

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE ENERGIA NUCLEAR

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIAS  
ENERGÉTICAS E NUCLEARES

**ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA DO POLI(METACRILATO DE  
METILA) INDUSTRIAL**

KÁTIA APARECIDA DA SILVA AQUINO

RECIFE – PERNAMBUCO - BRASIL

**ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA DO POLI(METACRILATO DE  
METILA) INDUSTRIAL**

KÁTIA APARECIDA DA SILVA AQUINO

**ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA DO POLI(METACRILATO DE  
METILA) INDUSTRIAL**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologias Energéticas e Nucleares, do Departamento de Energia Nuclear, da Universidade Federal de Pernambuco, para obtenção do título de doutor em Ciências, Área de concentração: Aplicação de radioisótopos.

Orientador: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

RECIFE – PERNAMBUCO – BRASIL

MARÇO –2005

**Aquino, Kátia Aparecida da Silva**  
**Estabilização radiolítica do Poli(metacrilato de metila) industrial / Kátia Aparecida da Silva Aquino. – Recife : O Autor, 2005.**  
**xv,105 folhas : il., tab., fig.**

**Tese (doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Energia Nuclear, 2005.**

**Inclui bibliografia, apêndice.**

**1. Energia nuclear – Polímeros. 2. Irradiação polimérica – Estabilização radiolítica. 3. Poli(metacrilato de metila) – Aditivo comercial tipo HALS (Hindered Amine Ligth Stabilizer). 4. Caracterização molecular e das propriedades térmica, ótica e mecânica. I. Título.**

**620.179.152.5**  
**620.192**

**CDU (2.ed.)**  
**CDD (22.ed.)**

**UFPE**  
**BC2005-230**

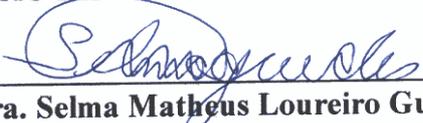
# ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA DO POLI(METACRILATO DE METILA) INDUSTRIAL

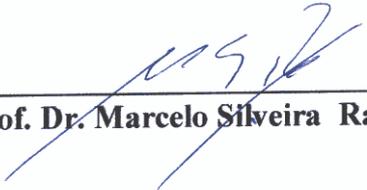
Kátia Aparecida da Silva Aquino

APROVADA EM: 14.03.2005

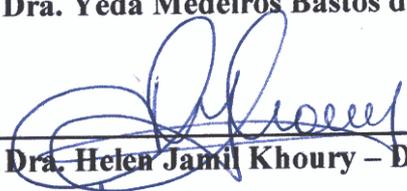
ORIENTADOR: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo

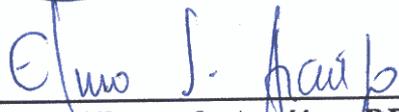
COMISSÃO EXAMINADORA:

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes - IPEN/CNEN-SP

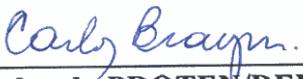
  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Marcelo Silveira Rabello – DM/UFMG

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Yêda Medeiros Bastos de Almeida - DQ/UFPE

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dra. Helen Jamil Khoury – DEN/UFPE

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo - DEN/UFPE

Visto e permitida a impressão

  
\_\_\_\_\_  
Coordenador do PROTEN/DEN/UFPE

## **DEDICATÓRIA**

Pelo incentivo, carinho e amor dedico este trabalho  
aos meus pais Iete Aquino e Antônio Aquino,  
e meu filho Luan Henrique Aquino

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por iluminar meu caminho e dar força para percorrê-lo.

À minha família pelo apoio, carinho, compreensão e incentivo constante.

Ao professor Elmo Silvano de Araújo por aceitar realizar o trabalho de orientação desta tese de doutorado e pela amizade sincera e dedicada.

Aos professores Elias Silva Filho, Walter Mendes de Azevedo e Yeda Medeiros de Almeida pelas discussões e sugestões que muito contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

À indústria Resarbras Bahia S. A. nas pessoas de Fabiana Milani, Adriane Wontroba, Zélia Rebouças e José Brandão sem o qual não seria possível a realização deste trabalho.

À Ciba Especialidades Químicas Ltda, na pessoa de Rodrigo Lima, pela atenção e significativa contribuição ao doar o aditivo utilizado neste trabalho.

Aos amigos Maria Gilvani (Dida), Ana Cecília, Marleide Santana, Izes, Elizabete Abagi (Beth) a irmã Fabiana e especialmente ao amigo e companheiro Cláudio Zimbrão pelos incentivos, ajuda e força indispensáveis à realização deste trabalho.

Aos amigos da Central Analítica do Departamento de Química Fundamental/UFPE, Ricardo e Eliete pelas análises e especialmente pela atenção e discussão dos ensaios.

À Gilmara, Andréa e Lizandra do Laboratório de vidros cerâmicos-nano dispositivos fotômetros da UFPE pelas análises térmicas.

À Gloria Vinhas do Departamento de Engenharia Química pela contribuição com os ensaios mecânicos.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), na pessoa de Selma Matheus Loureiro Guedes, pela atenção sempre prestada na irradiação das amostras.

Aos funcionários do DEN, em especial a Magali, Nilvânia Helena, Antônio, Edvaldo, Álvaro, Vando, Joel, Fernando, Lia, Dona Zeza e Norma pela constante simpatia e amizade na realização de suas atividades.

Ao Departamento de Energia Nuclear/UFPE, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Felicidade é:  
Ter o que fazer  
Ter o que amar  
Ter o que esperar.

(Aristoteles)

# ESTABILIZAÇÃO RADIOLÍTICA DO POLI(METACRILATO DE METILA) INDUSTRIAL

**Autora: Kátia Aparecida da Silva Aquino**

**ORIENTADOR: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo**

## RESUMO

O poli(metacrilato de metila), PMMA, Acrigel, de fabricação nacional, é utilizado na confecção de artefatos médico-farmacêuticos esterilizáveis por radiação ionizante na dose de 25 kGy. Quando exposto à radiação gama, o PMMA sofre cisões na cadeia principal acarretando degradação molecular e conseqüente redução nas suas propriedades físicas. Portanto, a estabilização radiolítica do PMMA torna-se fundamental para viabilização deste polímero na fabricação de produtos radioesterilizáveis. Neste estudo foi testada a eficiência de um aditivo, comercialmente utilizado na estabilização foto e termo-oxidativa de polímeros, para estabilização radiolítica do PMMA. O aditivo é do tipo *HALS* (*Hindered Amine Light Stabilizer*) que tem como ação básica a captura de radicais e, mesmo não tendo aplicação para proteção radiolítica, demonstrou uma boa radioproteção ao PMMA. A avaliação das cisões na cadeia principal induzida pela radiação foi realizada usando o método viscosimétrico. O aditivo incorporado ao sistema polimérico na concentração de 0,3% da massa total confere uma proteção molecular de aproximadamente 61%. Isto implica na redução do valor G (cisões/100eV) de 2,6 para 1,0, determinado no intervalo de dose de 10 a 60 kGy, intervalo este que inclui a dose de esterilização. Além disso, a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , do PMMA não aditivado, afetada significativamente pela radiação não se modifica quando o PMMA aditivado é irradiado. Análises termogravimétricas (TGA) mostraram que o aditivo promove estabilidade térmica ao sistema aumentando a sua temperatura de decomposição, quando comparada no ponto de perda de 50% da massa. As análises espectroscópicas no infravermelho (FT-IR) e de Ressonância Magnética Nuclear, RMN ( $^1H$ ), mostraram que a presença do aditivo no sistema não modifica a estrutura do PMMA. Ainda foi possível observar que o aditivo minimiza as perdas de propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento na ruptura) e óticas (índice de amarelamento, índice de refração) causadas pela interação da radiação com a matriz polimérica. Os ensaios óticos e mecânicos mostraram que o aditivo perde a sua eficiência quando o PMMA é submetido a doses maiores que 60 kGy.

# **RADIOLYTIC STABILIZATION OF INDUSTRIAL POLY(METHYL METACRYLATE)**

**Author: Kátia Aparecida da Silva Aquino**

**ADVISER: Prof. Dr. Elmo Silvano de Araújo**

## **SUMMARY**

Poly(methyl methacrylate), PMMA, Acrigel, a Brazilian polymer, is used in the manufacture of medical supplies sterilizable by ionizing radiation. However, when PMMA is gamma-irradiated it undergoes main chain scissions, which promote molecular degradation causing reduction in its physical properties. Therefore, radiolytic stabilization of PMMA is important for to become it commercially radiosterizable. In this work we investigated the radiolytic stabilization of PMMA by using HALS (Hindered Amine Light Stabilizer) additive, commercially used for photo and thermo oxidative stabilization of polymers. The investigation of the radiation-induced main chain scissions was carried out by viscometric method. The additive added to the polymer system at 0.3 % w/w promotes a molecular radioprotection of 61%. That means a reduction of G value (scissions/100 eV) from 2.6 to 1.0. In addition, the glassy transition temperature (T<sub>g</sub>) of PMMA (no additive), significantly changed by radiation, does not change when PMMA (with additive) is irradiated. TGA analysis showed that the additive promotes thermal stability to the system, increasing decomposition temperature of PMMA. Spectroscopy analysis, FT-IR and RMN (<sup>1</sup>H), showed that the radioprotector additive added to the system does not change the PMMA structure. Analysis on mechanical (tensile strength and elongation at break) and optical (yellowness index and refractive index) properties showed a good influence of the additive on polymer system.

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
Figura 1-Estruturas moleculares do metacrilato de metila (1) e PMMA (2)	06
Figura 2-Mecanismo de formação de grupos insaturados pela abstração de hidrogênio de um produto da degradação do PMMA pela irradiação UV	16
Figura 3-Esquema de mudança de taticidade do PMMA irradiado com radiação gama	18
Figura 4-Espectro de massa do PMMA obtido com feixe de elétrons de 1,2 keV	23
Figura 5-Espectro IR de filme de PMMA não irradiado	28
Figura 6-Regiões do comportamento viscoelástico de polímeros amorfos	36
Figura 7-Diagrama que representa o comportamento do PMMA sob tensão e mecanismo de quebra	37
Figura 8-Estrutura básica de um aditivo a base de amina estericamente impedida, <i>HALS</i> .	43
Figura 9-Mecanismo de ação de um estabilizante tipo <i>HALS</i> .	45
Figura 10-Fotografia do viscosímetro de Ostwald em banho termostático, utilizado neste trabalho	49
Figura 11-Viscosidade reduzida em função da viscosidade específica para o PMMA controle não irradiado	52
Figura 12-Radioproteção do aditivo <i>HALS</i> em função de diferentes concentrações no PMMA	54
Figura 13-Relação entre o recíproco da massa molar viscosimétrica média em função da dose para o PMMA controle e aditivado	56
Figura 14-Variação do índice de degradação do PMMA em função da dose	58
Figura 15-Amostras de PMMA controle de cor transparente antes da irradiação e irradiado com a dose de 60 kGy de cor amarela	59
Figura 16-Relação da transmitância do PMMA puro e aditivado em função da dose de irradiação	60
Figura 17-Variação da transmitância de amostras de PMMA irradiadas (60 kGy) em função do tempo pós irradiação (estocagem)	61
Figura 18-Variação da transmitância de amostras de PMMA irradiadas (60 kGy) em função do tempo de aquecimento	61

Figura 19-Variação do índice de amarelamento do PMMA em função da dose após 7 dias da irradiação	63
Figura 20-Variação do índice de amarelamento em função da dose, após 63 dias de armazenamento	64
Figura 21-Variação do índice de amarelamento do PMMA em função do tempo, após irradiação na dose de 60 kGy	64
Figura 22-Variação do índice de refração do PMMA em função da dose	65
Figura 23-Espectros de FT-IR do PMMA controle para a dose de 0 e 60 kGy	67
Figura 24-Espectros de FT-IR do PMMA aditivado para a dose de 0 e 60 kGy	68
Figura 25- Espectro FT-IR do PMMA controle e aditivado, na região de absorção referente a estereorregularidade do polímero	70
Figura 26-Índice de carbonila do PMMA em função da dose.	71
Figura 27-Índice do grupo C-O do PMMA em função da dose	71
Figura 28-Espectros RMN <sup>1</sup> H do PMMA controle irradiado a 60 kGy e não irradiado	73
Figura 29-Espectros RMN <sup>1</sup> H do PMMA aditivado irradiado a 60 kGy e não irradiado	73
Figura 30-Região do espectro de RMN que caracteriza a sindiotaticidade do PMMA em estudo	74
Figura 31-Termogramas do PMMA controle nas doses de 0, 30 e 60 kGy	75
Figura 32-Termogramas do PMMA aditivado nas doses de 0, 30 e 60 kGy	76
Figura 33-Comportamento da temperatura de transição vítrea do PMMA puro e aditivado em função da dose de irradiação.	77
Figura 34-Comparativo das curvas de TGA do PMMA controle e aditivado não irradiados	79
Figura 35-Comparativo das curvas de TGA do PMMA controle e aditivado irradiados na dose de 60 kGy	79
Figura 36-Propriedade mecânica de módulo de elasticidade do PMMA em função da Dose	82
Figura 37-Propriedade mecânica de alongamento na ruptura do PMMA em função da dose	82
Figura 38-Propriedade mecânica de resistência à tração do PMMA em função da dose	84
Figura 39-Comparativo da perda das propriedades alongamento na ruptura (A. R.) e resistência à tração (R.T.) para o PMMA puro e aditivado em função da dose	84

## LISTA DE TABELAS

	<b>Página</b>
Tabela 1. Séries do PMMA comercializado pela Indústria Brasileira.	04
Tabela 2. Valores G calculados para o PMMA irradiado 25 <sup>0</sup> C e no ar.	10
Tabela 3. Degradação do PMMA dissolvido em vários solventes na concentração de 0,15M, resultados dos estudos de Henglein et al.	11
Tabela 4. Degradação do PMMA dissolvido em vários solventes na concentração de 0,30M, resultados dos estudos de Okamura et al.	12
Tabela 5. Produtos gasosos produzidos pela decomposição do radical do grupo éster na irradiação do PMMA com gama a 25 <sup>0</sup> C e no vácuo	16
Tabela 6. Fragmentos iônicos encontrados no espectro de massa do PMMA bombardeado com feixes de elétrons de 1,2 keV	23
Tabela 7. Temperatura de transição vítrea de nanocompósitos de PMMA com diferentes concentrações de nanotubos de carbono	25
Tabela 8. Bandas de absorção típicas para o PMMA na região de 3000-1450 cm <sup>-1</sup> .	29
Tabela 9. Atribuições vibracionais e conformacionais das bandas do espectro IR na região de 1050-1300 cm <sup>-1</sup> para o PMMA estereorregular.	30
Tabela 10. Energias conformacionais da cadeia principal e do grupo éster (kcal/mol) para o PMMA estereorregular	31
Tabela 11. Sinais identificados no espectro de RMN <sup>1</sup> H do PMMA irradiado com gama na dose de 500kGy	33
Tabela 12. Determinação das triads pelo pico do grupo carbonila do PMMA por RMN <sup>13</sup> C, antes e depois da irradiação com gama	35
Tabela 13. Valores de Proteção e de G (cisão) de diferentes concentrações do aditivo <i>HALS</i> no PMMA, para irradiação com gama no intervalo de 0-60 kGy	54
Tabela 14 Parâmetros de regressão linear dos dados experimentais para os sistemas de PMMA controle e aditivado (0,3%)	57
Tabela 15. Bandas no espectro FT-IR do PMMA controle e aditivado, não irradiado na região de 600 a 2600 cm <sup>-1</sup>	69
Tabela 16. Atribuições de picos dos espectros de RMN <sup>1</sup> H para o PMMA controle e aditivado de amostras não irradiadas	72

Tabela 17- Valores da Tg em função da dose do PMMA controle e aditivado	77
Tabela 18. Temperaturas de perda de massa na decomposição térmica do PMMA ( $^{\circ}\text{C}$ )	80
Tabela 19. Comparativo dos percentuais de perda das propriedades mecânicas do PMMA puro e aditivado	83
Tabela 20. Análise comparativa dos resultados obtidos para o PMMA controle e aditivado para as amostras irradiadas na dose de 30 kGy	85

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

a-PMMA	Poli(metacrilato de metila) atático
DMA	Análise dinâmico mecânica
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
ETO	Óxido de etileno
FT-IR	Transformada de Fourier na região do infravermelho
<i>HALS</i>	Estabilizante de amina estericamente impedida
IA	Índice de amarelamento
IC	Índice de carbonila
ID	Índice de degradação
i-PMMA	Poli(metacrilato de metila) isotático
IR	Infravermelho
LET	Energia linear transferida
MAEDCA	2-N,N-dietilditiocarbamilacetato de $\beta$ -metacriloxetila
MMA	Metacrilato de metila
NIR	Região próxima ao infravermelho
PMMA	Poli(metacrilato de metila)
PS	Poliestireno
PTG	Polimerização por transferência de Grupo
PVAc	Poli(acetato de vinila)
RMN	Ressonância magnética nuclear
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
s-PMMA	Poli(metacrilato de metila) sindiotático
TGA	Análise termogravimétrica
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
T <sub>m</sub>	Temperatura de fusão cristalina
TR	Terras raras

# SUMÁRIO

<b>RESUMO</b>	vii
<b>SUMMARY</b>	viii
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	ix
<b>LISTA DE TABELAS</b>	xii
<b>LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SIMBOLOS</b>	xiv
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	01
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA</b>	
<b>2.1 Poli(metacrilato de metila)</b>	03
<b>2.2 Polimerização do PMMA</b>	05
<b>2.3 Efeito da radiação no PMMA</b>	08
<i>2.3.1 Valor G de cisão do PMMA</i>	09
<i>2.3.2 Irradiação do PMMA em solução</i>	10
<i>2.3.3 Mecanismo de ação da radiação no PMMA</i>	13
<i>2.3.4 Efeito da radiação na taticidade do PMMA</i>	17
<b>2.4 Caracterização do PMMA</b>	18
<i>2.4.1 Viscosimetria</i>	18
<i>2.4.2 Propriedades térmicas</i>	20
<i>2.4.3 Propriedades óticas</i>	25
<i>2.4.4 Análises espectroscópicas</i>	26
<i>2.4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)</i>	27
<i>2.4.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	32
<i>2.4.4.2.a RMN de próton (<sup>1</sup>H)</i>	32
<i>2.4.4.2.b RMN de carbono (<sup>13</sup>C)</i>	34
<i>2.4.5 Propriedades mecânicas</i>	35
<b>2.5 Estabilização radiolítica de polímeros</b>	40
<i>2.5.1 A influência de aditivos na estabilização de polímeros</i>	41
<i>2.5.2 Características gerais e mecanismo de ação de um aditivo tipo HALS</i>	43

### 3 MATERIAL E MÉTODOS

<b>3.1 Amostra</b>	47
<b>3.2 Aditivo</b>	47
<b>3.3 Irradiação</b>	47
<b>3.4 Análises viscosimétricas</b>	48
<b>3.5 Ensaaios térmicos</b>	49
<b>3.6 Ensaaios óticos</b>	50
<b>3.7 Ensaaios espectroscópicos</b>	50
<b>3.8 Ensaaios mecânicos</b>	50

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

<b>4.1 Viscosidade e massa molar viscosimétrica média</b>	51
<b>4.2 Índice de degradação (ID)</b>	57
<b>4.3 Ensaaios óticos</b>	58
<i>4.3.1 Transmitância luminosa e índice de amarelamento</i>	58
<i>4.3.2 Índice de refração</i>	65
<b>4.4 Análises espectroscópicas</b>	66
<i>4.4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)</i>	66
<i>4.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética de próton (<sup>1</sup>H RMN)</i>	72
<b>4.5 Ensaaios térmicos</b>	74
<i>4.5.1 Ensaaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	74
<i>4.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	78
<b>4.6 Propriedades Mecânicas</b>	81

<b>CONCLUSÕES</b>	86
-------------------	----

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	88
-----------------------------------	----

<b>APÊNDICE</b>	97
-----------------	----

# 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos, em particular o poli(metacrilato de metila), PMMA, termoplástico, amorfo, linear e que possui excelentes propriedades óticas, têm desempenhado um papel relevante do ponto de vista econômico. Sua participação no âmbito médico-farmacêutico, como matéria prima para fabricação de instrumentos cirúrgicos, tem crescido substancialmente. Entretanto, o uso desses materiais cirúrgicos na prática médica exige procedimentos de esterilização. Um dos métodos de esterilização reconhecidamente seguro está baseado no emprego das radiações ionizantes, especialmente a radiação gama, cuja dose de esterilização é 25 kGy.

Polímeros, quando expostos à radiação gama, podem sofrer alterações significativas na sua estrutura molecular, resultando em dois efeitos principais: a reticulação e a cisão na cadeia principal. Ambos efeitos coexistem e a predominância de um deles depende basicamente da estrutura molecular e das condições de irradiação do polímero. Em particular o PMMA, quando irradiado, sofre cisões na cadeia principal e conseqüente degradação das suas propriedades físico-químicas e mecânicas. Portanto, a estabilização radiolítica do PMMA torna-se fundamental para viabilização deste polímero na confecção de produtos médico-hospitalares radioesterilizáveis.

