62°C	Cyanamid
Cyasorb UV 24	2,2'-Di-hidroxi-4-metoxi-benzofenona	68°C	Cyanamid
Cyasorb UV 2098	2-Hidroxi-4-acrilóiloxi-etoxi-benzofenona	77-80°C	Cyanamid
Cyasorb UV 2126	Polímero de 4-(2-acrilóiloxi-etoxi)-2-hidroxi-benzofenona	85-95°C	Cyanamid
Cyasorb UV 5411	2-(2-Hidroxi-5-terc. octil-fenil)-benzotriazol	101-105°C	Cyanamid
Tinuvin 326	2(2'-Hidroxi-3'-terbutil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol	138-141°C	Ciba Geigy
Tinuvin 327	2(2'-Hidroxi-3',5'-terbutilfenil)-5-clorobenzotriazol	154-158°C	Ciba Geigy
DESATIVADORES DE ESTADO EXCITADO (QUENCH)			
Chimassorb N-705, Cyasorb UV 1084	[2,2'-Tio-bis(4-terc. octil-fenolato)]-n-butilamina níquel II	258-261°C	Ciba Geigy, Cyanamid
Irgastab 2002	Níquel-bis[o-alkil-(3,5-diterc. butil-4-hidroxibenzil)]-fosfonato	237-249°C	Ciba Geigy
NIBC	Di-iso-butil-di-tio-carbamato de níquel II		Chemicon
NBC	Di-n-butil-di-tio-carbamato de níquel II	80°C	Chemicon
ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS (FENÓLICOS)			
BHT ou Ionol	2,6-Di-terc. butil-p. cresol		Uniroyal, Shell
Cyanox 425	2,2-Metileno-bis(4-etil-6-terc. butil-fenol)	117-123°C	Cyanamid
Cyanox 1790	1,3,5-Tris(4-terc. butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-benzil)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1h,3h,5h)-triona	155-159°C	Cyanamid
Cyanox 2246	2,2-metileno-bis(4-metil-6-terc. butil-fenol)	121-128°C	Cyanamid
Irganox 245	Trietilenoglicol-bis[3-(3-terc. butil-4-hidroxi-5-metilfenil)-propionato]	76-79°C	Ciba Geigy
Irganox 259	Hexametileno-bis(3,5-di-terc. butil-4-hidroxi-hidrocianato)	93-108°C	Ciba Geigy
Irganox 565	2,4-Bis(n-octiltio)-6-(4-hidroxi-3,5-diterc. butilamilina)-1,3,5-triazina	93-98°C	Ciba Geigy
Irganox 1010	Pentaeritriol-tetrakis-3(3,5-di-terc. butil-4-hidroxifenil)-propionato	110-125°C	Ciba Geigy
Irganox 1035	Tiodietileno bis-(3,5-di-terc. butil-4-hidroxi)-hidrocinaurato	63-68°C	Ciba Geigy
Irganox 1076	Octadecil-3(3,5-diterc. butil-4-hidroxifenil)-propionato	50-55°C	Ciba Geigy
Irganox 1098	N,N'-1,6-Hexanedil-bis[3,5-bis(1,1-di-metil-etil)-4-hidroxi-bezenopropanamido]	156-161°C	Ciba Geigy
Irganox 3114	Tris[3,5-di-terc. butil-4-hidroxibenzil]-isociaborato	220°C	Ciba Geigy
ANTIOXIDANTES PRIMÁRIOS (HALS)			
Chimassorb 944	Poli-{{6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)-amino]-135-triazina-2,4-diil}}[2-(2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-imino]-hexametileno-[4-(2,2,6,6-tetrametil-piperidil)-imino]}	100-135°C	Ciba Geigy
Cyasorb UV 3346	Poli-{{(6-morfolino-s-triazina-2,4-diil}}[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-imino]-hexametileno-[2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-imino]}	110-130°C	Cyanamid
Tinuvin 622	Polímero do ácido butanodióico com 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidinaetanol	120-140°C	Ciba Geigy
Tinuvin 770	Bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-sebacato	81-85°C	Ciba Geigy
ANTIOXIDANTES SECUNDÁRIOS (TIOÉTERES)			
Cyanox LTDP	Di-lauril-tio-dipropionato	40°C	Cyanamid
Cyanox MTDP	Di-miristil-tio-dipropionato	47°C	Cyanamid
Cyanox STDP	Di-estearil-tio-dipropionato	64°C	Cyanamid
Cyanox 711	Di-tridecil-tio-dipropionato	Líquido	Cyanamid
Cyanox 1212	Lauril-estearil-tio-dipropionato	49°C	Cyanamid
ANTIOXIDANTES SECUNDÁRIOS (FOSFITOS)			
Ethanox 398	2,2'-Etilideno-bis(4,6-di-terc. butil-fenil)-fluorofosfito	200°C	Ethyl
Irgafos 168	Tris(2,4-di-terc. butil-fenil)fosfito	180-185°C	Ciba Geigy
Isonox 129	2,2'-Etilideno-bis(4,6-di-terc. butil-fenol)	161-163°C	Schnectady
Sandostab P-EPQ	Tetrakis[2,4-di-terc. butil-fenil]-4,4'-bifenileno-di-fosfonito	75°C	Sandoz
Ultrinox 618	Di-estearil-pentaeritriol-di-fosfito	40-70°C	GE
Ultrinox 626	Bis(2,4-di-terc. butil-fenil)-pentaeritriol-di-fosfito	160-175°C	GE
Ultrinox TNPP	Tris-Nonilfenil-fosfito	Líquido	GE

2.7 - AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO

A resina após aditivada deve ser analisada a fim de que se conheça como ela se comporta diante das condições a que será submetida, como ao processamento e a irradiação. Pois se faz necessário quantificar as alterações em sua estrutura molecular e, conseqüentemente, em suas propriedades mecânicas, óticas e de processamento. Para avaliar e quantificar estas alterações moleculares, a resina deve ser submetida a ensaios como:

2.7.1- Medida do índice de fluidez (MFI)

Este ensaio consiste em submeter a resina a uma temperatura e pressão constantes que possibilitem o escoamento da resina fundida, através de um orifício padrão. Para o PP estes valores são de 230°C e 298,2kPa conforme norma ASTM D 1238. Sob estas condições mede-se a massa, em gramas, de resina que escoar por um orifício padrão, em um tempo de 10 minutos. Como o MFI é inversamente proporcional ao peso molecular [CATÁLOGOS TÉCNICOS POLIBRASIL], ou seja,

$$M = k \frac{1}{MFI} \quad (\text{Eq.20})$$

este ensaio fornece uma boa indicação de haver ocorrido reticulações ou cisões nas cadeias moleculares.

As resinas de PP empregadas na confecção de seringas descartáveis apresentam valores de MFI numa faixa de 7,0 [BOJARSKI, 1995] até 20,0 [LEAVERSUCH, 1988]. Entretanto é bom que se tenha em mente que é muito

importante que o MFI se mantenha constante, o que garantiria a resistência mecânica do material.

Bojarski [BOJARSKI, 1995] estudou o comportamento de duas resinas comerciais empregadas na confecção de seringas. Irradiando-as com elétrons de 13MeV e medindo os seus respectivos MFI. Obteve os seguintes resultados:

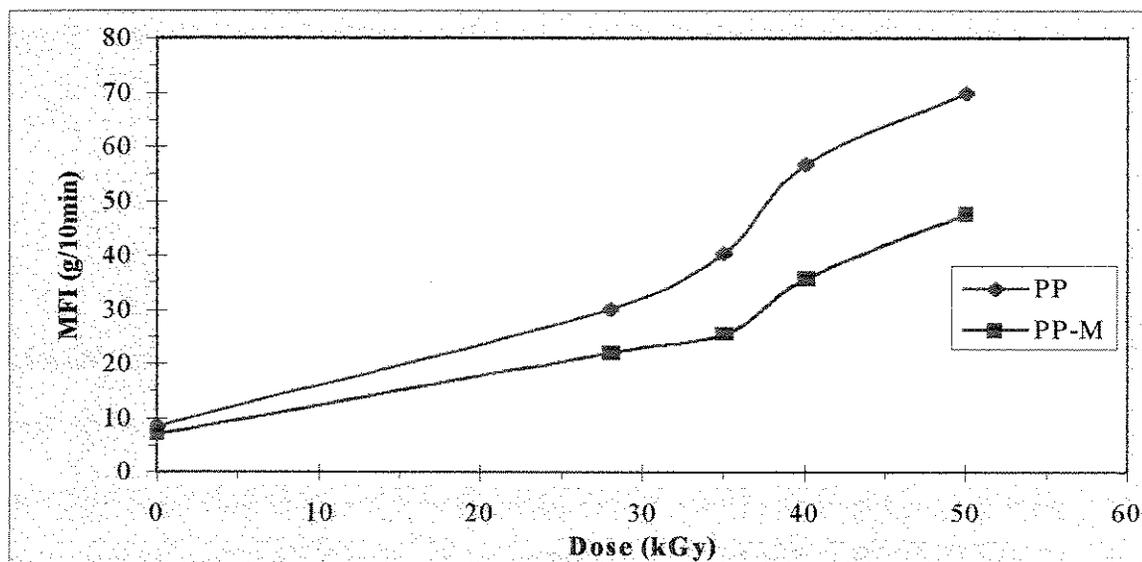


figura 2.22 - Índice de fluidez (MFI) versus Dose [BOJARSKI, 1995]

Bojarski [BOJARSKI, 1995] então conclui que o MFI pode ser empregado como um bom parâmetro para a determinação do grau de degradação do polímero irradiado.

2.7.2- Índice de amarelecimento

Muitos polímeros, a medida em que degradam, tornam-se amarelados, é o caso do polipropileno. Assim podemos avaliar a degradação do PP medindo-se o seu índice de amarelecimento, muito embora o amarelecimento nem sempre é decorrente da degradação, mas da ação de alguns aditivos que lhe

conferem esta cor durante o envelhecimento, principalmente os antioxidantes fenólicos. De qualquer forma o amarelecimento é indesejável, fazendo-se necessário um acompanhamento a fim de se garantir a existência de níveis aceitáveis e por longo período de tempo. Para isto faz-se necessário medir a cor.

Os instrumentos mais comuns para medições de cores são os espectrofotômetros e os colorímetros. Os espectrofotômetros fornecem a intensidade, para cada comprimento de onda, da luz refletida ou transmitida pela amostra, varrendo todo o espectro visível. Enquanto que os colorímetros fornecem apenas o valor médio de intensidade de luz, para cada cor primária.

O índice de amarelecimento é a magnitude de amarelecimento em relação a um branco padrão, do óxido de magnésio, o qual é usado para a calibração do instrumento. Conforme a norma ASTM D-1925, o índice de amarelecimento é expresso matematicamente como:

$$YI = 100.(1,28.X - 1,06.Z)/Y \quad (\text{Eq.21})$$

onde X , Y e Z são respectivamente os valores tristímulos das cores primárias (vermelho, verde e azul).

Esta técnica requer que o corpo de prova, se opaco, tenha superfície plana; se transparente, tenha duas superfícies planas e paralelas. Porém para fins meramente comparativos, pode ter qualquer forma desde que as amostras sejam de um mesmo material, forma e tamanho e, durante a medida, estejam todas posicionadas em uma mesma geometria (ASTM D-1925).

Como o índice de amarelecimento é função da espessura, comparações devem ser feitas apenas entre copos de prova de mesma espessura [ASTM D-1925].

2.7.3- Ensaio mecânico em tração

Este ensaio consiste em submeter o corpo de prova a um esforço de tração, que tende a alongá-lo e tensioná-lo até a ruptura. O corpo de prova, fixado nos cabeçotes da máquina, é alongado a uma taxa de deformação constante, produzindo, desta forma, forças longitudinais que são monitoradas no medidor de carga da mesma.

Assim obtém-se uma curva Força *versus* Deformação. A partir desta curva pode-se obter outra, de maior interesse, que é a curva Tensão *versus* Elongação (percentual de alongamento). A conversão de força em tensão é utilizada para que haja independência da área de secção reta do corpo de prova. A tensão é então calculada como:

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad (\text{Eq.22})$$

onde: F = força;

S_0 = área da secção reta inicial

Pelo mesmo motivo, utiliza-se a elongação (alongamento relativo) em substituição a deformação (alongamento absoluto). Sendo a elongação calculada como:

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100 \quad (\text{Eq.23})$$

onde: L_0 = distância inicial entre as garras

L = distância entre as garras em um tempo qualquer

Os principais parâmetros que quantificam a resistência mecânica dos polímeros nos ensaios mecânicos em tração são: o Módulo Elástico, a Tensão

e a Elongação no Escoamento, e mais a Tensão e a Elongação na Ruptura [BETTINI, 1992]. O comportamento típico do polipropileno submetido ao ensaio em tração é mostrado na figura 2.23.

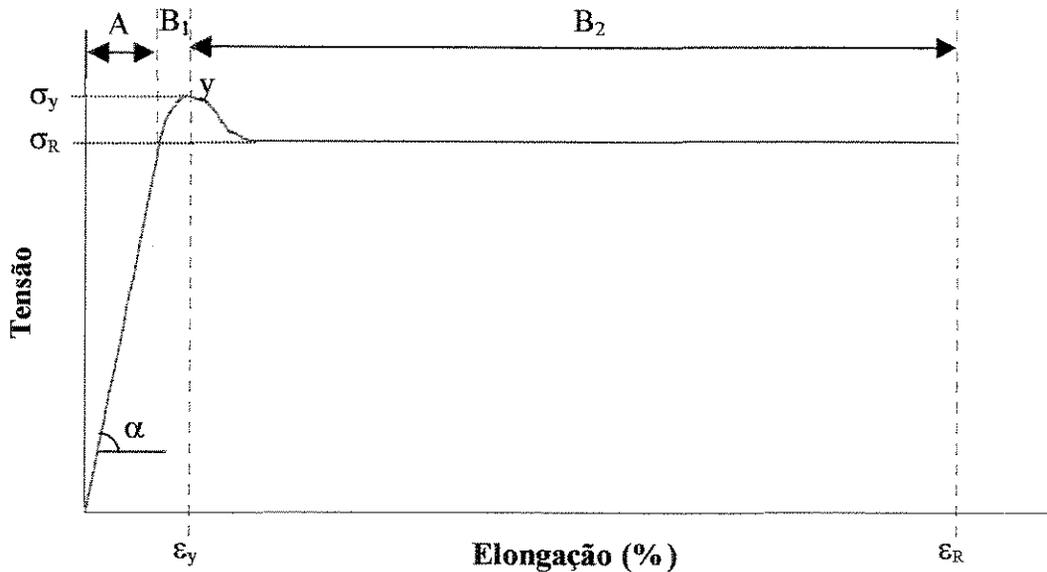


figura 2.23 - Curva Tensão versus Elongação típica do polipropileno.

Pode-se observar que esta curva apresenta três zonas de diferentes comportamentos.

- **Zona A:** esta é a zona de comportamento elástico do polímero, Nesta zona se aplica a Lei de Hooke, ou seja, a tensão é diretamente proporcional à elongação [NIELSEN, 1974].

$$\sigma = E_x \varepsilon / 100 \quad (\text{Eq.24})$$

Onde: E = Módulo Elástico ou Módulo de Young. Sendo calculado como a inclinação da reta tangente a curva nesta região.

A divisão por 100 se faz necessária porque a elongação está expressa em percentagem.

- **Zona B₁:** esta é a zona de comportamento plástico e alongamento uniforme do polímero. Nesta zona a elongação aumenta mais rápido que na zona A, o corpo de prova deforma-se mantendo o volume constante [NIELSEN, 1974].
- **Zona B₂:** esta é a zona de comportamento plástico e alongamento não uniforme do polímero. Após atingir a tensão máxima no ponto y, ocorre o escoamento, a tensão diminui um pouco e se mantém em um patamar praticamente constante até a ruptura [NIELSEN, 1974].

Na figura 2.23 estão representados:

y representa o Ponto de Escoamento;

r representa o Ponto de Ruptura;

σ_y e σ_R representam as Tensões nos respectivos pontos;

ϵ_y e ϵ_R representam as Elongações nos respectivos pontos

2.7.4- Índice de carbonila

O polipropileno em si não apresenta átomos de oxigênio em sua estrutura molecular, porém durante a degradação sofrida pelo polímero, ocorre a formação de radicais livres que são oxidados, promovendo o aparecimento de grupos carbonila. A presença de carbonila pode ser percebida e quantificada empregando-se a Espectroscopia Infravermelho.

2.7.4.1- Espectroscopia Infravermelho

Radiações infravermelho (IR) são ondas eletromagnéticas cujo comprimento de onda situa-se numa faixa compreendida entre as regiões do visível e das microondas, ou seja, de número de onda entre 200 e 14.000 cm^{-1} .

A maioria dos espectrofotômetros de infravermelho cobre uma faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} , que é a região de maior interesse e podem ser de feixe simples ou duplo. Aqueles com transformada de Fourier permitem obter espectros com ótima relação sinal/ruído em até frações de segundos; além da possibilidade de acumulação de espectros, varreduras sucessivas e soma de espectros poucos intensos; em tempos menores que os espectrofotômetros normais. Em geral são constituídos por cinco partes principais: fonte de radiação IR, área da amostra, interferômetro, detector e registrador.

Quando uma molécula orgânica absorve esta radiação, a energia do fóton é transformada em energia de vibração das suas diversas ligações químicas. Apenas as vibrações que resultam na variação do momento de dipolo (produto da carga elétrica positiva do dipolo pelo vetor distancia que separa as duas cargas) são observadas no espectro de infravermelho, e manifestam-se como bandas de absorção no espectro IR. Assim quanto maior a simetria da molécula, menor será o número de bandas no espectro, porque as vibrações tornam-se idênticas.

O espectro infravermelho é registrado como o gráfico da intensidade das bandas em função de suas respectivas posições, representadas pelo número de onda (cuja unidade é o cm^{-1}) ou pelo comprimento de onda (cuja unidade é o μm). A posição dessas bandas é uma característica de cada grupo funcional.

As intensidades das bandas são expressas como **transmitância (T)** ou **absorvância (A)**.

Transmitância é a razão entre a quantidade de luz que atravessa um meio e a quantidade de luz que incide sobre este meio. **Absorvância** é o logaritmo na base 10 do inverso da transmitância, ou seja:

$$A = \log_{10}(1 / T) \quad (\text{Eq.25})$$

2.7.4.2- Determinação do índice de carbonila

O Índice de Carbonila é determinado empregando-se a Espectroscopia Infravermelho. O grupo carbonila, que pode está presente sob diversas formas, pode manifestar-se como um picos em diversas posições do espectro de infravermelho, tais como: cetonas ($\sim 1720\text{cm}^{-1}$), ácidos carboxílicos ($\sim 1710\text{cm}^{-1}$), ésteres ($\sim 1745\text{cm}^{-1}$) e lactonas ($\sim 1780\text{cm}^{-1}$) [AGNELLI, 1991].

A absorvância é medida para filmes das amostras poliméricas ou a partir de pastilhas prensadas do polímero disperso em brometo de potássio. Para análise quantitativa em polímeros, melhor é que se trabalhe com filmes de espessura próxima de $50\mu\text{m}$ [BETTINI, 1992].

Como a absorvância depende da espessura do polímero, e muito dificilmente se obteria dois filmes de espessuras rigorosamente iguais, o Índice de Carbonila é tomado como o valor relativo entre a absorvância em um pico característico do grupo carbonila e a absorvância em um outro pico que sirva como referência. É prática comum se tomar a área do pico de absorvância a 1750 cm^{-1} para o grupo carbonila, e como referência a área do pico de absorvância a 1170 cm^{-1} (correspondente à deformação axial CC) [BETTINI, 1992]. Deste modo o índice de carbonila pode ser calculado pela seguinte formula:

$$IC = \frac{A_{1750}}{A_{1170}} \quad (\text{Eq.26})$$

onde: A_{1750} representa a área do pico de absorvância a 1750cm^{-1} ,

A_{1170} representa a área do pico de absorvância a 1170cm^{-1} .

Capítulo 3 - Materiais e métodos

3.1- MATERIAIS

3.1.1- Resina

A Resina em estudo é o polipropileno isotático, produzido pela *Polibrasil S.A.* Entretanto em nosso trabalho não utilizamos a resina comercial, mas sim a resina obtida imediatamente após o reator. É um pó branco e fino, cujo índice de fluidez (MFI) encontra-se em uma faixa de 0,5 a 1,0 g/10min; que sendo extremamente instável ao calor, ao cisalhamento e a luz, não é um material comercializável.

Imediatamente a sua obtenção, o pó sofre a aditivação de estabilizantes, para que este material possa não apenas suportar a extrusão, mas também para conferir ao polímero a estabilidade frente a radiação gama do Co^{60} . Esta pó, uma vez aditivado, é submetido a um processo de extrusão onde é processado a grãos. Obtendo-se assim a resina a ser moldada.

3.1.2- Desativadores de Metais

Os desativadores de metais tem por finalidade inibir a decomposição de hidroperóxidos em radicais peroxil, que seria provocada pela presença de metais de transição que constitui os catalisadores “Ziegler-Natta”.

Neste trabalho foi empregado o *estearato de cálcio*, por ser um composto já consagrado na estabilização básica do PP. O estearato de cálcio empregado apresenta-se na forma de um pó branco e muito fino.

3.1.3- Quenchers

Os desativadores de estado excitado, ou “quenchers”, tem por finalidade absorver a energia das moléculas poliméricas excitadas pela ação dos fótons gama, evitando assim a formação dos radicais livres (reações 5 e 6 do item 2.5.3). Para este fim descartamos o uso dos quelatos de níquel por razões ecológicas. Resolveu-se empregar o absorvedor ultravioleta **Cyasorb UV-531** ou o **Chimassorb-81** a fim de se estudar o seu comportamento como desativador de estado excitado (*quenchers*) e um possível sinergismo com os antioxidantes. Apesar de ambos absorvedores UV apresentarem estrutura molecular idênticas, preferimos utilizar o **Chimassorb-81** devido ao seu aspecto visual; pois enquanto o **Chimassorb-81** apresenta-se como um pó branco, o **Cyasorb UV-531** apresenta-se como um pó amarelo, o que *poderia* elevar o índice de amarelecimento do polímero aditivado, comprometendo a sua qualidade.

3.1.4- Antioxidantes Primários e Secundários

Os antioxidantes primários e secundários são encontrados no mercado separados ou como blends. Resolvemos então estudar 3 antioxidantes fenólicos e um amínico (HALS); facilmente encontrados no mercado nacional. Foram escolhidos para este estudo os seguintes compostos:

- a) **Irganox B-215** (blenda 1:2 de Irganox 1010 / Irgafos 168)
- b) **Irganox B-921** (blenda 1:2 de Irganox 1076 / Irgafos 168)
- c) **Cyanox 2777** (blenda 1:2 de Cyanox 1790 / tris-[2,4-di-t-butilfenil]-fosfito)
- d) **Tinuvin 622**

3.2- MÉTODOS

3.2.1- Aditivação (mistura e granulação)

Na resina que sai do reator em forma de pó, foram adicionados os aditivos, tendo sido misturados, em um misturador Henshell, por cerca de 5 (cinco) minutos. Depois esta mistura foi granulada em uma extrusora *Barmag* de rosca única, sob as seguintes condições:

Rotação da rosca: 50 rpm

Temperaturas:

- cilindro – 1ª zona: 180 °C
- cilindro – 2ª zona: 190 °C
- cilindro – 3ª zona: 210 °C
- cilindro – 4ª zona: 230 °C
- cilindro – 5ª zona: 230 °C
- água de refrigeração: $T_{amb.} \approx 30$ °C

Distância água / matriz: 5 cm

Após o processo de mistura e granulação, parte da resina foi moldada em corpos de prova destinados a Ensaio Mecânico em Tração, segundo a norma ASTM D-638. Outra parte foi moldada, por prensagem a quente, em filmes a serem empregados em Espectroscopia Infravermelho. O restante da resina aditivada permaneceu na forma de grãos para serem submetidos às medidas dos índices de amarelecimento e de fluidez (MFI).

3.2.2- Corpos de prova para Ensaio Mecânico em Tração

Os corpos de prova destinados aos Ensaio Mecânico em Tração, foram moldados em formato “gravata” tipo 1, conforme norma ASTM D-638. Para isto utilizou-se uma injetora **Oriente**, sob as seguintes condições de injeção:

Rotação da rosca: 180 rpm

Curso de alimentação: 5 mm

Velocidade de injeção: 10 mm/s

Tempos:

- de injeção: 7 s
- de recalque: 8 s
- de resfriamento: 25 s
- ciclo total: 40 s

Pressões:

- de injeção: 85 kg/cm²
- de recalque: 70 kg/cm²
- contra pressão: 50 kg/cm²

Temperaturas:

- cilindro – 1ª zona: 190 °C
- cilindro – 2ª zona: 200 °C
- cilindro – 3ª zona: 210 °C
- cilindro – 4ª zona: 240 °C
- água de refrigeração: 40 °C

3.2.3- Confeccção dos filmes para Espectroscopia Infravermelho

Para Espectroscopia Infravermelho, com o objetivo de se determinar o Índice de Carbonila, foram utilizadas amostras na forma de filmes. A partir de cada formulação, na forma de grãos, foi produzido um filme através da moldagem por prensagem a quente (180°C), sob pressão de 39,2MPa, em uma prensa **Caver-Accustamp**, Modelo 3986.

Para a elaboração dos filmes procedeu-se da seguinte forma: a amostra, em grãos, foi colocada entre duas folhas de teflon, e estas entre as duas placas de aço que compõem os pratos da prensa. A finalidade da folha de teflon é apenas a de evitar a adesão do material aos pratos da prensa. Em seguida fechou-se a prensa fazendo-se a mínima pressão possível (praticamente zero), pois os grãos de PP ainda não fundidos tendem a ferir a superfície das folhas de teflon. Ligou-se o aquecimento da prensa, previamente ajustado para 180°C. Uma vez fundida a resina, foi realizada a prensagem. Depois desligou-se o aquecimento da prensa permanecendo o material sob pressão até a temperatura diminuir para 150°C, quando a pressão foi retirada e removidas as folhas de teflon.

Descolando-se ambas as folhas de teflon obteve-se um filme de espessura aproximada de 50µm, que é uma espessura ideal para filmes empregados em Espectroscopia Infravermelho.

3.2.4- Escolha do Antioxidante Fenólico

Este experimento teve por finalidade verificar a possibilidade de se usar um absorvedor ultravioleta como desativador de estado excitado, bem como fornecer subsídios para a escolha de um único antioxidante, dentre os três

previamente escolhidos, conforme sua eficiência, compatibilidade e sinergismo com o absorvedor ultravioleta empregado.

A resina foi misturada aos aditivos estabilizantes em estudo, conforme as formulações apresentadas na tabela a seguir. A mistura e a granulação foram feitas pela *Polibrasil*.

TABELA 3.1 - formulações para a análise comparativa da performance dos aditivos em estudo.

Componentes	Amostras (g)					
	A-01	A-02	A-03	A-04	A-05	A-06
PP	100	100	100	100	100	100
Estearato de cálcio	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Cyanox2777	0,20			0,20		
Irganox B-215		0,20			0,20	
Irganox B-921			0,20			0,20
Chimassorb-81				0,10	0,10	0,10

Os corpos de prova, bem como a resina granulada, foram irradiados em doses de 15, 25, 50, 75 e 100kGy.

Posteriormente este material foi submetido a Ensaio Mecânico em Tração e medida do Índice de Amarelecimento.

3.2.5- Antioxidante Fenólico e HALS Juntos

A partir dos resultados obtidos do experimento anterior, observa-se que, dentre os antioxidantes estudados, o **Cyanox-2777** mostrou-se o mais propício ao uso conjunto com o absorvedor ultravioleta **Chimassorb-81**.

Uma vez escolhido o antioxidante fenólico, elaborou-se novas formulações para se estudar a influencia do HALS, bem como da incorporação do polietileno de baixa densidade como agente mobilizante, a fim de facilitar a recombinação dos radicais livres alquila e reduzir a velocidade com que se dá a degradação oxidativa no polipropileno.

Assim, neste segundo experimento, seguindo a mesma sistemática dos ensaios anteriores, propomos as formulações abaixo.

TABELA 3.2 - formulações para a análise comparativa da performance dos aditivos em estudo.

<i>Componentes</i>	<i>Amostras (g)</i>							
	<i>A-10</i>	<i>A-11</i>	<i>A-12</i>	<i>A-13</i>	<i>A-20</i>	<i>A-21</i>	<i>A-22</i>	<i>A-23</i>
PP	100	97,5	95,0g	90,0	100	97,5	95,0	90,0
Estearato de cácio	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Chimassorb-81	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Cyanox 2777	0,10	0,10	0,10	0,10	0,15	0,15	0,15	0,15
Tinuvin 622	0,10	0,10	0,10	0,10	0,05	0,05	0,05	0,05
PEBD		2,50	5,00	10,0		2,50	5,00	10,0

O processo de mistura e granulação foi feito da mesma forma que no primeiro experimento. Após o processo de mistura e granulação, parte da resina foi moldada em corpos de prova destinados ao Ensaio Mecânico em Tração, segundo a norma ASTM D-638. Outra parte foi moldada, por prensagem a quente, em filmes a ser empregados em Espectroscopia Infravermelho. O restante da resina aditivada permaneceu na forma de grãos para serem submetidos às medidas dos Índices de Amarelecimento e de Fluidiez (MFI).

Os corpos de prova e os filmes, bem como a resina granulada, foram irradiados à doses de 15kGy, 25kGy, 50kGy, 75kGy e 100kGy. Uma semana após a irradiação, este material foi submetido a medidas dos índices de fluidez (MFI) e amarelecimento, Ensaio Mecânico em Tração e Espectroscopia Infravermelho.

3.2.6- Espectroscopia Infravermelho

Os Espectros Infravermelho de superfície, em amostras na forma de filmes, foram obtidos utilizando-se os seguintes equipamentos e condições:

- Espectrômetro Infravermelho FTIR-ATR,
Marca: Nicolet,
Modelo: Protégé 460
- Detetor: DTGS KBr
- Faixa espectral: 4500 - 460 cm^{-1}
- Resolução: 8000
- Abertura: 100
- Número de Varreduras: 32
- Ganho: 8

As áreas referentes aos picos de interesse (1170cm^{-1} e 1750cm^{-1}) foram determinadas usando-se recurso próprio do *Software* usado no espectrômetro.

3.2.7- Permeabilidade ao Oxigênio

Partindo-se do fato de que o polipropileno é vulnerável, principalmente, a degradação oxidativa, se faz necessário conhecer a velocidade com que ocorre a difusão do oxigênio num filme de PP. Para tanto foi desenvolvido um programa em linguagem "basic", o qual está apresentado no **apêndice A**.

Este programa foi concebido para resolver a equação diferencial (Eq.7) nos moldes da equação vetorial (Eq.19) fornecendo o perfil de concentração do gás, no filme polimérico, para diversos tempos, conforme o período de observação. Para tanto foram feitas as seguintes considerações:

- 1- a concentração do gás na superfície do filme é constante e diferente de zero;
- 2- a concentração *inicial* do gás em qualquer ponto fora da superfície é igual a zero.

Este programa posteriormente foi alterado para calcular o tempo necessário para que a concentração do gás, à meia espessura do filme, seja igual à metade da concentração na superfície. Sendo este tempo calculado para diversos valores de espessura e coeficiente de difusão (**D**). Este segundo programa foi elaborado em linguagem “fortran”, está mostrado no **apêndice B**.

Eken e seus colaboradores [EKEN, 1995], fazendo uso da Segunda lei de Fick e aplicando Espectroscopia de Ressonância para-Magnética Eletrônica (EPR) em PP irradiado, determinaram o Coeficiente de Difusão (**D**) do oxigênio em PP, encontrando valores da ordem de $10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$.

Para que se tenha uma idéia da velocidade com que ocorre a difusão de *um gás qualquer em um polímero qualquer*, fez-se variar a espessura desde 1,00mm até 0,01mm, e o coeficiente de difusão de 8.10^{-5} até $10^{-10} \text{cm}^2/\text{s}$. Considerando-se não haver reação de oxidação ($k = 0$), obteve-se os valores de tempo apresentados na **tabela C.8**.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Os resultados deste trabalho são apresentados da seguinte forma:

- a-* Resultado dos cálculos para o tempo de difusão do oxigênio em filmes poliméricos.
- b-* Escolha do antioxidante fenólico. Efeito da radiação gama nas amostras aditivadas com antioxidantes fenólicos (onde são apresentados os resultados da determinação do Índice de Amarelecimento e dos Ensaio em Tração).
- c-* Antioxidantes fenólicos e HALS juntos. Efeito da radiação gama nas amostras aditivadas com antioxidante fenólico mais HALS e PEBD (onde são apresentados os resultados da determinação dos Índices de Fluidez e de Amarelecimento, dos Ensaio em Tração e do Índice de Carbonila).

4.1- DIFUSÃO DO OXIGÊNIO EM PP

Tendo-se realizado os cálculos mencionados no **item 3.2.5**, com o objetivo de estimar o tempo necessário para que a concentração de um gás qualquer, à meia espessura de um filme polimérico, seja metade da concentração deste mesmo gás na superfície deste polímero, obtivemos os valores apresentados graficamente na figura 4.1, estando os valores tabelados apresentados no apêndice C (Tabela C.8).

Observa-se que para o caso do oxigênio em polipropileno, cujo coeficiente de difusão está na faixa de 10^{-6} cm²/s à 10^{-8} cm²/s (dependo de diversos fatores, tais como cristalinidade, isotaticidade, orientação molecular, peso molecular, entre outros) [CRANK, 1968; KOROS, 1989; MOIAN, 1986; ROGERS, 1986 EKEN, 1995]; bastam apenas algumas horas para que, num

filme de 1,0mm de espessura, a concentração de oxigênio à meia espessura seja metade da concentração na superfície. Isto favorece em muito a oxidação do polímero. Daí porque quando o polipropileno é irradiado sob vácuo, e logo após a irradiação é exposto ao ar, em aproximadamente 18 horas todos os radicais alquila gerados pela irradiação estarão oxidados a radicais peroxil [WILLIAMS, 1977].

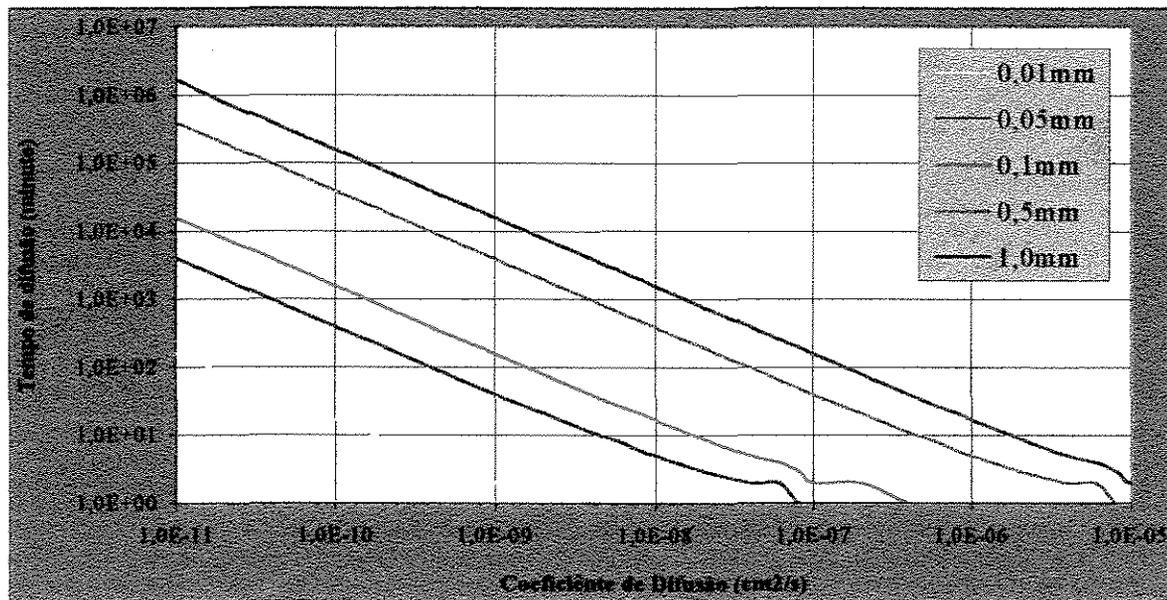


figura 4.1- tempo necessário para que a concentração de um gás qualquer, à meia espessura de um filme polimérico, seja metade da concentração deste mesmo gás na superfície deste polímero (em função da espessura e Coeficiente de Difusão).

Nota-se também que, para filmes de espessura da ordem de fração de milímetros, o tempo de irradiação é um fator crítico, visto que em poucos segundos o oxigênio se difunde da superfície para o centro promovendo a degradação oxidativa ao longo de toda a espessura do polímero.

É de se esperar que se um polímero é irradiado, para filmes de grande espessura (maior que 1mm), a degradação oxidativa só será significativa na superfície, onde a concentração de O_2 é considerável devido a alta solubilidade de O_2 no polipropileno. Entretanto a degradação oxidativa não ocorre apenas

durante o período de irradiação, mas continua a ocorrer mesmo após o polímero ter sido irradiado, de forma que uma maior espessura não é uma garantia de oxidação superficial.

Deve-se ter em mente que os cálculos aqui realizados têm por finalidade apenas dar uma idéia do quanto o tempo de irradiação é importante frente ao tempo de difusão do oxigênio. Podendo-se concluir a necessidade de incorporação de aditivos mobilizantes que favoreçam a recombinação dos radicais [reação (12)], ou aditivos que aumentem o poder de barreira do polipropileno ao oxigênio. É interessante observar, a partir dos valores obtidos, que para um mesmo tempo de difusão do gás, os valores de espessura e de coeficiente de difusão (**D**) estão relacionados pela expressão:

$$\frac{D_1}{x_1^2} = \frac{D_2}{x_2^2} \quad (\text{Eq.27})$$

4.2- ESCOLHA DO ANTIOXIDANTE FENÓLICO

Realizados os ensaios descritos no capítulo anterior (seção 3.2.4) obtivemos os seguintes resultados, que aqui apresentamos em forma de gráficos, estando os valores tabelados apresentados no apêndice C.

4.2.1- Índice de Amarelecimento

Tendo-se determinado os valores de Índice de Amarelecimento dos grãos de PP aditivados com antioxidante fenólico, com e sem absorvedor UV, obteve-se os resultados apresentados na figura 4.2.

Observa-se que o emprego do absorvedor ultravioleta **Chimassorb-81** promove a elevação do índice de amarelecimento, se bem que para dose inferior a 50kGy a formulação contendo **Cyanox-2777/Chimassorb-81 (A-04)** apresenta índice de amarelecimento inferior ao das formulações em que o

Irganox B-215 fora empregado, com ou sem o Chimassorb-81 (A-02 e A-05). O elevado índice de amarelecimento, entretanto, ainda que agravado com o uso do Chimassorb-81, deve-se em muito aos antioxidantes fenólicos. Portanto isto sugere uma redução da concentração do antioxidante fenólico, devendo-se esta redução ser compensada com o emprego de *HALS*.

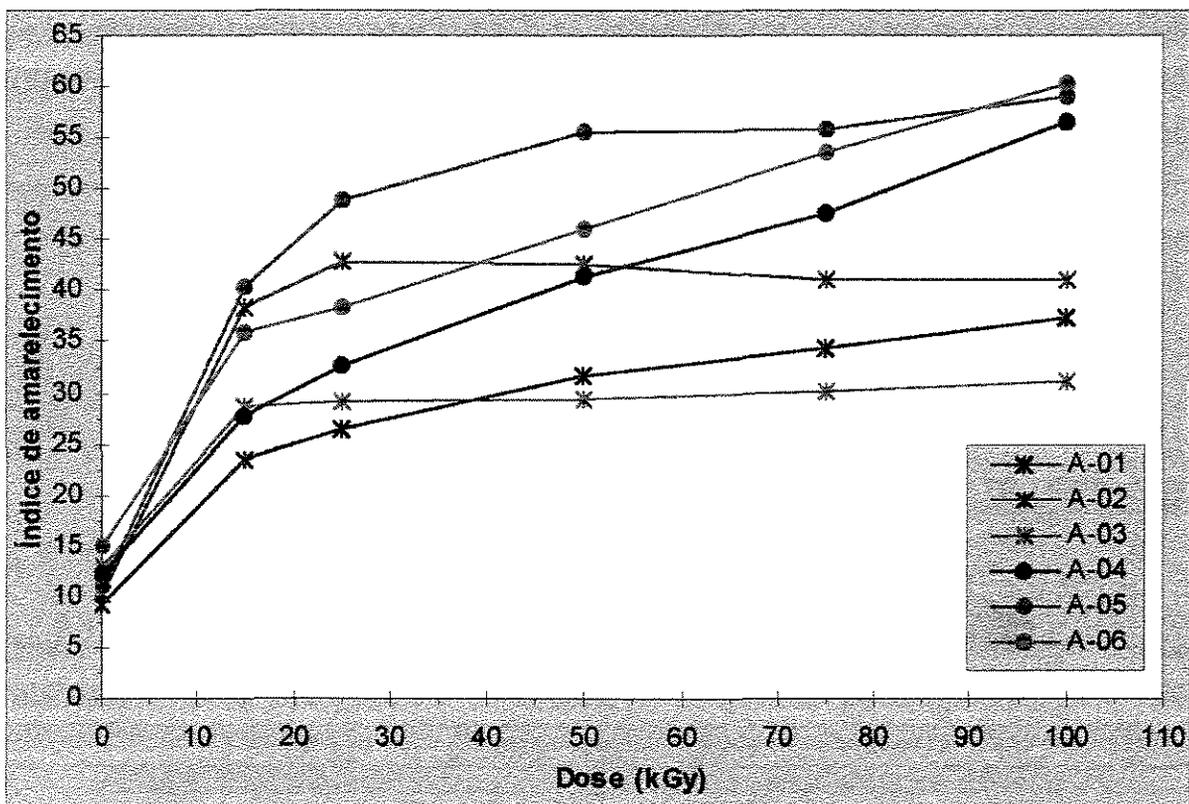


figura 4.2 – Índice de amarelecimento versus Dose de irradiação (15 dias após irradiado).

4.2.2- Elongação à Ruptura

Tendo-se determinado a elongação a ruptura dos corpos de prova elaborados com as formulações a base de antioxidante fenólico, com e sem absorvedor UV, obteve-se os resultados apresentados na figura 4.3.

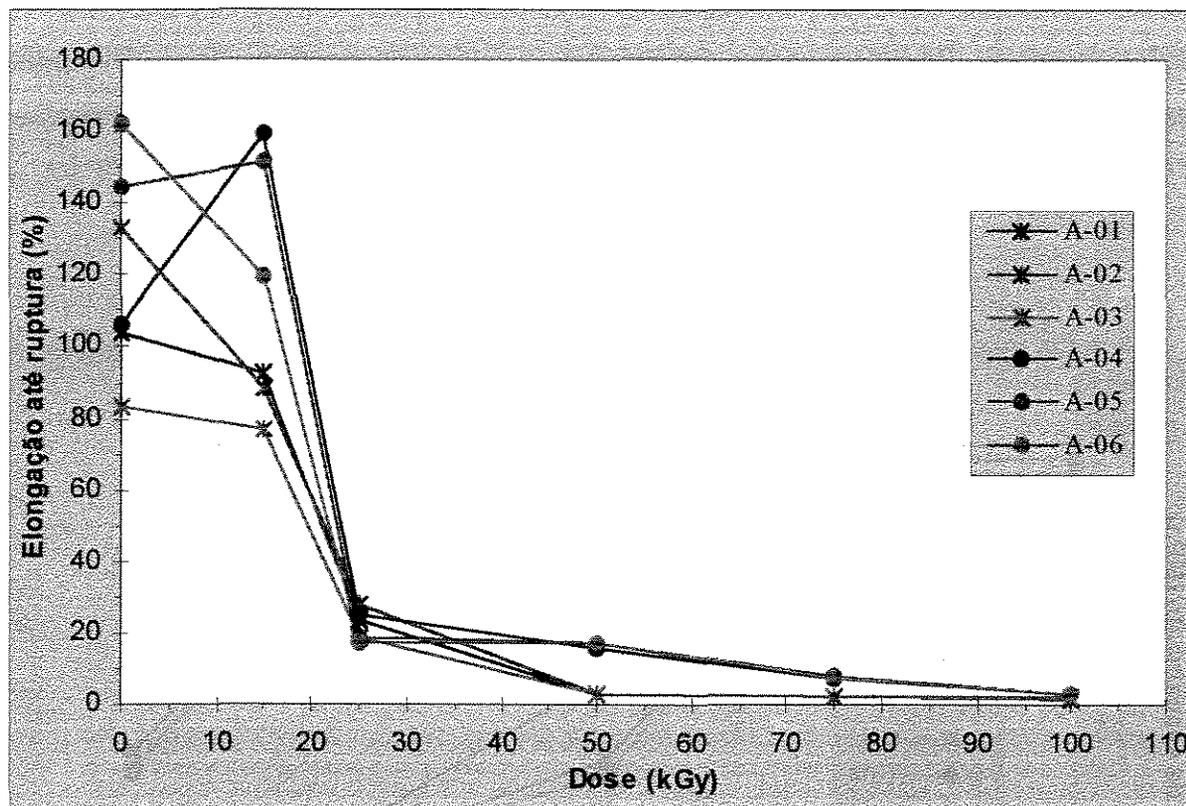


figura 4.3 - Elongação à ruptura versus Dose de irradiação (15 dias após irradiado).

Analisando-se estes dados verifica-se que as formulações que contém o absorvedor ultravioleta **Chimassorb-81** (A-04, A-05 e A-06) apresentam, para dose de 50kGy, uma maior estabilidade da elongação à ruptura. Visto que, para estas formulações, a elongação a ruptura não se altera para doses entre 25 a 50kGy. Porém todas as formulações apresentam-se completamente degradadas para dose de 100kGy.

4.2.3- Tensão de Escoamento

Tendo-se determinado a tensão de escoamento dos corpos de prova elaborados com as formulações a base de antioxidante fenólico, com e sem absorvedor UV, obteve-se os resultados apresentados na figura 4.4.

Analisando-se estes dados verifica-se que o emprego do absorvedor ultravioleta **Chimassorb-81** (A-04, A-05 e A-06) resultou numa nítida melhora da estabilidade da Tensão de escoamento. Esta nítida superioridade se traduz

por um patamar constante da tensão de escoamento até 75kGy. O declínio do valor da tensão de escoamento, deixa claro o estado de degradação do PP, pois mostra que a ruptura ocorre em valor inferior a 34MPa (máximo valor na região elástica, aproximadamente), ou seja, a ruptura ocorre onde deveria ainda ser a região elástica.

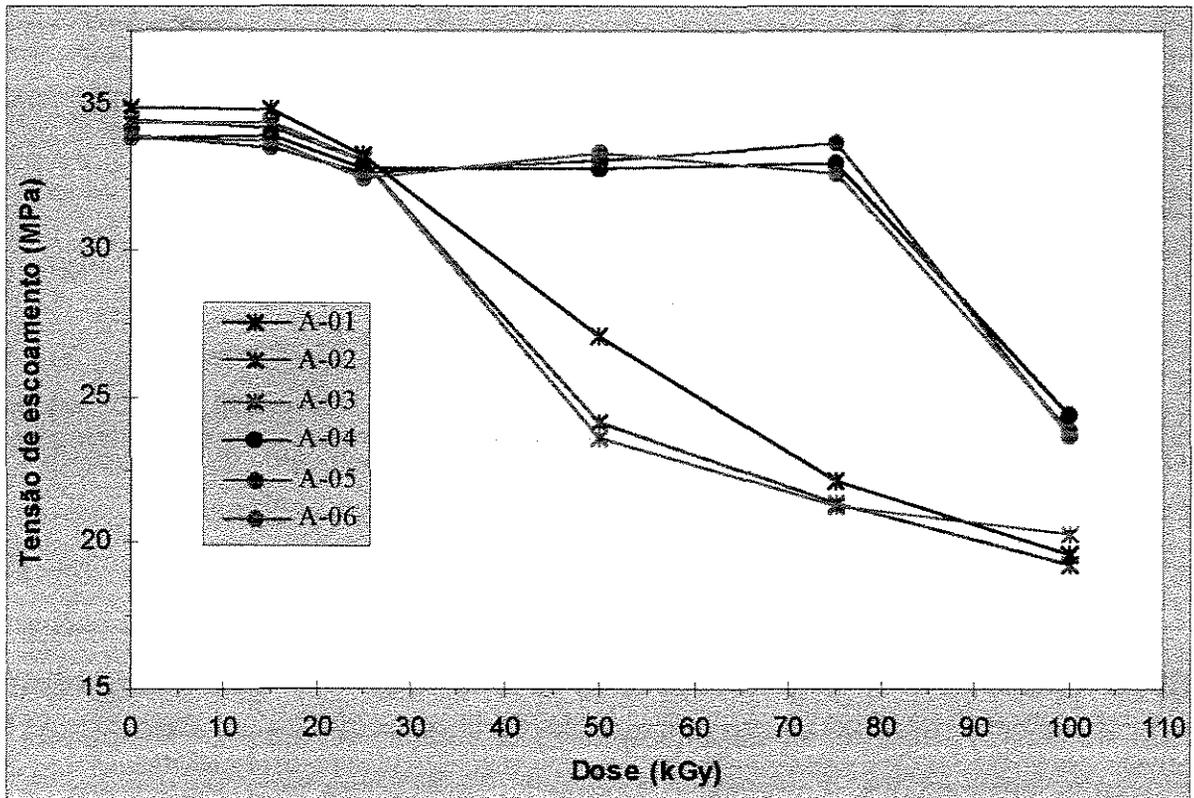


figura 4.4 - Tensão de escoamento *versus* Dose de irradiação (15 dias após irradiado).