Uma análise preliminar de alguns aditivos comerciais foi realizada por Aquino (2000), no intuito de viabilizar a estabilização radiolítica do PMMA na forma de filme (escala de laboratório). Resultados satisfatórios foram observados por Aquino quando utilizou um aditivo tipo *HALS* na concentração de 0,3% (m/m). O aditivo incorporado na mesma concentração que foi proposto por Aquino (2000) foi o ponto de partida para o estudo da estabilização radiolítica do PMMA produzido industrialmente, ou seja, o PMMA na forma de corpo de prova. O aditivo *HALS* foi incorporado pela industria antes da

extrusão dos corpos de prova. Já extrusados, corpos de prova sem aditivo (controle) e aditivados foram irradiados com radiação gama no intervalo de dose 10 a 120 kGy

A caracterização dos sistemas controle e aditivado foi realizada e a comparação deste, demonstraram a eficiência na proteção radiolítica do aditivo no PMMA. Para a caracterização foram utilizadas as técnicas de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) como ensaios térmicos. Foram discutidos os espectros na região do infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) e ressonância magnética de próton (RMN  $^1\text{H}$ ) além dos ensaios óticos de transmitância, índice de amarelamento e índice de refração. Ensaio mecânicos de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade, também foram realizados e discutidos neste estudo.

O objetivo desse trabalho é investigar a estabilização radiolítica da estrutura polimérica do PMMA, produzido industrialmente, utilizando um aditivo, que é comercialmente empregado na estabilização foto-oxidativa de polímeros. Vale salientar que, originalmente o aditivo em estudo não é fabricado para proteção de polímeros contra radiação de alta energia como é o caso da radiação gama. Este fato faz deste, um trabalho pioneiro na investigação da estabilização radiolítica do PMMA nacional produzido industrialmente utilizando um aditivo comercial. Para este estudo foi utilizado um aditivo do tipo *HALS (Hindered Amine Light Stabilizers)*, cujo mecanismo de ação é a captura de radicais. O fato de que na literatura não existirem estudos com o uso de aditivos comerciais na estabilização radiolítica do PMMA faz deste trabalho, uma importante ferramenta na viabilização do uso deste polímero em aplicações que exijam procedimentos de esterilização utilizando a radiação gama. O PMMA é aditivado com baixa concentração do aditivo, apresenta melhora nas suas propriedades mesmo submetido a duas doses de irradiação (50 kGy) e, com isso, obtém-se baixo custo industrial.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 O poli(metacrilato de metila)

O Poli(metacrilato de metila), PMMA, conhecido como acrílico, é um polímero cujas principais características são suas propriedades óticas e mecânicas, exibindo também boa resistência à intempéries como: ácidos minerais e orgânicos, soluções alcalinas diluídas e concentradas, soluções inorgânicas, hidrocarbonetos alifáticos, gorduras, óleos e a maioria dos gases comuns. Essas propriedades aliadas a uma excepcional dureza e brilho fazem do PMMA uma resina adequada às aplicações de substituição do vidro. Este fato se dá devido à excelente transparência que transmite até 92% da luz visível, índice maior do que o vidro e muito superior a outros polímeros (CHAPIRO, 1962).

Devido a sua excelente dureza superficial e rigidez, este polímero tem aplicações específicas, indicado inclusive para a utilização em temperaturas de até 85<sup>0</sup>C em uso contínuo. O PMMA resiste à radiação solar ultravioleta sem amarelar e sem causar fissuras superficiais, comuns em outros materiais poliméricos (DOLE, 1973).

No Brasil, o PMMA é comercializado em diferentes séries ou grades, como mostra a Tabela 1. Utiliza-se um plastômetro, como aparelho, para medir o índice de fluidez deste polímero fundido. Esta técnica permite a comparação entre as diferentes séries de um polímero para direcioná-lo a uma determinada aplicação.

A série destinada às aplicações que envolvem radiação é a DH LE, contudo a série DH ECL é a mais comercializada, pois é destinada à indústria automotiva.

Tabela 1- Séries do PMMA comercializado pela indústria Brasileira Resarbras da Bahia

Séries	Característica	Aplicações
DH AF	Baixo peso molecular	Ideal para peças que necessitam ser injetadas
DH LE	Médio peso molecular Médio índice de fluidez	Indicado para peças que necessitam ser injetadas e possuir boas propriedades mecânicas e térmicas.
DH ECL	Alto peso molecular Alta resistência Térmica	Apropriado para iluminação em geral, pois possui ótima resistência térmica e mecânica aliado a boa processabilidade.
DH ED	Elastômero acrílico Excelente resistência ao impacto	Utilizado em peças que exijam grande resistência ao impacto, pois sua estrutura elastomérica é capaz de absorver maior quantidade de energia que os outros tipos. É fornecido concentrado (ED) ou em diluições (EDA 10%, EDB 20%, EDC 40% e EDD 60%)
DH ECL EX	Baixa fluidez Alto peso molecular	Extrusão em geral

O PMMA tem ainda uma larga aplicação na indústria como acessórios, no âmbito médico-farmacêutico como matéria-prima para fins odontológicos e para fabricação de artefatos médicos que são submetidos a procedimentos de esterilização (ISHIGAKI; YOSHI, 1992). Um método de esterilização muito utilizado, principalmente no Brasil, é a esterilização com óxido de etileno (ETO) cuja eficiência depende da forma do objeto a ser esterilizado. Esse método apresenta a desvantagem da agregação de resíduos tóxicos, como o etileno glicol e o etileno cloridina, que se depositam na superfície dos materiais. Além da agregação de resíduos, o uso do ETO exige por lei que a

embalagem seja de papel grau cirúrgico para permitir a entrada e saída do gás, o que torna a embalagem frágil. Por outro lado, o processo de esterilização por radiação ionizante (raios gama ou feixe de elétrons) é o método padrão utilizado na indústria de artefatos médicos, sendo um processo que não forma produtos tóxicos e possibilita a esterilização em embalagens seladas. A dose de esterilização padrão utilizada é de 25 kGy e a interação da radiação com a matriz polimérica pode resultar em alterações químicas e mudanças nas propriedades físicas do polímero (ISHIGAKI; YOSHI, 1992)

O PMMA também pode ser utilizado como matéria prima de dosímetros colorimétricos. Estes dosímetros são usados na prática de esterilização de alimentos e em modernos irradiadores industriais que são freqüentemente submetidos a altas doses de radiação (WHITTAKER; WATTS, 2001).

## **2.2 Polimerização do PMMA**

O PMMA é um polímero linear, amorfo, de adição (SMAGIM et al., 1999). A polimerização por adição requer um iniciador com um centro reativo. Os centros reativos podem ser um radical livre, um cátion ou um ânion. Assim a polimerização ocorre pela propagação do centro reativo pelas sucessivas adições de um grande número de monômeros na cadeia polimérica que se forma. Utilizando, como exemplo, um iniciador catiônico, PMMA com massa molar numérica média ( $M_n$ ) de 82000 g/mol e polidispersidade de 1,18 são obtidos, após 3h da reação e 62% de conversão do metacrilato de metila (MMA). Altas conversões (maior que 90%) levam a um considerado aumento na massa molar e no índice de polidispersividade (ANGOT et al., 2001).

Por outro lado, quando obtido pelo processo de polimerização por iniciação térmica, o PMMA apresenta massa molar na ordem  $10^6$  g/mol, enquanto que na polimerização iniciada por radiação obtém-se massa molar na ordem de  $10^5$  g/mol. (ANGOT et al., 2001). A Figura 1 mostra a estrutura do monômero metacrilato de metila e do PMMA.

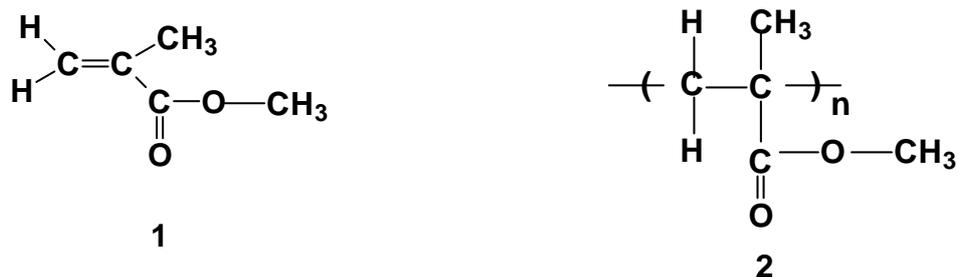
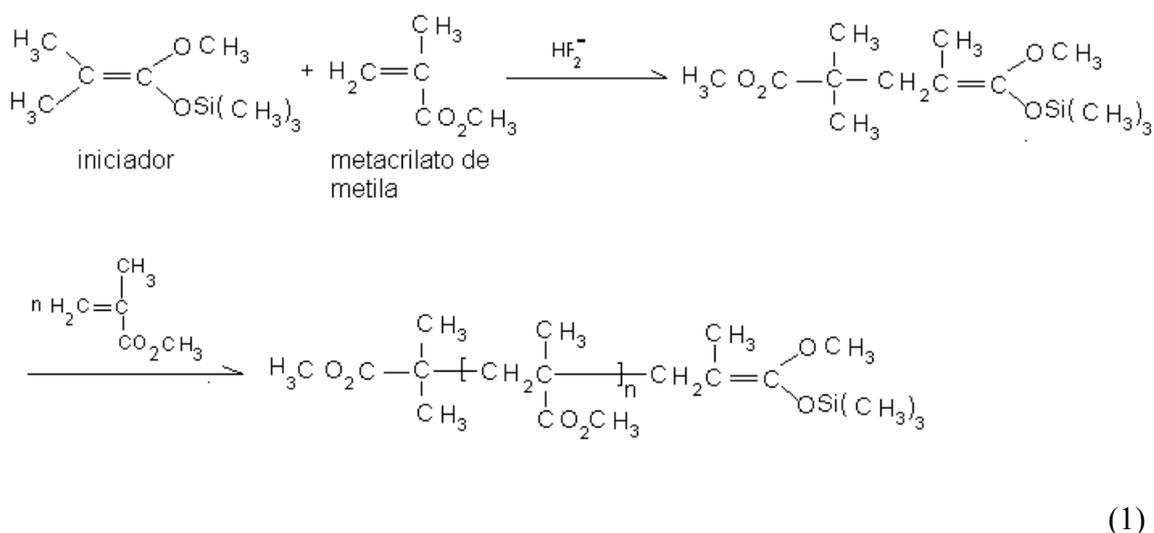


Figura 1- Estruturas moleculares do metacrilato de metila (1) e PMMA (2) (SMAGIN et al., 1999)

Nos anos 80 um novo método de polimerização, típico de monômeros acrílicos, foi desenvolvido e denominado de polimerização por transferência de grupo (PTG). Tipicamente um composto é usado para a iniciação neste tipo de polimerização, que ocorre em solução e na presença de um ácido de Lewis como catalisador. Para a polimerização do metacrilato de metila através da PTG é comum o uso de um derivado do silano como iniciador e o íon bifluoreto como catalisador. Em cada etapa da propagação, o grupo trimetilsilício é transferido para o oxigênio da carbonila do monômero, como mostra a equação 1 (STEVES, 1999).



Copolímero em bloco contendo PMMA e Poli(acetato de vinila), PVAc, também pode ser preparado através da polimerização por transferência de grupo sob radiação em

temperatura ambiente e usando etanolamina e benzofenona como iniciador binário do sistema (GUO et al., 2001). O PMMA possuindo ligações com o bromo também pode ser obtido pela polimerização por transferência de grupo. Esse tipo de polímero sofre reação com o fulereno ( $C_{60}$ ), que guarda grande propriedade de doação de elétrons após ser modificado pelo PMMA (ZHOU et al., 2000).

Na polimerização estereoespecífica do PMMA é necessário um apropriado balanço entre o monômero, iniciador, solvente e temperatura. Utilizam-se, por exemplo, os compostos de Grignard, como iniciador iônico, para a obtenção de PMMA isotático. Objetivando a obtenção de um PMMA moderadamente isotático, o brometo de fenil magnésio em tolueno e a  $30^{\circ}\text{C}$  é uma alternativa que é muito utilizada. No caso em que a aplicação exija um PMMA altamente isotático utiliza-se o cloreto de t-butil magnésio em tolueno e a uma temperatura de  $-78^{\circ}\text{C}$ . Por outro lado, compostos organometálicos também podem ser utilizados como iniciadores para obtenção de PMMA sindiotático. Para obtenção de um PMMA altamente sindiotático foi observado que o uso do  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , em tetrahidrofurano e a  $-78^{\circ}\text{C}$  apresenta excelentes resultados (ODIAN, 1991).

Por outro lado macromonômero de PMMA podem ser obtidos a partir de um polimerizante contendo o grupo vinil 2-N,N-dietilditiocarbamilacetato de  $\beta$ -metacriloxetila (MAEDCA) usado como iniciador. Os macromonômeros são monômeros com alta massa molar, cuja reatividade se localiza no grupo vinil. O PMMA-macromonômero apresenta alta solubilidade, que é diferente do monômero e do polímero, o que facilita no controle de reações inclusive sendo útil no desenvolvimento de novos materiais. O PMMA-macromonômero é obtido utilizando-se o MAEDCA em uma fotopolimerização (QIN; QIU, 2001).

Recentemente a síntese de nanocompósitos via polimerização por emulsificação, com metacrilato de metila tem sido estudada no intuito de obter um material com propriedades térmicas e mecânicas melhores do que as dos PMMA puro. Os estudos de Manghetti e Qutubuddin (2004) mostraram resultados satisfatórios na análise destas propriedades em nanocompósitos de PMMA.

A melhoria das propriedades mecânicas do PMMA também foi registrada por Cheng e Chen (2004) para o material obtido da polimerização do MMA com o acetato de etileno-vinila, *in situ*, formando uma blenda PMMA/EVA.

### 2.3 Efeito da radiação no PMMA

A radiólise do PMMA tem sido estudada pelo fato da irradiação produzir mudanças na matriz polimérica. Mudanças na coloração são particularmente aparentes e fácil de analisar espectrofotometricamente (SAYYAH et al., 1997). Essas alterações observadas no PMMA irradiado são decorrentes de cisões na cadeia principal com conseqüente redução da massa molar, juntamente com decomposição da cadeia lateral (ROCHA; SOARES, 1993; ARAÚJO, 1995; AQUINO, 2000).

Lee et al. (1998) estudaram o efeito da energia linear transferida (LET) de feixe de elétrons, cátions de argônio e de hélio para os mecanismos de cisão e reticulação do PMMA e observaram que, na irradiação desse polímero, são produzidos átomos excitados e íons. As interações coulombianas nos íons podem causar excessivo estiramento das ligações e as reações podem causar substituição atômica. O efeito da LET na química das radiações de polímeros tem sido um importante assunto a longo tempo e não é completamente compreendido. A cisão da cadeia principal do PMMA foi investigada por alguns pesquisadores, pela irradiação de íons com diferentes LET. Testes com lâminas de PMMA mostraram um comportamento de degradação em função da dose de irradiação para os raios gama, prótons de 45 MeV e prótons de 30 MeV. Foi relatado ainda que, em altas LET, a reticulação do PMMA foi intensificada. Através da interpretação dos dados, observa-se que a relação de reticulação e cisão pode mudar com a LET. Essas mudanças podem trazer uma nova possibilidade da aplicação de feixe de íons para polímeros (LEE et al., 1998).

As alterações nas propriedades do PMMA irradiado podem ser avaliadas por várias técnicas experimentais. Foi observado que o PMMA além de degradar-se sob radiação, torna-se mais solúvel. Submetendo amostras deste polímero à radiação gama proveniente de um reator nuclear foram observadas, usando o método viscosimétrico, alterações na massa molar devido às cisões na cadeia principal. A relação linear entre o recíproco da massa molar viscosimétrica média e a dose, indicaram que o número de cisões produzidas na cadeia do PMMA era proporcional à dose de radiação absorvida (CHARLESBY, 1960). Seções de 1mm de espessura foram cortadas de folhas de PMMA irradiadas com raio-x que possuíam uma espessura inicial de 5mm e massa molar na faixa de  $2 \times 10^6$  g/mol. Foi

observado que nas seções anteriores (superficiais) onde foi maior a exposição à radiação, a massa molar diminuiu para aproximadamente  $7 \times 10^5$  g/mol, indicando a ocorrência de quebra das ligações na cadeia principal. Contudo, quando se analisavam cortes da mesma folha irradiada, porém das seções posteriores (mais profundas), alterações pouco significativas da massa molar eram observada com o aumento da profundidade, devido à redução da dose absorvida pelo sistema (EL-KHOLI et al., 2000).

Também foram realizados estudos sobre a influência da radiação gama na concentração de monômeros residuais que não reagiram na polimerização do PMMA. Kalachandra e Turner (1994) fizeram este estudo usando espectroscopia de ressonância magnética de carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ). O PMMA irradiado, na dose de 32 kGy, foi guardado à temperatura ambiente e o percentual de monômeros na amostra caiu de 1,4 para 0,70 em 34 dias de armazenagem. Esse fato foi atribuído as reações dos monômeros com radicais livres formados na radiólise do PMMA e foi demonstrado pelo espectro de Ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Esse fenômeno se dá porque os radicais formados na radiólise persistem um longo tempo após a irradiação, mas depois desaparecem pelas recombinações que ocorrem no sistema.

### **2.3.1 Valor G de cisão do PMMA**

A eficiência de um processo radiolítico é convenientemente descrita pelo valor G. Este representa o número de eventos produzidos pela irradiação por unidade de energia absorvida no material. A Tabela 2 apresenta resultados de pesquisas onde o valor G foi calculado para o PMMA. Esses resultados mostram que esse parâmetro depende do tipo da amostra, uma vez que em materiais mais espessos, a radiação interage com uma trajetória de seção linear, ocasionando um maior número de eventos. Assim maior valor G de cisão é calculado no PMMA na forma de corpos de prova do que em amostras na forma de filme.

Charlesby (1960) indicou que o valor G do PMMA pode variar com a temperatura. Foi observado que o valor G diminuiu de 1,23 cisão/eV, quando corpos de prova de PMMA foram irradiados com gama à 25°C, para 0,50 cisão/eV a -196°C. Vale salientar que as amostras foram irradiadas no vácuo e quando irradiadas no ar, o autor observou um rendimento menor e menos marcante. Charlesby registrou ainda para amostras irradiadas

com gama a 0°C um valor G de 1,6 cisão/eV. Este valor aumentou para 3,8 cisões/eV quando as amostras foram irradiadas a 180°C. Kudoh et al (1996) encontraram, para folhas de PMMA irradiadas com gama, um valor G de 1,7 cisão/eV para as amostras irradiadas à temperatura ambiente, contudo o valor G diminuiu para 0,24 cisão/eV em amostras irradiadas a -196°C. A mudança do valor G com a temperatura pode ser explicada pela mobilidade dos radicais formados na irradiação do material. Assim a baixas temperaturas a recombinação dos radicais é maior o que leva uma menor degradação do material (CHARLESBY, 1960).

Tabela 2-Valores G calculados para o PMMA irradiado 25°C e no ar

Ano da pesquisa	Pesquisador (es)	Tipo de irradiação	de Apresentação do PMMA	Valor G (cisões/eV)
1960	Charlesby	gama	amostra pulverizada	1,60
1987	Guillet	gama	não especificado	2,5
1991	Moore & Choi	UV (4-6 eV)	filme	0,22
1991	Moore & Choi	elétrons (25 KeV)	filme	0,46
1991	Moore & Choi	prótons (300 KeV)	filme	0,75
1991	Moore & Choi	Raio-x (0,8-1,9 KeV)	filme	1,08
1995	Araújo	gama	corpo de prova	1,80
2000	Aquino	gama	filme	0,61
2001	Choi <i>et al</i>	elétrons (350 KeV)	filme	0,67

### 2.3.2 Irradiação do PMMA em solução

Experimentos avaliaram a influência da natureza do solvente, concentração do polímero e efeito do oxigênio na radiólise do PMMA. A irradiação de soluções de PMMA foi realizada na presença e na ausência de oxigênio. Os trabalhos mais marcantes na irradiação do PMMA em um largo número de solventes foram investigados por Henglein

et al.<sup>1</sup> e por Okamura et al.<sup>2</sup> segundo Chapiro (1962). O decréscimo da massa molar foi obtido por métodos viscosimétricos.

Soluções, utilizando solventes distintos e em diferentes concentrações, foram irradiadas com e sem a presença de oxigênio. Após análise, observou-se que a degradação foi maior em compostos clorados e menor em benzeno. O valor G de cada solução está mostrado nas Tabelas 3 e 4.

Tabela 3-Degradação do PMMA dissolvido em vários solventes na concentração de 0,15M, resultados dos estudos de Henglein et al (CHAPIRO, 1962)

Solvente	Valor G	Valor G
	(cisão/eV) em argônio	(cisão/eV) em oxigênio
Benzeno	0,48	0,13
Acetona	0,65	0,80
Propanonitrila	1,0	0,60
Acetato de etila	1,2	1
Clorobenzeno	1,5	0,18
Clorofórmio	4	13,0
Dioxano	4,7	1,9
Tetracloroeto de carbono	6,4	19,0

Observa-se que a taxa de degradação em benzeno é muito pequena, ao passo que as soluções de clorofórmio e tetracloroeto de carbono são mais sensíveis à radiação. Os maiores valores de G foram encontrados para compostos clorados. Outrossim, observam-se altos valores de G para o PMMA em alguns solventes, o que não é observado em publicações que envolvem a irradiação do PMMA sólido e que foram mostrados na Tabela 2.

<sup>1</sup>HEIGLEIN, A.; BOYSEN, M.; SHANABEL, Z. **Physik. Chem.** (Frankfurt), v. 10, p137, 1957.

<sup>2</sup>OKAMURA, S.; MANATE, T.; FUTAMI, S.; IWASAKI, T.; NADAJIMA, K.; ODAN, H.; IRAGALI, SAKURADA, I. Proc. 2nd Interna. Conf. Peaceful. Uses Atomic Energy, Geneva, 1958. United Nations, v. 28, p.176

Esses resultados sugerem que a degradação do PMMA em solução pode ser causada pelo ataque de radicais livres formados na radiólise do solvente à cadeia polimérica. Uma interpretação satisfatória para os diferentes valores de G, pode ser baseada no processo de transferência de energia que é responsável pela influência do solvente na degradação do PMMA. Assim baixos valores de G são obtidos em solventes capazes de desativar os estados excitados das moléculas poliméricas. Por outro lado, altos valores de G podem ser obtidos quando o PMMA está em um solvente capaz de transferir sua energia de excitação para o PMMA (CHAPIRO, 1962).

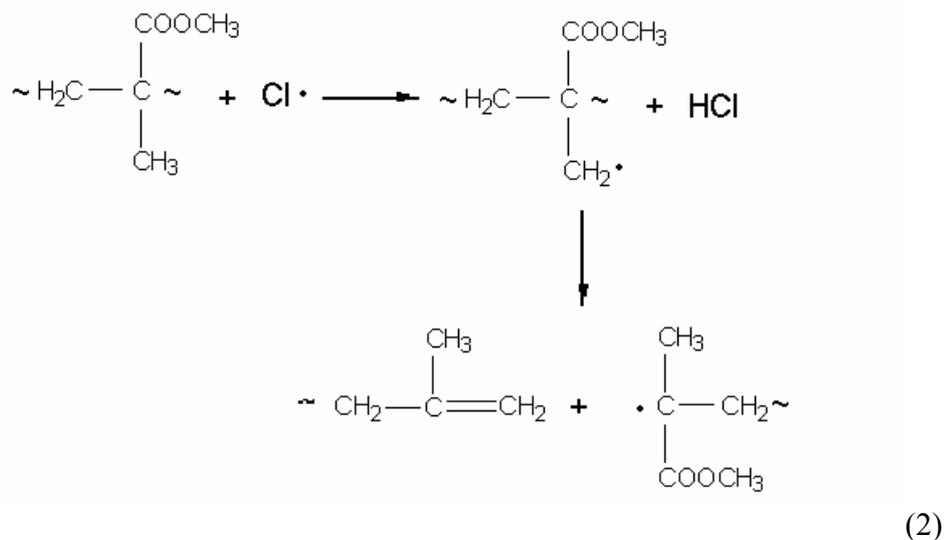
Tabela 4-Degradação do PMMA dissolvido em vários solventes na concentração de 0,30M, resultados dos estudos de Okamura et al (CHAPIRO, 1962)

Solvente	Valor G (cisão/eV)	
	no vácuo	no ar
Benzeno	1,8	0,57
Clorobenzeno	2,1	4,1
Acetona	3,2	2,3
Isobutirato de metila	3,8	3,1
Diclorato de etileno	4,5	6,7
Acetato de metila	5,0	3,6
Clorofórmio	6,1	15,4

A alta sensibilidade à radiação do PMMA em solventes clorados pode ser atribuída a um processo químico adicional que ocorre neste sistema. Esse processo consiste em átomos de cloro que são liberados na radiólise do solvente e que atacam o PMMA retirando hidrogênio para formação de HCl e formando radical livre que provoca a cisão na cadeia principal. A equação 2 mostra o mecanismo de ataque do radical cloro a uma molécula de PMMA.

Quando o oxigênio está presente durante a irradiação, ele reage rapidamente com radicais livres levando a formação de radicais peróxidos. O radical peróxido, por sua vez, decompõem-se em pequenos fragmentos. No caso de soluções de PMMA a degradação pode aumentar ou diminuir na presença de oxigênio, a depender do tipo de solvente. Em

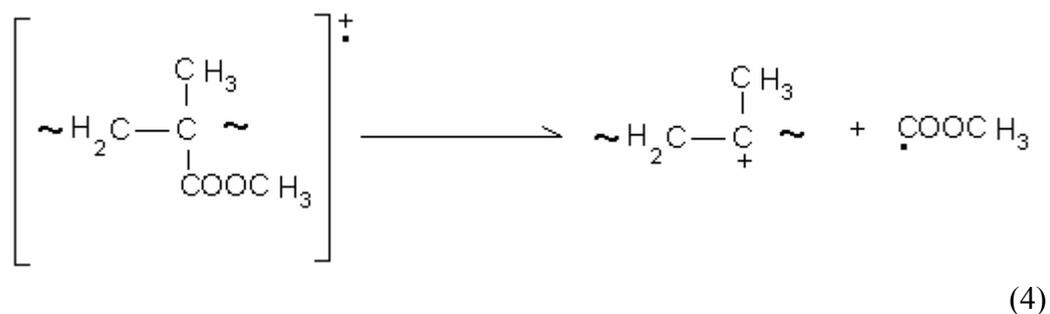
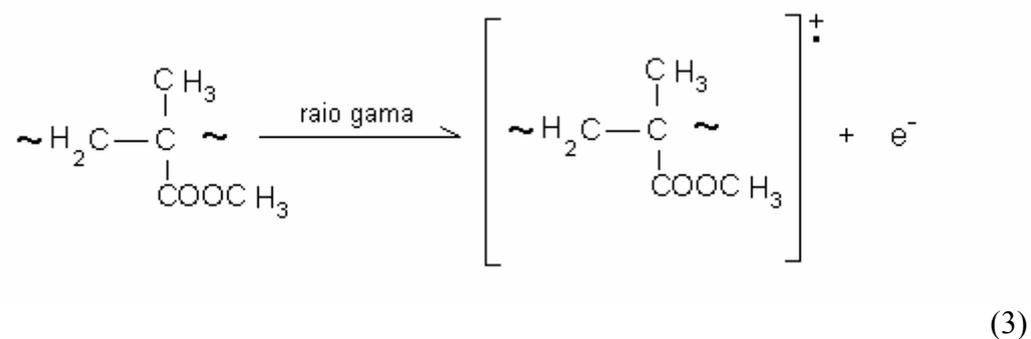
alguns solventes clorados é observado o aumento da degradação do polímero e em outros, o oxigênio age como um inibidor, pois este último é capaz de desativar as moléculas excitadas do polímero diminuindo assim a sua degradação em solução (CHAPIRO, 1962).



### 2.3.3 Mecanismo da ação da radiação no PMMA

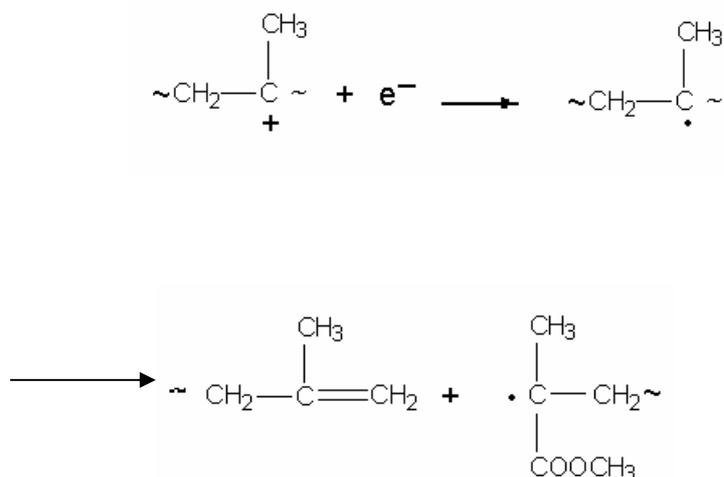
O mecanismo de radiólise do PMMA começou a ser estudado na década de 70 por alguns pesquisadores e está representado nas equações 3, 4 e 5 (GUILLET, 1987). O mecanismo proposto é um dos mais aceites e está baseado no fato de que a geração de radicais livres pela radiação ionizante desempenha um papel importante na cisão do PMMA. Este estudo foi realizado com a técnica de RPE. As amostras, no estado sólido, foram irradiadas com raios gama ( $^{60}\text{Co}$ ) com dose de 5 kGy (GUILLET, 1987). Vale salientar que este mecanismo se estende para amostras irradiadas com radiação ionizante (Tabela 2) como mostrou Moore e Choi (1991).

Inicialmente o raio gama arranca um elétron por efeito Compton, como mostra a equação 3, que por clivagem  $\alpha$ , obtém-se cátion e um radical conforme mostra a equação 4.



O radical do grupo éster, formado conforme a equação 4, degrada-se formando produtos gasosos como gás metano, metanol, gás carbônico e monóxido de carbono, além de pequenas quantidades de outros produtos gasosos. A Tabela 5 mostra o percentual de alguns gases obtidos da radiólise do PMMA. Observa-se que na decomposição do grupo éster, óxidos como monóxido e dióxido de carbono são produzidos em maiores quantidades. Estes óxidos são provenientes de transformações do grupo carbonila e em espectros na região de infravermelho do PMMA irradiado, a absorção da banda referente a vibração deste grupo pode apresentar alterações (SCHANABEL, 1981).

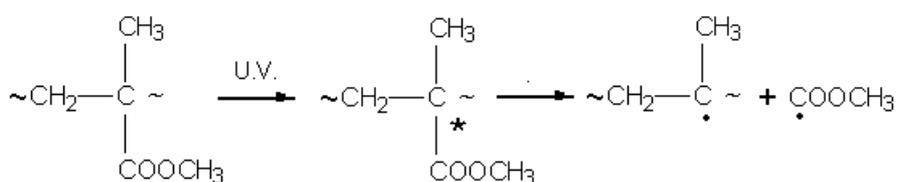
O cátion formado, por sua vez, passa por um processo de absorção de elétrons, formando assim um radical altamente excitado mostrado na equação 5:



(5)

O radical formado separa-se através de cisão  $\beta$ , provocando assim a cisão na cadeia principal, onde além da molécula insaturada, forma-se um radical de propagação de cisão conforme mostra a equação 4.

No mecanismo de fotólise do PMMA, a molécula polimérica ao ser irradiada com a radiação UV, torna-se altamente excitada, e sofre cisão homolítica formando os radicais conforme representa a equação 6 (MOORE; CHOI, 1991).



(6)

Semelhante ao mecanismo proposto para radiação ionizante, o radical do grupo éster, sofrerá decomposição formando os mesmos produtos gasosos já descritos. O radical

polimérico, por sua vez, sofrerá o processo de abstração de hidrogênio formando as estruturas insaturadas mostradas no esquema representado na Figura 2.

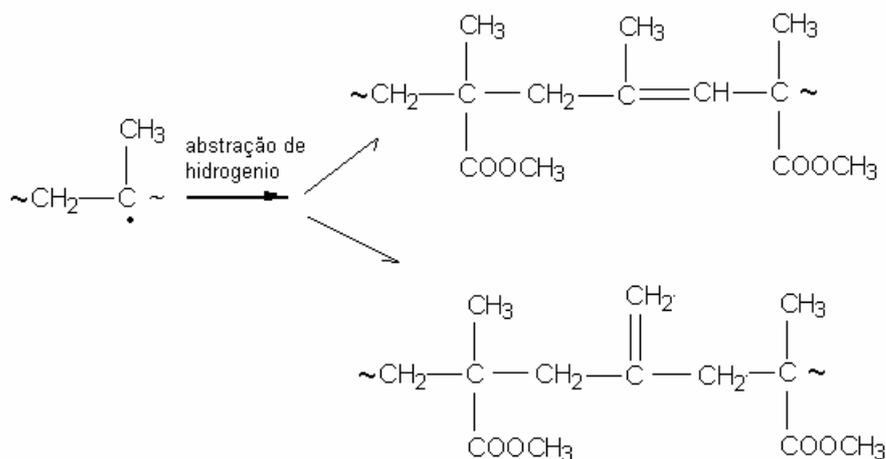


Figura 2-Mecanismo de formação de grupos insaturados pela abstração de hidrogênio de um produto da degradação do PMMA pela irradiação UV (MOORE; CHOI, 1991)

Tabela 5- Produtos gasosos produzidos pela decomposição do radical do grupo éster na irradiação do PMMA com radiação gama a 25<sup>0</sup>C no vácuo (DOLE, 1973)

<b>Produto Gasoso</b>	<b>Percentual (%)</b>	<b>Produto Gasoso</b>	<b>Percentual (%)</b>
CO	30,5	HCHO	3,0
CO <sub>2</sub>	15,7	CH <sub>3</sub> OCH <sub>3</sub>	2,3
HCOOCH <sub>3</sub>	14,2	CH <sub>3</sub> OH	1,7
CH <sub>4</sub>	11,7	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>3</sub>	0,6
CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	6,0	OUTROS	14,3

O processo de ionização do PMMA por alta energia de radiação é muito eficiente para induzir cisão na cadeia principal comparada com o processo de foto-excitação. Esta diferença pode acontecer pelas consideráveis diferenças na estabilidade dos fragmentos poliméricos gerados pela radiação (MOORE; CHOI, 1991). Isso explica o porque do menor valor G encontrado para o PMMA irradiado com UV e mostrado na Tabela 2.

### ***2.3.4 Efeito da radiação na taticidade do PMMA***

A taticidade é uma característica estrutural fundamental que afeta diretamente as propriedades físicas e a reatividade química em polímeros. No PMMA as tríades que representam a estereorregularidade são: mm (isotático), rr (sindiotático) e mr (atático), onde m significa meso e r significa racêmico.

Dong et al (1995) irradiaram o PMMA de forma conformacional isotática com radiação gama de 500 kGy e a 80<sup>0</sup>C e observaram, usando RMN de próton, que as tríades de isotaticidade do polímero decresceram ao passo que as tríades de sindiotaticidade e ataticidade aumentaram. As mudanças nas tríades de taticidade podem ser atribuídas à recombinação das ligações quebradas no carbono quaternário durante a irradiação, assim a configuração para algumas unidades de combinação foram alteradas. Vale salientar que, em baixas doses de radiação, a recombinação na ligação cisionada é um evento aleatório. Na prática, com o aumento da dose de radiação, os eventos não são isolados e o histórico de radiação do polímero afetará os resultados após extensivas cisões e recombinações. O mecanismo de mudança de taticidade no PMMA irradiado com gama e em altas temperaturas, mostrado na Figura 3, indica que a cisão da cadeia principal pode ser iniciada pela quebra da ligação do grupo éster seguida por uma cisão ou recombinação dos radicais formados.

É sugerido, então, que para a irradiação do PMMA isotático à temperatura ambiente, a probabilidade para a ligação recombinada ser de uma configuração meso (isotática) é igual para a configuração racêmica (sindiotática).

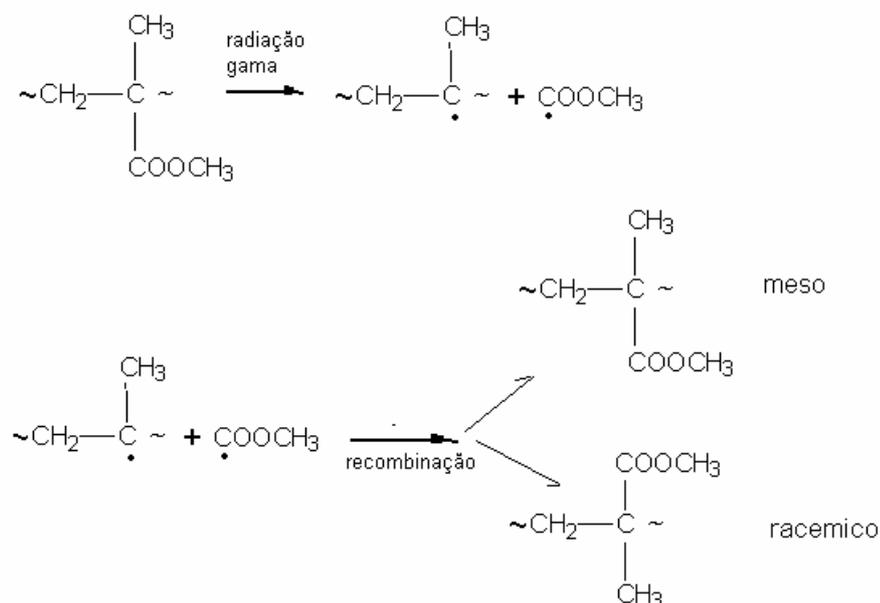


Figura 3-Mecanismo de mudança de taticidade do PMMA irradiado com radiação gama (DOLE, 1973)

## 2.4 Caracterização do PMMA

### 2.4.1 Viscosimetria

A viscosidade tem uma relação intrínseca com a massa molar de polímeros lineares, que está baseada no fato de que a viscosidade de um líquido, quando da adição de uma partícula, aumenta proporcionalmente com o volume dessa partícula. Em séries homólogas de polímeros, o volume das macromoléculas aumenta com a massa molar e observa-se o aumento da viscosidade da solução polimérica. (SCHRÖDER et al., 1989).

Quando um polímero é irradiado, identificam-se mudanças na viscosidade da solução que dependem do efeito que a radiação provocou na matriz polimérica. Polímeros que sofrem reticulação aumentam a massa molar e como consequência aumentam a viscosidade, por outro lado, observa-se a diminuição da viscosidade em polímeros que sofrem cisão na cadeia principal. Estudos com o PMMA mostram diminuição da viscosidade quando o mesmo é irradiado (ARAÚJO, 1995; AQUINO, 2000).

Levando em consideração a simplicidade de medidas viscosimétricas e a rapidez da técnica, a caracterização por viscosimetria de soluções poliméricas diluídas tem sido reconhecida desde 1930 (COLLINS, 1982). Para esta técnica, utiliza-se um viscosímetro que é submetido a um banho termostático onde a viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) é obtida através da razão entre os tempos de efluxo médio da solução polimérica e do solvente:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \cong \frac{t}{t_0} \quad (6)$$

Os parâmetros  $\eta$  e  $\eta_0$  são respectivamente a viscosidade cinemática da solução polimérica e do solvente e  $t$  e  $t_0$  são respectivamente os tempos de efluxo da solução e do solvente, necessários para a solução atravessar as duas marcas do viscosímetro e que resulta na medida da viscosidade cinemática. Para soluções diluídas a viscosidade relativa está compreendida entre os valores 1 e 2 (MANO, 1988). O aumento da viscosidade relativa está relacionado com a viscosidade específica ( $\eta_{esp}$ ) (MANO, 1988):

$$\eta_{esp} = \eta_r - 1 \quad (7)$$

Para caracterização do aumento da viscosidade, devido à dissolução das macromoléculas, a viscosidade específica é dividida pela concentração, resultando na viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ ) (MANO, 1988):

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{C} \quad (8)$$

$C$  é a concentração da solução polimérica. Com os valores das viscosidades relativa, específica e reduzida, é possível calcular a viscosidade intrínseca que está relacionada com a massa molar viscosimétrica do polímero.

A viscosidade intrínseca ( $[\eta]$ ) da solução polimérica pode ser determinada pelas equações de Schulz-Blaschke (9), Huggins (10) ou Kramer (11). A equação de Schulz-

Blaschke, por ser linear, permite a determinação da viscosidade intrínseca de forma simples (SHORÖDER et al., 1989).

$$\eta_{red} = [\eta] + K_{ab}[\eta]\eta_{esp} p \quad (9)$$

$$\eta_{red} = [\eta] + K_h[\eta]^2 C \quad (10)$$

$$\ln \frac{\eta_r}{C} = [\eta] + K_k[\eta]^2 C \quad (11)$$

Com o valor da viscosidade intrínseca, é possível a obtenção do valor da massa molar viscosimétrica média ( $M_v$ ) do PMMA por meio da relação de Mark-Houwink,:

$$[\eta] = K(M_v)^a \quad (12)$$

Os valores de  $K$  e  $a$ , são tabelados e variam conforme a temperatura e o solvente utilizados na análise viscosimétrica.

#### **2.4.2 Propriedades térmicas**

As análises térmicas utilizadas na caracterização de polímeros consistem na avaliação da quantidade de calor absorvido ou removido por uma amostra quando da ocorrência de eventos térmicos. Entende-se por eventos térmicos, as transformações físicas, químicas e físico-químicas ocorridas na amostra quando esta é submetida a um programa de temperatura. Como exemplo, pode-se citar as temperaturas de fusão cristalina ( $T_m$ ) e de transição vítrea ( $T_g$ ).

A  $T_m$  está associada às regiões cristalinas (cristalitos e esferulitos) que desagregam e fundem. É uma transição endotérmica e de primeira ordem, ou seja, envolve mudança de estado. Polímeros de alta cristalinidade apresentam temperaturas de fusão relativamente elevadas quando comparadas a polímeros amorfos e serão mais altas quanto maior for a

estabilidade das regiões ordenadas (MANO, 1991). Por ser um polímero amorfo com baixo percentual de cristalinidade (aproximadamente 3%), não é registrada absorção em termogramas de PMMA referente a uma  $T_m$  (CHARLESBY, 1962)

A transição vítrea ( $T_g$ ) está relacionada com a região amorfa do polímero, por ser de segunda ordem, não apresenta mudança de fase. A  $T_g$  representa a temperatura de mobilidade das cadeias moleculares, devido à rotação de grupos laterais em torno de ligações primárias. A rotação dos grupos laterais torna-se restrita pelas forças intermoleculares que estão atuando nestes grupos (MANO, 1991).