4.3- ANTIOXIDANTE FENÓLICO E "HALS" JUNTOS

Realizados os ensaios, conforme descrito no capítulo anterior (seção 3.2.5), obtivemos (15 dias após irradiado) os seguintes resultados, que aqui apresentamos em forma de gráficos, estando os valores tabelados apresentados no apêndice C.

Para maior clareza de entendimento sobre a análise destes resultados faremos aqui um estudo separado de cada grandeza pesquisada, tendo como referência o gráfico referente a cada uma destas grandeza.

4.3.1- Índice de Fluidez (MFI)

Os resultados obtidos estão apresentados na figura 4.5. Observa-se que nas formulações que não contém PEBD (A-10 e A-20) ocorre um grande aumento do índice de fluidez, o que indica uma considerável degradação do polímero com a irradiação, visto que o índice de fluidez é inversamente proporcional ao peso molecular. Verifica-se também que em doses superiores a 50kGy ocorre uma diminuição deste índice de fluidez, o que caracteriza uma predominância do efeito de reticulação sobre o efeito de cisão.

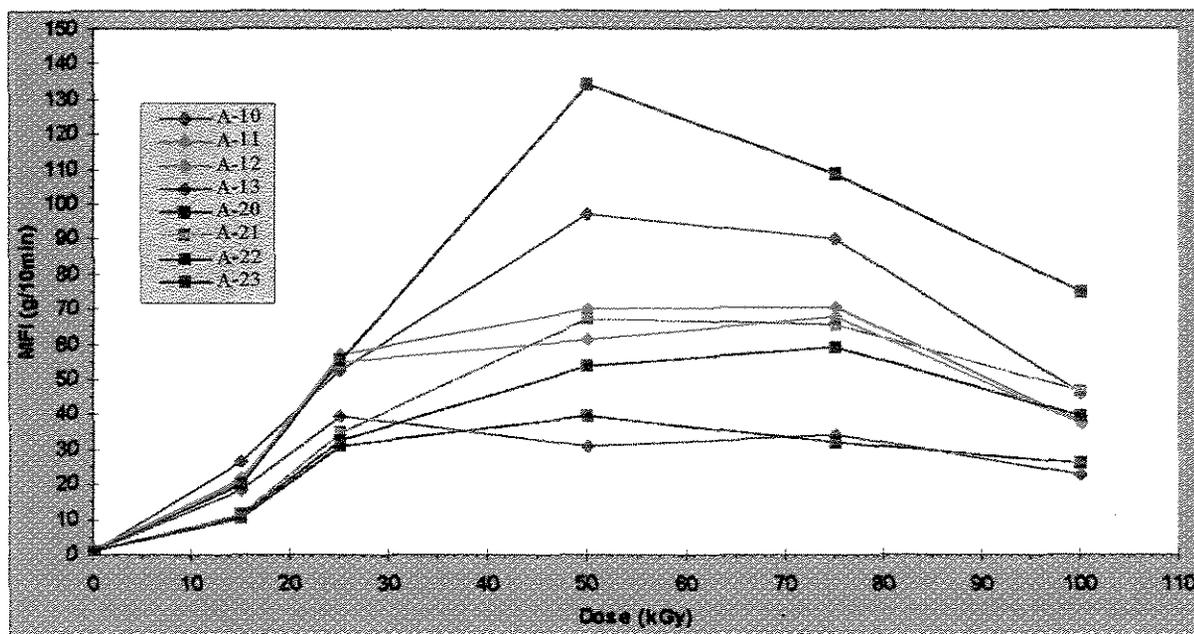


figura 4.5 - Índice de fluidez (MFI) versus Dose (antioxidante fenólico e HALS juntos).

Comparando-se ambas as formulações em que não há **polietileno** (A-10 e A-20), observa-se que a variação do índice de fluidez na formulação A-10 foi

bem menor que a observada na formulação A-20. Isto indica que a contribuição do **Tinuvin 622** é positiva, visto que a única diferença entre estas formulações é a proporção entre as concentrações de antioxidante fenólico e HALS, e que a formulação cuja concentração deste HALS é mais elevada (A-10) mostra-se mais estável (MFI menos variável).

Numa comparação geral entre todas as formulações, verifica-se uma performance muito superior das formulações contendo 10% de **PEBD** (A-13 e A-23). Verifica-se também que a medida em que a quantidade de **polietileno** aumenta, a variação do índice de fluidez diminui, demonstrando uma maior estabilidade, concordando com as conclusões de Willians e Dunn [WILLIAMS, 1982] e Bettini [BETTINI, 1992]. A influência do **PEBD** vem mascarar a participação do **Tinuvin 622** de forma que não se pode verificar nenhuma diferença na estabilidade das formulações A-13 e A-23 a partir da determinação do MFI.

4.3.2- Índice de Amarelecimento

Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.6. Observa-se em todas as formulações um grande aumento do índice de amarelecimento, que cresce continuamente com a dose de radiação.

Comparando-se ambas as formulações em que não há **polietileno** (A-10 e A-20); observa-se que o valor do índice de amarelecimento na formulação A-10 é menor que os observados na formulação A-20. Alias, entre todas as formulações de mesma concentração de **PEBD**, as que contêm maior quantidade de **Tinuvin 622** apresentam menor índice de amarelecimento, ainda que esta diferença seja mínima, e até inexistente do ponto de vista prático.

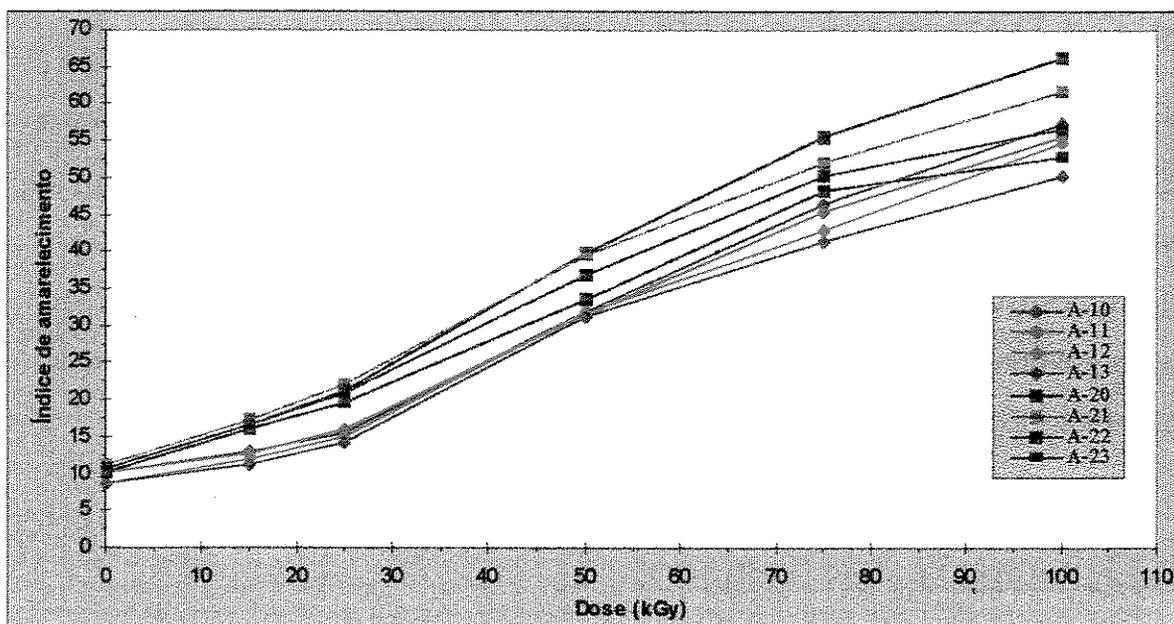


figura 4.6 – Índice de amarelecimento versus Dose (antioxidantes fenólico e amínico juntos)

Na figura 4.7 são postas no mesmo gráfico as curvas referentes ao índice de amarelecimento das formulações A-04 (que apresentou melhor performance no primeiro experimento), A-10 e A-20 (que não contêm PEBD), bem como das formulações A-13 e A-23 que são respectivamente as A-10 e A-20 porem tendo-se adicionado 10% de PEBD.

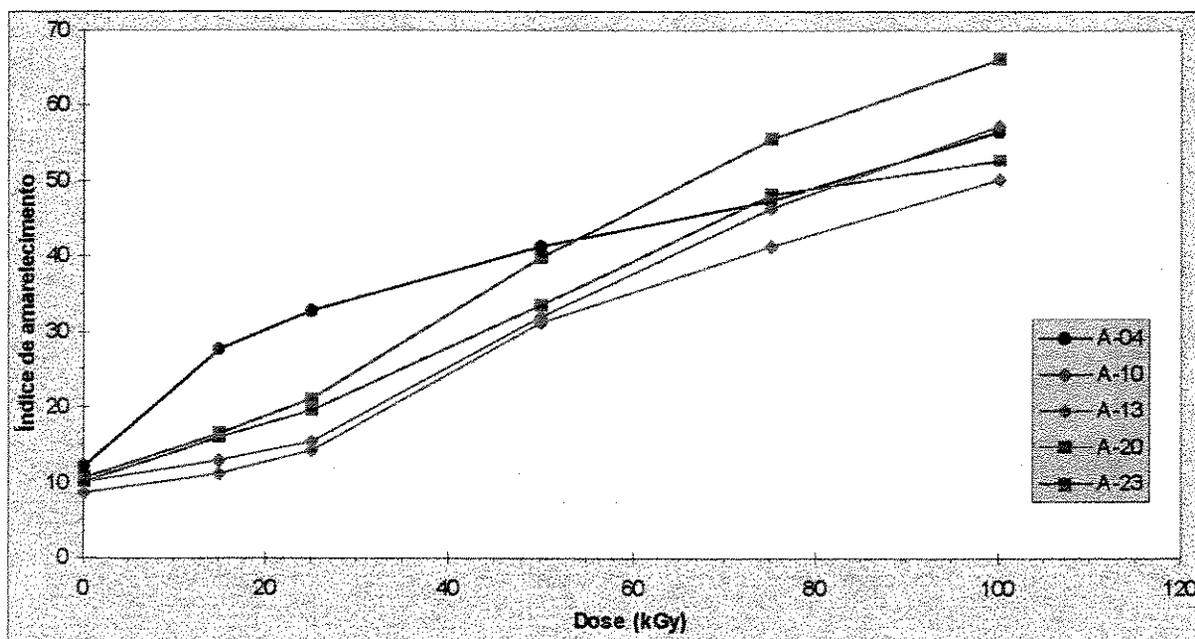


figura 4.7 - Índice de amarelecimento versus Dose (contribuição de HALS e PEAD)

Pode-se notar que entre 15kGy e 50kGy o amarelecimento em **A-04** é bem superior ao das demais formulações, e que a medida em que o antioxidante fenólico é substituído pelo HALS, o índice de amarelecimento é reduzido, comprovando a eficiência do **Tinuvin 622**. Entretanto para doses superiores a 75kGy são **A-13** e **A-23** que apresentam menor amarelecimento, exatamente as duas que contem o **PEBD**, revelando a importante contribuição deste polímero na estabilização em altas doses.

4.3.3- Elongação até a Ruptura

Os resultados obtidos estão apresentados na figura 4.8. Pode-se perceber que a resina empregada é de baixa elongação, e que esta elongação é aumentada com a incorporação do **PEBD** (formulações **A-13** e **A-23**), entretanto a presença do **PEBD** não confere estabilidade da elongação do polímero, que diminui a medida em que a dose aumenta.

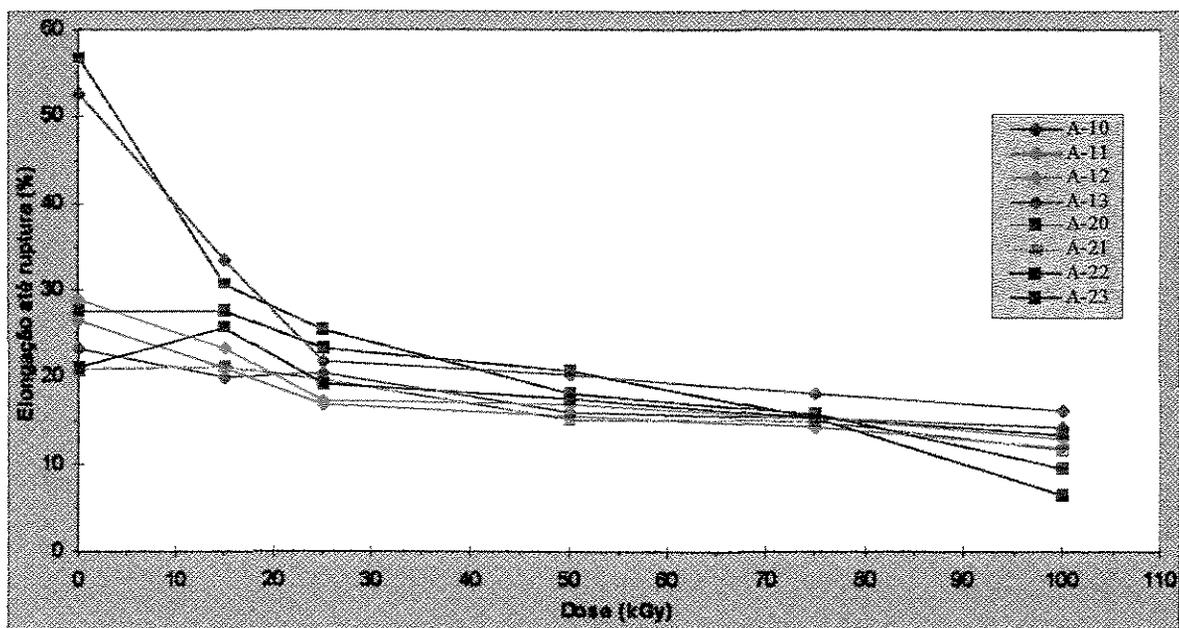


figura 4.8 - Elongação à ruptura *versus* Dose (antioxidante fenólico e HALS juntos)

Entretanto quando comparado com os resultados obtidos no primeiro

experimento (figura 4.3), verifica-se um progresso razoável pois a elongação das formulações do segundo experimento sofrem uma redução muito pequena com o aumento da dose, e não tende para zero a 100kGy (tal como ocorre nas amostras do primeiro experimento). A figura 4.9 ilustra este fato.

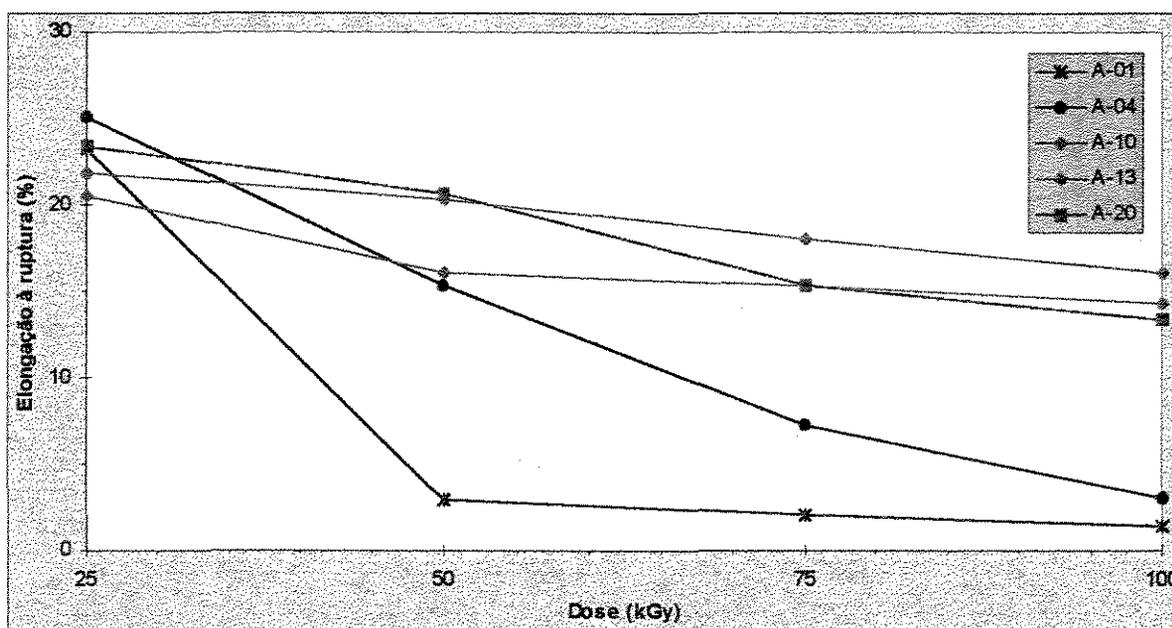


figura 4.9 - Elongação até a ruptura *versus* Dose (contribuição de HALS e PEAD)

Verifica-se que as formulações que não contêm HALS (A-01 e A-04) apresentam estabilidade inferior as que as demais. Observa-se também que a formulação que contém PEBD + HALS (A-13) se sobressai as demais para as doses mais elevadas.

4.3.4- Tensão de Escoamento

Os resultados obtidos são apresentados na figura 4.10. Pode-se perceber que:

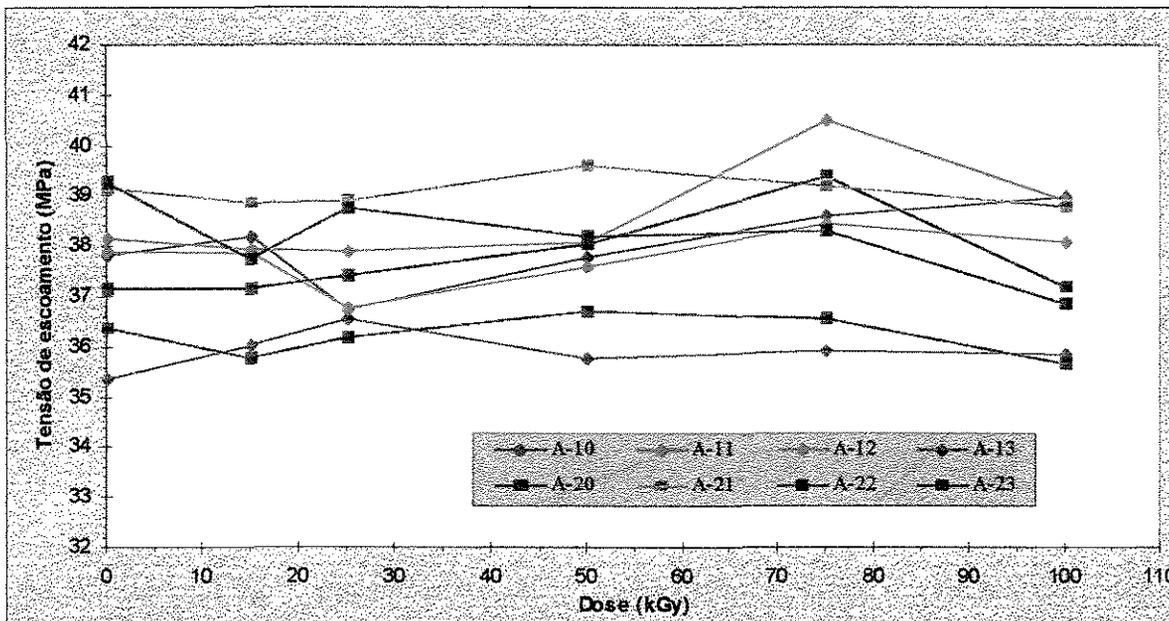


figura 4.10 - Tensão de escoamento versus Dose (antioxidante fenólico e HALS juntos).

a) a tensão de escoamento diminui um pouco com a incorporação do **PEBD**, muito embora esta diminuição é tão pequena que pode-se despreza-la;

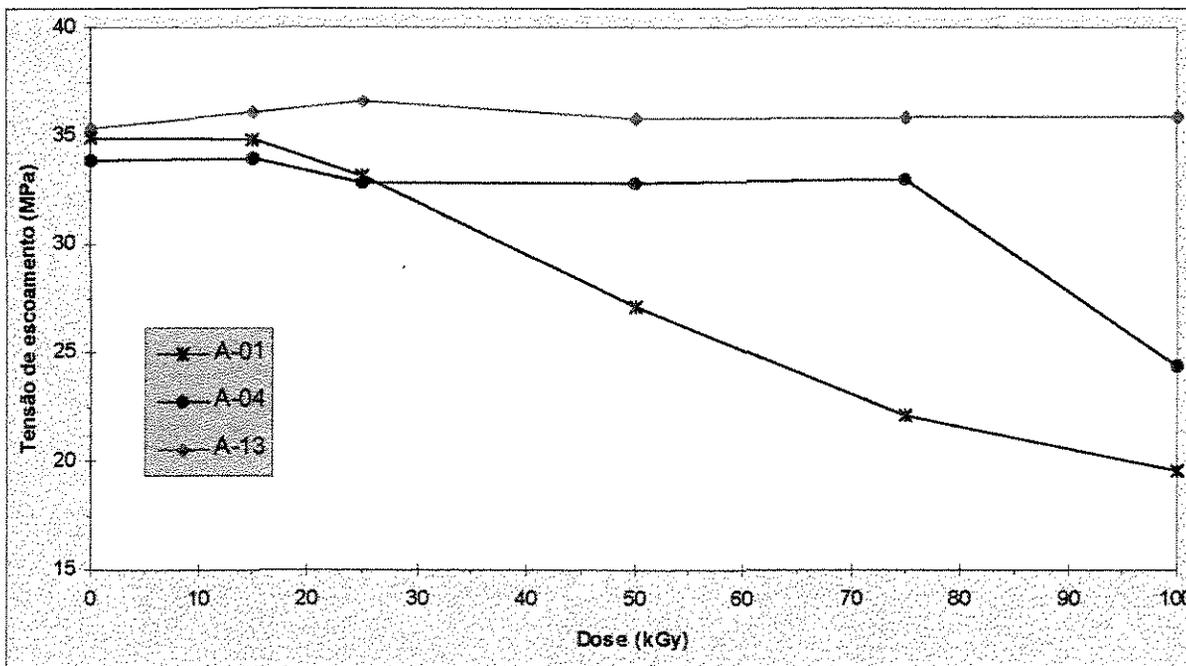


figura 4.11 - Tensão de escoamento versus Dose (contribuição de HALS e PEBD)

b) em todas as formulações, a tensão de escoamento mantém-se inalterada, o que significa um avanço importante em relação estabilidade do PP visto que esta performance foi bem superior a observada no primeiro experimento, conforme pode-se observar na figura 4.11.

4.3.5 – Índice de Carbonila

Os filmes de polipropileno, elaborados conforme descrito na seção 3.2.3, foram submetidos a análise por infravermelho de superfície. Obtendo-se os espectros *IR* apresentados no apêndice D.

A partir destes espectros, foi determinado o Índice de Carbonila, como a relação da área do pico referente a 1750cm^{-1} pela área do pico referente a 1170cm^{-1} ; conforme procedimento descrito na seção 2.7.3.2. Os valores obtidos para o Índice de Carbonila foram os seguintes.

TABELA 4.1 – Índice de Carbonila do PP 15 dias após os filmes terem sido submetidos à radiação gama.