A  $T_g$  e a  $T_m$  podem ser determinadas, dentre outros, pelo método de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Este método baseia-se na transferência de calor, na amostra de polímero, medida em função da temperatura ou tempo. As vantagens do DSC são a rapidez da técnica, baixo custo e o uso de pequenas quantidades (0,5mg a 10g), obtendo-se um termograma semelhante à curva de calor específico invertido. Além da  $T_g$  e da  $T_m$  é possível, usando a técnica de DSC, obter outros parâmetros, tais como: o calor específico, retenção de solvente e energia de ativação (SEYMOUR; CARRAHER, 1981).

A  $T_g$  do PMMA tem dependência com a sua taticidade e varia de 30 a 60<sup>0</sup>C para o PMMA isotático e de 100 a 130<sup>0</sup>C para o PMMA sindiotático. A diferença na flexibilidade conformacional do grupo éster entre os dois estereopolímeros, causa a grande diferença de  $T_g$  entre eles. O PMMA sindiotático possui flexibilidade no grupo éster que pode facilmente orientar este grupo, a se orientar no caminho de provocar interações intermoleculares mais intensas entre as carbonilas, levando este polímero a uma  $T_g$  muito maior. Ao contrário do que acontece na conformação rígida do grupo éster do PMMA isotático, onde a falta de mobilidade de orientação tem como resultado a associação carbonila-carbonila suprimida e que leva a obtenção de uma menor  $T_g$  para este tipo conformacional do PMMA (TRETINNIKOV; OHATA, 2002).

Para a avaliação do comportamento mecânico em função da temperatura, utiliza-se a análise dinâmico mecânica (DMA). Esta técnica é especialmente utilizada para o monitoramento das propriedades mecânicas em materiais que sejam submetidos a variações de temperatura quando da sua aplicação. DMA é significativamente mais preciso que o DSC para avaliação da  $T_g$  e por isso é utilizada para avaliar compatibilidade entre misturas poliméricas e transições de grupos laterais ou extremidades de cadeias de

transições que envolvem uma quantidade de energia menor que a de transição vítrea e não são detectadas pela técnica de DSC (SEYMOUR; CARRAHER, 1981).

Ensaio térmicos envolvendo o PMMA foram registrados por Aquino (2000) , que realizou ensaios de DSC em filmes de PMMA sem aditivo e comparou os resultados com filmes de PMMA radioestáveis com um aditivo *HALS*. Foi observado um decréscimo de 11% na Tg dos filmes do polímero puro irradiado na dose de 60 kGy. Por outro lado, em radioestáveis irradiados na mesma dose, não foram observadas mudanças significativas da Tg, mostrando assim a eficiência do radioprotetor ao sistema. Ao contrário do que foi observado por Prince et al. (2001) que aditivou o PMMA com 3,5% dietilfosfato de dietila. Neste caso quando comparada a Tg do sistema aditivado ao sistema puro, observou-se que a Tg decresceu de 124<sup>0</sup>C do sistema sem aditivo para 70<sup>0</sup>C no sistema aditivado.

Trato et al. (2003) expuseram o PMMA à radiação gama de uma fonte de <sup>60</sup>Co na faixa de dose de 100 a 1000 kGy no ar. Observaram que a diminuição da Tg, atribuída a diminuição da massa molar do polímero, chegou a 21% na dose de 1000 kGy.

A análise termogravimétrica (TGA), associada a um espectro de massa também pode ser útil para verificar a estabilidade térmica de um material. A Figura 4 apresenta o espectro de massa do PMMA com os sinais atribuídos aos principais íons referentes ao polímero. Os principais íons, bem como outros íons com picos menos intensos no espectro estão listados na Tabela 6. No gráfico da abundância desses sinais em função da temperatura, foi observado que o comportamento do aumento da abundância dos sinais é linear com o aumento da temperatura. O resultado evidencia que a estabilidade térmica do PMMA diminui com o aumento da dose de irradiação (TRATO et al., 2003).

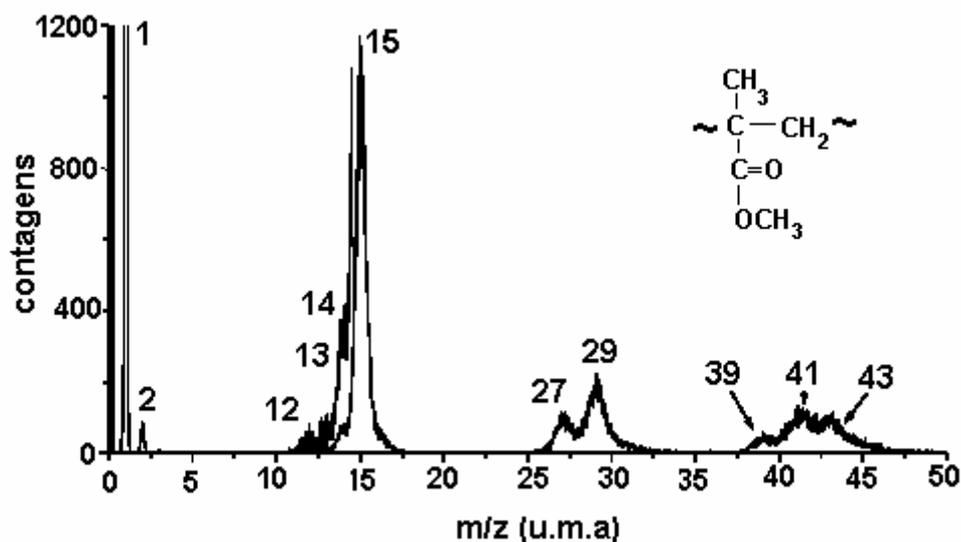


Figura 4-Espectro de massa do PMMA obtido com um feixe de elétrons de 1,2 keV (ROCCO et al., 2004)

Tabela 6-Fragmentos iônicos encontrados no espectro de massa do PMMA bombardeado com feixe de elétrons de 1,2 keV (SINGHA et al., 2004)

Fragmento iônico	m/z (u.m.a.)	Fragmento iônico	m/z (u.m.a.)
H <sup>+</sup>	1	C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> <sup>+</sup>	39
H <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2	COCH <sup>+</sup>	41
C <sup>+</sup>	12	COCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	43
CH <sup>+</sup>	13	COOCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	59
CH <sub>2</sub> <sup>+</sup>	14	*CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CO <sup>+</sup>	67
CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	15	*CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )COCH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	83
CH <sub>3</sub> C <sup>+</sup>	27	*CH <sub>3</sub> C(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> H <sup>+</sup>	86
CHO <sup>+</sup>	29	*CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> )CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	100
		(monômero)	

\*Picos menos intensos

Experimentos de TGA mostraram que a degradação térmica do PMMA sob gás nitrogênio a uma taxa de 10 °C/minuto, ocorre após 145°C. A degradação aumentou rapidamente após 300°C e em 400°C a perda de massa foi de 100% indicando pirólise completa do material. Por outro lado quando o experimento foi realizado no ar, significativa degradação do PMMA não é observada até 230°C. Nas temperaturas acima de 230°C a degradação térmica do polímero se dá rapidamente e 100% da perda de massa, ocorre a 380°C. Esse experimento mostra que a degradação do material também depende do meio (PRINCE et al., 2001).

O efeito da taticidade na degradação do PMMA foi investigado por Kashiwogi et al (1985) e registraram que o PMMA isotático é mais sensível à radiação de feixe de elétrons do que o PMMA sindiotático, indicando que o primeiro degrada mais facilmente do que o último. O PMMA isotático degrada em uma temperatura levemente menor do que o PMMA sindiotático que é atribuída à diferença de mobilidade do grupo éster nestes dois tipos conformacionais de PMMA (BLUM; ZHANG, 2003).

Recentemente a síntese de nanocompósitos baseado em materiais inorgânicos e polímeros, tem se mostrado em desenvolvimento. Os nanocompósitos de PMMA-MgAl, por exemplo, apresentam alta transparência e é sintetizado de uma emulsão que consiste em uma solução aquosa dos metais, dodecil sulfato de sódio como emulsificante, o peróxido de benzoíla como iniciador térmico da polimerização do metacrilato de metila. Chen e colaboradores em 2004 compararam a degradação térmica do PMMA puro e do nanocompósito de PMMA-MgAL. Usando como comparação a perda de 50% da massa molar, a temperatura de decomposição do nanocompósito é 30% maior do que a do PMMA puro. Esse experimento mostrou que o nanocompósito atribui estabilidade térmica ao PMMA que é explicada pela alta estabilidade de suas camadas inorgânicas.

Estudos com nanotubos misturados com polímeros têm sido realizados e já se sabe que, nanotubos de múltiplas camadas, podem melhorar as propriedades do material. Trato et al. (2004) estudaram a Tg de nanocompósitos de PMMA com diferentes percentuais de nanotubos de carbono e irradiadas com radiação gama de 57 kGy. Os resultados obtidos neste estudo estão na Tabela 7.

Tabela 7-Temperatura de transição vítrea de nanocompósitos de PMMA com diferentes concentrações de nanotubos de carbono (TRATO et al., 2004)

% do nanotubo	Controle (°C)	57 kGy (°C)
0	125	111
0,10	125	110
0,26	127	112
0,50	127	124

Com o aumento do percentual do nanotubo na amostra de PMMA não irradiado, é observada uma leve mudança na Tg dos materiais, o que indica a possibilidades de que a mobilidade da cadeia principal seja impedida pelos nanotubos. Após a irradiação, observa-se a diminuição da Tg, devido ao efeito radiolítico no polímero e quando o aumento do percentual de naonotubos vai até 0,26%. Por outro lado, observa-se que no percentual máximo utilizado neste estudo, 0,50%, a diminuição no Tg é mínima, o que indica que nanotubos de carbono em determinada concentração no PMMA pode atuar também como um agente radioprotetor. A explicação para esse efeito radioprotetor dos nanotubos está nas ligações conjugadas que absorvem a energia da radiação e retornam eficientemente ao estado inicial, assim limitando os danos às moléculas de PMMA. O uso de nanotubos como agente radioprotetor ainda está em fase de estudos (TRATO et al., 2004).

### ***2.4.3 Propriedades óticas***

As propriedades óticas dos polímeros podem informar sobre a estrutura e ordenação moleculares, bem como sobre a existência de tensões ou regiões de deformação.

As propriedades ópticas comumente estudas são: refração, reflexão, absorção e dispersão da luz. Essas propriedades são observadas em termos de cor, opacidade e transparência. O índice de refração, que é a razão entre a velocidade da radiação eletromagnética no vácuo ( $3 \times 10^{10}$  cm/s) e em um dado meio é muito utilizada no estudo da radiólise do PMMA (MANO, 1991).

Estudos dos efeitos da radiação no índice de refração do PMMA mostram uma variação desta propriedade com a dose. Bertolucci et al (1998) registraram que o índice de refração do PMMA aumentou, quando este foi exposto a radiação gama na dose de 100kGy. Wochnowski et al (2000) observaram aumento no índice de refração de 0,33% do PMMA quando este foi exposto a radiação UV no comprimento de onda de 248 nm. Wan et al (2001) observaram um aumento de 0,67% no índice de refração do PMMA quando este foi exposto a prótons de 1 MeV de energia. O aumento do índice de refração do PMMA com a dose pode ser explicado pela degradação da cadeia iniciada pela remoção do grupo lateral éster. A retirada deste grupo lateral implica na contração do volume pelas interações de Van der Waals, levando a um aumento local na densidade. Sabe-se que o aumento da densidade leva a um aumento do índice de refração (WOCHNOWSKI et al., 2000).

Polímeros amorfos ou com muito baixo grau de cristalinidade são geralmente analisados com a técnica de transmitância, devido a sua excelente transparência. A transmitância (T) é definida como sendo a razão entre a energia transmitida (I) e a incidente (I<sub>0</sub>) de uma fonte luminosa que atravessa a amostra e está representado pela equação 13 (BUENO, 1990).

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (13)$$

Desta forma, em polímeros transparentes, esta técnica permite observar se a radiação provoca mudanças na quantidade de luz transmitida em uma dada amostra polimérica. Aquino (2000) estudou o efeito da radiação em filmes de PMMA radioestáveis com aditivo comercial e não observou modificações significativas desta propriedade no sistema, quando este foi submetido a uma faixa de dose de 10 a 60 kGy.

#### ***2.4.4 Análises espectroscópicas***

A espectroscopia é uma das ferramentas mais utilizadas no estudo de polímeros, por ser um método rápido, sensível, de fácil manuseio e que requer quantidades pequenas

de amostra. A técnica é utilizada com freqüência para caracterização polimérica, cuja principal motivação é a determinação de estruturas e sua relação com as propriedades do polímero. Se uma cadeia polimérica é completamente caracterizada e suas estruturas básicas são conhecidas, a polimerização por exemplo, pode ser otimizada e controlada (SILVERSTEIN, 1991).

#### ***2.4.4.1 Espectroscopia na região do infravermelho (IR)***

Muitas revisões têm sido publicadas para as aplicações do IR em polímeros. Estas vão desde a medida da concentração de grupos terminais em uma amostra polimérica, até estudos sobre os arranjos espaciais como a estereorregularidade e a conformação da cadeia principal. Vale salientar que esta técnica também é utilizada para a análise de processos de polimerização e copolimerização, sendo um importante instrumento de caracterização inclusive em blendas poliméricas.

No espectro infravermelho do PMMA a região de interesse em estudos de radiólise está entre  $900\text{-}1800\text{cm}^{-1}$  (JELINSKI; BOVEY, 1982), sendo a região de  $1050\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$  estudada para as mudanças de estereorregularidade do polímero, tendo em vista que nesta região estão as absorções referentes às vibrações das ligações entre carbono e oxigênio do grupo éster. As Tabelas 8 e 9 mostram as bandas típicas em um espectro de IR do PMMA, tais bandas podem ser visualizadas no espectro representado na Figura 5.

Moore e Choi (1991) irradiaram o PMMA com raio-x, feixes de elétrons, feixe de prótons e radiação UV. Espectros de IR do PMMA, após irradiação com as referidas fontes foram obtidos e estudados. Observaram no espectro do PMMA irradiado com UV que as bandas nas freqüências  $2997$ ,  $2936$ ,  $1730$ ,  $1484$ ,  $1446$  e  $1265\text{ cm}^{-1}$  foram reduzidas na intensidade, provavelmente pela perda do metil do grupo éster após cisão provocada pela radiação. Por outro lado, os autores observaram um aumento na absorção das bandas na região de  $3100\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$ , que pode ter sido causado pela degradação foto-oxidativa do PMMA. Ligações duplas, geradas conforme mecanismo da Figura 2, aparecem na freqüência de  $1650\text{ cm}^{-1}$  além do aumento da banda em  $2852\text{ cm}^{-1}$ . Semelhantes observações foram obtidas dos espectros do PMMA irradiado com raio-x e feixes de

elétrons e prótons, exceto o efeito de foto-oxidação causado apenas durante a irradiação do polímero com UV.

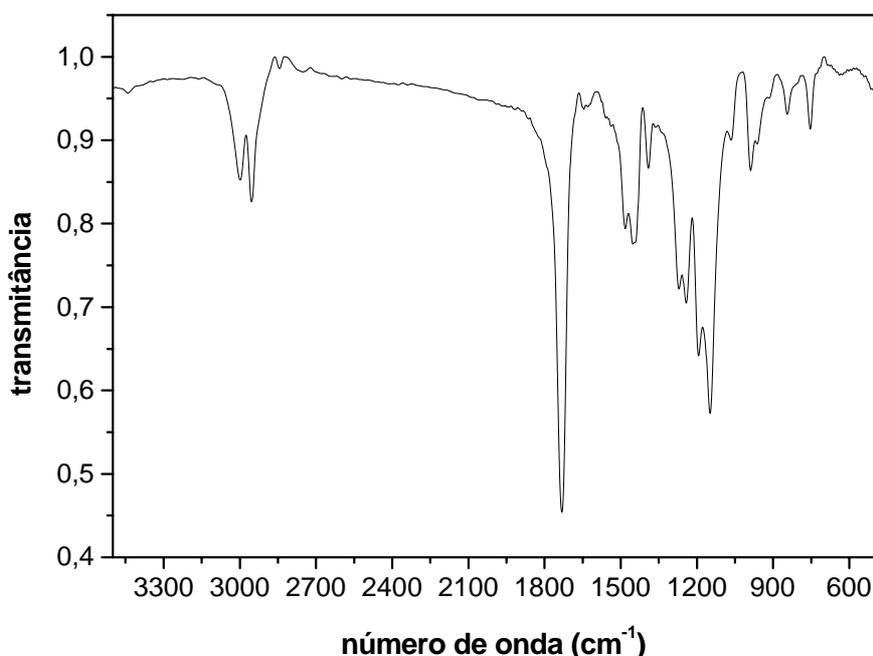


Figura 5-Espectro IR de filme de PMMA não irradiado (AQUINO,2000)

Araújo (1995) comparou espectros do PMMA, na forma de corpo de prova, irradiado nas doses de 40, 100 e 200 kGy. Não foram observadas mudanças na estereorregularidade, entretanto a banda de absorção do  $\alpha$ -CH<sub>3</sub> (1387 cm<sup>-1</sup>) com relação à banda CH<sub>3</sub>-O (1453 cm<sup>-1</sup>) diminuiu com o aumento da dose. Este resultado sugere que a cisão na cadeia do PMMA ocorre na vizinhança do grupo  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>. As interpretações de Araújo concordam com o mecanismo de radiólise do PMMA apresentado nas equações de 3, 4 e 5.

Aquino (2000) analisou espectros de filmes de PMMA puro e aditivado e concluiu que na concentração utilizada, o aditivo não influencia na estrutura do polímero, haja visto que não foram observadas alterações nas bandas de absorção características e nem absorção de bandas referentes a outros grupos funcionais.

Suarez et al. (2002) analisaram os espectros IR do PMMA após irradiação gama na faixa de dose de 5-20 kGy e não observaram mudanças significativas nas características de absorção das bandas. Os autores fizeram uma análise da intensidade das bandas do espectro do PMMA relativa a banda em  $753\text{ cm}^{-1}$ , que é a banda de deformação angular assimétrica do grupo metilênico. Foi observado o decréscimo da absorção da carbonila e da banda referente à vibração C-O com o aumento da dose de irradiação devido às cisões que ocorrem na cadeia e que partem do grupo éster. As demais bandas analisadas apresentaram mudanças pouco significativas.

Gonzales e Koeniny (2002), utilizando espectros de IR, fizeram uma análise sobre as informações químicas em um sistema contendo PMMA e uma mistura de solventes (tetracloreto de carbono e metanol). Os resultados mostraram que o solvente halogenado facilitava as interações intermoleculares entre o PMMA e o metanol. Tal resultado foi detectado através da análise da banda referente à carbonila do PMMA que sofreu um significativo abaixamento na sua frequência, passando de  $1730$  para  $1711\text{ cm}^{-1}$  quando misturado com os solventes. Esse resultado indica fortes interações por ponte de hidrogênio entre a carbonila do PMMA e o grupo hidroxila do metanol.

Tabela 8-Bandas de absorção típicas para o PMMA na região de  $3000\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$   
(SILVERSTEIN, 1991)

Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição
1387	Deformação angular de $\alpha\text{-CH}_3$
1436	Deformação angular simétrica do $\text{-CH}_2$
1732	Deformação axial do C=O
2800-3000	Deformação axial de C-H

As características conformacionais das cadeias poliméricas tornou-se uma chave na determinação de propriedades físicas de materiais poliméricos, como por exemplo, rigidez da cadeia, temperatura de transição vítrea e miscibilidade (MATTICE; SUTER, 1994).

Estudos foram realizados para determinar a diferença de energia conformacional do PMMA estereorregular com o uso de espectroscopia IR, através da análise das bandas que

estão ligadas à conformação do polímero e que já estão bem estabelecidas (TREKINNIKOV; OHTAS, 2002).

Vacatello e Flory (1986) calcularam a energia conformacional do PMMA estereorregular usando a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). Eles desenvolveram um novo método que consiste na análise da dependência da temperatura na obtenção de espectros, através da sobreposição com espectros obtidos na temperatura ambiente. A região de 1050-1300  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C-O e listadas na Tabela 9, revelou uma forte variação de intensidade nas bandas com o aumento da temperatura e esta variação foi utilizada na determinação da energia conformacional do PMMA sindiotático (s-PMMA) e do PMMA isotático (i-PMMA).

Tabela 9-Atribuições vibracionais e conformacionais das bandas do espectro IR na região de 1050-1300  $\text{cm}^{-1}$  para o PMMA estereorregular (TRETINNIKOV; OHTAS, 2002)

Frequência ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuição
s-PMMA	i-PMMA	
1273	1265	Vibração do grupo (C-C-O) éster com conformação trans.
1242	1239	Vibração do grupo (C-C-O) éster com conformação cis
1193	1195	Vibração do grupo metoxil (C-O-C) com conformação trans.
1175	1164	Vibração do grupo metoxil (C-O-C) com conformação cis.
1149	1147	Vibração (C-C) da cadeia principal com conformação trans-trans ou trans-gauche* .
1061	1104	Estiramento (C-C) da cadeia principal

\* A baixa absorção desta banda é devido à conformação trans-trans e a alta, devido à conformação trans-gauche.