<i>Dose</i> (kGy)	<i>Amostras de Polipropileno</i>							
	A-10	A-11	A-12	A-13	A-20	A-21	A-22	A-23
Zero	0,13	0,12	0,12	0,13	0,13	0,13	0,13	0,12
15	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
25	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
35	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13
50	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,13	0,14	0,13

Pode-se verificar que o Índice de Carbonila permanece constante com a dose. Ora como as propriedades mecânicas sofreram fortes alterações com a irradiação (conforme se verifica pelos demais ensaios), então não poderíamos imaginar que a oxidação independa da dose, mas sim, que na superfície a oxidação ocorre rapidamente como função (predominantemente) da concentração de oxigênio nesta região.

Capítulo 5 - Conclusões e sugestões

De acordo com os estudos realizados, cálculos feitos e resultados obtidos, e levando-se em conta o que se poderia esperar devido ao mecanismo de ação de cada aditivo empregado, conclui-se que:

- 1- O absorvedor ultravioleta **Chimassorb-81** confere, às propriedades mecânicas da resina, uma melhora apreciável da estabilidade à radiação. Seu mecanismo só pode ser compreendido como de ação *quench*, absorvendo a energia das moléculas excitadas, evitando assim a formação de radicais livres alquila.
- 2- O amarelecimento da resina, promovido pelos antioxidantes fenólicos, é agravado com a presença do **Chimassorb-81**.
- 3- Dentre os antioxidantes estudados o **Cyanox-2777** mostrou-se mais propício ao uso conjunto com absorvedor ultravioleta **Chimassorb-81**, pois apresenta o menor amarelecimento dentre as formulações que contem este absorvedor ultravioleta; e para doses menores que 50kGy o índice de amarelecimento ainda foi menor que o de uma das formulações que não continham **Chimassorb-81**.
- 4- A substituição de parte do antioxidante fenólico, pelo *HALS* **Tinuvin-622**, contribui significativamente para a redução do amarelecimento e estabilização das propriedades mecânicas e do *MFI*, comprovando que esta combinação de antioxidantes apresenta efeito sinérgico.
- 5- A incorporação do polietileno de baixa densidade promove reações de recombinação e/ou reticulação, o que se verifica pelo comportamento do

Índice de Fluidez (*MFI*) com a dose de radiação; reduzindo a velocidade com que se dá a degradação oxidativa no polipropileno.

- 6- As formulações A-13 e A-23 foram as que apresentaram melhor estabilidade a radiação gama. Fazendo-se evidente não só quando se observa a tensão de escoamento que se mantém constante em 35MPa, mas principalmente, quando observado o *MFI*, que se mantém inalterado em 20 g/10min; que é um bom valor para resinas destinadas a confecção de seringas descartáveis.
- 7- O estudo da cinética de oxidação nos mostra que o baixo poder de barreira do **PP** é um dos grandes motivos da vulnerabilidade deste polímero à degradação oxidativa. De onde se percebe o quanto é importante se elevar o poder de barreira do **PP** ao oxigênio.
- 8- O Índice de Carbonila dos filmes de polipropileno, quando medidos por infravermelho de superfície, não tem importância prática; visto que, na superfície, o **PP** encontra-se fortemente oxidado. Resultando em um Índice de Carbonila constante e elevado, qualquer que seja a dose de irradiação.

Sugestões

Para que este trabalho possa ter prosseguimento, no sentido de se obter um material comercialmente útil e economicamente viável, sugere-se:

- a) O estudo da elaboração de blendas (ou copolímeros) PP/PS por ser o poliestireno um termoplástico amorfo, rígido, transparente e de elevadíssima resistência a radiação, além de se tratar um polímero de baixo custo.

- b) O estudo de alguma maneira de se reduzir a permeabilidade do PP ao oxigênio gasoso. O que poderia ser obtido com uma maior regularidade estrutural das cadeias, ou ainda usando-se blendas com pequena concentração de um polímero de poder de barreira muito mais levado, tais como o *poliester* ou *PMMA*.
- c) Estudo do efeito da irradiação na ausência de oxigênio, mantendo-se o polímero irradiado sem contato com o oxigênio, por um período de tempo de 1 dia a algumas semanas, a fim de se verificar (ou ao menos estimar) o tempo necessário para a recombinação dos radicais livres.
- d) Estudo do envelhecimento do material, por um tempo não inferior a dois anos, o que não chegou a ser feito neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- AGNELLI, J.A.M. - *Degradação e Estabilização de Polímeros*, Curso Apresentado na ABPOL, 1991, 119 p.
- ALLEN, N.S., ORTIZ, R.A., ANDERSON, G.J., SIDERIDOU, I. and MALAMIDOU, E. - *Comparison of the Thermal and Light Stabilizing Action of Novel Imine and Piperazine Based Hindered Piperidine Stabilizers in Polyolefins*, *Polymer Degradation And Stability*, 46(1994), Iss 1, p. 85-91
- ANUÁRIO BRASILEIRO DO PLÁSTICO, editora Química e Derivados, 1993
- ARAÚJO, E.S. - *Degradação e Estabilidade Radiolítica do Policarbonato*, Tese de Doutorado, IPEN, São Paulo, 1993
- ARMISTEAD, F.C.; PENNOCK, J.C. and MEAD, L.W. - *A.E.C.D.*, (1949), p.2641
- BABIC, D.; ŠAFRANJ, A. and KOSTOSKI, D. - *Radiation Degradation of Polypropylene - Immediate and Long Term Effects on Average Molecular Weights*, *Radiation Physics and Chemistry*, 22(1983), p.659-662
- BAUER, I., HABICHER, W.D., RAUTENBERG, C. and ALMALAIKA-S. - *Antioxidant Interaction Between Organic Phosphites and Hindered Amine Light Stabilizers During Processing and Thermoxidation of Polypropylene*, *Polymer Degradation And Stability*, 48(1995), Iss 3, p. 427-440
- BETTINI, S.H.P. e BITTENCOURT, E. - *Estudo do Efeito da Radiação Gama sobre as Propriedades de Blendas Baseadas em Polipropileno isotático*, Tese de mestrado, Campinas, Unicamp, 1992
- BILLMEYER Jr., F.W.; SALTZMAN, M. - *Principles of Color Technology*, 2. ed., New York, John Wiley & Sons, 1981.

- BILLMEYER Jr., F.W. - *Textbook of Polymer Science*, 3. ed., New York, Wiley & sons, 1984
- BOJARSKI, J., BULHAK, Z., BURLINSKA, G., KALUSKA, I., ZIMEK, Z. and SZWOJNICKA-D. - *Medical Quality of the Radiation-Resistant Polypropylene*, *Radiation Physics And Chemistry*, 46(1995), Iss 4-6, p. 801-804
- BORZANI, W.; LIMA, U.A. e AQUARONE, E. - *Biotechnologia*, Edgard Blücher, São Paulo, 1975, vol.3, p.3-24
- BROWN, R.P. - Permeability. in: *Handbook of Plastic Test Methods*. 2nd edition, London, George Godwin Limited, 1981. 18: 378-394
- BRYDSON, J.A. - Polyethylene and Aliphatic Polyolefins other than Polyethylene and Diene Rubbers. in: *Plastics Materials*, London, Butterworth & Co (Publishers) Ltda, 1975, p.182-247
- BUECHE, F. - *Physical Properties of Polymers*, John Wiley & Sons, New York, 1962
- BURR, J.G. and GARRISON, W.M. - *A.E.C.D.*, (1948), p.2078
- CAIRUTAS, C.M. - *Componentes e Derivados do Sangue para Uso Terapêutico*, Editora Universitária, Recife, 1986
- CARLSSON, D.J., FALICKI, S., COOKE, J.M. and GOSCINIAK, D.J. - *Stabilization by Hals and Phenols in Gamma-Irradiated Polypropylene*, *Abstracts Of Papers Of The American Chemical Society*, 208(1994), Iss AUG, p 392
- Catálogos Técnicos da CYANAMID S/A
- Catálogos Técnicos da POLIBRASIL S/A
- CHAPIRO, A. - *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*, Interscience Publishers, New York, 1962.
- CHARLESBY, A. - *Atomics (London)*, 5 (1954), p.12

- CHARLESBY, A. - *Jornal Polymer Science*, 10 (1953), p.201
- CHARLESBY, A. - *Jornal Polymer Science*, 11 (1953), p.513,521
- CHARLESBY, A. - *Proceedings of Royal Society of London*, A215 (1952), p.187
- CHARLESBY, A. - *Effect of High-energy Radiation on Long-chain Polymers*, *Nature*, 171(1953), p. 167
- CHARLESBY, A. - *Proceedings of Royal Society of London*, A230 (1955), p.120
- CHARLESBY, A. - *Radiation Processing of Polymers*, in: *Progress In Rubber And Plastic Technology*. Silver Spring, 1985, 2: 51-63.
- CHARLESBY, A. and HANCOCK, N.H. - *Proceedings of Royal Society of London*, A218(1953), p.245
- CHARLESBY, A. and ROSS, M. - *Breakdown of Methyl Methacrylate Polymer by High-Energy Radiation*, *Nature*, 171(1953), p. 1153
- CHARLESBY, A. and ROSS, M. - *Proceedings of Royal Society of London*, A217 (1953), p.122
- CHARLESBY, A.- *Atomic Radiations and Polymers*. Pergamon Press, London, 1959
- CHINELATTO, M.A. and AGNELLI, J.A.M. - *Effect of the Chemical Stabilization System on the Photooxidation of Polypropylene Containing Talc and Carbon-Black*, *Polymer Degradation And Stability*, 50(1995), Iss 1, p. 13-19
- CHUTA, T.M. - *An Improved Stabilizer System for Polypropylene*, *Plastics Engineering*, 44 (1988), p. 73-75
- CLEGG, D.W. and COLLYER, A.A. - *Irradiation Effects on Polymers*, Elsevier Applied Science, London, 1991

- COMBELLICK, W.A. - *Barrier Polymers*, Concise Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering, New York, John Wiley & sons, p.68-69
- COMYN, J. - *Introductin to Polymer Permeability and the Mathematics of Diffusion in: Polymer Permeability*, COMYN, J. (ed.). London, Elsevier Applied Science Publishers, 1986. 1: 1-10
- CRANK, J. - *The Mathematics of Diffusion*, Oxiford, Clarendon press, 1956
- CRANK, J. e PARK, G.S. - *Diffusion in Polymers*, London, Academic press, 1968
- DAVIDSON, W.L. and GEIB, I.G. - *The Effects of Pile Bombardment on Uncured Elastomers*, Jornal of Applied Physics, 19(1948), Iss 5, p.427-433
- DAY, M.J. and STEIN, G. - *Efects of X-Rays Upon Plastics - Electronic Processes*, Nature, 168(1951), p. 644
- DEGTYAREV, E.N., KIRYUSHKIN, S.G., SMIRNOV, A.I. and YAKIMCHENKO, O.E. - *ESR Tomography of Radiation-Induced Oxidation of Polypropylene*, High Energy Chemistry, 27(1993), Iss 4, p.274-278
- DEXTER, M. - *Antioxidants*, Encyclopedia Of Polymer Science And Engineering, New York, John Wiley & sons, 1985, Vol. 2, p.73-91
- DOLE, M. - Report of Symposium IX, *Chemistry and Physics of Radiation Dosimetry*. Army Chemical Center, Mariland, 1950, p.120
- DOLE, M. - *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, New York, 1973, vol.2
- DUNN, T.S.; WILLIAMS, E.E. and WILLIAMS, J.L. - *The Dependence of Radical Termination Rates on Percent Crystallinity in Gama Irradiated Isotactic Polypropylene*, Radiation Physics and Chemistry, 19(1982), p. 287-290
- EDENBAUM, J. - *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1992

- EKEN, M.; TURHAN, S.; KAPTAN, Y.; GÜVEN, O. - *Difusion of Oxygen into Irradiated Polypropylene Films*, Radiation Physics and Chemistry, **46** (1995), n.4-6, p.809-812
- EKMAN, K., EKHOLM, L. and NASMAN, J.H. - *Preparation of a Novel Hals Polypropylene Stabilizer*, Journal Of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, **33**(1995), Iss 16, p. 2699-2703
- FALICKI, S., GOSCINIAK, D.J., COOKE, J.M. and CARLSSON, D.J. - *Secondary and Tertiary Piperidinyl Compounds as Stabilizers for Gamma-Irradiated Polypropylene*, Polymer Degradation And Stability, **43**(1994), Iss 1, p 1-7
- FALICKI, S., GOSCINIAK, D.J., COOKE, J.M., COONEY, J.D. and CARLSSON, D.J. - *Polypropylene Stabilization - During Gamma-Irradiation and During Post-Gamma Storage*, Polymer Degradation And Stability, **43**(1994), Iss 1, p 117-124
- FARMER, F.T. - *British Jornal Radiology*, **18**(1945), p.148
- FARMER, F.T. - *Nature*, **150** (1942), p. 521
- FOWLER, J.F. and FARMER, F.T. - *Effect of Temperature on the Conductivity Induced in Insulators by X-Rays*, Nature, **171**(1953), p. 1020
- GÄCHTER, R. and MÜLLER, H. - *Plastics Additive Handbook*, Hanser Publishers, Munich, 1987
- GARCIA, E.E.C.; PADULA, M. e SARANTÓPOULOS, C.I.G.L. - *Embalagens Plásticas: Propiedades de barreira*, Campinas, Instituto Tecnológico de Alimentos, 1989
- GUGUMUS, F. - *The Performance of Light Stabilizers in Accelerated and Natural Weathering*, Polymer Degradation And Stability, **50**(1995), Iss 1, p. 101-116
- HEGAZY, E.A., ZAHRAN, A.H., AL-DIAB, S.S. and SALAMA, J. - *Radiation Effect on Stabilized Polypropylene*, Radiation Physics and Chemistry, **27**(1986), p.139-144

- HEGAZY, E.A.SEGUCHI, T., ARAKAWA, K., MACHI, S. - "*Radiation - Induced Oxidative Degradation of Isotactic Polypropylene*", *Journal of Applied Polymer Science*, **26** (1981b), p.1361-1372
- HENDRICKSON, L. and CONNOLE, K.B. - *Review of Stabilization of Polyolefin Insulated Conductors .2. Characteristics of Good Stabilizers and Methods of Evaluation*, *Polymer Engineering And Science*, **35**(1995), Iss 2, p. 218-221
- HENNINGER, F. and PEDRAZZETTI, E. - *Aspects of Polyolefin Stabilization*, paper presented at the 1 Simposio Latino-Americano de Polimeros, Porlamar / Venezuela, July 24-28, 1988
- HENNINGER, F.; GUGUMUS, F. and PEDRAZZETTI, E. - *Processing, Heat and Light Stabilization of polyolefins*, Paper Presented at the 3 Technical Seminar for Polymers, Salvador / Brazil, September 12, 1984
- JACKSON, J.K.; ROSA, M.E.; WINTER, H.H. - *Molecular Weight Dependence of Relaxation Time Spectra for the Entanglement and Flow Behavior of Monodisperse Linear Flexible Polymers*, *Macromolecules*, **27** (1994), p.2426-2431.
- JELLINEK, H.H.G. - *Degradation and Stabilization of Polimers*, Elsevier Science Publishing CompanyInd., New York, vol.1, 1983
- JIPA, S., SETNESCU, T., SETNESCU, R., OLARU, C. and MIHALCEA, I. - *Synergistic Effects of Some Phenolic Inhibitors Used in Polyethylene Stabilization .1. Lyoluminescence Method in Studying the Synergistic Effects of Some Binary-Mixtures of Phenolic Stabilizers*, *Polymer Degradation And Stability*, **47**(1995), Iss 1, p. 87-92
- KELLY, C.T.; WHITE, J.R. - *Photo-degradation of polyethylene and polypropylene at slow strain-rate*, *Polymer Degradation and Stability*, **56** (1997), p.367-383.
- KIRYUSHKIN, S.G.; AGATOVA, I.G.; SAKHAROVA, E.V.; POTAPOV, E.E. and SHERSHNEV, V.A. - *Oxidation of Polyisoprene on Catalytically Active Substrates Controlled by Oxigeno Diffusion*, *Polymer Science USSR*, **33**(1991), Iss 1, p.48-54

- KOROS, W.J., HELLUMS, M.W. – *Barrier Polymers*, New York, John Wiley & sons, 1989, S: p.742
- KOSTOSKI, D. and STOJANOVIC-Z, *Radiation-Induced Crystallinity Changes and Melting, Behavior of Drawn Isotactic Polypropylene*, *Polymer Degradation And Stability*, 47(1995), Iss 3, p. 353-356
- KOSTOSKI, D.; STOJANOVIC, Z.; GAL, O. and STANNETT, V.T. - *The Effect of Gamma-Irradiation on the Morphology of Quenched Isotactic Polypropylene*, *Radiation Physics and Chemistry*, 32(1988), p.667-670
- KURATA, M.; TSUNASHIMA, Y.; IWAMA, M. and KAMADA, K. - Viscosity-Molecular Weight Relationships and Unperturbed Dimensions of Linear Chain Molecules. in: *Polymer Handbook*, BRANDRUP, J., IMMERGUT, E.H. (ed.). 2. ed., New York, John Wiley & Sons, 1981. IV: 1-9
- LANDFIELD, H. - *The Effects of Radiation on Various Materials and the Qualification Tests Required for Their Use in Medical Devices*, *Radiation Physics and Chemistry*, 15(1980), p.39-45
- LAWTON, E.J.; BALWIT, J.S. e BUECHE, A.M. - *Ind. Eng. Chem*, 48(1954), p. 1703
- LAWTON, E.J.; BUECHE, A.M. and BALWIT, J.S. - *Nature*, 172(1953), p. 76
- LAWTON, E.J.; ZEMANY, P.D. and BALWIT, J.S. - *J. Am. Chem. Soc.*, 76(1954), p. 3437
- LEAVERSUCH, R. - Volume Plastics Suppliers Upgrade Materials for Medical Applications, *Modern Plastics International*, march 1988, p.36-38
- LEIBLER, L. and SEKIMOTO, K.; *On the Sorption of Gasses and Liquids in Glass Polymers*, *Macromolecules*, 26(1993), p.6937-6939
- LITTLE, K. - *Nature*, 170 (1952), p. 1075
- LITTLE, K. - *Nature*, 173 (1954), p. 680

- LIU, M.G., HORROCKS, A.R. and HALL, M.E. - *Correlation of Physicochemical Changes in UV-Exposed Low-Density Polyethylene Films Containing Various UV Stabilizers*, Polymer Degradation And Stability, 49(1995), Iss 1, p. 151-161
- MACHION, P.G. e SIMIELLI, E.R. - *Polipropileno*, Palestra Apresentada na ABRE, Março de 1983
- MANAF, I., YOSHII, F. and MAKUUCHI, K. - *Effect of Preirradiation on Radiation Stability of Co-Polypropylene*, Angewandte Makromolekulare Chemie, 227(1995), p.111-120
- MANWEI, Z. - *Perspective of radiation processing*. in: The Out Look Of Nuclear Technology Development In The 1990's - Sixth Pacific Basic Nuclear Conference, Beijing, 1987, p.845-852.
- MARQUE, D., FEIGENBAUM, A. and RIQUET, A.M. - *Migration of Plastic Packaging Light Stabilizers into Food Simulators - Their Reactivity in Unsaturated Fatty Esters*, Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique, 91(1994), Iss 11-12, p. 1890-1895
- MARVIN, R. - *Viscoelasticity: Phenomenological Aspects*, Academic Press, New York, 1960
- MOIAN, J.Y. - *Effects of Oxygen Permeation and Stabiliser Migration on Polymer Degradation*. in: *Polymer Permeability*, COMYN, J. (ed.). London, Elsevier Applied Science Publishers, 1986. 4: 119-176
- NEWTON, E.B. - U.S.P. 1,906,402 (1929) to the B.F. Goodrich Co.
- NIELSEN, L.E. - *Mecanical Properties of Polymers and Composites*, Marcel Dekker, Inc. New York, 1974, vol.1
- NIKULICHEVA, O.N.; FADEEVA, V.P. and LOGVINENKO, V.A. - *Estimation of Thermal-Stability of Phenol Stabilizers by Means of Thermogravimetric Analysis*, Journal Of Thermal Analysis, 44 (1995), Iss 2, p. 329-337

- POSPISIL, J. and NESPUREK, S. - *Chain-Breaking Stabilizers in Polymers - The Current Status*, Polymer Degradation And Stability, 49(1995), Iss 1, p. 99-110
- PSHEZHESKII, S.Ya.; KOTOV, A.G.; MILINCHUK, V.K.; ROGINSKII, V.A. and TUPIKOV, V.I. - *EPR of free radicals in radiation chemistry*, John Wiley & Sons, New York, Toronto, Cap. 1, 1974.
- RABELLO, M.S.; WHITE, J.R. - *Photodegradation of Polypropylene Containing a Nucleating Agent*, Journal of Applied Polymer Science, **64** (1997), p. 2505-2517
- RAJA, A.R., PENDYALA, V.N.S., XAVIER, S.F., SHAH, A.C. and NAIR, K.B. - *Studies on Antioxidants. Part I: Phenolic Antioxidants as Stabilizers for Polypropylene*, Angewandte Makromolekulare Chemie, 215(1994), Iss FEB, p 1-10
- RAJA, A.R., PENDYALA, V.N.S., XAVIER, S.F., SHAH, A.C. and NAIR, K.B. - *Studies on Antioxidants. Part III: 2((3,5-di-tert-Butyl-4-Hydroxyphenyl) Methylene) Hydrazine Carbothioamide as a Melt Stabilizer for Unstabilized Polypropylene*, Journal Of Applied Polymer Science, 58(1995), Iss 4, p.691-697
- RAJA, A.R., SHAH, A.C., NAIR, K.B., PENDYALA, V.N.S. and XAVIER, S.F. - *Studies in Antioxidants. Part II: Melt Stabilization of Isotactic Polypropylene with Thiosemicarbazones*, Polymer Degradation And Stability, 44(1994), Iss 1, p 1-7
- RANB, B. and RABEK, J.F. - *Photodegradation, Photo-oxidation and Photostabilization of Polymers*, John Wiley & Sons, London, 1975
- ROGERS, C.E. - *Permeation of Gases and Vapours in Polymers*. in: *Polymer Permeability*, COMYN, J. (ed.). London, Elsevier Applied Science Publishers, 1986. 2: 11-74
- ROSA, D.S. e GALEMGERCK, F. - *Modificação de Polietileno de Baixa Densidade, Polipropileno Isotático e suas Blendas, por Radiação Gama*, Tese de Mestrado, Univesidade Estadual de Campinas, 1991

- ROSEN, S. - *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, New York, 1982
- RYAN, J.W. - *Modern Plastics*, 31 (1953), n.10, p.52
- RYAN, J.W. - *Nucleonics*, 11 (1953), n.8, p.13
- SCHAUSBERGER, A. - *Linear elástico-viscous properties of molten standart polystyrenes*, *Reological Acta*, 24 (1985),n.3, p.220-231.
- SCHNEIDER, E.E.; DAY, M.J. and STEIN, G. - *Effects of X-Rays Upon Plastics - Paramagnetic Resonance*, *Nature*, 168 (1951), p. 645
- SEYMOUR, R.B. and CARRAHER Jr., C.E. - *Polymer Chemistry (an Introduction)*, Marcel Dekker Inc., New York, 1981
- SHREVE, R.N. e BRINK Jr., J.A. - *Indústrias de Processos Químicos*, McGraw-Hill Inc., New York, 1977, 4ed.
- SHTANKO, N.I. and ZHITARIUK, N.I. - *Water-Flow Through Polypropylene Track Membranes Modified by Radiation-Induced Grafting*, *Radiation Measurements*, 25(1995), Iss.1-4, p. 721-722 .
- SISMAN, O. and BOPP, C.D. - *O.R.N.L.*, (1951), p. 928
- SKIENS, W.E. - *Sterilizing Radiation Effects on Selected Polymers*, *Radiation Physics and Chemistry*, 15(1980), p. 47-57
- SOLTERMANN, A.T., DELAPENA, D., NONELL, S., AMATGUERRI, F. and GARCIA, N.A. - *Phenolic-Type Stabilizers as Generators and Quenchers of Singlet Molecular-Oxygen (O-2((1)Delta(G))) .1. Methyl Salicylate, Salicylic-Acid and Some Related-Compounds*, *Polymer Degradation And Stability*, 49(1995), Iss 3, p. 371-378
- STUEBER, G.J., KIENINGER, M., SCHETTLER, H., BUSCH, W., GOELLER, B., FRANKE, J., KRAMER, H.E.A., HOIER, H., HENKEL, S., FISCHER, P., PORT, H., HIRSCH, T., RYTZ, G. and BIRBAUM, J.L. - *Ultraviolet Stabilizers of the 2-(2'-Hydroxyphenyl)-1,3,5-Triazine Class -*