As bandas 1273 e 1242  $\text{cm}^{-1}$ , observadas no espectro do s-PMMA, e as bandas 1265 e 1239  $\text{cm}^{-1}$  observadas no espectro do i-PMMA, apresentam uma frequência em média 50  $\text{cm}^{-1}$  menor para o metacrilato de metila sendo então localizadas em 1325 e 1301  $\text{cm}^{-1}$  no espectro IR do monômero. Este comportamento se dá devido às conjugações entre as ligações C=C e C=O que afetam o estiramento do grupo C-C-O, pelo qual as bandas são atribuídas.

As conformações atribuídas às bandas dos espectros IR permitem uma segura determinação das diferenças de energia dos estados conformacionais na cadeia principal e no grupo éster. A Tabela 10 mostra as energias conformacionais para o PMMA, calculadas nas análises de Tretinnikov e Ohata (2002) sendo as simbologias tt-tg referentes à conformação da cadeia trans-trans e trans-gauche respectivamente e t-c referente à conformação trans-cis do grupo éster.

Tabela 10- Energias conformacionais da cadeia principal e do grupo éster (kcal/mol) para o PMMA estereorregular (TRETINNIKOV & OHTAS, 2002)

<b>Polímero</b>	$\Delta E_{tt-tg}(\text{cadeia})$	$\Delta E_{t-c}(\text{éster})$
s-PMMA	$2,77 \pm 0,16$	$0,46 \pm 0,01$
i-PMMA	$2,51 \pm 0,27$	$-1,84 \pm 0,04$

As energias conformacionais resultantes indicam uma forte preferência da conformação trans-trans da cadeia principal tanto para o s-PMMA como para o i-PMMA, sendo esta preferência sutilmente maior para o primeiro. Por outro lado os dois polímeros diferem mais marcadamente nas características conformacionais do grupo lateral éster. Assim o i-PMMA mostra uma forte preferência pela conformação trans e com isso, uma alta rigidez conformacional do grupo. O grupo éster do s-PMMA, por sua vez, apresenta uma preferência pela conformação cis, dando a este, uma grande flexibilidade neste grupo. A grande diferença de mobilidade conformacional do grupo éster, é um fator que determina a diferença de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) entre as duas formas estereorregulares do PMMA.

A técnica de infravermelho próximo (NIR) também pode ser utilizada em análises quantitativas e qualitativas. A região do NIR vai de  $12000$  a  $4000 \text{ cm}^{-1}$  e pode analisar as propriedades físicas e químicas, controle de qualidade e de processo de sistemas poliméricos. Araújo e Kawano (2001) interpretaram espectros de NIR do PMMA na forma de filme ( $0,1$  a  $0,9 \text{ mm}$  de espessura) preparado em tricloro metano. No espectro foi possível observar as bandas harmônicas de estiramento do grupo CH ( $6000$ ,  $8500$  e  $11000 \text{ cm}^{-1}$ ) e do grupo C=O ( $3437$ ,  $5130$ ,  $6764$  e  $10122 \text{ cm}^{-1}$ ), porém não foi possível identificar as bandas harmônicas que pudessem ser atribuídas aos diferentes grupos funcionais  $\text{CH}_2$ ,

CCH<sub>3</sub> e OCH<sub>3</sub>, pois estes grupos apareceram sobrepostos nas respectivas regiões (entre 6000 e 3200 cm<sup>-1</sup>) dificultando assim o assinalamento no espectro.

#### **2.4.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)**

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) é basicamente uma outra forma de espectroscopia de absorção semelhante às espectroscopias IR e é muito utilizada na caracterização de polímeros (SILVERSTEIN, 1991). Alguns autores usaram esta técnica na identificação de novas estruturas após irradiação do PMMA (DONG et al. 1995; SUAREZ et al. 2002).

##### **2.4.4.2.a RMN de próton (<sup>1</sup>H)**

Nos espectros de RMN (<sup>1</sup>H) do PMMA os sinais característicos podem ser emitidos pelos prótons metilênicos (-CH<sub>2</sub>) na região de 1,5-2,5 ppm, prótons alfa metílicos (α-CH<sub>3</sub>) na região de 0,8 a 1,5 ppm e prótons metílicos do grupo éster (-COOCH<sub>3</sub>) na região de 3,0-4,0 ppm.

No PMMA sindiotático, os dois prótons metilênicos ocorrem em um ambiente químico equivalente, já que são rodeados por um grupo alfa metila e um metil do grupamento éster. O PMMA isotático, por outro lado, possui os dois prótons metilênicos quimicamente diferentes, sendo um próton ladeado por dois grupos alfa metila, e o outro, por dois grupos metil do grupamento éster. Desta maneira, são observadas mudanças na forma dos picos atribuídos aos grupos metilênicos, caracterizando assim a estereoregularidade do polímero. No espectro do s-PMMA aparece um singleto entre 1,7 e 1,9 ppm, enquanto para o i-PMMA aparece um quarteto na região de 1,5 a 2,5 ppm que corresponde a um acoplamento geminal. Sinais em 0,9-1,0 ppm correspondem ao PMMA atático. Desta maneira, utilizando espectros de RMN <sup>1</sup>H pode-se observar com maior nitidez a estereoregularidade do PMMA (JELINSKI; BOVEY, 1982).

Moore e Choi (1991) sugeriram que novos picos no espectro de RMN <sup>1</sup>H na região de 1,0 a 1,2 ppm de amostras irradiadas de PMMA são atribuídos as insaturações, provenientes da radiólise do polímero.

Dong et al. (1995) utilizaram RMN  $^1\text{H}$  para investigar a formação de novas estruturas em amostras de PMMA após irradiação com gama numa dose de 500kGy e na temperatura de 80  $^{\circ}\text{C}$ . Após análise do espectro, observaram o surgimento de novos sinais e estes, estão listados na Tabela 11. Quando o PMMA foi irradiado com a mesma dose, contudo à 110 $^{\circ}\text{C}$ , os autores observaram mudanças na taticidade do polímero. Na irradiação do PMMA na dose de 1600 kGy e na temperatura ambiente foi observado que os sinais de mudança de taticidade são difíceis de serem observados. Isso sugere que na temperatura ambiente a mobilidade da cadeia é muito menor, levando à recombinação de radicais e assim não produzindo mudanças na taticidade da unidade cindida (DONG et al. 1995).

Tabela 11-Sinais identificados no espectro de RMN  $^1\text{H}$  do PMMA irradiado com radiação gama na dose de 500 kGy (DONG et al., 1995)

Posição do pico (ppm)	Atribuição	Posição do pico (ppm)	Atribuição
8,06	H*COOCH <sub>3</sub>	3,72	HCOOCH <sub>3</sub> *
4,92	C=C (cadeia)	3,45	CH <sub>3</sub> *OCH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>
4,75	C=C (cadeia final)	3,32	CH <sub>3</sub> *OH
4,49	CH <sub>3</sub> OCH <sub>2</sub> *OCH <sub>3</sub>	1,55	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> *)

Aquino (2000) comparou os espectros de RMN  $^1\text{H}$  de filmes de PMMA puro e radioestáveis com um aditivo comercial e não observou mudanças nos deslocamentos químicos dos prótons no sistema aditivado, sugerindo que não há reações químicas entre o PMMA e o aditivo.

Nakagawa et al. (2002) estudaram a concentração de macromônmeros na reação, em diferentes tempos de polimerização do PMMA. A concentração macromonomérica foi determinada pela medida da intensidade do sinal do próton vinilideno que está em 5,3 e 6,1 ppm e o sinal do próton do grupo t-C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> que está em 0,8 e 0,94 ppm nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  do PMMA.

Tatro et al. (2003) irradiaram amostras de PMMA com doses de 100 a 1000 kGy e observaram vários novos picos no espectro com o aumento da dose. Os autores também

encontraram picos na região de 5,5-6,1 indicando a presença de macromônmeros na amostra. Além destes, nas amostras irradiadas na dose de 500 a 1000 kGy, observaram um sinal em 8,00 ppm o que sugere a possibilidade da formação do ácido fórmico e um sinal em 9,3 ppm que sugere a formação do metacrilaldeído. Os sinais citados aumentaram de intensidade com o aumento da dose.

#### **2.4.4.2.b RMN de carbono ( $^{13}\text{C}$ )**

Estudos utilizando o RMN  $^{13}\text{C}$  foram desenvolvidos para a identificação de modificações da cadeia do PMMA, bem como para identificação de novas estruturas em amostras do polímero irradiado com diferentes fontes.

Earnshaw et al. (1986) usaram a técnica de RMN  $^{13}\text{C}$  no estado sólido para fazer uma distribuição quantitativa da concentração de grupos metacrilatos que não reagiram na polimerização do PMMA.

Moore e Choi (1991) observaram os picos 128,9 e 161,9 ppm no espectro do PMMA irradiado com radiação UV com 6 eV de energia. Estes picos são atribuídos aos carbonos de hibridação  $\text{sp}^2$  do grupo vinilideno que foram gerados provavelmente pela abstração de hidrogênio do grupo  $\alpha\text{-CH}_3$ , na irradiação do polímero.

Kalachandra et al. (1994) identificaram três picos que correspondem ao metacrilato de metila em espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  do PMMA onde o pico em 177 ppm corresponde ao carbono da carbonila e os picos 136 e 125 ppm correspondem aos carbonos vinílicos no monômero. Foi observado ainda que as linhas dos carbonos do grupo  $\alpha\text{-CH}_3$  e  $\text{O-CH}_3$  que aparecem nos espectros do monômero foram ocultadas pelos picos correspondentes aos mesmos carbonos no espectro do polímero. Para determinar a concentração monomérica, uma comparação entre a área integrada do pico referente ao carbono da carbonila do polímero e o mesmo pico referente ao monômero foi realizada. Essa técnica indicou uma fração correspondente a 1,43% de monômeros presentes no polímero.

Suarez et al. (2002) observaram a ocorrência de dois novos sinais no espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do PMMA irradiado com gama na dose de 20 kGy. O primeiro em 60 ppm é atribuído ao grupo  $\text{O-CH}_3$ . O segundo foi localizado em 125 ppm e é atribuído ao grupo

insaturado =CH<sub>2</sub>. Estes picos são atribuídos à cisão por radiólise do PMMA e concordam com os resultados de Moore e Choi (1991).

Em um espectro de RMN <sup>13</sup>C a divisão do pico referente ao grupo carbonila (177 ppm) mostra tríades que são atribuídas a pequenos segmentos de seqüência da estereorregularidade do PMMA. A designação e quantificação das diferentes seqüências de configuração mostram mudanças causadas na mobilidade molecular resultante do processo de irradiação. As análises do espectro permitem verificar se a irradiação modificou a microestrutura do polímero, como estudado por Suarez et al. (2001) e mostrado na Tabela 12. Uma análise da Tabela permite concluir que o processo de mudanças no percentual das tríades é um processo aleatório no sistema.

Tabela 12-Determinação das tríades pelo pico do grupo carbonila do PMMA por RMN <sup>13</sup>C, antes e depois da irradiação com gama (SUAREZ et al., 2001)

Dose (kGy)	mm (%)	mr (%)	rr (%)
0	7,3	25,8	40,8
5	13,7	34,6	51,4
10	10,1	34,6	54,4
15	14,9	34,1	49,1
20	10,1	34,7	54,3

#### 2.4.5 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de polímeros são controladas por parâmetros viscoelásticos. O mais importante parâmetro elástico é chamado de módulo. Um módulo é a taxa entre a tensão aplicada e a correspondente deformação. A exemplo, pode-se citar o módulo de elasticidade, que é a razão entre a tensão e a deformação dentro do limite elástico, em que a deformação é totalmente reversível e proporcional à tensão. Esse módulo também é conhecido como módulo de *Young* e se aplica tanto à tração quanto à compressão, referindo-se à área transversal no início do ensaio (MANO, 1991).

Polímeros apresentam diferentes resultados para experimentos dinâmicos e estáticos pela razão de que polímeros não são realmente elásticos, mas corpos

viscoelásticos, ou seja, apresentam simultaneamente comportamento elástico (típico de sólidos) e viscoso (típico de líquidos). Assim valores do módulo obtidos por diferentes técnicas, nem sempre concordam com os valores da literatura (KREVELEN, 1990).

O módulo em função da temperatura apresenta uma curva muito característica que é obtida para os vários tipos de polímeros. Para um polímero amorfo como o PMMA, a curva apresenta cinco regiões como mostra a Figura 6.

Região I- Apresenta resistência mecânica comparável à do vidro e ocorre abaixo da  $T_g$ .

Região II- Apresenta resistência mecânica semelhante a do couro.

Região III- Apresenta uma resposta elástica instantânea, pode ser alcançada 30° acima da  $T_g$ .

Região IV-Região onde o material apresenta baixa resistência mecânica.

Região V-Nesta região o polímero apresenta característica de um líquido viscoso, sem qualquer evidência de recuperação elástica.

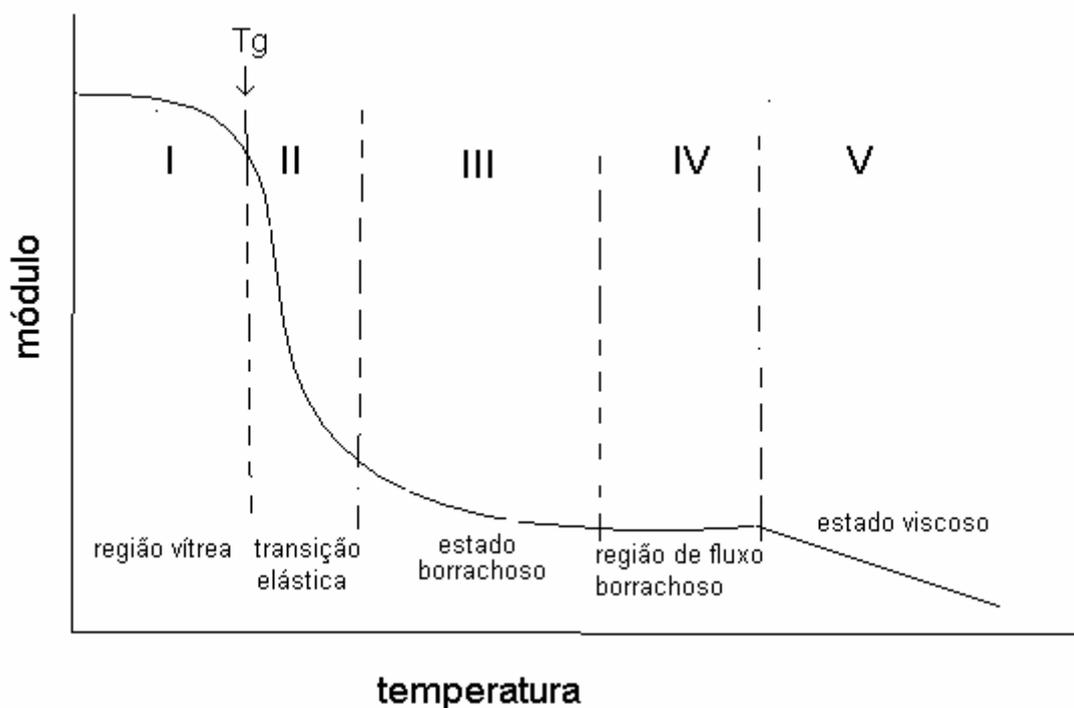


Figura 6-Regiões do comportamento viscoelástico de polímeros amorfos (KREVELEN, 1990)

Através da Figura 6 é possível observar que na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) a rigidez do polímero decresce rapidamente.

As propriedades de resistência dos polímeros podem ser simplesmente ilustrada pelo diagrama de tensão x deformação que descreve o comportamento mecânico de um material. O PMMA apresenta a curva de tensão x deformação representada pela Figura 13. O comportamento do diagrama da Figura 13 mostra que o PMMA apresenta uma curva característica de um material duro e quebradiço. Assim em geral, esse tipo de material apresenta alto módulo, não possui tensão de escoamento (tensão máxima sob o qual um material viscoelástico passa a comportar-se como um material viscoso). Possui ainda, moderada resistência à ruptura e baixo alongamento na ruptura. No esquema da Figura 7, observa-se que a quebra do material se dá em um defeito crítico e microfissões são percebidas antes e depois da quebra (KREVELEN, 1990).

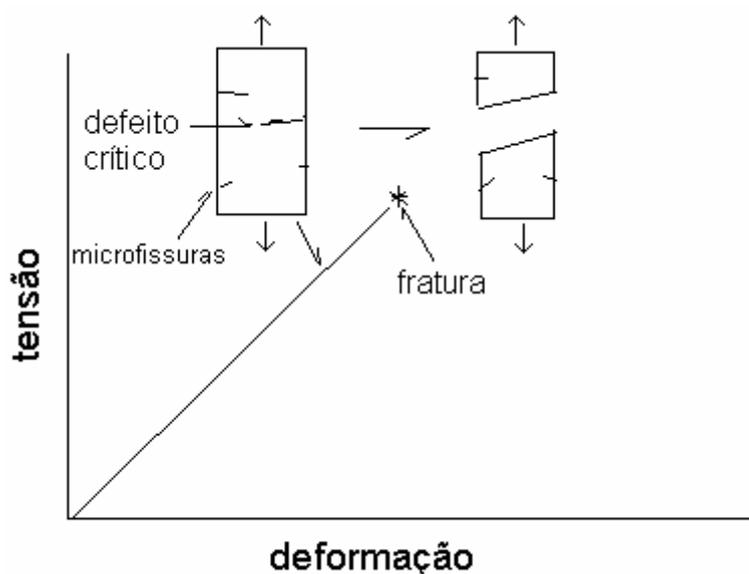


Figura 7-Diagrama que representa o comportamento do PMMA sob tensão e mecanismo de quebra do polímero (KREVELEN, 1990)

Quando o PMMA é irradiado, mudanças significativas em suas propriedades mecânicas são observadas devido às cisões que ocorrem na cadeia principal do polímero.

Güven e Uzun (1993) estudaram as propriedades de tensão na ruptura, alongamento na ruptura e dureza de filmes de PMMA não irradiado e irradiado com radiação gama, na temperatura ambiente, no intervalo de dose de 10 a 90 kGy. Os pesquisadores registraram que o PMMA sofria mudanças significativas nessas propriedades mecânicas chegando a 20% de perda na tensão na ruptura, 40% de perda na dureza e 10% perda no alongamento na ruptura, quando o polímero era irradiado na dose de 60 kGy.

A dependência da temperatura de irradiação com as mudanças nas propriedades mecânicas do PMMA foi estudada e os resultados mostram que o valor G de cisão decresce com o decréscimo da temperatura de irradiação. Assim amostras de PMMA foram irradiadas a  $-196^{\circ}\text{C}$  e o decréscimo das propriedades de resistência à flexão e alongamento na ruptura pela irradiação a baixas temperaturas é muito menor do que a irradiação à temperatura ambiente. Esse comportamento sugere que exista uma dependência da mobilidade molecular com a cisão na cadeia principal. Pode-se dizer que na irradiação em temperaturas baixas, espécies radiolíticas como radicais livres são formados e aprisionados na matriz polimérica, devido a baixa mobilidade e que causam menos degradação (KUDOH et al., 1994).

ARAÚJO (1995) estudou as propriedades mecânicas do PMMA Acrigel, na forma de corpo de prova (81mm x 141 mm x 3 mm), irradiando-o nas doses de 25, 80 e 200 kGy. O autor observou significativa diminuição do módulo de elasticidade e na propriedade de resistência à tração do polímero. No entanto, não foram observadas alterações na propriedade de alongamento. Esses resultados demonstram que a radiação provoca mudanças significativas em algumas propriedades mecânicas do PMMA.

Kudoh et al. (1996) compararam o efeito da irradiação no PMMA quando exposto a íons de prótons com 45 MeV e íons de carbono com 220 MeV e observou que o decréscimo da massa molar do PMMA exposto aos íons de prótons levam a um decréscimo de até 50% da propriedade de resistência à tração. Semelhante comportamento foi observado na exposição do PMMA à radiação gama. Quando o PMMA foi irradiado com íons de carbono, o valor G foi menor, indicando menos cisões na cadeia, esse comportamento é atribuído à alta LET do íon. Assim a propriedade de resistência à flexão apresentou um decréscimo menor para esse sistema irradiado.

Quando o PMMA foi irradiado com radiação UV no comprimento de onda de 259 nm, observou-se a diminuição das propriedades de resistência à tração e do alongamento na ruptura, que é devido à diminuição da massa molar relacionada com as cisões da cadeia principal. Por outro lado quando copolímeros do monômero do PMMA e viniltrióxissilano foram irradiados com a radiação ultravioleta no mesmo comprimento de onda, observou-se aumento nas mesmas propriedades mecânicas. Vale salientar que o decréscimo da quantidade do composto silano no sistema levou ao decréscimo das propriedades. Esse comportamento sugere que o efeito principal da radiação ultravioleta no copolímero é a reticulação (CAYKARA; GÜVEN, 1999).