- Structural and Spectroscopic Characterization*, Journal Of Physical Chemistry, **99** (1995), Iss 25, p. 10097-10109
- SUNDERS, K.J. - *Organic Polymer Chemistry*, Chapman and Hall Ltda, London, 1.ed., 1973, p.473
- TAUHATA, L. e ALMEIDA, E.S. - *Energia Nuclear e Suas Aplicações*, apostila impressa pela Comissão Nacional de Energia Nuclear-CNEN, Rio de Janeiro, 1984
- THORAT, H.B.; PRABHU, C.S.; KUMAR, S.K.; PANDYA, M.V. - *Gamma-Ray Induced Degradation in Ethylene-Propylene Copolymer*, Journal of Applied Polymer Science, **59** (1996), p.1769-1773.
- THRONE, J.L. - *Plastics Process Engineering*, Gas-Polymer Systems, New York, Marcel Dekker Inc., 1979, cap.14.8: 776-790
- VRENTAS, J.S. and VRENTAS, C.M.; *Sorption in Glassy Polymers*, Macromolecules, **24**(1991), Iss 9, p.2404-2412
- WILLIAMS, J.L. and DUNN, T.S. - *Radiation Stability of Polypropylene*, Radiation Physics and Chemistry, **15**(1980), p. 59-63
- WILLIAMS, J.L.; DUNN, T.S. and STANNETT, V. - *Mobility as a Mechanism for Radiation Stabilization of Polypropylene*, Radiation Physics and Chemistry, **19**(1982), p. 291-296
- WILLIAMS, J.L.; DUNN, T.S.; SUGG, H. and STANNETT, V. - *Radiation Stability of Polypropylene*, Radiation Physics and Chemistry, vol. 9, 1977, p.445-454
- WILLIAMS, J.L.; WILLIAMS, E.E. and DUNN, T.S. - *Investigations of Stabilizing Additives (Antagonistic Effect of Thioester on Hindered Amine Antioxidants for Radiation Stability)*, Radiation Physics and Chemistry, **19**(1982), p. 189-192
- WINDLE, A.H. - Sorption. in: *Polymer Permeability*, COMYN, J. (ed.). London, Elsevier Applied Science Publishers, 1986. 3: 75-118

WINOGRADOFF, N.N. - *X-Ray Irradiation of Cellulose Acetate*, Nature, 165(1950), p. 72

WINOGRADOFF, N.N. - *X-Ray Irradiation of Polystyrene, Polythene and Paraffin Wax*, Nature, 165(1950), p. 123

YOUSEFI, A. and KATBAB, A.A. - *Post Irradiation Degradation of Polypropylene Radiation Durability of Polypropylene Stabilized with Phenolic Stabilizer (II)*, Radiation Physics And Chemistry, 44(1994), Iss 6, p.645-649

Apêndice A

Programa em linguagem “basic” concebido para resolver a equação diferencial (Eq.7) nos moldes da equação vetorial (Eq.16), apresentada na seção 2.4.3.2 fornecendo o perfil de concentração do gás, no filme polimérico, para diversos tempos, conforme o período de observação.

```

*****
***** inicio do programa *****

cls
input "constante difusao (cm2/seg) = ";d
input "constante cinetica (1/seg) = ";k
input "espessura (cm) = ";l
input "concentracao superficie = ";cs
input "tempo de observacao (minutos) = ";tempo

***** determinacao de parametros constantes *****

j=15
dx=l/j
dt=1
h=dt/(dx*dx)
n=60*tempo
a=1+2*d*h+k*dt
b=-d*h
dim m(j,j)
dim c(j+1)
dim s(j)

***** condicoes de contorno *****

c(0)=cs
c(j)=cs

***** imprimir dados de entrada e concentracoes iniciais *****

cls
print "constante difusao (cm2/seg) = ";d
print "constante cinetica (1/seg) = ";k
print "espessura (cm) = ";l
print "concentracao superficie = ";cs

```

```

print :print
print using "##:##:##"; hora;nint;sec;
print "h !";
    for i=0 to int(j/2)
        print using "###.## "; c(i);
    next i
print "!"

***** formacao da matriz tridiagonal e vetores *****

    for t=1 to n
        m(j-1,j-1)=a
        for i=1 to j-2
            m(i,i)=a
            m(i+1,i)=b
            m(i,i+1)=b
        next i
        for i=1 to j-1
            s(i)=c(i)
        next i
        s(1)=s(1)+h*d*cs
        s(j-1)=s(j-1)+h*d*cs

***** escalonamento da matriz tridiagonal *****

        for i=1 to j-2
            m(i+1,i+1)=m(i+1,i+1)-m(i,i+1)*m(i+1,i)/m(i,i)
            s(i+1)=s(i+1)-s(i)*m(i+1,i)/m(i,i)
            m(i+1,i)=0
        next i
        for g=j-1 to 2 step -1
            s(g-1)=s(g-1)-s(g)*m(g-1,g)/m(g,g)
            m(g-1,g)=0
        next g
        for i=1 to j-1
            c(i)= s(i)/m(i,i)
        next i

***** imprimir resultados *****

        sec=t*dt-60*fix(t*dt/60)
        mint=fix(t*dt/60)-60*fix(t*dt/3600)

```

```
hora=fix(t*dt/3600)
  print using "###:###:###"; hora; mint; sec;
  print "h !";
  for i=0 to int(j/2)
    print using "###.## "; c(i);
  next i
  print "!"
next t
end
```

```
***** fim do programa *****
*****
```

Apêndice B

Programa em linguagem “fortran” para calcular o tempo necessário para que a concentração de um gás (adsorvido e difundido no polímero), à meia espessura do filme, seja igual à metade da concentração na superfície. Para diversos valores de espessura e coeficiente de difusão “D”.

```

C *****
C *****definir tipo de parametros*****

INTEGER*1 i, g, ncdif, nesp, escala, og
INTEGER*1 mint(5),sec(5), dt, j, teste, cont
INTEGER*4 t, hora(5)
REAL*4 m(100,100), c(100), s(100)
REAL*4 k, l, d, h, dx, a, esp, dif
CHARACTER*20 NOM

C ***** entrada de dados *****

WRITE(*,*)'NOME DO ARQUIVO SAIDA'
READ(*,(A10))NOM
PRINT*,' '
PRINT*, 'espessura minima (cm) '
READ(*,*) l
PRINT*,' '
PRINT*, 'divida em quantas partes ? (maximo 100) '
READ(*,*) j
PRINT*,' '
PRINT*, 'constante de difusao (ordem de grandeza)'
READ(*,*) og
PRINT*,' '
PRINT*, 'constante cinetica (1/seg) = '
READ(*,*) k
PRINT*,' '

C *****imprimir cabecalho da tabela de resultados*****

OPEN(4,FILE=NOM,STATUS='UNKNOWN')
PRINT*,' '
PRINT*, 'constante cinetica (1/seg) = ',k
PRINT*, ' _____'

```

```

WRITE(*,*)' Constante           Espessura (em centimetros)'
WRITE(4,*)' Constante           Espessura (em centimetros)'
WRITE(*,*)' de Difusao '
WRITE(4,*)' de Difusao '
WRITE(*,45)' (cm2/seg) ',1,5*1,10*1,50*1,100*1
WRITE(4,45)' (cm2/seg) ',1,5*1,10*1,50*1,100*1
45 FORMAT (2X,A14,2X,5(F4.3,9X))
PRINT*, ''

C ***** determinacao de constantes *****

d = 10.0**(-og)
dif = d
dt = 1
cs = 100.0

C ***** inicio propriamente dito do programa *****
C ***** zerando matrizes e vetores *****

ncdif = 0
teste = 0
DO 1000 cont = 1, 30
    ncdif = ncdif+1
    esp = 1
    escala = 5
    DO 100 nesp = 1, 5
        dx = esp/j
        h = dt/(dx*dx)
        DO 800 i=1,j-1
            DO 900 g=1,j-1
                m(i,g)=0
900            END DO
                c(i)=0
                s(i)=0
800        END DO

C ***** formacao da matriz tridiagonal e vetores*****

t = 0
a = 1.0+2.0*dif*h+k*dt
b = -dif*h
DO 200 WHILE (cs/2 .GT. c(j/2,ncdif))

```

```

t = t+1
m(j-1,j-1) = a
DO 300 i = 1, j-2
    m(i,i) = a
    m(i+1,i) = b
    m(i,i+1) = b
300    END DO
DO 400 i = 1, j-1
    s(i) = c(i)
400    END DO
s(1) = s(1)+h*dif*cs
s(j-1) = s(j-1)+h*dif*cs

C ***** escalonamento da matriz tridiagonal *****

DO 500 i = 1, j-2
    m(i+1,i+1) = m(i+1,i+1)-m(i,i+1)*m(i+1,i)/m(i,i)
    s(i+1) = s(i+1)-s(i)*m(i+1,i)/m(i,i)
    m(i+1,i) = 0
500    END DO
DO 600 i = j-1, 2, -1
    s(i-1) = s(i-1)-s(i)*m(i-1,i)/m(i,i)
    m(i-1,i) = 0
600    END DO
DO 700 i = 1, j-1, 1
    c(i) = s(i)/m(i,i)
700    END DO
CONTINUE
200    END DO
hora(nesp) = t*dt/3600
mint(nesp) = t*dt/60-60*hora(nesp)
sec(nesp) = t*dt-60*mint(nesp)-3600*hora(nesp)
esp = esp*escala
escala = 5-3*(nesp-2*(nesp/2))
100    END DO

C ***** imprimir resultados *****

WRITE(*,35) dif,(hora(i),',',mint(i),',',sec(i),i=1,5)
WRITE(4,35) dif,(hora(i),',',mint(i),',',sec(i),i=1,5)
35    FORMAT(5X,E8.3,5(2X,I5.2,A1,I2.2,A1,I2.2))

```

```
        dif = d*2*ncdif*10**teste
        ncdif = ncdif-ncdif*(ncdif/5)
        teste = cont/5
1000    END DO
        END
C      ***** fim do programa *****
C      *****
```

Apêndice C

Tabela C.1 - Tensão de escoamento **T** em função da Dose absorvida para as formulações empregadas no experimento de escolha do antioxidante fenólico. **D.P.** é abreviatura para desvio padrão.

<i>Tensão de Escoamento (MPa)</i>												
<i>Dose (kGy)</i>	<i>A-01</i>		<i>A-02</i>		<i>A-03</i>		<i>A-04</i>		<i>A-05</i>		<i>A-06</i>	
	T	D.P.										
0	34,92	±0,25	34,42	±0,42	34,34	±0,24	33,84	±0,29	33,98	±0,28	33,83	±0,21
15	34,79	±0,16	34,18	±0,29	34,39	±0,28	33,93	±0,37	33,52	±0,22	33,73	±0,43
25	33,20	±0,14	33,11	±0,14	33,07	±0,25	32,82	±0,08	32,67	±0,22	32,46	±0,16
50	27,11	±3,70	24,09	±0,65	23,60	±0,45	32,79	±0,29	33,04	±0,53	33,32	±0,51
75	22,09	±1,24	21,30	±1,08	21,29	±1,19	33,02	±1,37	33,67	±0,52	32,62	±0,47
100	19,57	±1,54	19,23	±1,16	20,31	±1,80	24,36	±0,63	23,68	±1,53	23,88	±1,73

Tabela C.2 - Tensão de escoamento **T** em função da Dose absorvida para as formulações empregadas no segundo experimento (antioxidante fenólico e *HALS* juntos). **D.P.** é abreviatura para desvio padrão.

<i>Tensão de Escoamento (MPa)</i>															
<i>Dose (kGy)</i>	<i>A-10</i>		<i>A-11</i>		<i>A-12</i>		<i>A-13</i>		<i>A-20</i>		<i>A-21</i>		<i>A-22</i>		<i>A-</i>
	T	D.P.	T												
0	37,81	±0,52	38,15	±0,14	37,89	±0,14	35,35	±0,14	37,16	±0,29	39,18	±0,16	39,28	±0,14	36,35
15	38,19	±0,14	37,95	±0,52	37,84	±0,21	36,04	±0,52	37,16	±0,14	38,88	±0,21	37,73	±0,25	35,78
25	36,74	±0,25	37,88	±0,16	36,76	±0,52	36,56	±0,21	37,42	±0,25	38,9	±0,14	38,74	±0,21	36,18
50	37,8	±0,16	38,08	±0,14	37,61	±0,14	35,77	±0,29	38,04	±0,16	39,61	±0,21	38,19	±0,16	36,71
75	38,6	±0,16	40,5	±0,16	38,46	±0,16	35,92	±0,25	39,4	±0,16	39,2	±0,29	38,32	±0,14	36,54
100	38,97	±0,16	38,91	±0,21	38,1	±0,25	35,84	±0,14	37,18	±0,21	38,78	±0,16	36,84	±0,52	35,67

Tabela C.3 - Elongação à ruptura (%) em função da Dose absorvida para as formulações empregadas no experimento de escolha do antioxidante fenólico. D.P. é abreviatura para desvio padrão.

Elongação até a Ruptura (%)												
Dose (kGy)	A-01		A-02		A-03		A-04		A-05		A-06	
	%	D.P.										
0	103,98	±27,48	132,77	±21,38	82,99	±15,21	105,70	±23,80	144,20	±34,90	162,21	±49,72
15	92,46	±13,95	88,19	±15,43	76,93	±31,98	159,59	±39,29	151,33	±26,82	119,73	±57,95
25	23,30	±7,20	28,05	±20,83	18,80	±2,39	25,10	±9,77	18,51	±1,78	16,95	±1,24
50	2,98	±0,38	2,60	±0,18	2,60	±0,15	15,33	±1,27	16,75	±2,52	16,94	±1,73
75	2,07	±0,21	2,01	±0,15	2,03	±0,15	7,25	±1,51	8,07	±0,85	6,96	±0,40
100	1,38	±0,19	1,71	±0,12	1,84	±0,23	3,00	±0,26	2,69	±0,43	2,97	±0,58

Tabela C.4 - Elongação à ruptura (%) em função da Dose absorvida para as formulações empregadas no segundo experimento (antioxidante fenólico e HALS juntos). D.P. é abreviatura para desvio padrão.

Elongação até a Ruptura (%)																
Dose (kGy)	A-10		A-11		A-12		A-13		A-20		A-21		A-22		A-23	
	%	D.P.														
0	23,24	±2,52	26,63	±1,78	29,02	±2,52	52,72	±7,20	27,63	±1,78	20,99	±1,57	21,12	±1,15	56,75	±9,77
15	19,86	±1,24	20,89	±2,39	23,22	±14,8	33,4	±16,5	27,57	±2,39	21,11	±1,24	25,67	±1,78	30,6	±2,52
25	20,5	±1,78	16,8	±1,27	17,27	±20,8	21,86	±1,24	23,39	±2,52	19,6	±1,27	19,16	±2,39	25,55	±1,24
50	16,06	±2,39	15,51	±0,43	16,82	±1,27	20,3	±1,17	20,66	±1,24	15,14	±0,85	17,44	±1,24	18,13	±1,78
75	15,29	±1,43	14,22	±0,85	15,35	±2,39	18,03	±0,83	15,32	±0,85	14,8	±0,27	15,43	±0,43	15,74	±2,39
100	14,32	±1,27	11,91	±0,33	13,03	±0,43	16,11	±1,27	13,34	±1,27	11,75	±0,43	6,53	±0,85	9,56	±0,85

Tabela C.5 - Índice de amarelecimento em função da Dose absorvida, para as formulações empregadas no experimento de escolha do antioxidante fenólico.

Dose (kGy)	Índice de Amarelecimento					
	A-01	A-02	A-03	A-04	A-05	A-06
0	9,25	10,1	12,98	12,16	10,98	14,82
15	23,51	38,47	28,65	27,75	40,36	35,93
25	26,47	42,74	29,24	32,65	48,93	38,32
50	31,57	42,55	29,45	41,46	55,42	46,01
75	34,48	41,15	30,09	47,5	55,85	53,47
100	37,42	41,1	31,04	56,57	59,13	60,36

Tabela C.6 - Índice de amarelecimento em função da Dose absorvida, para as formulações empregadas no segundo experimento (antioxidante fenólico e *HALS* juntos).

Dose (kGy)	Índice de Amarelecimento							
	A-10	A-11	A-12	A-13	A-20	A-21	A-22	A-23
0	10,08	10,04	8,72	8,67	10,56	11,27	10,63	10,15
15	12,85	12,66	11,98	11,1	16,53	17,23	16,6	15,95
25	15,53	15,95	15,01	14,12	21,13	21,95	20,8	19,55
50	31,85	31,52	31,64	31,24	39,85	39,66	36,79	33,47
75	46,51	45,41	42,81	41,38	55,59	51,97	50,27	48,18
100	57,35	55,66	54,79	50,16	66,11	61,55	56,65	52,66

Tabela C.7 - Índice de fluidez em função da Dose absorvida, para as formulações empregadas no segundo experimento (antioxidantes fenólico e aminico juntos).

Dose (kGy)	Índice de Fluidez							
	A-10	A-11	A-12	A-13	A-20	A-21	A-22	A-23
0	1,11	1,63	1,08	1,24	1,21	0,96	0,92	0,94
15	26,89	20,49	21,48	18,44	20,27	11,21	10,89	10,56
25	52,8	56,97	54,96	39,79	55,41	34,89	32,34	31,04
50	97,35	70,37	61,44	30,92	134,34	67,14	53,76	39,76
75	90,23	70,7	67,96	34	108,51	65,77	59,31	32,04
100	46,13	38,26	37,71	22,77	75,11	46,95	39,88	26,09

Tabela C.8: Tempo necessário para que a concentração de O₂ à meia espessura seja metade da concentração de O₂ na superfície do polímero (tempo em hora:minuto:segundo).

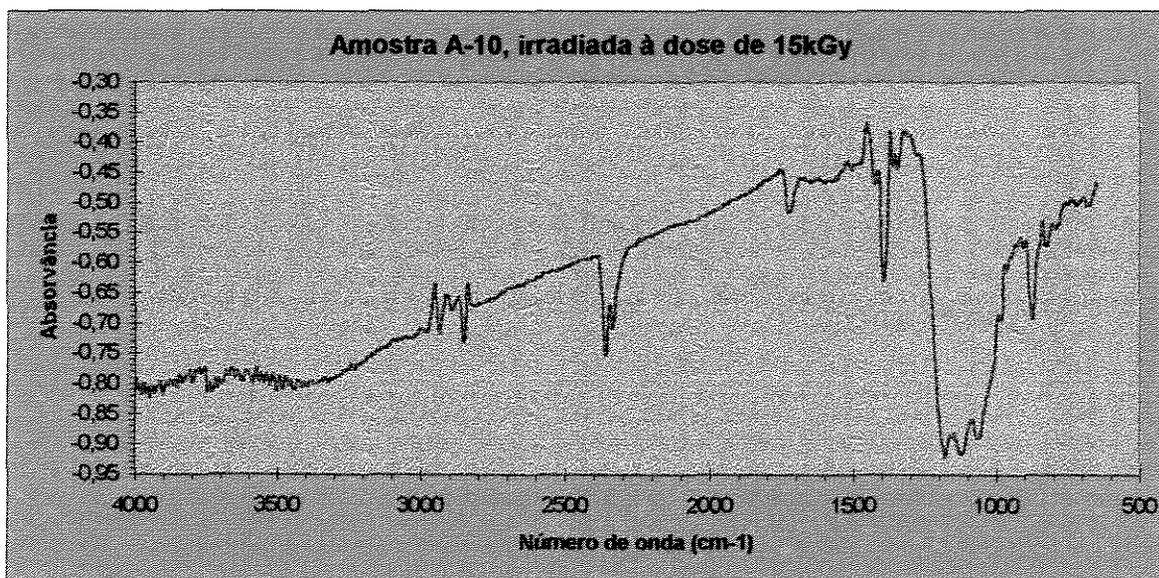
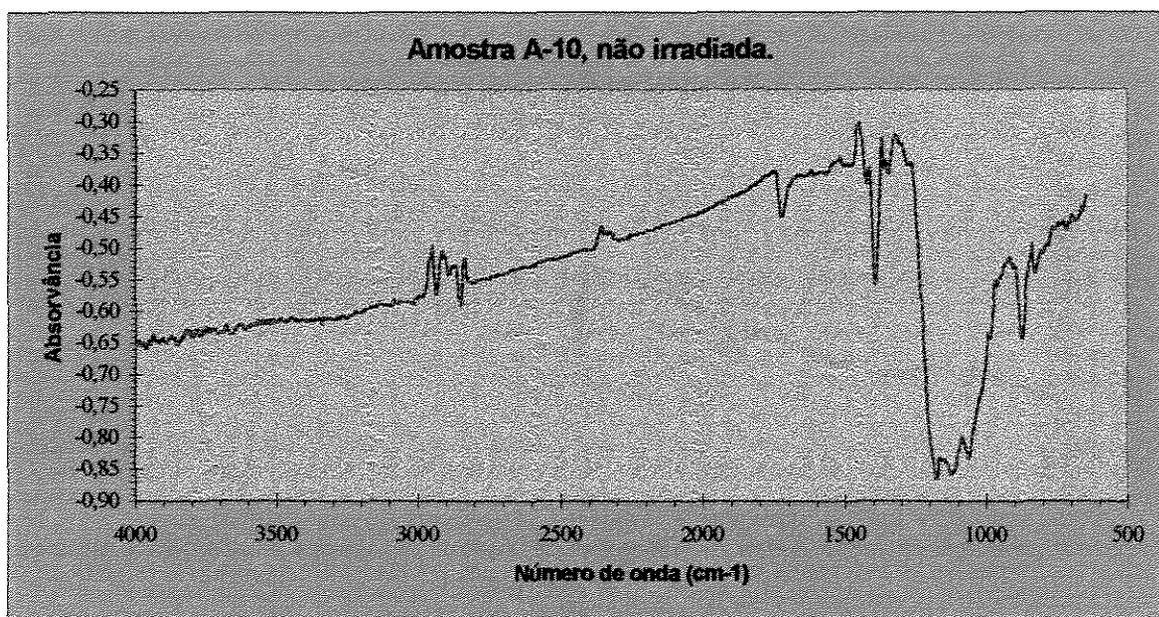
Coeficiente de Difusão (cm ² /s)	Espessura				
	0,01 mm	0,05 mm	0,10 mm	0,50 mm	1,00 mm
1.00E-10	0:15:48	6:34:46	26:19:29	705:17:32	2146:12:47
2.00E-10	0:07:54	3:17:09	13:07:53	325:56:20	1422:47:46
4.00E-10	0:03:58	1:38:39	6:34:46	167:43:43	705:17:32
6.00E-10	0:02:39	1:05:46	4:22:55	108:37:38	473:40:20
8.00E-10	0:01:59	0:49:20	3:17:09	83:15:10	325:56:20
1.00E-09	0:01:36	0:39:28	2:37:47	65:55:52	250:02:16
2.00E-09	0:00:48	0:19:45	1:18:55	32:52:25	133:46:41
4.00E-09	0:00:25	0:09:53	0:39:28	16:27:31	65:55:52
6.00E-09	0:00:17	0:06:35	0:26:19	10:57:47	43:49:58
8.00E-09	0:00:13	0:04:57	0:19:45	8:13:56	32:52:24
1.00E-08	0:00:10	0:03:58	0:15:48	6:34:46	26:19:29
2.00E-08	0:00:06	0:01:59	0:07:54	3:17:09	13:07:53
4.00E-08	0:00:03	0:01:00	0:03:58	1:38:39	6:34:46
6.00E-08	0:00:02	0:00:40	0:02:39	1:05:46	4:22:55
8.00E-08	0:00:02	0:00:31	0:01:59	0:49:20	3:17:09
1.00E-07	0:00:02	0:00:25	0:01:36	0:39:28	2:37:47
2.00E-07	0:00:01	0:00:13	0:00:48	0:19:45	1:18:55
4.00E-07	0:00:01	0:00:07	0:00:25	0:09:53	0:39:28
6.00E-07	0:00:01	0:00:05	0:00:17	0:06:35	0:26:19
8.00E-07	0:00:01	0:00:04	0:00:13	0:04:57	0:19:45
1.00E-06	0:00:01	0:00:03	0:00:10	0:03:58	0:15:48
2.00E-06	0:00:01	0:00:02	0:00:06	0:01:59	0:07:54
4.00E-06	0:00:01	0:00:01	0:00:03	0:01:00	0:03:58
6.00E-06	0:00:01	0:00:01	0:00:02	0:00:40	0:02:39
8.00E-06	0:00:01	0:00:01	0:00:02	0:00:31	0:01:59
1.00E-05	0:00:01	0:00:01	0:00:02	0:00:25	0:01:36
2.00E-05	0:00:01	0:00:01	0:00:01	0:00:13	0:00:48
4.00E-05	0:00:01	0:00:01	0:00:01	0:00:07	0:00:25
6.00E-05	0:00:01	0:00:01	0:00:01	0:00:05	0:00:17
8.00E-05	0:00:01	0:00:01	0:00:01	0:00:04	0:00:13

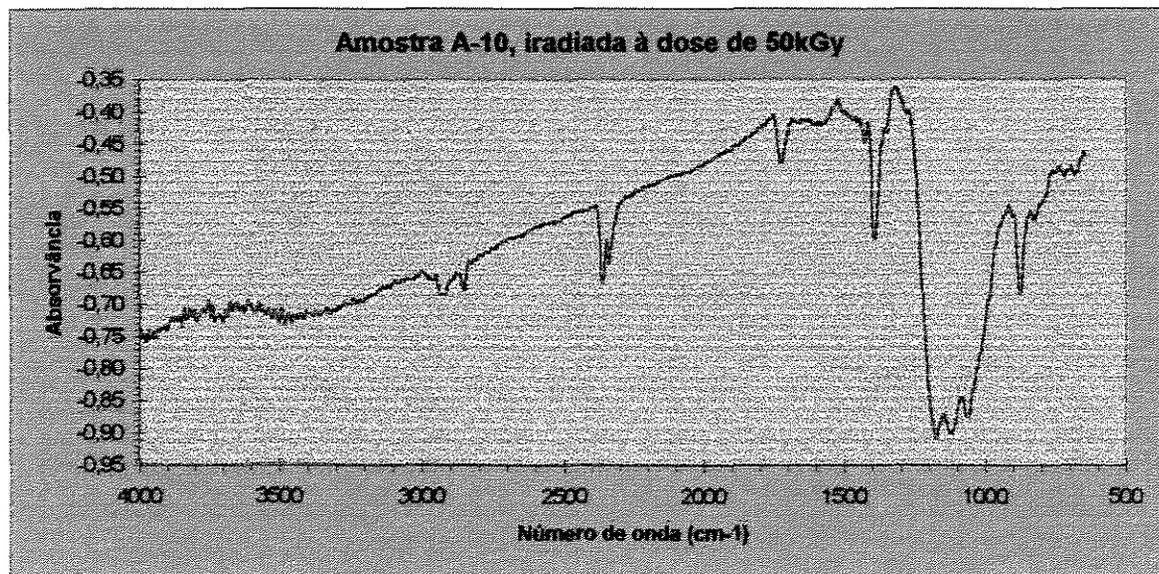
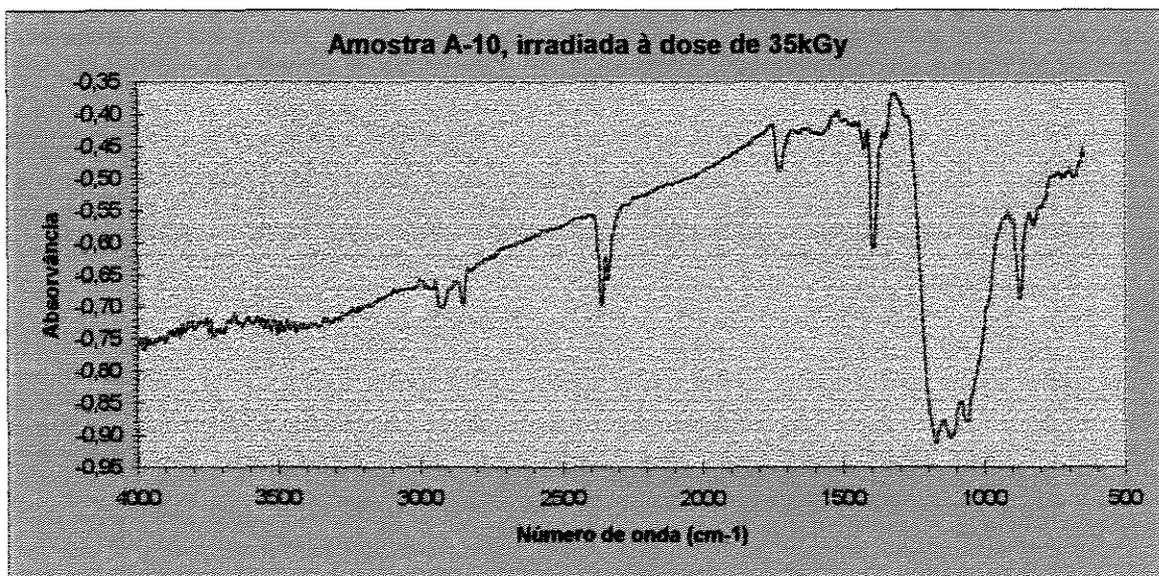
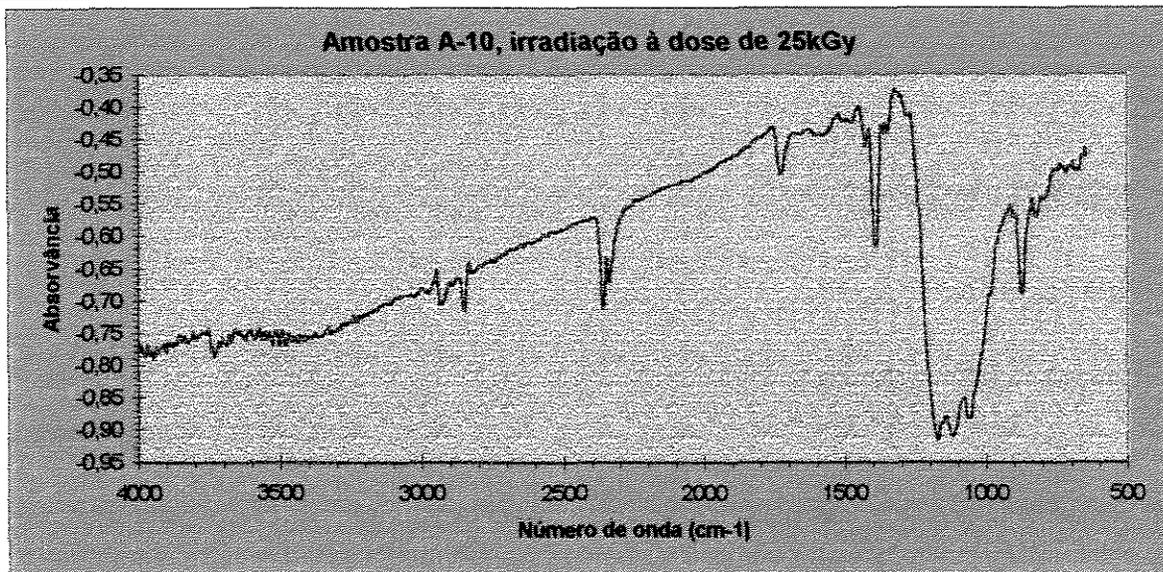
Apêndice D - Espectros Infravermelho

Amostra A-10

Resina: 100% PP

Aditivos: 0,10% Cyanox 2777
0,10% Tinuvin 622
0,10% Chimassorb 81
0,10% Estearato de cálcio

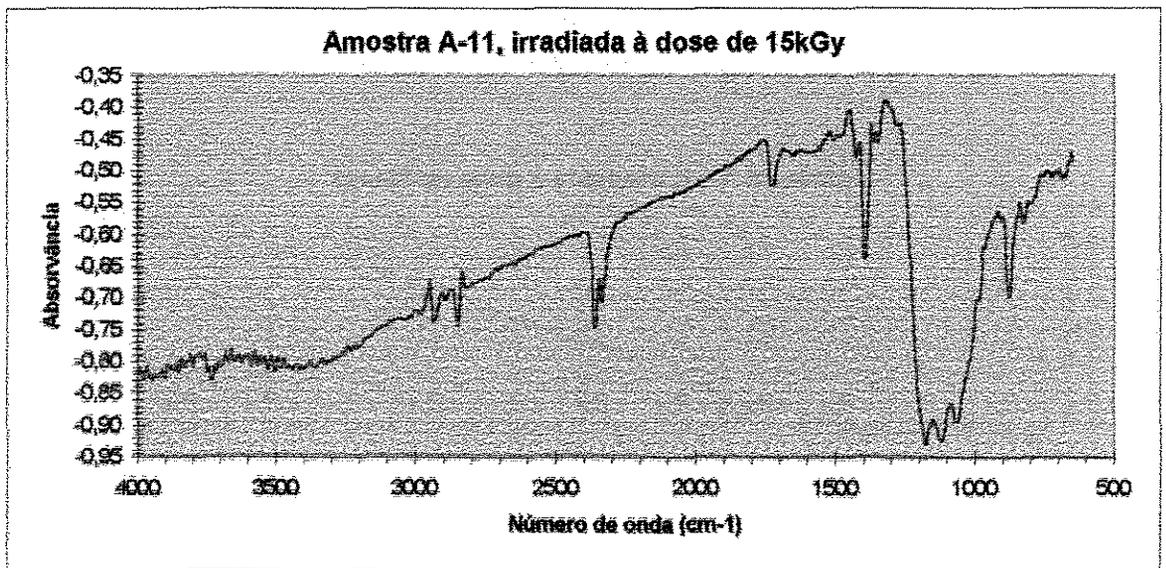
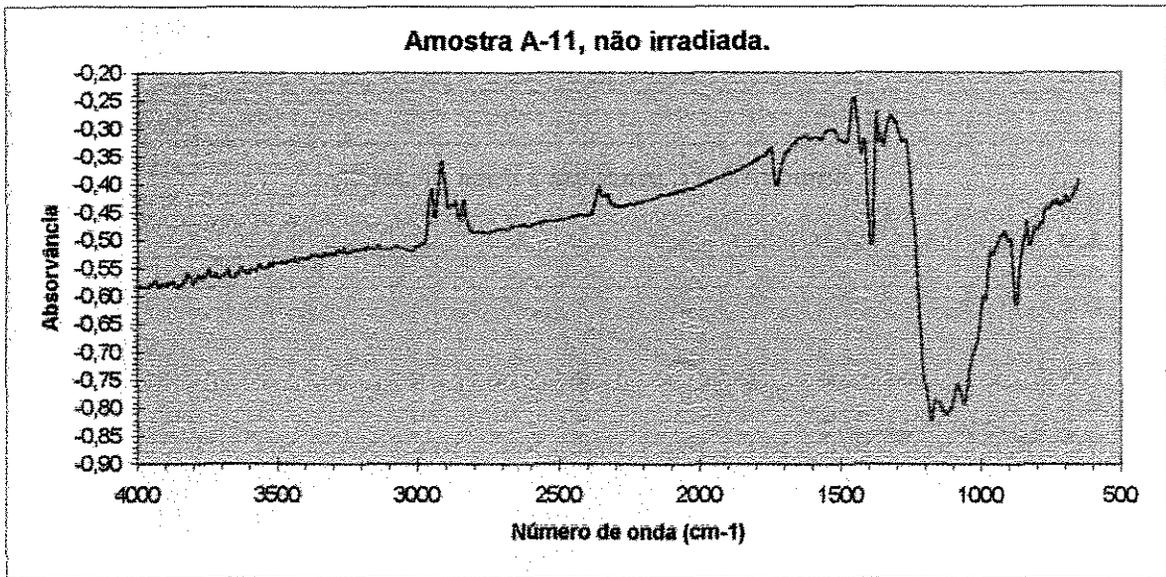


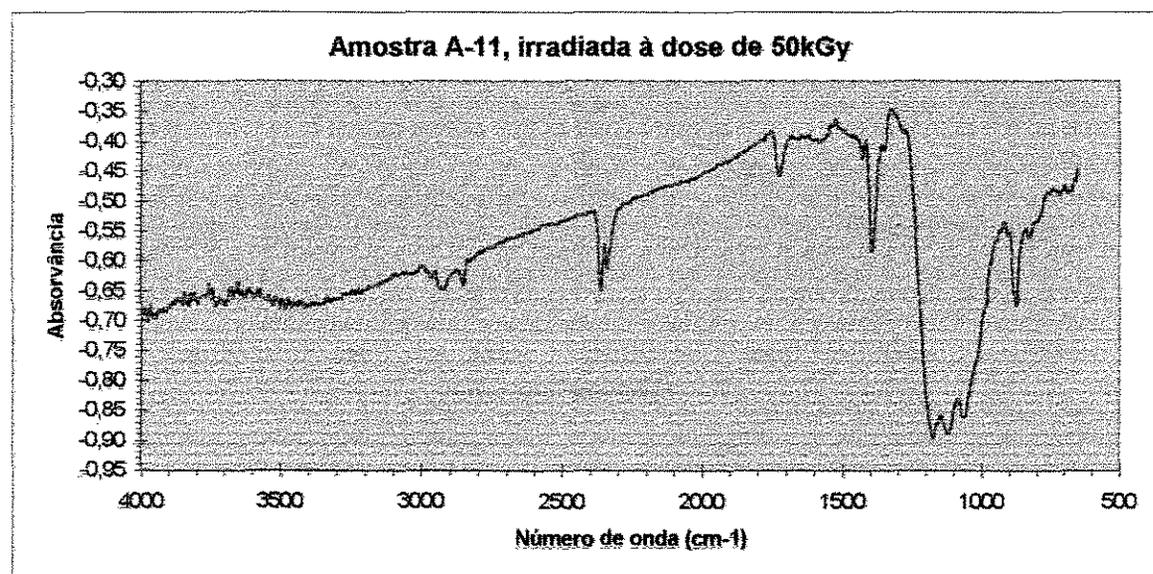
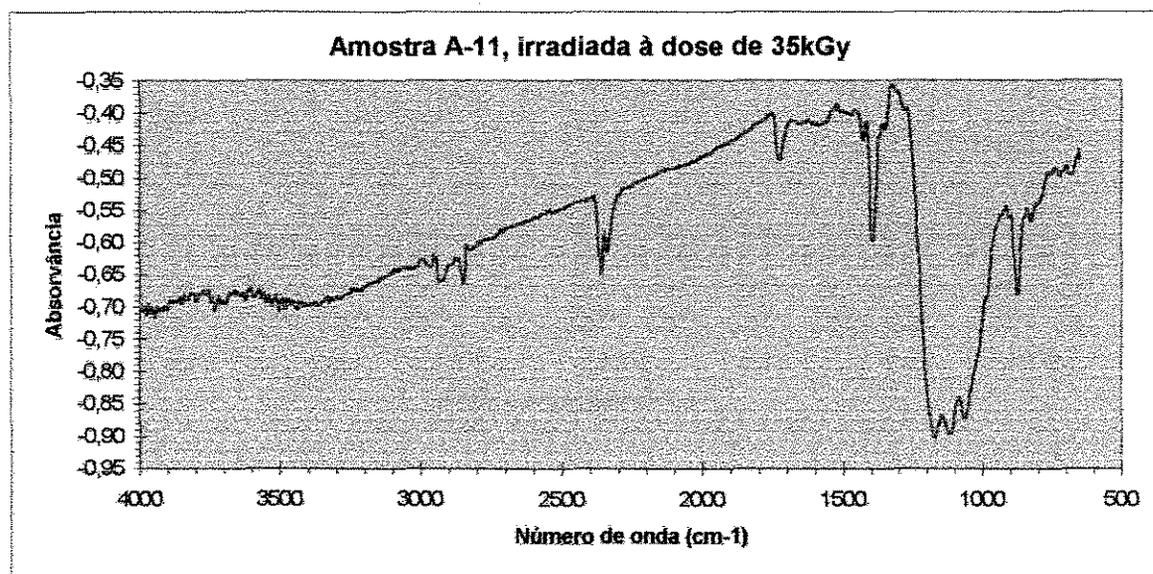
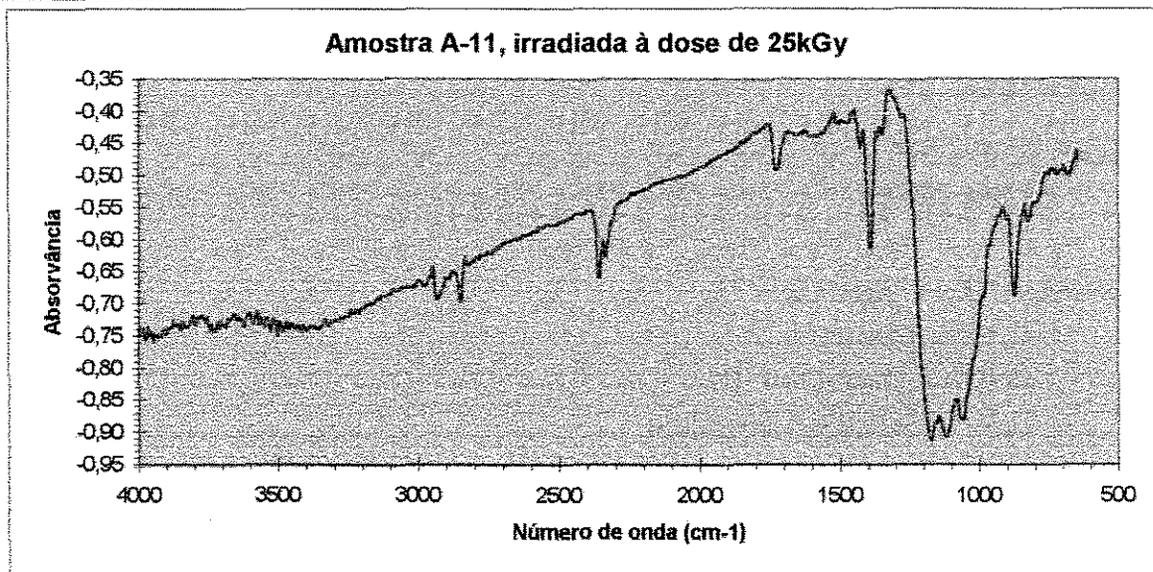


Amostra A-11

Resina: 97,5% PP
2,5% PEBD

Aditivos: 0,10% Cyanox 2777
0,10% Tinuvin 622
0,10% Chimassorb 81
0,10% Estearato de cálcio

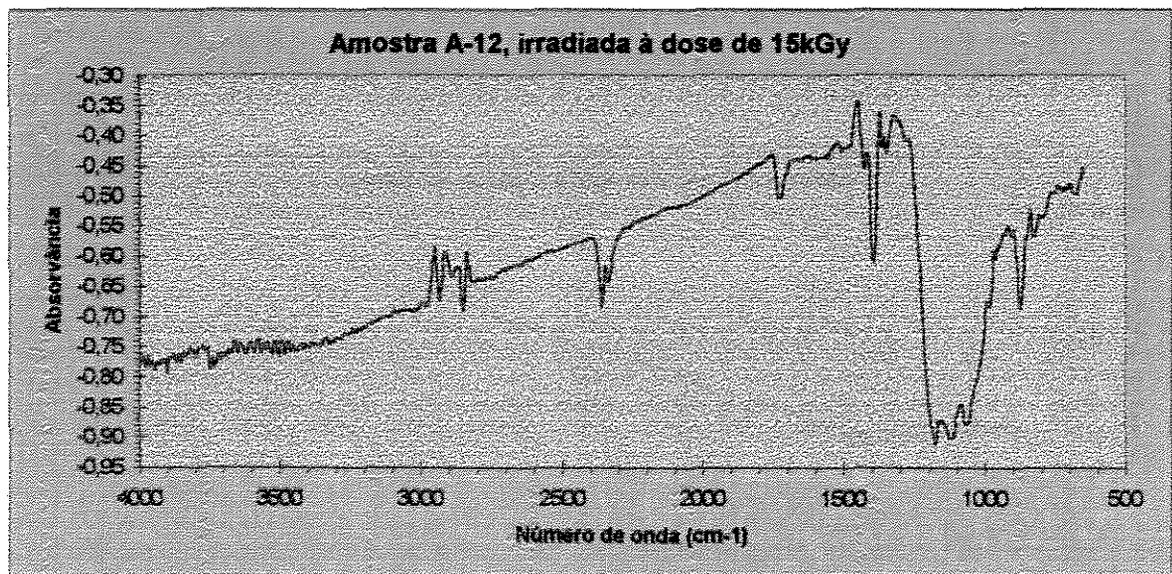
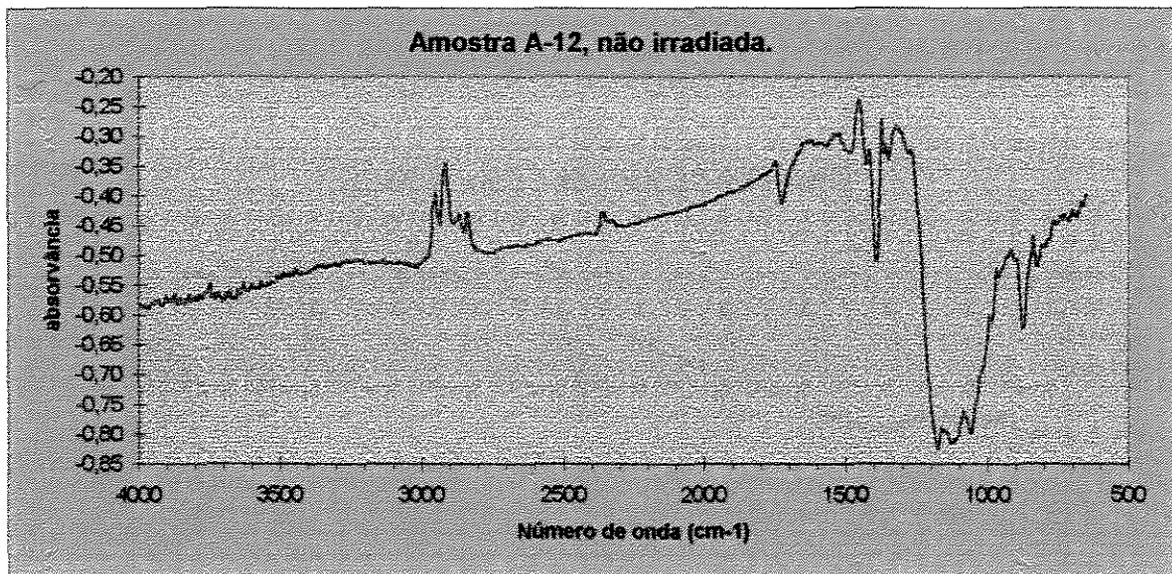