A polimerização do monômero de MMA com 4% (m/m) de uma borracha ABN foi realizada e induzida com feixe de elétrons de 12 MeV. Testes mecânicos do material obtido foram comparados com os do PMMA puro. Foi observado que a borracha aumentou o desempenho mecânico do material, que também pode ser explicado pelo efeito de reticulação que a borracha sofre ao ser submetida ao feixe de elétrons (CANGEALOSI et al., 2002).

Lima (2002) estudou as propriedades de resistência à tração e de alongamento na ruptura de filmes de blendas PMMA/PS miscíveis irradiados no intervalo de dose de 0 a 120 kGy. Foi observado que quando a blenda está na proporção de 90/10 as propriedades citadas não apresentam modificações significativas, sugerindo que a presença do PS protege radioliticamente o sistema, provavelmente por um mecanismo de supressão de energia. Resultados semelhantes foram observados quando os mesmos ensaios mecânicos foram realizados em filmes radioestáveis de PMMA com aditivo *HALS*, na concentração de 0,3% e irradiados no intervalo de dose de 10 a 60 kGy (LIMA, 2002).

Hamouda (2002) estudou o efeito da umidade nas propriedades mecânicas do PMMA. A absorção de água provoca uma rede de microfaturas na superfície do artefato e altera suas propriedades mecânicas. A absorção de água é mais fácil quando a molécula de polímero apresenta agrupamentos capazes de formar pontes de hidrogênio. Com o aumento do percentual de água no sistema, foi observado que a propriedade de tensão na ruptura diminuiu gradativamente de 67,5 MPa, com um percentual de umidade de 0,44%, para 43,2 MPa quando o percentual de água aumentou para 0,80%. Essa significativa redução sugere que a água no sistema age como um leve plastificante para o PMMA.

## 2.5 Estabilização radiolítica de polímeros

A estabilização de polímeros tem sido alvo de estudos, como consequência da necessidade de desenvolver polímeros com propriedades cada vez melhores e cujas aplicações envolvam exposição à radiação ionizante.

Pode-se estabilizar um polímero através da sua modificação, copolimerizando-o com um monômero estabilizante ou com a adição de agentes radioestabilizantes (aditivos). Industrialmente, a aditivação do sistema polimérico é mais utilizada, haja visto que na maioria dos casos, a copolimerização possui um custo maior de produção (CAMILLI, 1991).

A estabilidade radiolítica é estudada em polímeros irradiados no estado sólido. Neste estado, a mobilidade das moléculas é muito pequena e o número de mecanismos possíveis de proteção radiolítica é reduzido, podendo assim fornecer informações sobre a natureza das reações químicas que ocorrem neste estado (CHARLESBY, 1960).

Poucas publicações sobre a influência de aditivos na degradação radiolítica do PMMA tem sido apresentada. Provavelmente devido ao fato de se tratarem de informações industriais envolvendo pesquisas e que geralmente estão relatadas em patentes. Charlesby foi o pioneiro no estudo de aditivos na estabilização radiolítica do PMMA e observou que substâncias conhecidas como agentes protetores, na concentração de 10% (m/m), mostravam uma significativa redução na degradação produzida por doses de radiação. As substâncias examinadas em seu trabalho incluíram a uréia, di-m-toluitiouréia, 8-hidroquinona, a anilina e a benzoquinona que produziram um efeito similar. Outros estudos mostraram notável influência do difenilpicrilhidrazina DPPH na estabilização de filmes poliméricos submetidos a elétrons de alta energia no ar.

Estudos mais recentes visando a estabilização do PMMA mostraram que a adição de íons de Terras Raras (TR) como Samário, Térbio, Európio e Yrídio, na polimerização do monômero de metacrilato de metila induzida por radiação, aumenta a estabilidade térmica do PMMA. No entanto não foram observadas mudanças na degradação do polímero quando esse foi submetido a doses de radiação iguais ou maiores que 10 kGy (SMAGIM et al., 1999). Resultados semelhantes foram observados quando copolímeros de metacrilato de metila e complexos de Terras raras foram estudados (WANG et al., 2000). A mistura de

PMMA e derivados dos silanos como o 3-trimetilsilanopropilmetacrilato, metil trietoxisilano e feniltriethoxisilano também mostraram uma boa estabilidade térmica ao sistema polimérico, contudo não foi estudada a estabilização radiolítica do PMMA (LEE; CHEN, 2000).

Recentemente, nosso laboratório constatou a estabilização radiolítica do PMMA nacional irradiado na forma de filme, com raios gama na faixa de esterilização hospitalar, 25 kGy. Empregaram-se aditivos comerciais utilizados nos procedimentos de estabilização foto-oxidativa de sistemas poliméricos. Usando o método viscosimétrico foi possível calcular o grau de degradação molecular, valor G, e a proteção promovida pelo aditivo ao sistema. Os resultados mostram que um aditivo tipo *HALS (scavenger)*, na concentração de 0,3% da massa total do polímero confere uma excelente proteção radiolítica ao sistema, diminuindo o valor G de 0,61 para 0,05. Essa diminuição equivale a uma proteção de aproximadamente 92% (AQUINO,2000).

Blendas poliméricas, à base de PMMA e Poliestireno (PS) em diferentes proporções dos componentes, foram expostas em diferentes doses de radiação gama (acima de 25 kGy). Foi observado que a presença do PS na blenda ocasionou a diminuição da degradação molecular e, por outro lado, a estabilidade térmica do PMMA (MAMDOUH et al., 1999). LIMA (2002) estudou a estabilização radiolítica do PMMA na forma de blenda com o PS. Os resultados mostraram que em blendas PMMA/PS nas proporções 99/1, 95/5 e 90/10 radioprotegeram o PMMA em 64, 76 e 100% respectivamente, quando irradiado no intervalo de dose de 10 a 50 kGy. Esse resultado indica que o PS atuando como supressor e capturador de elétron-íon evita as cisões na sua cadeia principal. Desta forma, a radioproteção deste polímero atinge o seu grau máximo quando 10% de PS são incorporados à matriz do PMMA. O fato do PS ser altamente resistente à radiação, dá-se devido a presença do anel aromático na estrutura desse polímero (LIMA, 1996).

### ***2.5.1 A influência de aditivos na estabilização de polímeros***

Os aditivos podem apresentar diferentes mecanismos na proteção de um sistema. Os seqüestradores de radicais (*scavenger*) atuam impedindo reações de reticulação ou cisão na cadeia principal. O aditivo pode reagir na captura do radical formado ( $H^\bullet$ ,  $OH^\bullet$ ,

$\text{PO}_2^\bullet$ , etc.) antes que este possa provocar a degradação polimérica. Estes aditivos podem também impedir a recombinação indesejável de dois radicais poliméricos. Quando a reticulação é indesejável, moléculas de seqüestradores podem recombinarem-se com esses radicais para formar cadeias laterais estáveis ou radicais menos reativos. Por outro lado, quando a cisão da cadeia principal é indesejável, este protetor pode unir os dois radicais poliméricos formado na radiólise do polímero sem ocorrer alteração significativa da massa molar média (CHARLESBY, 1960).

A proteção de polímeros com absorvedores UV consiste em transformar a energia do fóton, responsável pela degradação, em fótons de elevado comprimento de onda ou em energia calorífica aceitável, agindo como filtro (AGNELLI, 1988). Os absorvedores UV agem apenas na superfície de materiais poliméricos espessos e 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. Muitos compostos orgânicos absorvem na região UV, porém apenas alguns deles são capazes de dissipar a energia absorvida sem sofrer rápida deterioração. Entre estes compostos estão as benzofenonas e os benzotriazóis (AGNELLI, 1988).

Os desativadores de estados excitados ou supressores (*Quencher*) são fotoestabilizantes que absorvem a energia da molécula polimérica excitada através de um processo de transferência de energia. O aditivo pode dissipar a energia sem sofrer alteração química e estrutural ou ainda se modificar, formando assim, um composto estável. No caso de modificação, a proteção radiolítica cessará quando todas as moléculas do aditivo forem modificadas (GÄCHTER; MÜLLER, 1990).

Os agentes antioxidantes, compostos que minimizam os efeitos da oxidação, quando adicionados ao sistema podem inibir tais efeitos. Estes podem ser sintéticos ou misturados com os existentes nas resinas naturais. Os antioxidantes são basicamente classificados em primários e secundários. Atuam em sinergismo capturando radicais peróxidos (primários) e decompondo hidroperóxidos (secundários). Os fosfitos aromáticos (antioxidantes secundários) são particularmente ativos durante o período de transformação do polímero, mantendo o índice de fluidez praticamente constante (HENNINGER et al., 1984). Por este motivo, os fosfitos aromáticos são mais utilizados como estabilizante de processamento do que estabilizante de armazenamento e uso. O tioéster é um antioxidante

muito ativo quando o polímero está no estado sólido, todavia a atuação dos tioésteres e dos fosfitos, só é eficiente quando utilizados simultaneamente com fenóis estericamente impedidos que é um antioxidante primário (DEXTER, 1989) .

### 2.5.2 Características gerais e mecanismo de ação de um aditivo tipo HALS

Os seqüestradores, desenvolvidos recentemente para a estabilização fotodegradativa, são aminas estericamente impedidas denominadas *HALS* (*Hindered Amine Light Stabilizers*). Este é o tipo de aditivo que foi utilizado no estudo da estabilização radiolítica do PMMA na forma de filme por Aquino (2000). Um *HALS* apresenta a estrutura básica representada na Figura 8 e que será representada de forma simplificada pela notação >NX.

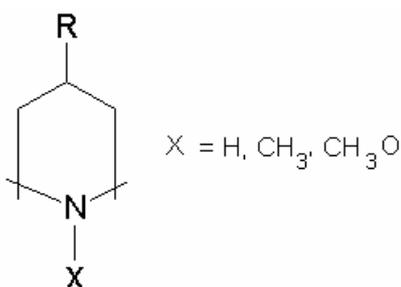
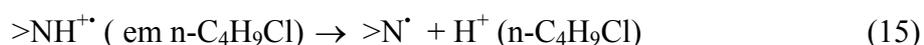


Figura 8-Estrutura básica de um aditivo a base de amina estericamente impedida, *HALS* (BREDE, 1996)

Reações elementares dos *HALS*, com radical, íon e moléculas excitadas geradas na fotólise têm sido estudadas preferencialmente em solventes apolares. Estudos realizados com solução de *HALS* em alcanos e haletos clorados mostraram que o mecanismo antioxidante do *HALS* não é uma reação do aditivo com o radical formado na oxidação e sim por reações de transferência de elétrons e a formação de um radical-cátion de amina, que é um produto intermediário. A equação 14, por exemplo, mostra a transferência de elétrons do radical-cátion do cloreto de n-butila, formado em uma oxidação, para a formação do radical-cátion de amina como intermediário da reação (FAUCITANO et al.,1996).



No caso de X ser o substituinte metil ou metoxil, os radicais de amina apresentam uma banda de absorção ótica no espectro UV. Por outro lado, no caso do substituinte X ser o hidrogênio, apenas radicais amins foram observados devido à rápida protonação do radical cátion de amina como mostra o exemplo na equação 15 (FAUCITANO et al., 1996).



Em solvente polares amins terciárias são rapidamente protonadas e assim os intermediários catiônicos podem não ser detectados diretamente.

Na estabilização foto-oxidativa proporcionada por um *HALS*, supõe-se que a estrutura do aditivo seja alterada durante a sua exposição à radiação gerando radicais nitroxil, que capturam radicais alquila dando origem a éteres de *HALS*. Os éteres, por sua vez, reagem com os radicais peroxil, interrompendo o processo degradativo e regenerando os radicais nitroxil. Esse mecanismo está representado na Figura 9.

O mecanismo sugere que os *HALS* interrompem a reação de propagação da degradação oxidativa por capturar tanto os radicais alquila como os radicais peroxil. Como os radicais nitroxil são regenerados, os *HALS* são eficientes em baixas concentrações (DEXTER, 1989). Uma forma de aumentar o ataque dos radicais nitroxil é usar outro seqüestrador, que pode propagar o radical livre na cadeia de oxidação e resultar na formação de *HALS*- hidroxilamina e derivados para regenerar o radical nitroxil. Os *HALS* não absorvem nenhuma luz acima de 250 nm e assim não podem ser utilizados como absorvedores UV ou desativadores de estado excitado (*Quencher*). Contudo, em alguns casos os *HALS* podem ser combinados com absorvedores UV devido ao efeito sinérgico que proporcionam ao sistema. Os *HALS*, ao contrário dos absorvedores UV, independem da espessura do filme polimérico por se distribuir seletivamente próximos dos grupos cromóforos na cadeia polimérica quando utilizados como estabilizante foto-oxidativo (CAMMILI, 1991).

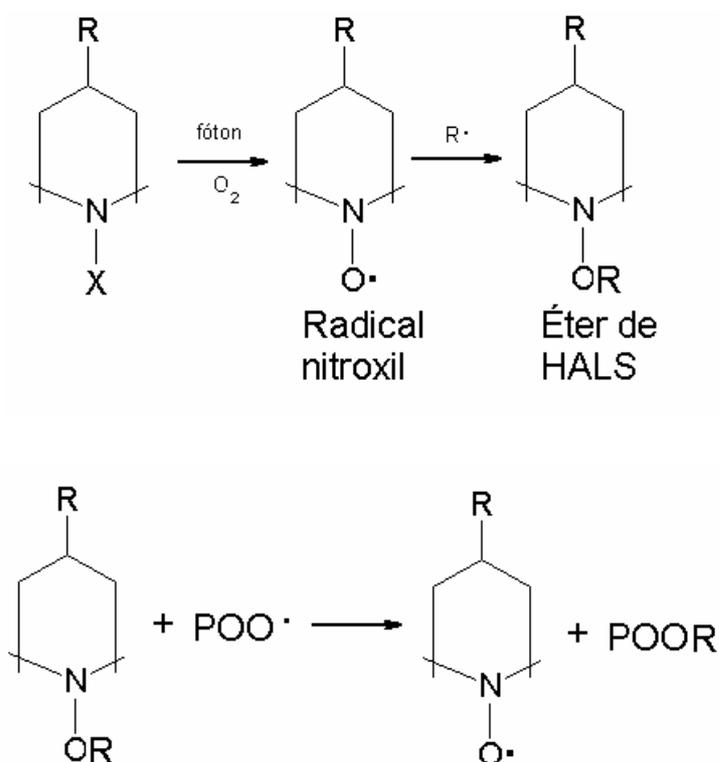


Figura 9-Mecanismo de ação de um estabilizante tipo *HALS* (AGNELLI,1988)

A formação da associação entre um *HALS* e hidroperóxidos (equação 16) e a reação do produto desta associação com um radical peróxil (equação 17) representa outra possibilidade de retardar a foto-oxidação de polímeros, pois neste caso, também observa-se a formação do radical nitroxil por este mecanismo (GÄCHTER; MÜLLER, 1990).



O aditivo *HALS* utilizado neste estudo, confere elevada estabilidade à luz em substratos poliolefinicos apresentando compatibilidade com todos os tipos desse substrato. Possui baixa volatilidade, não apresenta influência negativa na cor dos polímeros e não é

higroscópico. O aditivo é um pó branco, que é solúvel em alguns solventes orgânicos como acetato de etila, clorofórmio e acetona. Análises termogravimétricas do aditivo (20<sup>o</sup>C/minuto) mostraram perda de peso somente em temperaturas acima de 300<sup>o</sup>C (CAMILLI, 1991).

## **3 MATERIAL E MÉTODOS**

### **3.1 Amostra**

O polímero em estudo é o Poli(metacrilato de metila), PMMA, nacional, de nome comercial Acrigel, amorfo, linear, série DHLE, contendo aditivo de processamento, que neste trabalho será chamado de PMMA controle. As amostras utilizadas, na forma de corpo de prova, conforme norma ASTM-D638, tipo I (81mm x 141 mm x 3 mm), foram produzidas e gentilmente cedidas pela Resarbas da Bahia S. A., por polimerização em suspensão e apresenta massa molar ponderal média compreendida entre 95000 a 100000 g/mol, obtido por cromatografia de permeação gel. A caracterização do material que foi realizada pela indústria está apresentada no apêndice E.

### **3.2 Aditivo**

O aditivo comercial, tipo *HALS*, cedido pela Ciba Especialidades Químicas Ltda, foi incorporado industrialmente pela Resarbras da Bahia S.A à matriz polimérica nas concentrações 0,3; 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2 % (m/m).

### **3.3 Irradiação**

As amostras de PMMA controle e aditivadas foram irradiados no ar, à temperatura ambiente, na faixa de dose de 10 a 60 kGy, para serem utilizadas nos ensaios viscosimétricos, espectroscópicos e térmicos. Doses adicionais de 90 e 120 kGy foram utilizadas para irradiarem as amostras usadas nos ensaios mecânicos e óticos. A irradiação

foi realizada com radiação gama proveniente de uma fonte de Co-60 “Gammacell” (taxa de dose 7,65 kGy/h, em março de 2000), modelo GC 220, localizada no IPEN-CNEN/SP.

### 3.4 Análises Viscosimétricas

Utilizou-se um viscosímetro tipo Ostwald, para medir os valores dos tempos de efluxo da solução e do solvente. Foram realizadas seis medidas para cada solução, no viscosímetro em banho termostático na temperatura de 25<sup>0</sup>C (Figura 10). Com os tempos de efluxo médio do PMMA irradiado e não irradiado foram determinadas as viscosidades relativa, específica, reduzida e intrínseca utilizando as equações 6, 7, 8 e 9 respectivamente. Com a viscosidade intrínseca e utilizando a equação de Mark-Houwink (equação 12) foi possível obter a massa molar viscosimétrica do PMMA.

A viscosidade relativa do PMMA apresenta com a dose, um modelo linear bem definido. Para soluções diluídas do polímero em estudo, a viscosidade relativa assume os valores 1 e 2 que são os extremos onde ocorre a linearidade. Na primeira etapa do experimento usou-se o planejamento D-otimizado para o ajuste das retas obtidas (NETO & PIMENTEL, 1995). O método D-otimizado consiste em obter valores de viscosidade relativa perto de cada extremo. Para satisfazer esta faixa de viscosidade foi estipulada a concentração de 0,3 g/dL, obtendo a viscosidade relativa perto do valor 1. Para obter a viscosidade perto do valor 2, soluções na concentração 2,2 g/dL foram utilizadas. Para cada um dos extremos foram utilizadas duas soluções da mesma concentração. As repetições permitem minimizar erros sistemáticos no experimento. Foram utilizadas as mesmas concentrações para amostras irradiadas e não irradiadas que serviram como o controle do experimento. O solvente utilizado na preparação das amostras foi o metil-etil-cetona (P.A.).

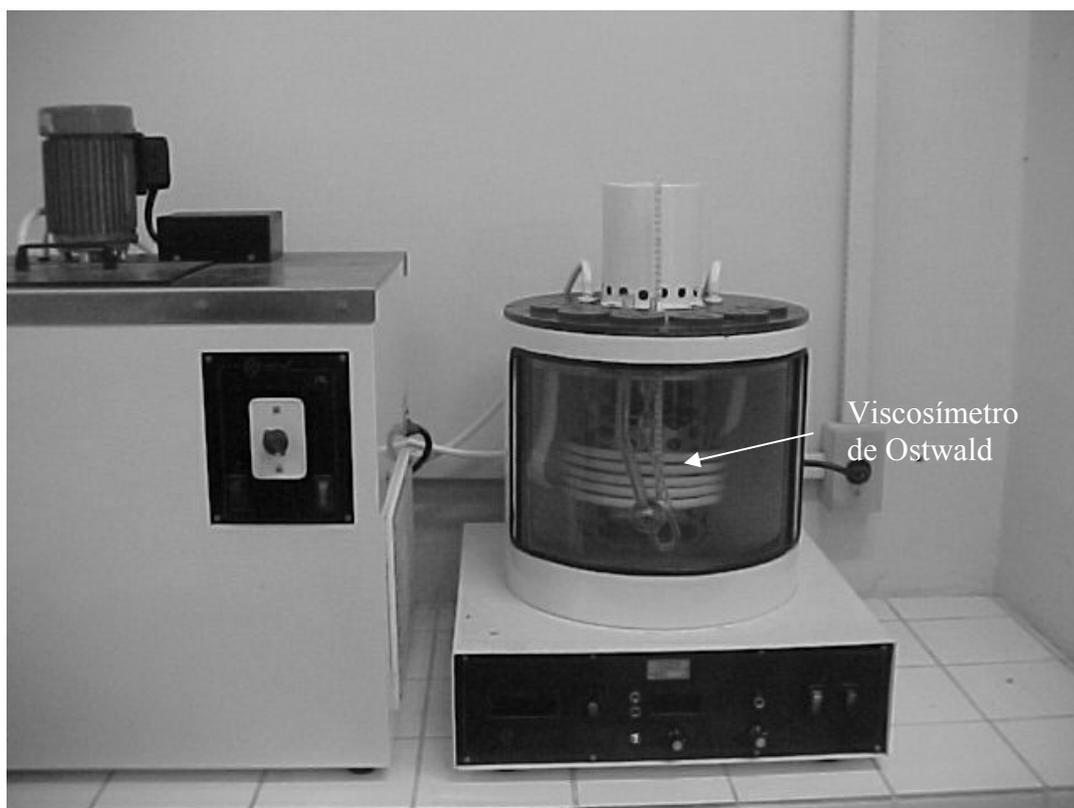


Figura 10-Fotografia do viscosímetro de Ostwald em banho termostático, utilizado neste trabalho

### 3.5 Ensaios Térmicos

Para análise do comportamento da temperatura de transição vítrea do material em função da dose foram utilizadas amostras retiradas dos corpos de prova aditivados e do controle. Foram comparados os materiais não irradiados com os materiais irradiados nas doses de 30 e 60 kGy. Este ensaio foi realizado por calorimetria diferencial de varredura, DSC-60, Shimadzu com fluxo de gás de 50 mL/min, numa taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A  $T_g$  foi fornecida na análise do próprio equipamento e equivale ao ponto médio da transição fornecida pelo termograma, conforme metodologia descrita na norma ASTM D3418.

Na análise da estabilidade térmica das amostras de PMMA pura e aditivada, foi utilizado um analizador termogravimétrico, TGA-50, Shimadzu com fluxo de gás de 10 mL/min, numa taxa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O comparativo foi realizado entre as amostras não irradiadas e irradiadas em 60 kGy.

### **3.6 Ensaaios Óticos**

As propriedades de transmitância luminosa e índice de amarelamento foram avaliadas, nos corpos de prova aditivados e de controle, não irradiadas e irradiadas nas doses de 30, 60, 90 e 120 kGy (três para cada dose), utilizando um Espectrofotômetro Spectro 22, modelo 108-D de 60 Hz. Para obtenção da transmitância em função do tempo de estocagem, as amostras foram guardadas no escuro e em condições ambientais, a transmitância foi medida em intervalos de 7 dias. Para a obtenção da transmitância com o tempo de aquecimento, as amostras foram colocadas em uma estufa com temperatura de 100 °C e a transmitância foi medida em intervalos de 15 minutos.

Os índices de refração foram obtidos, em condições ambientais, através de um refratômetro tipo Abbe Hedwig-Dransfeld Allce 40d-80637 da Optech, com amostras não irradiadas e irradiadas nas doses de 10, 30 e 60 kGy (três amostras para cada dose).

### **3.7 Ensaaios Espectroscópicos**

Para obtenção dos espectros no infravermelho foi utilizado equipamento FT-IR Bruker modelo IFS66 pela técnica de pastilha de KBr,

Os espectros de RMN de próton foram obtidos utilizando o aparelho Varian Unity Plus, na frequência de 300 MHz, com o clorofórmio deuterado como solvente.

Nos ensaios espectroscópicos foram utilizadas amostras não irradiadas e irradiadas em 60 kGy.

### **3.8 Ensaaios Mecânicos**

Os ensaios foram realizados segundo as normas ASTM D-882, na velocidade das garras de 10 mm/minuto em dinamômetros tipo IMIC, linha DL de força máxima 500N. Para estes ensaios foram utilizadas três amostras do PMMA controle não irradiado e três amostras para cada dose de amostra irradiada em 30, 60, 90 e 120 kGy, dimensões 87x12x3 mm. A mesma quantidade de amostras foi utilizada para o PMMA aditivado.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Viscosidade e massa molar viscosimétrica média

Foram medidos os tempos de efluxo para a obtenção das viscosidades relativa ( $\eta_r$ ), específica ( $\eta_{esp}$ ) e reduzida ( $\eta_{red}$ ), representadas pelas equações 6, 7 e 8 respectivamente, em soluções repetidas de 0,3 e 2,2 g/dL para o uso do método D-otimizado (NETO; PIMENTEL, 1995). Os valores calculados de cada viscosidade para o PMMA controle e aditivado (0,3%) estão apresentados nos apêndices A e B respectivamente. A Figura 11 mostra o gráfico da viscosidade reduzida em função da viscosidade específica para o PMMA controle e não irradiado. No gráfico os pontos inferiores são referentes as duas soluções obtidas com a concentração de 0,3 g/dL e os pontos superiores são referentes às soluções obtidas com concentração 2,2 g/dL.

A viscosidade intrínseca é determinada pela extrapolação da reta apresentada na Figura 11 de acordo com a equação 8 (Shulz-Blaschke). Gráficos semelhantes foram obtidos para amostras de PMMA controle e aditivadas, não irradiadas e irradiadas. Os gráficos dos sistemas sem aditivo e aditivado (0,3%) podem ser observados nos apêndices F e G respectivamente. Com as viscosidades intrínsecas obtidas a partir dos gráficos foi possível obter a massa molar viscosimétrica média do PMMA controle e aditivado nas diferentes concentrações para cada dose, utilizando a relação de Mark-Houwink indicada na equação 11. Para este cálculo adotou-se os valores de **a** e **K**, respectivamente, como 0,72 e  $6,8 \times 10^{-5}$  (dL/g) tabelado para o solvente metil-etil-cetona, a 25<sup>0</sup>C (BRANDRUP; IMMERGUT, 1989).

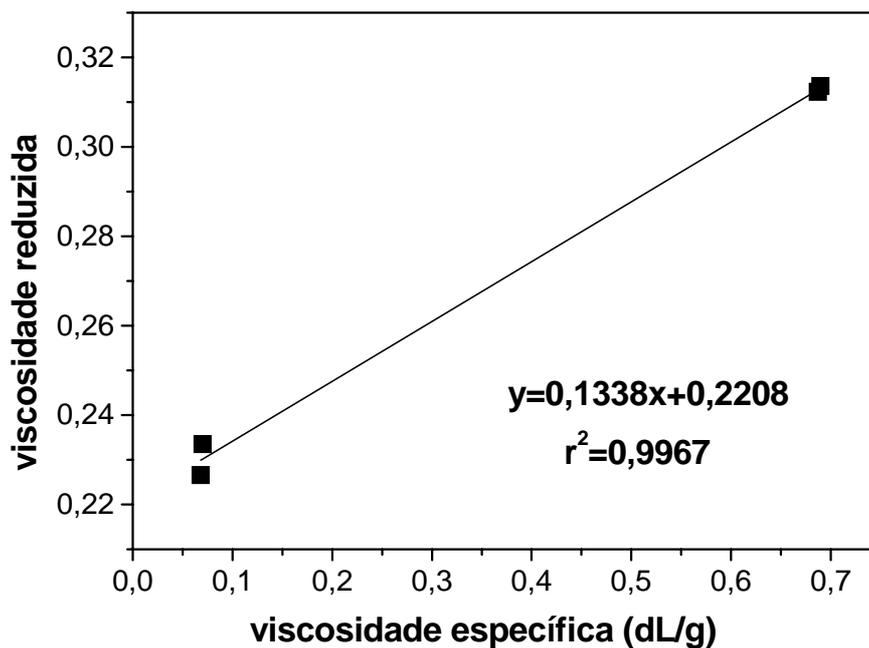


Figura 11-Viscosidade reduzida em função da viscosidade específica para o PMMA controle não irradiado

A partir dos dados viscosimétricos foi possível determinar o valor  $G$  de cisão tanto para o controle como para o sistema aditivado. Desde que a distribuição de massa molar apresente uma distribuição de Flory, a relação entre a massa molar viscosimétrica média, o valor  $G$  e a dose de irradiação (em kGy) pode ser representada pela equação 18 (ARAÚJO, 1998).

$$\frac{10^6}{M_v} = \frac{10^6}{M_{v0}} + 0,104.G.R/\Gamma(a+2)^{1/a} \quad (18)$$

$M_v$  e  $M_{v0}$  são as massas molares viscosimétricas médias do polímero irradiado e não irradiado, respectivamente, e  $R$  é a dose em kGy,  $\Gamma$  é a função gama e  $a$  é a constante de Mark-Houwink que para o PMMA vale 0,72 (MANO, 1988).

Para o sistema PMMA- metil-etil-cetona, ao substituir os valores numéricos obteve-se a equação 19 que mostra uma relação linear e a declividade da reta fornece o valor G de cisão do PMMA.

$$\frac{10^6}{M_v} = \frac{10^6}{M_{v0}} + 0,0566.G.R \quad (19)$$

A equação deve ser utilizada quando o sistema obedece a uma distribuição de massa molar de Flory ou “mais provável”, caracterizada pela linearidade do recíproco da massa molar viscosimétrica em função da dose.

O estudo viscosimétrico do PMMA aditivado com concentrações distintas do mesmo aditivo *HALS* foi realizado a fim de se buscar a concentração que conferisse ao PMMA a melhor proteção. O ponto de partida foi a concentração estabelecida por Aquino (2000) de 0,3% (m/m) com amostras de PMMA na forma de filme. As concentrações também analisadas neste estudo foram 0,6; 0,8; 1,0 e 1,2% (m/m).

Utilizando os valores G, para o sistema aditivado e o controle, foi possível obter o fator de proteção (P) que representa a redução do número de cisões promovidas pelo aditivo, correspondendo à porção de perda de energia devida à presença do aditivo radioprotetor. Para o cálculo do fator de proteção foi utilizada a relação representada na equação 20 (AQUINO, 2000).

$$P(\%) = \frac{G_p - G_a}{G_p} \times 100 \quad (20)$$

$G_p$  é o valor G para o sistema sem aditivo (controle) e  $G_a$  é o valor G para o sistema aditivado. A Tabela 13 contém os valores de G e do fator de proteção para este experimento. É possível observar que tanto o valor G obtido para as amostras de PMMA aditivadas, bem como o fator de proteção do aditivo no sistema nas diferentes concentrações, seguem um padrão muito próximo, contudo a concentração de 0,3% apresentou maior proteção radiolítica ao PMMA, aqui designada como concentração

ótima, como visualizado na Figura 12. No sentido de destinar a indústria, maior eficiência do aditivo com menores custos, a concentração de 0,3% foi escolhida para o estudo da estabilização radiolítica do PMMA na forma de corpo de prova.

Tabela 13-Valores do fator de proteção e de G (cisão) de diferentes concentrações do aditivo *HALS* no PMMA, para irradiação gama no intervalo de 0-60 kGy

Concentração do aditivo (% m/m)	Valor G (cisões/100eV)	Fator de proteção (%)
0 (controle)	2,6	-
<b>0,3</b>	<b>1,0</b>	<b>61</b>
0,6	1,2	52
0,8	1,4	46
1,0	1,5	40
1,2	1,4	46

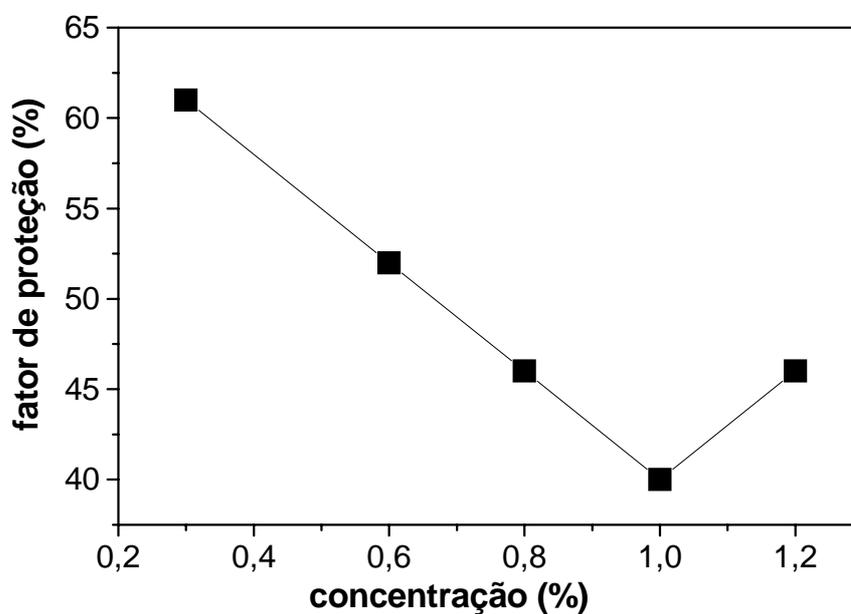


Figura 12-Radioproteção do aditivo *HALS* em função de diferentes concentrações no PMMA

O valor G de 2,6 encontrado para o controle apresenta uma excelente concordância com o valor de 2,5 mostrado por Guillet (1987) e apresentado na Tabela 2.

A redução do fator de proteção do aditivo em concentrações maiores sugere que o aditivo incorporado em maior quantidade apresenta uma ação de carga (impureza) que compete com a sua ação radioprotetora. Resultado semelhante foi observado por Aquino (2000) ao incorporar o mesmo aditivo no PMMA na forma de filme em concentrações superiores que 0,3% m/m. Gugumus (2000), analisando o efeito da concentração de diferentes *HALS* na foto estabilização do Polietileno, também observou que não existe uma linearidade da proteção do aditivo em função da sua concentração no sistema.

Para o PMMA aditivado na concentração de maior eficiência radiolítica (0,3% m/m), pode-se obter a relação do recíproco da massa molar viscosimétrica com a dose, conforme mostra a Figura 13. Dados referentes às massas molares viscosimétricas encontram-se no apêndice C. Os parâmetros da regressão linear dos dados experimentais são mostrados na Tabela 14. Nesta Figura observa-se o efeito da cisão da cadeia principal, caracterizado pelo aumento do recíproco da massa molar viscosimétrica em função da dose. Ao comparar as duas retas, pode-se concluir que o aditivo está minimizando os efeitos degradativos da radiação no PMMA, haja vista que a declividade da reta no sistema aditivado apresenta-se menor que a declividade da reta do controle. Uma informação importante observada na Figura 19 é que em 0 kGy o sistema aditivado apresenta uma massa molar 9% maior do que no sistema controle, indicando que o aditivo apresenta uma proteção molecular ao sistema quando este é exposto às condições de processamento. Foi observado ainda um decréscimo de 15% na massa molar do PMMA controle quando este sistema foi exposto na dose de 20 kGy. Percentual de degradação molecular similar (16%) foi observado no sistema aditivado quando este foi exposto na dose de 40 kGy.

A proteção conferida pelo aditivo foi calculada em aproximadamente 61% na região de 0-60 kGy, o que significa a redução do número de cisões devido à radiação em mais da metade. Este resultado é satisfatório, visto que o percentual de proteção de aditivos comerciais para fótons de baixa energia (UV) é em torno de 60% (CAMILLI, 1991). Vale salientar que o aditivo utilizado neste estudo, não é utilizado comercialmente para a estabilização do PMMA degradado por fótons de alta energia como é o caso da radiação gama. Aquino (2000) obteve um valor de proteção de 92%, utilizando o mesmo aditivo, na

mesma concentração em massa, porém em amostras de PMMA na forma de filme. O valor  $G$  (cisão/100 eV), calculado por Aquino, para o controle foi de 0,61 que foi reduzido para 0,05 no sistema aditivado.

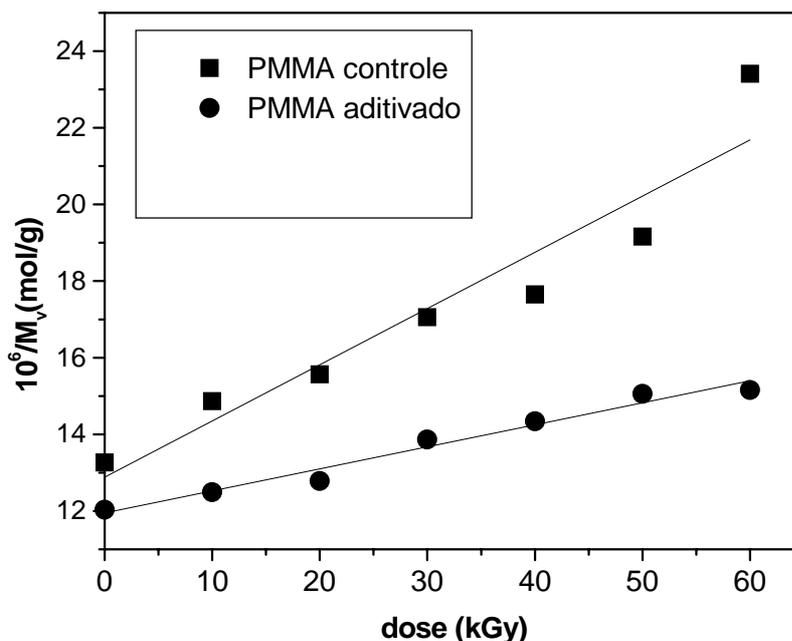


Figura 13-Relação entre o recíproco da massa molar viscosimétrica média em função da dose para o PMMA controle e aditivado

Com base no mecanismo de ação de um aditivo *HALS* que foi mostrado na seção 2.5.2, pode-se sugerir que a proteção radiolítica do aditivo comercial em estudo acontece pela captura de radicais formados na radiólise do PMMA. Conforme observado na Figura 6, um radical altamente excitado, separa-se por cisão  $\beta$ , provocando a cisão na cadeia principal do polímero. É provável que o radical nitroxil, formado na exposição do aditivo à radiação, capture o radical formado na radiólise do PMMA antes que este sofra a cisão na cadeia principal. A regeneração do radical nitroxil, explica a eficiência do aditivo em uma concentração de 0,3% no sistema.

Outros estudos sobre a proteção radiolítica de aditivos comerciais tipo *HALS* incorporados ao PMMA não foram encontrados na literatura.

Tabela 14- Parâmetros de regressão linear dos dados experimentais para os sistemas de PMMA controle e aditivado (0,3%)

<b>Amostra de PMMA</b>	<b>Equação da reta</b>	<b>r<sup>2</sup></b>	<b>p</b>
controle	$10^6/M_v=12,8814+0,14671.dose$	0,91	0,000814
aditivada	$10^6/M_v=11,952 +0,0575.dose$	0,97	0,000198

#### 4.2 Índice de degradação (ID)

O índice de degradação (ID) representa o número médio de cisões na cadeia principal que ocorre por molécula original do polímero, decorrente da irradiação e pode ser calculado pela relação da equação 21 (GUILLET, 1987):

$$ID = \frac{M_{vo}}{M_v} - 1 \quad (21)$$

$M_{vo}$  e  $M_v$  representam a massa molar viscosimétrica média do PMMA não irradiado e irradiado em diferentes doses de radiação respectivamente.

A Figura 14 mostra o índice de degradação do PMMA controle que aumenta significativamente com a dose de radiação. O sistema aditivado, contudo, apresenta um aumento menos acentuado deste índice. Pode-se exemplificar a dose de 30 kGy, próxima a dose de esterilização de artefatos médicos (25 kGy), onde o número de cisões por molécula diminuiu de 2,79 do PMMA controle para 0,84 do PMMA aditivado, significando um decréscimo de aproximadamente 30% no índice de degradação do PMMA, nesta dose de irradiação. Na dose de 60 kGy o aditivo presente no sistema mostra sua eficiência radioprotetora, conferindo uma redução no índice de degradação de 77%. Estes resultados sugerem que o aditivo tem uma eficiência na proteção molecular do PMMA em até 2 doses de esterilização (50 kGy). Os dados referentes a Figura 14 estão listados no apêndice H.

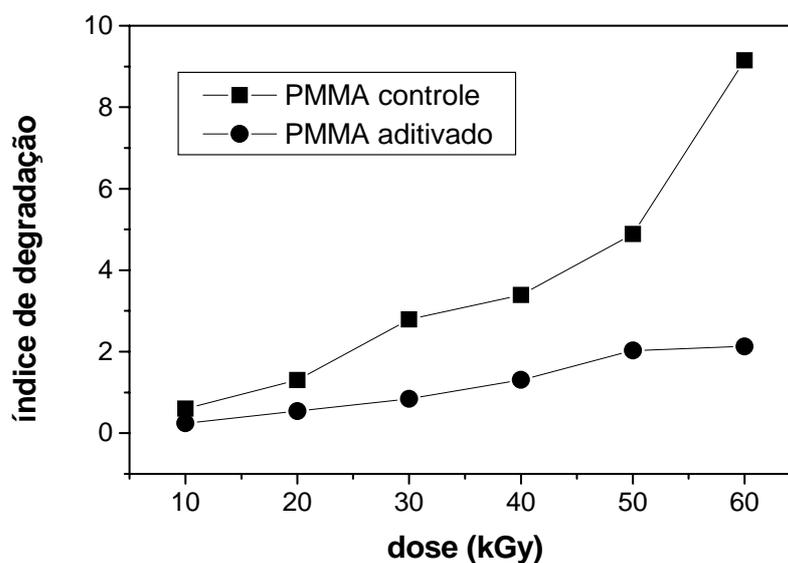


Figura 14-Variação do índice de degradação do PMMA em função da dose de irradiação.

### 4.3 Ensaios óticos

#### 4.3.1 Transmittância luminosa e índice de amarelamento.

O PMMA quando foi irradiado apresentou mudança da cor original (passando de transparente para a cor amarela) na dose de 10 kGy, que pode ser atribuída à formação de grupos cromóforos que ficam aprisionados na matriz polimérica quando esta é exposta à radiação ionizante. Estes produtos são centros de cor que absorvem luz na faixa do visível, como observado na Figura 21. Na literatura, no entanto, pesquisadores atribuem a mudança de cor do PMMA após irradiação principalmente à formação de radicais (CHARLESBY, 1960; BERTOLLUCI et al, 1998).

Ensaios de transmitância luminosa, utilizando o comprimento de onda de 420 nm, nos sistemas foram realizados logo após a irradiação e estão mostrados na Figura 15. O comprimento de 420 nm foi utilizado por representar o mínimo percentual de reflectância (cerca de 10%) no espectro de um material amarelo, cor predominante no material após irradiação. Para o PMMA, o comprimento de onda de maior transmitância está em 580 nm,

contudo neste comprimento de onda não foi possível observar mudança significativa desta propriedade com a dose conforme pode se observar no apêndice D.