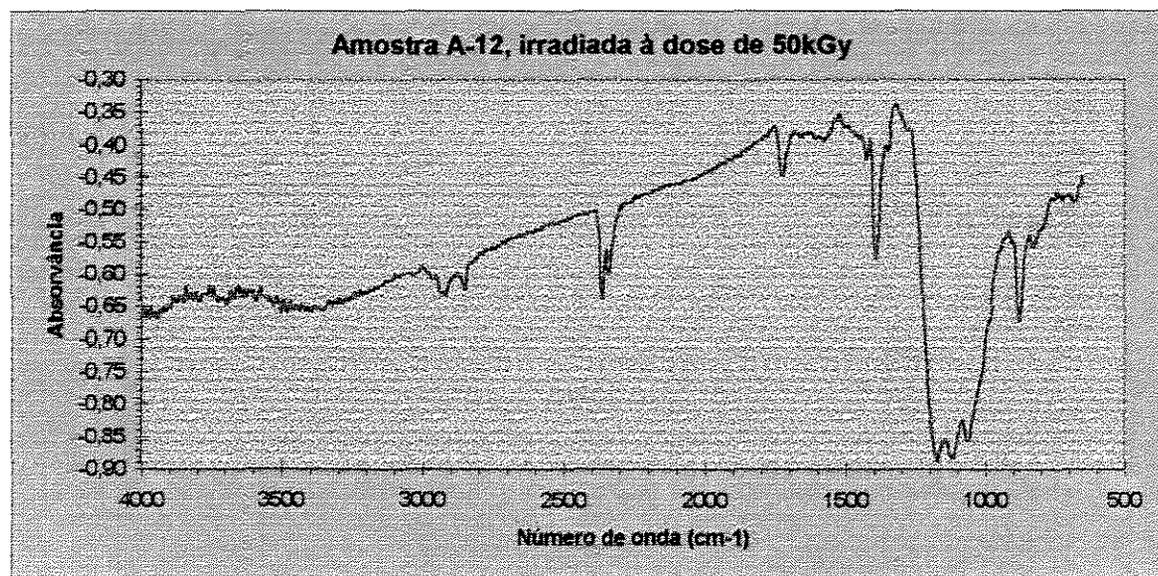
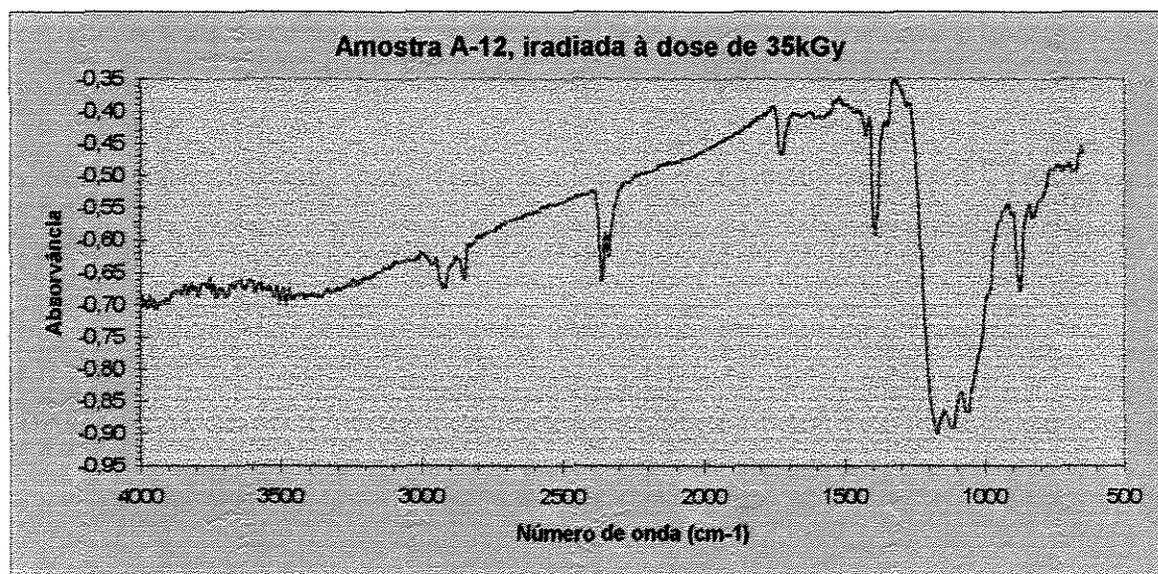
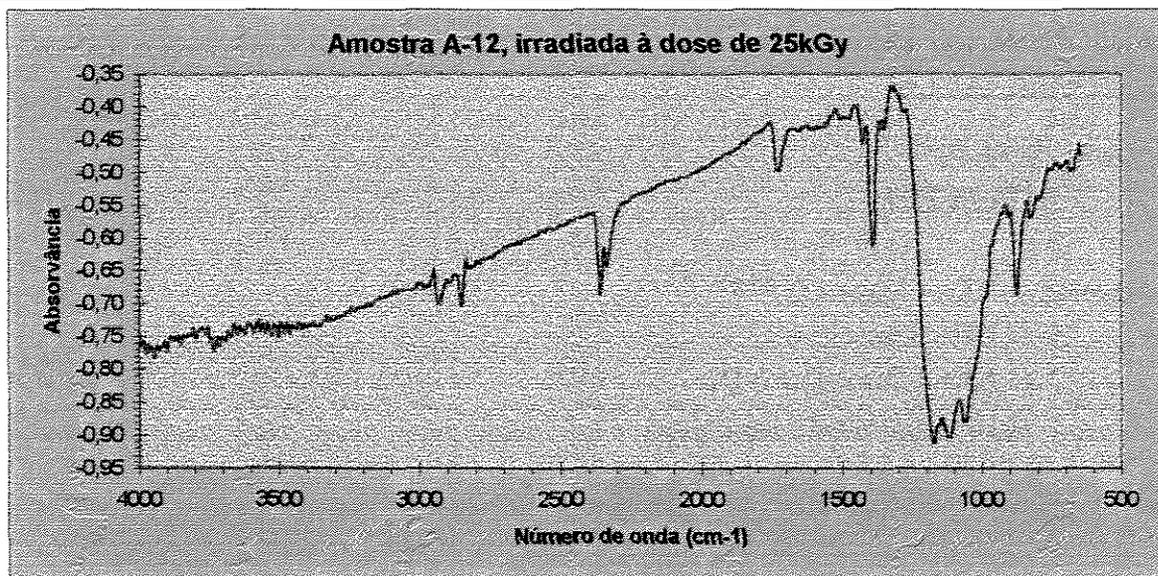


Amostra A-12

Resina: 95% PP
5% PEBD

Aditivos: 0,10% Cyanox 2777
0,10% Tinuvin 622
0,10% Chimassorb 81
0,10% Estearato de cálcio

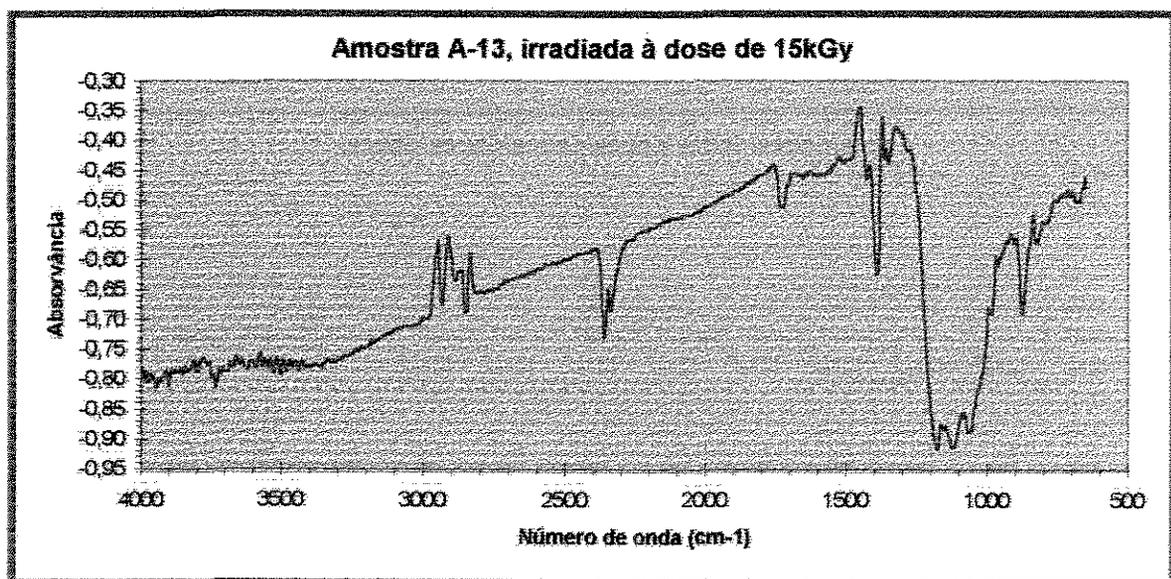
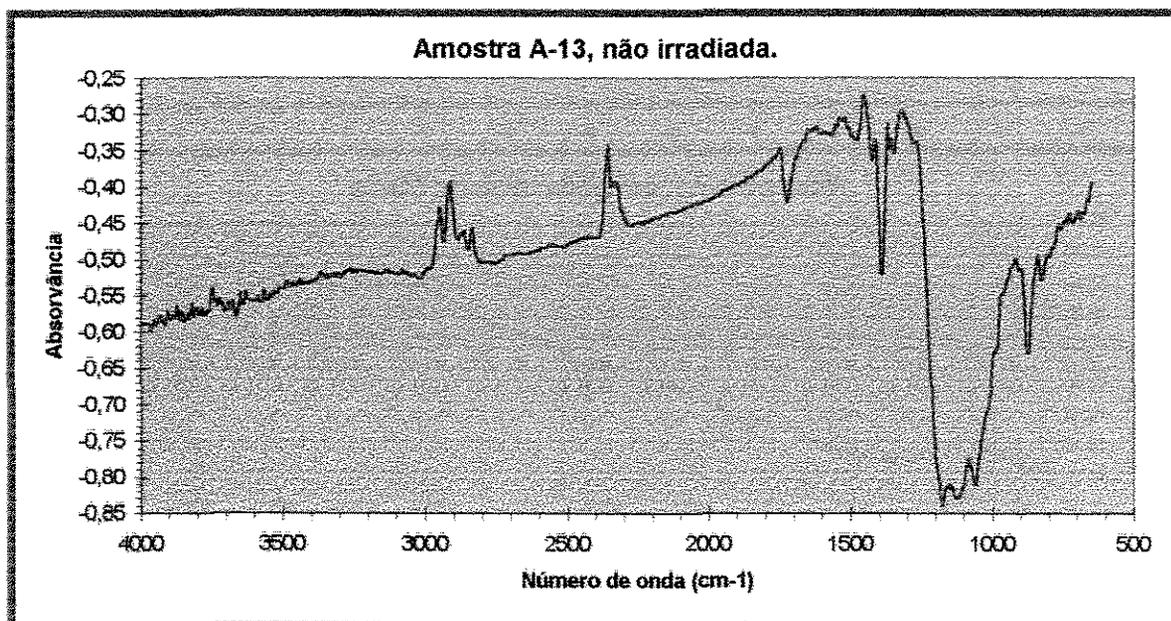


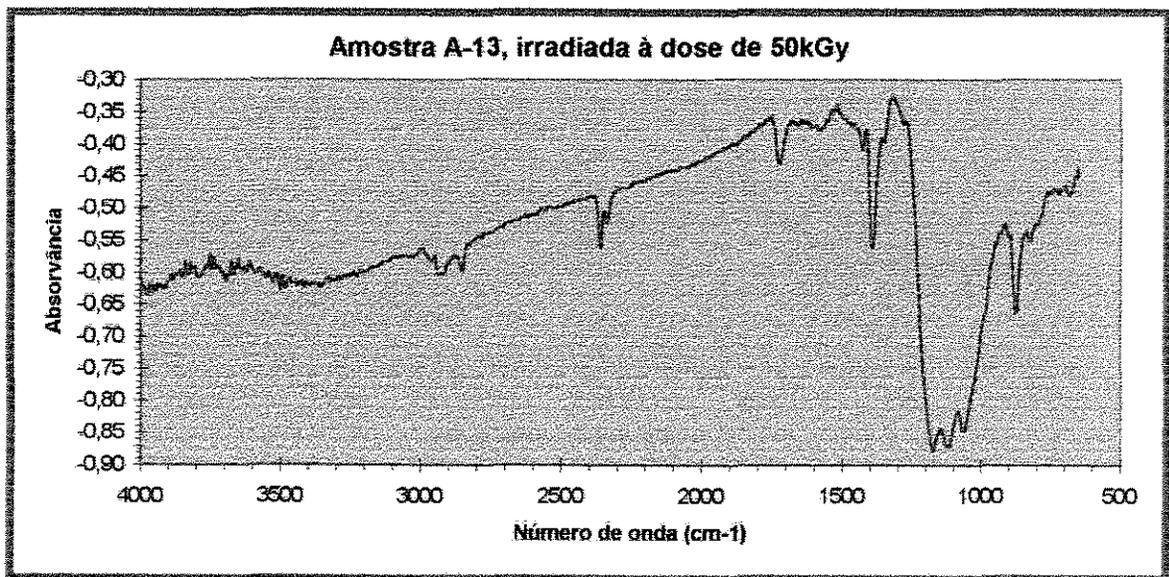
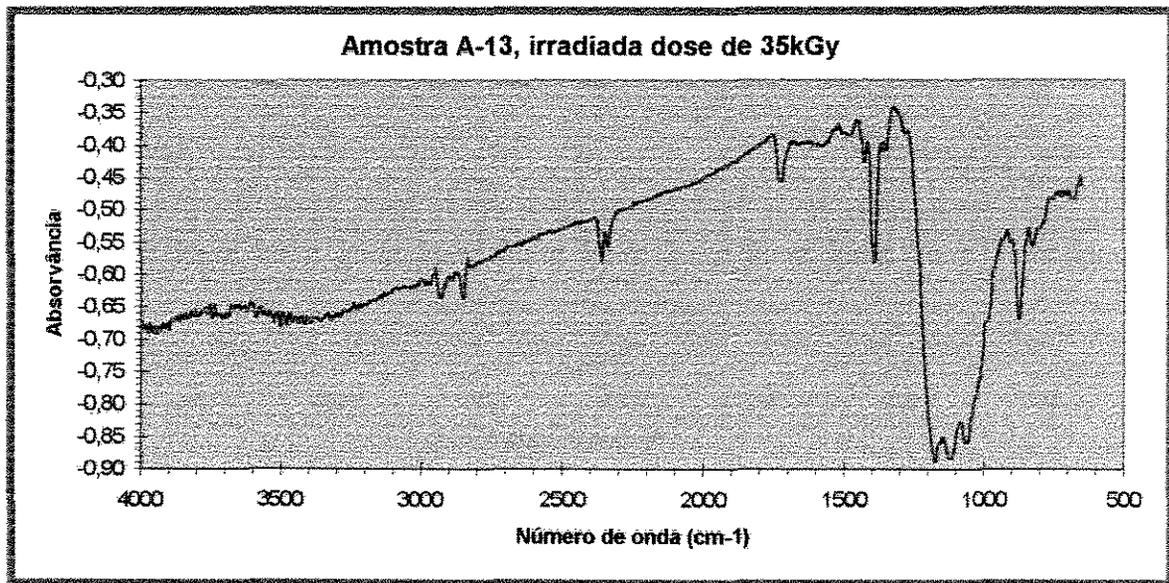
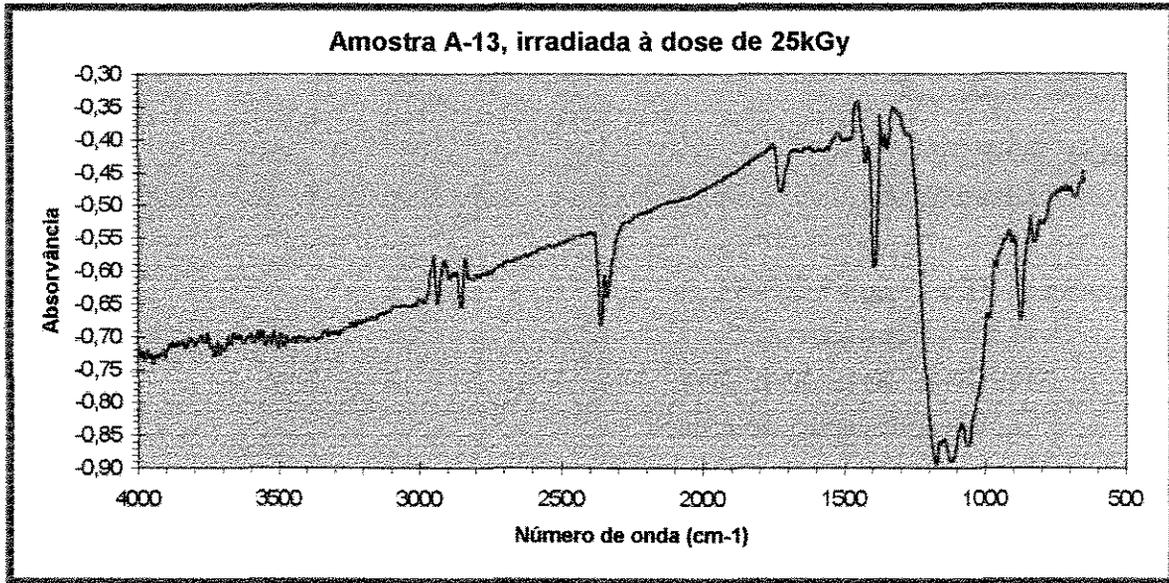


Amostra A-13

Resina: 90% PP
10% PEBD

Aditivos: 0,10% Cyanox 2777
0,10% Tinuvin 622
0,10% Chimassorb 81
0,10% Estearato de cálcio

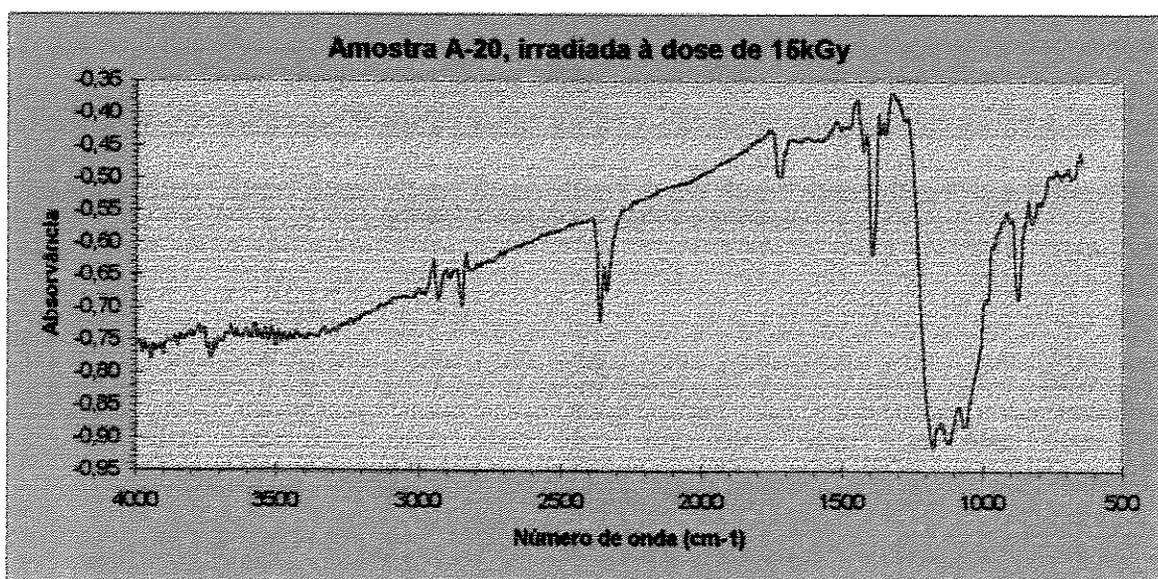
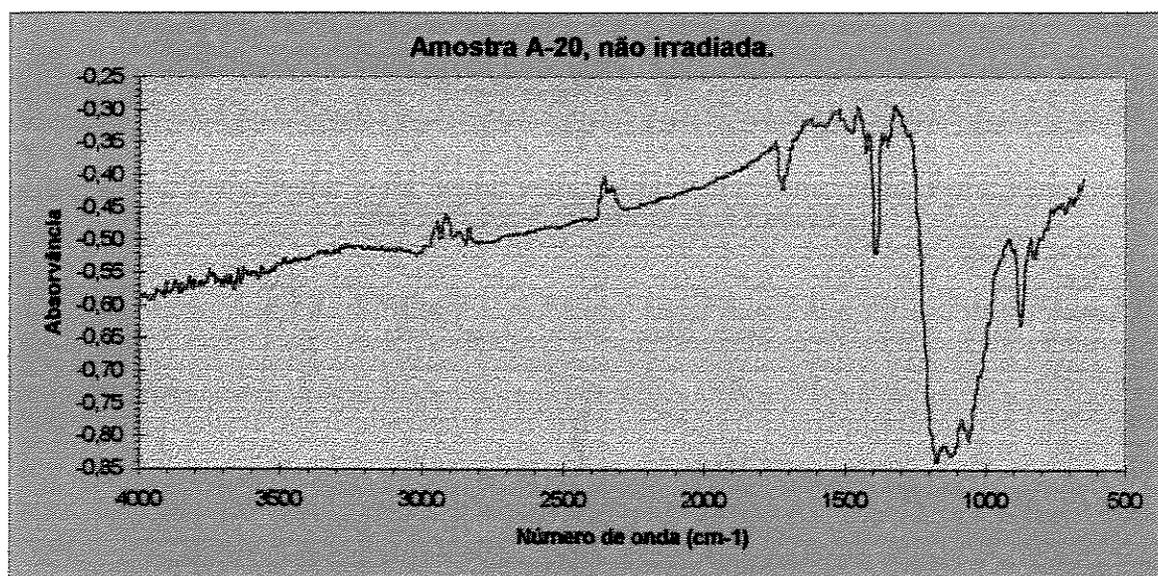


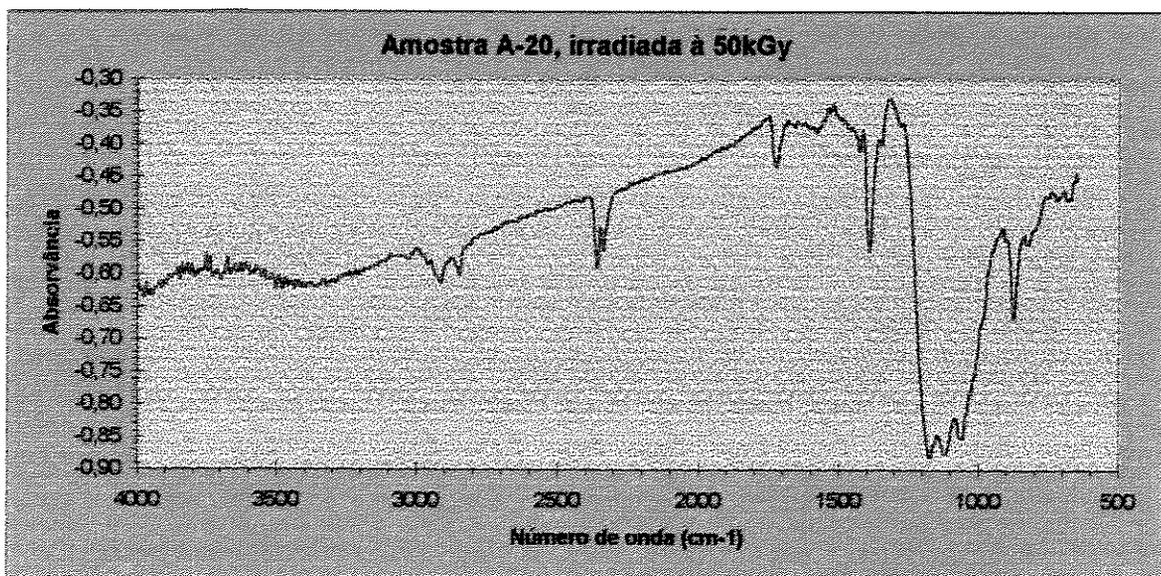
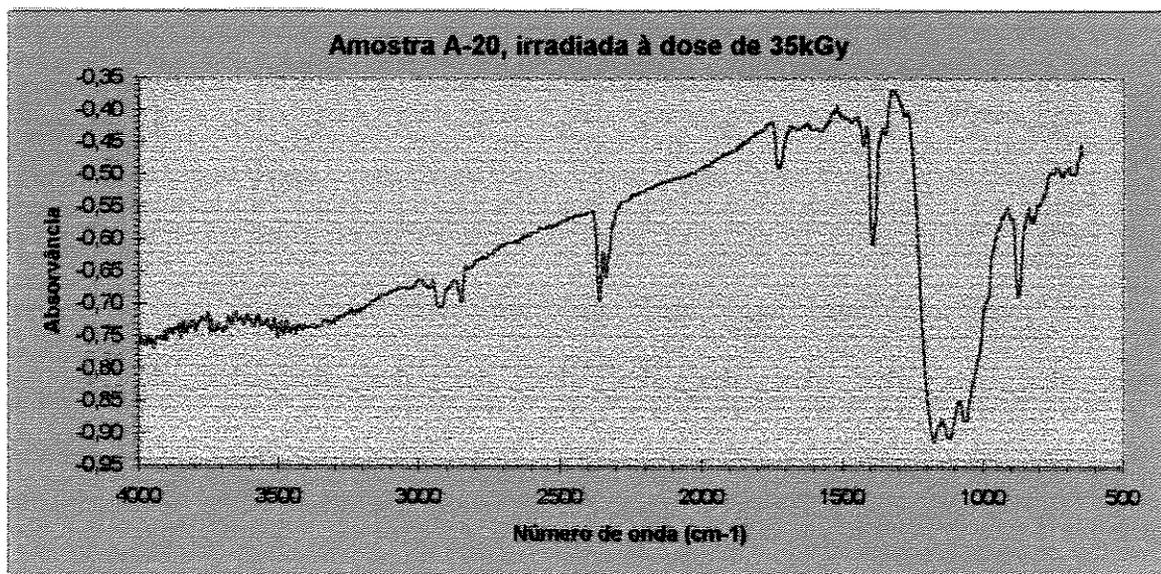
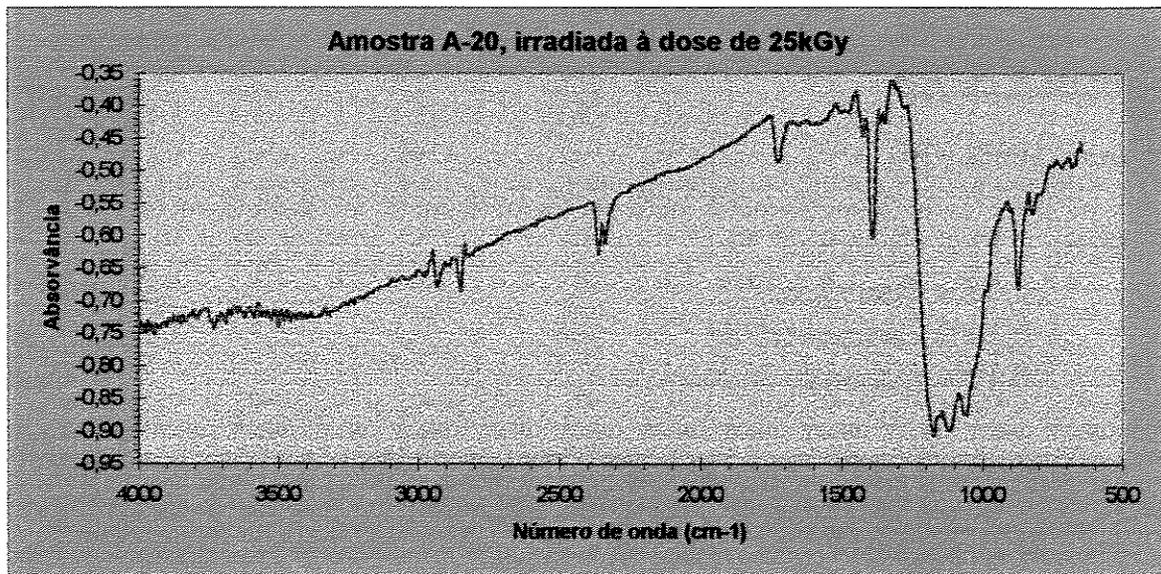


Amostra A-20

Resina: 100% PP

Aditivos: 0,15% Cyanox 2777
0,05% Tinuvin 622
0,10% Chimassorb 81
0,10% Estearato de cálcio

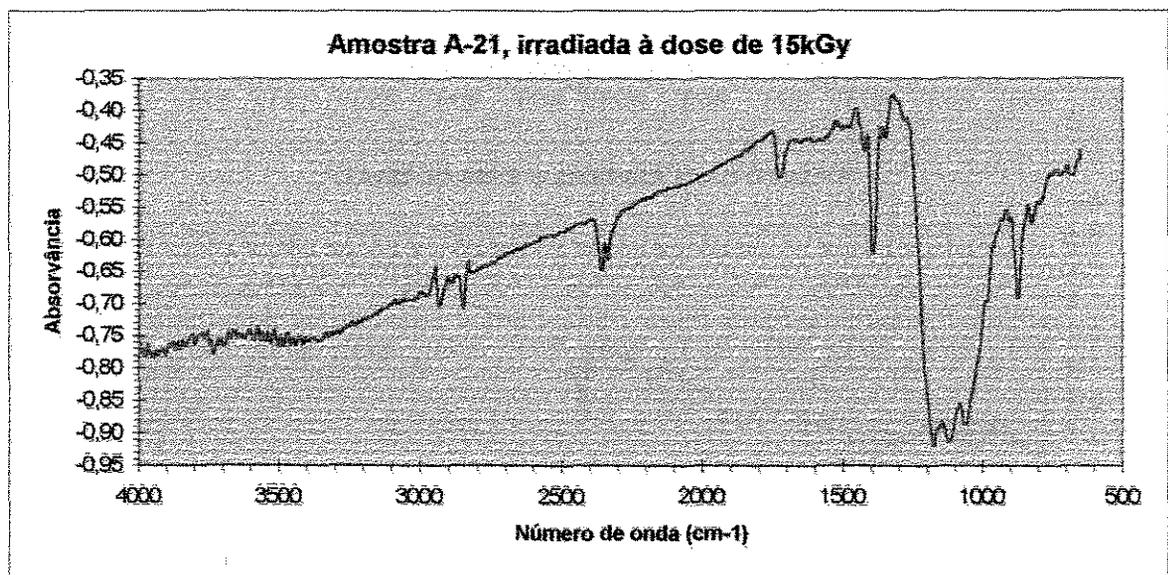
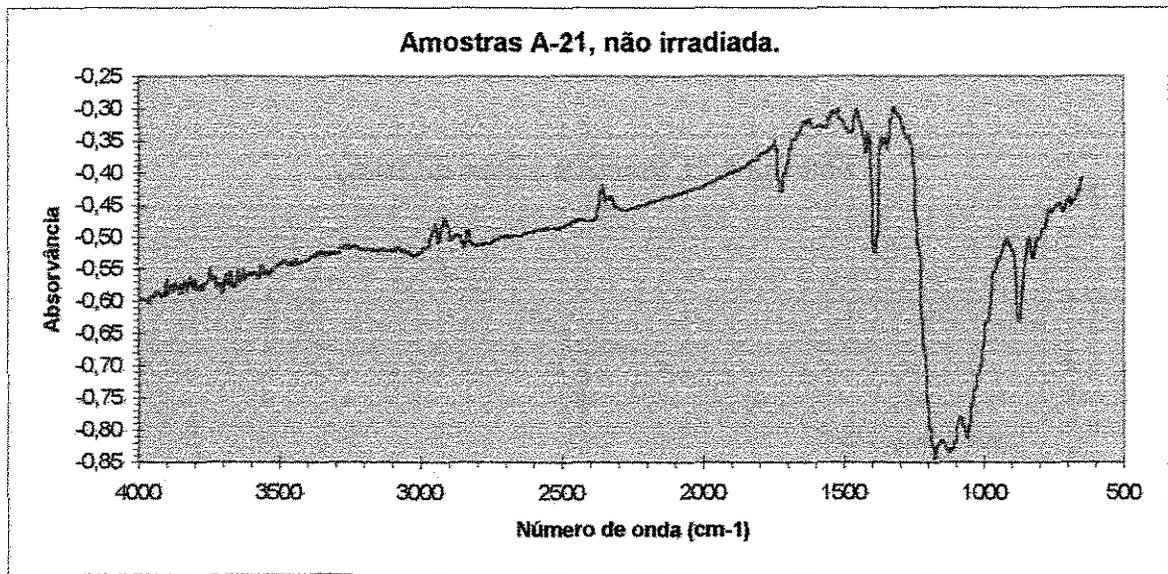


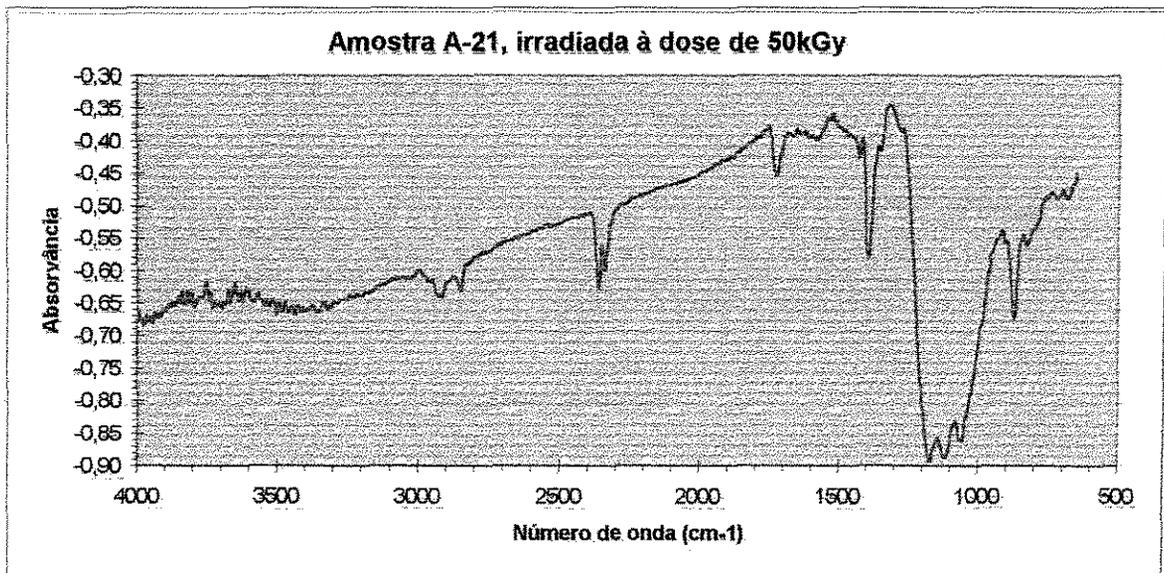
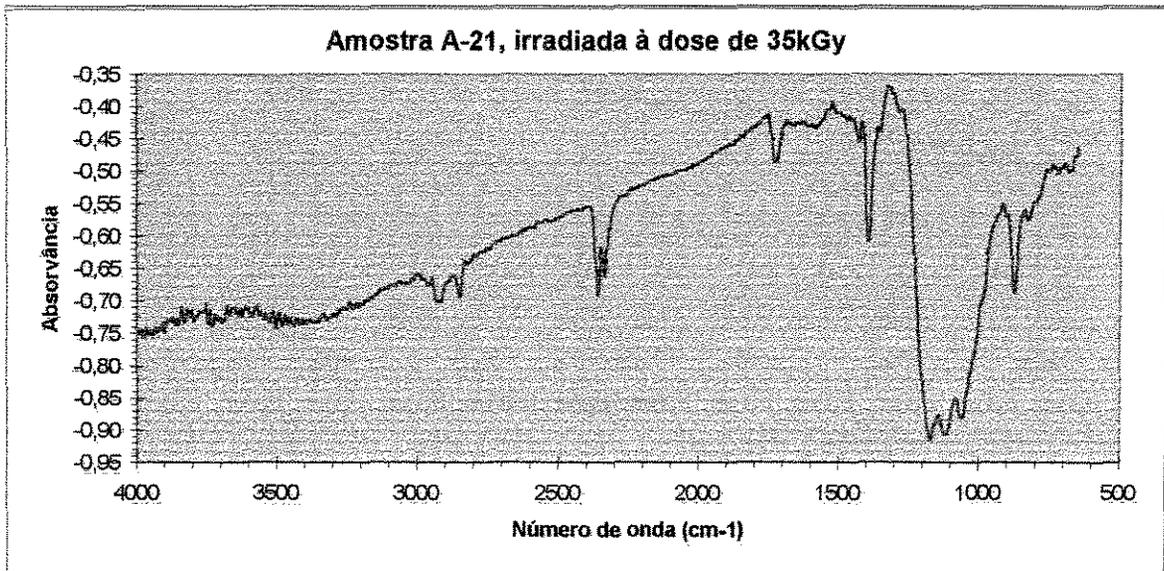
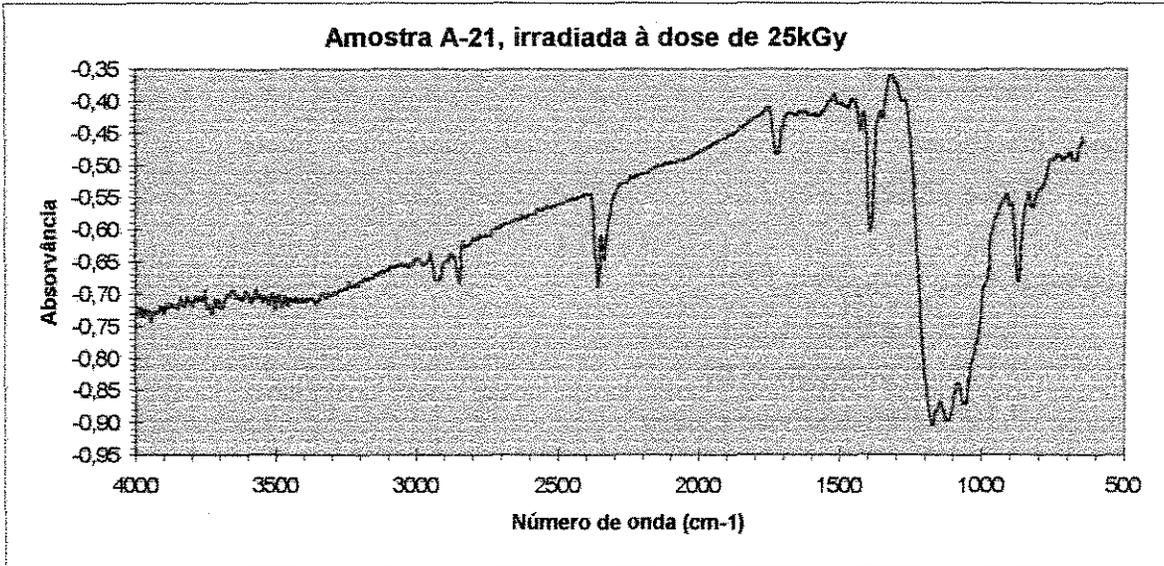


Amostra A-21

Resina: 97,5% PP
2,5% PEBD

Aditivos: 0,15% Cyanox 2777
0,05% Tinuvin 622
0,10% Chimassorb 81
0,10% Estearato de cálcio

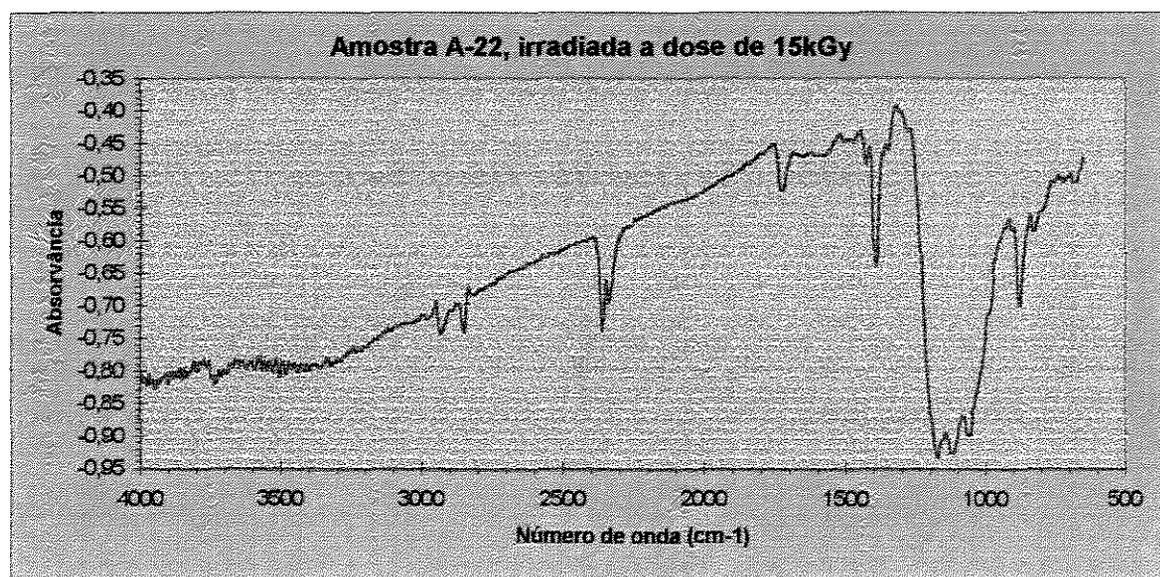
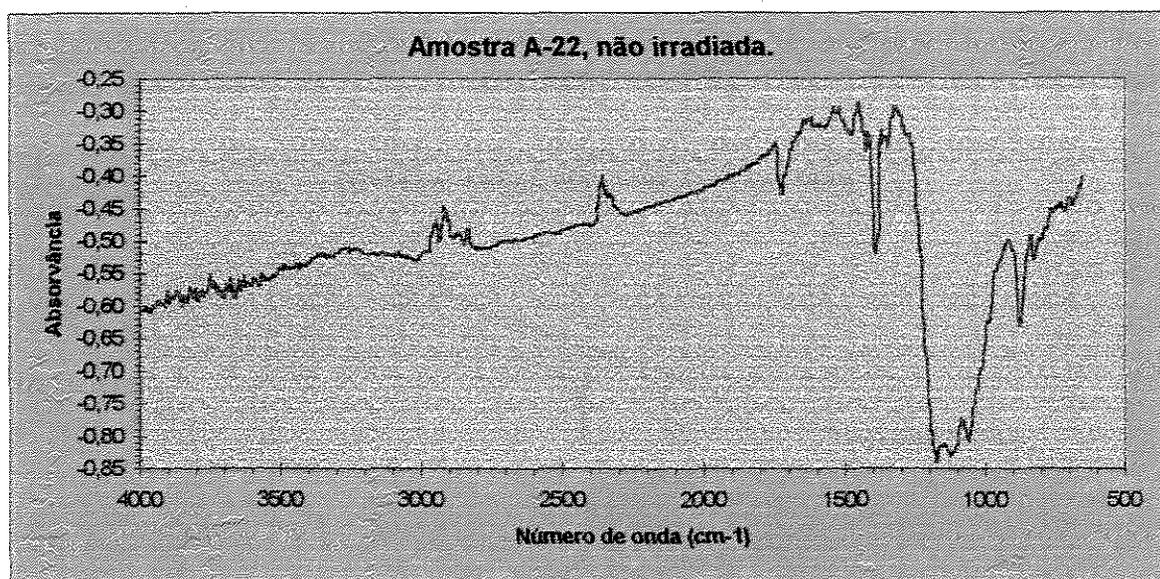


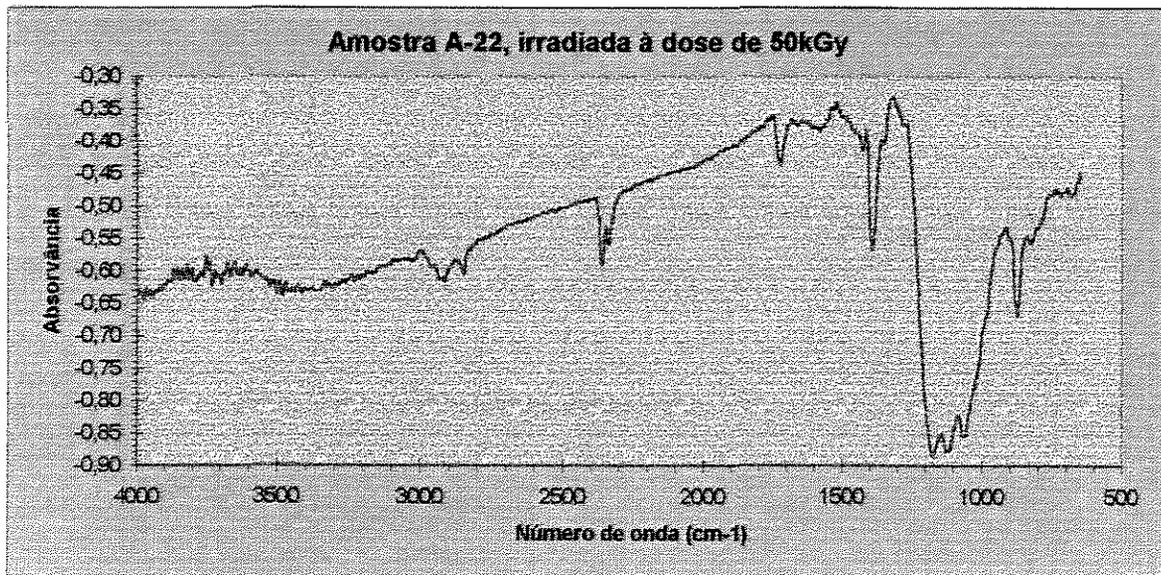
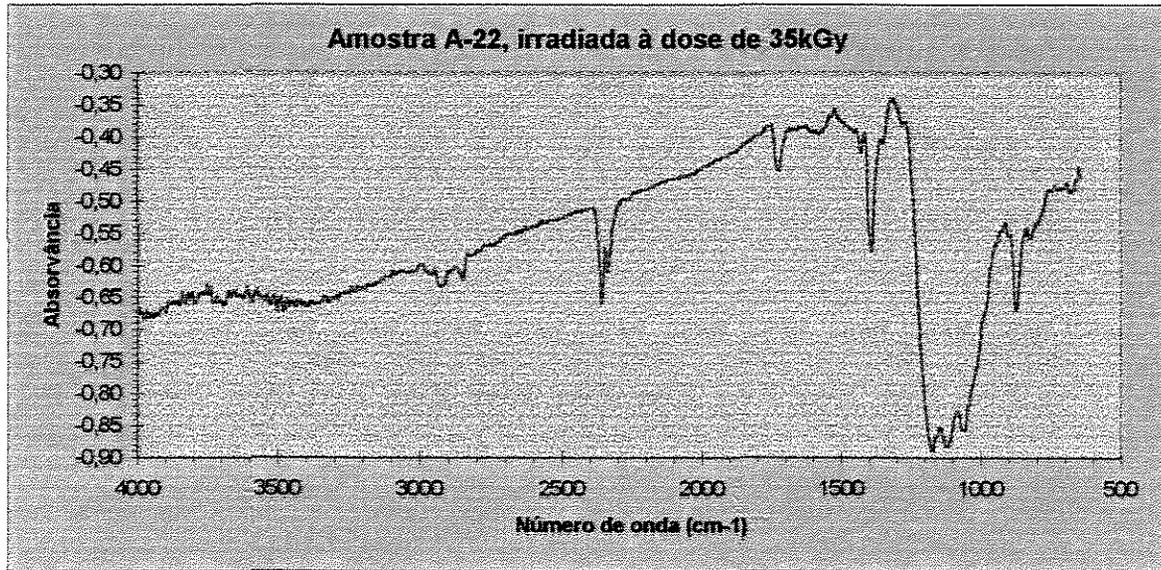
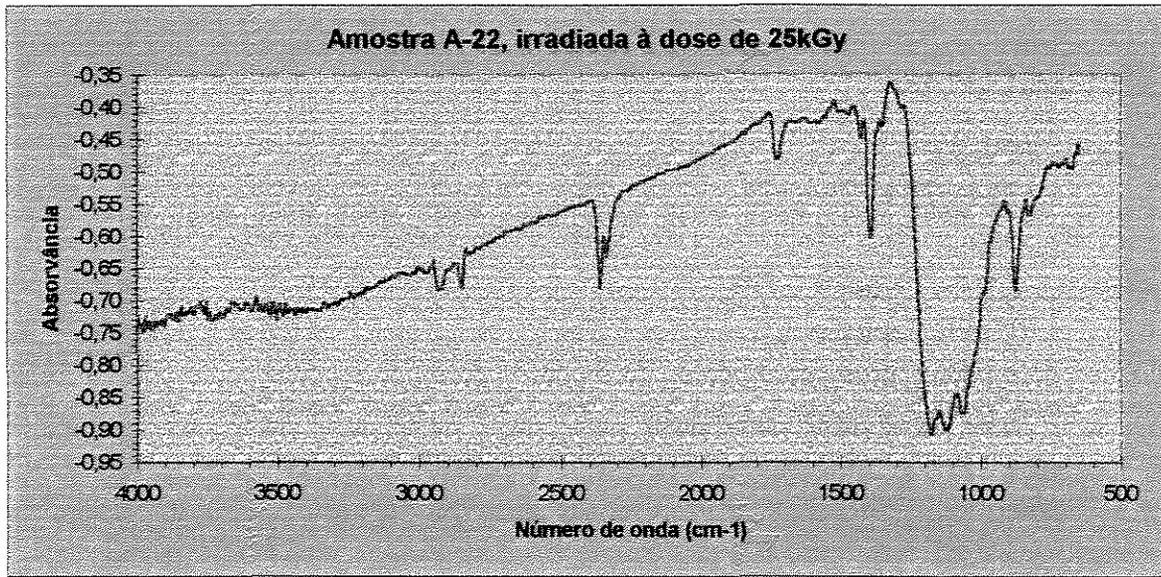


Amostra A-22

Resina: 95% PP
5% PEBD

Aditivos: 0,15% Cyanox 2777
0,05% Tinuvin 622
0,10% Chimassorb 81
0,10% Estearato de cálcio





Amostra A-23

Resina: 90% PP
10% PEBD

Aditivos: 0,15% Cyanox 2777
0,05% Tinuvin 622
0,10% Chimassorb 81
0,10% Estearato de cálcio