Analisando a Figura 16 observa-se que os comportamentos dos sistemas são similares apresentando a diminuição da transmitância em função do aumento da dose, os valores referentes à figura estão listados no apêndice I. Com a proteção radiolítica do aditivo no sistema de 61%, o percentual restante provoca danos, segundo discutido na seção 2.3.3, que inclui a formação de grupos cromóforos. Este percentual de 39% parece ser suficiente para que uma análise comparativa entre os sistemas, controle e aditivado desta propriedade, logo após a irradiação não seja significativa.

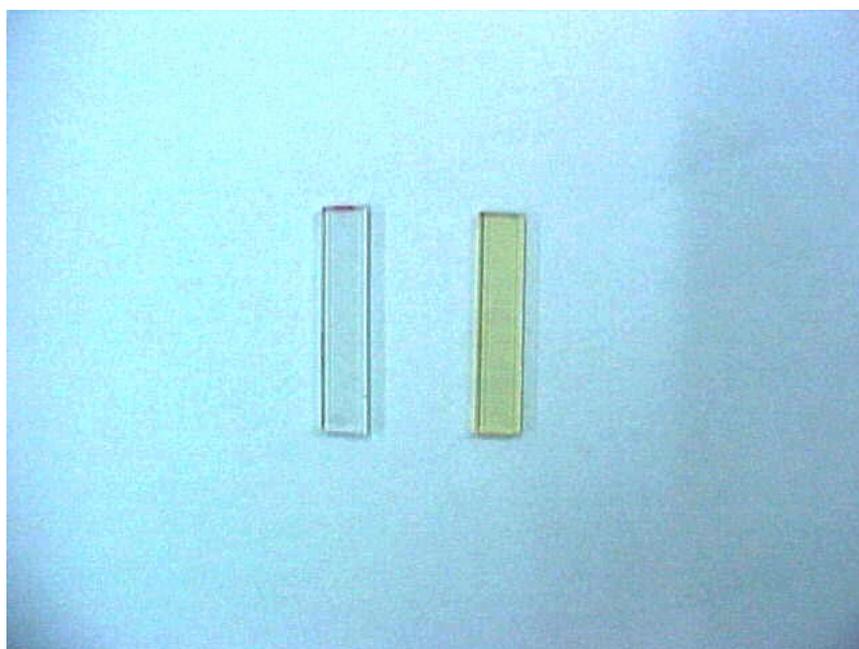


Figura 15-Amostras de PMMA controle de cor transparente antes da irradiação e irradiado com a dose de 60 kGy de cor amarela

A Figura 18, por outro lado, mostra o comportamento da transmitância dos sistemas controle e aditivado de amostras irradiadas a 60 kGy em função do tempo pós irradiação (estocagem). É possível observar que com o passar do tempo a coloração amarelada vai desaparecendo até tornar-se constante a partir de 49 dias de armazenagem. Este resultado sugere que os grupos cromóforos formados podem estar sofrendo reações químicas formando substâncias que não absorvem cor na região amarela do espectro visível. A partir

dos 35 dias de armazenagem, é possível observar que o sistema aditivado apresenta o comportamento de perda de cor ligeiramente maior do que no controle, contudo a diferença entre os dois sistemas é pouco significativa, chegando a apenas 5% em 63 dias.

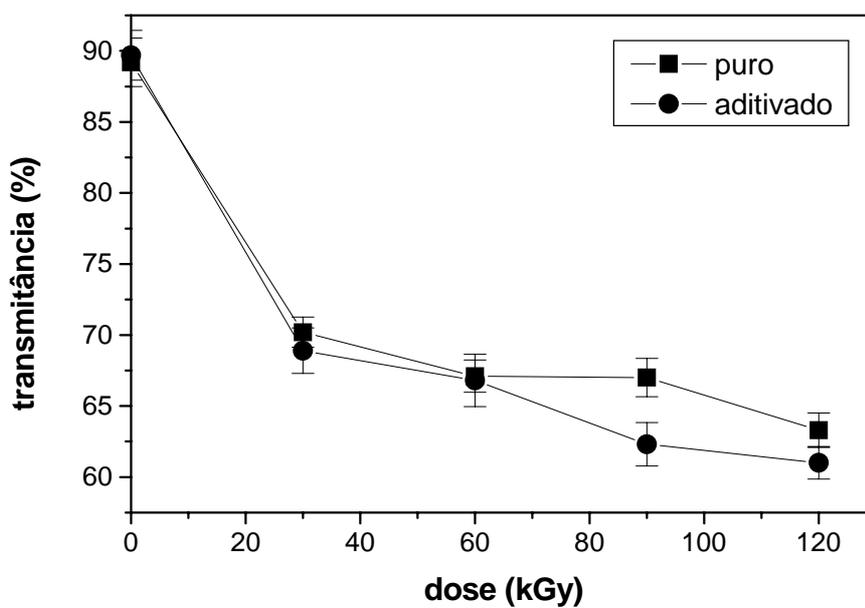


Figura 16- Relação da transmitância do PMMA puro e aditivado em função da dose de irradiação

O aumento da mobilidade dos grupos cromóforos foi provocado pelo aquecimento das amostras de PMMA em uma estufa na temperatura de 100 °C. A Figura 18 representa o comportamento da transmitância, medida no comprimento de onda de 420 nm, dos sistemas controle e aditivado com o aumento do tempo de aquecimento para as amostras irradiadas na dose de 60 kGy. Analisando a Figura 18, é possível observar que após 15 minutos de aquecimento, o sistema aditivado começa a apresentar um aumento na transmitância ligeiramente maior do que o controle, em 120 minutos de aquecimento a transmitância do sistema aditivado ficou em torno de 86% e a do controle em 84%.

Vale salientar que, com o aquecimento das amostras ou com o tempo pós irradiação, a recuperação da transparência não foi completa. Esse fenômeno pode acontecer devido ao aparecimento de centros de cor permanentes ou estáveis que se

formam por reações químicas induzidas pela radiação e que são estruturas conjugadas (BERTOLLUCI et al., 1998).

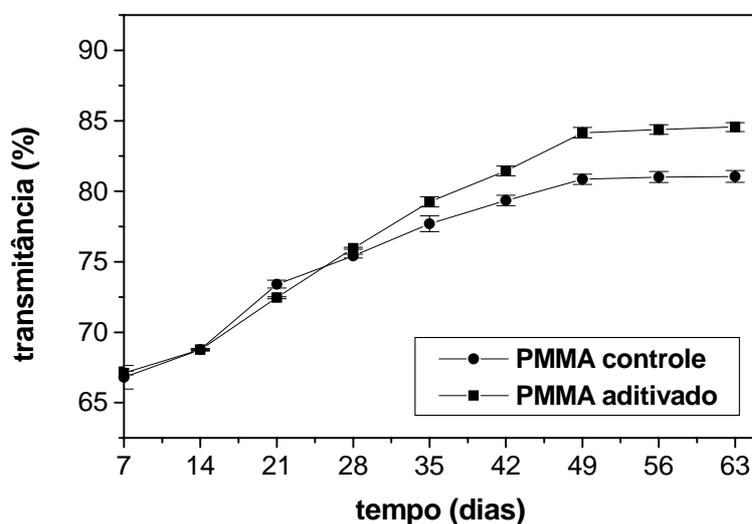


Figura 17-Variação da transmitância de amostras de PMMA irradiadas (60 kGy) em função do tempo pós irradiação (estocagem)

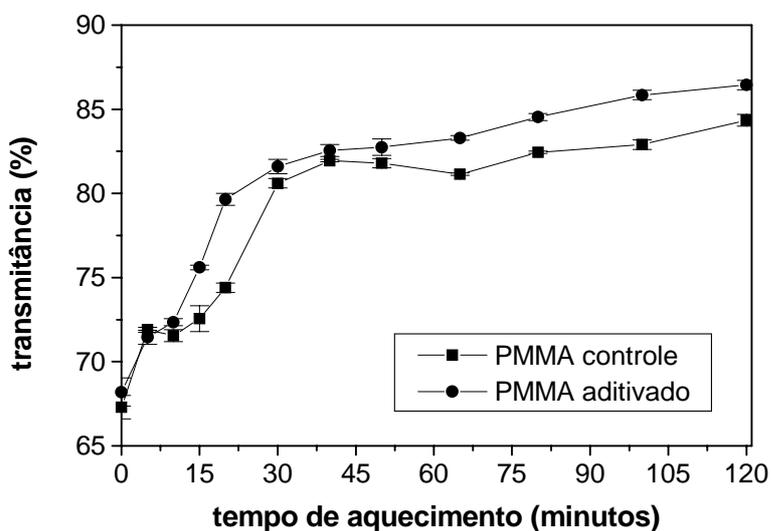


Figura 18-Variação da transmitância de amostras de PMMA irradiadas (60 kGy) em função do tempo de aquecimento

A ação radioprotetora do aditivo no sistema polimérico, não pode ser discutida utilizando os ensaios transmitância luminosa apresentados, visto que as diferenças entre os sistemas, aditivado e controle apresentaram-se de forma muito sutis. Contudo vale salientar que de forma geral o sistema aditivado apresentou resultados um pouco melhores do que os resultados do controle para a variação da transmitância com o tempo de estocagem bem como com o aquecimento.

Por outro lado, o índice de amarelamento (IA) das amostras irradiadas do PMMA foi calculado segundo a equação 22 (DECKER, 1988).

$$IA(\%) = \frac{(T_o - T_D)_{(420)} - (T_o - T_D)_{(680)}}{T_{0(580)}} \times 100 \quad (22)$$

$T_0$  é a transmitância da amostra não irradiada,  $T_D$  é a transmitância da amostra irradiada, 420, 580 e 680 são os comprimentos de onda, em nm, utilizados para medir a transmitância. A equação 22 fornece o valor do índice de amarelamento em percentual.

Foi observado que o índice de amarelamento aumenta com a dose de radiação tanto no controle como no sistema aditivado, como mostra a Figura 19, para amostras ensaiadas 7 dias após a irradiação. Moore e Choi (1991) fazendo o estudo da degradação radiolítica do PMMA, mostraram que para cada grupo éster removido do polímero pelo efeito da radiólise, formava-se no lugar uma ligação dupla, que é um grupo cromóforo. Pode-se observar claramente que o sistema controle apresenta um aumento do índice de amarelamento maior do que no sistema aditivado. O aumento no índice de amarelamento no sistema controle foi de aproximadamente 19% na dose de 30 kGy ficando praticamente constante até 90 kGy. No sistema aditivado, por outro lado, o aumento foi de cerca de 16%, na mesma dose, tendo um ligeiro aumento até a dose de 120 kGy. Após 63 dias de armazenagem é possível observar, analisando a Figura 20, que o controle permanece mais amarelo do que o sistema aditivado. Na dose 30 kGy (próxima à dose de esterilização de 25 kGy), por exemplo, o índice de amarelamento chega a 2,78% para o controle e apenas 0,17% para o sistema aditivado. A proximidade dos percentuais do índice de amarelamento de ambos os sistemas na doses de 90 e 120 kGy, indicam que, nestas doses, o aditivo perde a sua ação radioprotetora. Estes resultados mostram a eficiência do aditivo ao longo do

tempo na neutralização do grupos cromóforos. Os ensaios viscosimétricos mostraram uma diminuição do valor G, pela ação do aditivo como mostra a Tabela 13, os ensaios óticos de índice de amarelamento, confirmam a ação radioprotetora do aditivo no PMMA, pela diminuição desta propriedade no sistema aditivado.

Com o tempo de estocagem, o índice de amarelamento vai diminuindo, em ambos os sistemas, como mostrado na Figura 21 e valores estão listados no apêndice J. Este índice, para o controle irradiado a 60 kGy e analisado após 63 dias da irradiação, diminui em aproximadamente 87%. Por outro lado, após 63 dias, no sistema aditivado a diminuição do mesmo, foi de 97% na mesma dose de irradiação. A Figura 20 ilustra bem este resultado, haja vista as grandes diferenças nos dois sistemas, principalmente nas doses de 30 e 60 kGy.

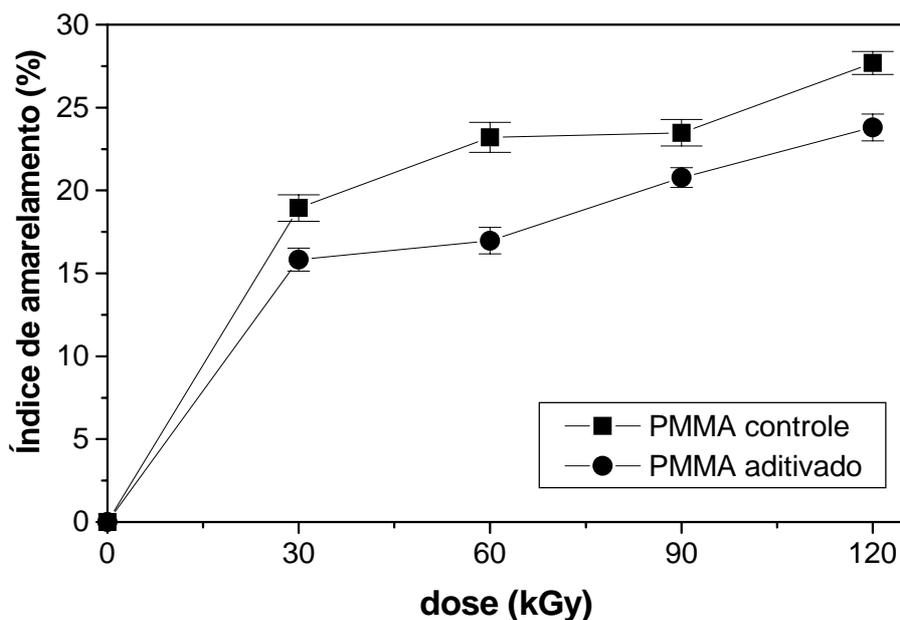


Figura 19-Variação do índice de amarelamento do PMMA em função da dose após 7 dias da irradiação

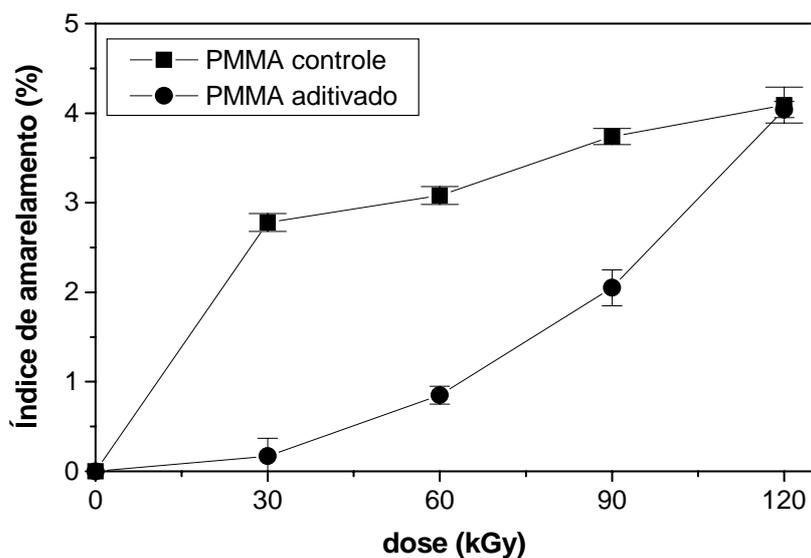


Figura 20-Variação do índice de amarelamento do PMMA em função da dose, após 63 dias de armazenamento

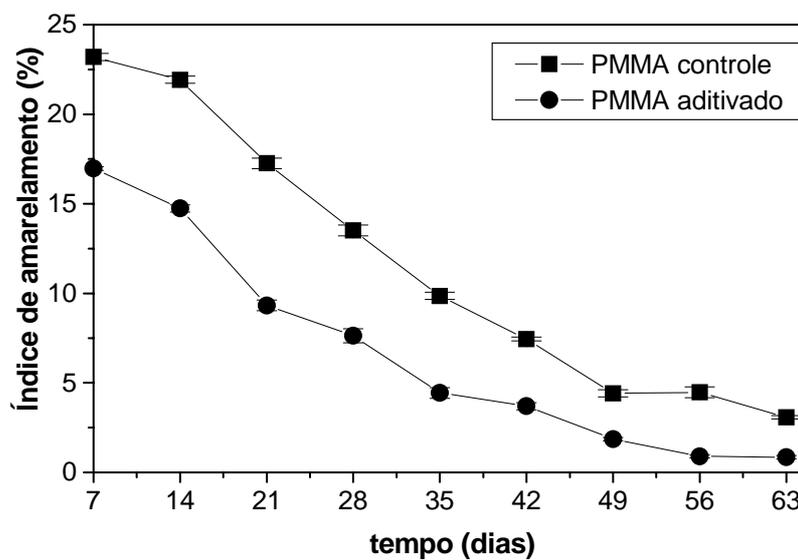


Figura 21-Variação do índice de amarelamento do PMMA em função do tempo, após irradiação na dose de 60 kGy

### 4.3.2 Índice de Refração

O estudo da variação do índice de refração em função da dose é uma importante ferramenta no estudo da radiólise de polímeros. Sabe-se que o índice de refração está diretamente relacionado com a densidade (WOCHNOWSKI et al., 2000). Assim, quando o PMMA é irradiado sofre redução na massa molar, o que leva a contração do volume pela perda do grupo éster. Desta maneira, ocorre aumento da densidade que resulta no aumento direto do índice de refração (WAN et al., 2001).

A Figura 22 mostra o comportamento do índice de refração com a dose os valores referentes à figura estão listados no apêndice K. É possível observar que este índice praticamente não variou nas amostras de controle e aditivadas e nas doses 0 e 10 kGy. Contudo é observado o aumento do índice de refração nas amostras de controle e nas doses de 30 e 60 kGy.

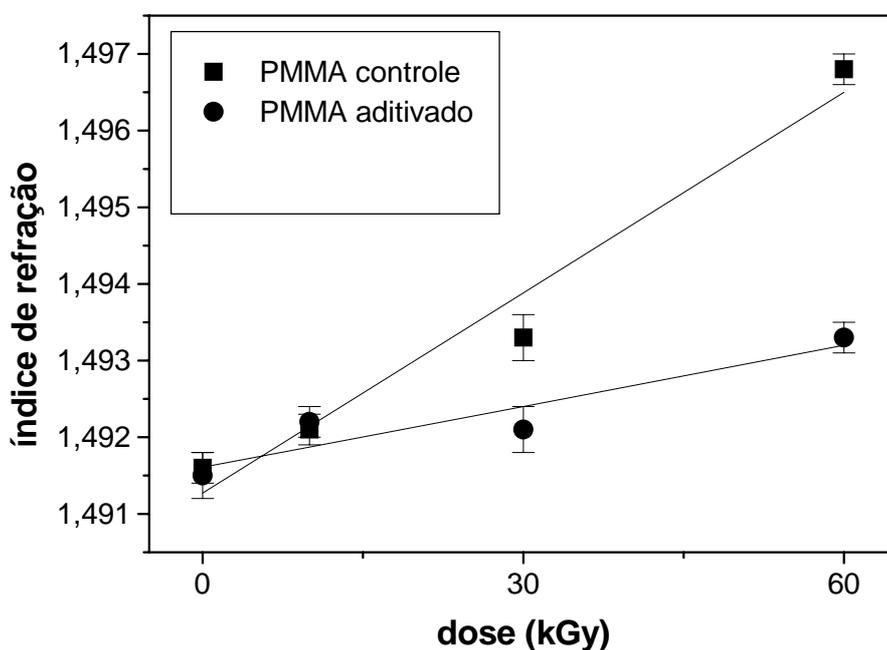


Figura 22-Variação do índice de refração do PMMA em função da dose

Analisando a Figura 22, pode-se observar que o índice de refração do PMMA controle é de 1,4916 e que não teve mudança significativa para o PMMA aditivado apresentando assim um valor de 1,4915. Os valores apresentaram-se também muito próximos na dose de 10 kGy. Por outro lado, observa-se diferenças no aumento do índice de refração entre os sistemas controle e aditivado a partir da dose 30 kGy. Na dose de 30 kGy, por exemplo, o aumento do índice de refração das amostras do controle é de 0,11%, ao passo que nas amostras aditivadas este aumento foi de apenas 0,04%, na mesma dose de irradiação. É possível, ainda, observar que a declividade da reta é menor no sistema aditivado indicando assim, um grau de degradação menor quando comparado com o controle, haja vista a relação entre o aumento desta propriedade com a degradação polimérica. Com este experimento, pode-se constatar que o aditivo tem uma ação radioprotetora no PMMA, principalmente nas doses de 30 e 60 kGy, concordando com os resultados obtidos nos ensaios viscosimétricos e de índice de amarelamento, supra apresentados.

#### **4.4 Análises espectroscópicas**

##### ***4.4.1 Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)***

Análises espectroscópicas na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR) foram realizadas afim de que possa observar se o aditivo incorporado ao PMMA participa de ligações químicas com o mesmo. Neste sentido as bandas de absorção, característica do polímero, foram cuidadosamente analisadas nos sistemas de controle e aditivado.

As Figuras 23 e 24 representam espectros do PMMA controle e aditivado respectivamente. Cada figura apresenta o espectro não irradiado e irradiado na dose de 60 kGy do sistema. De forma geral é possível observar que as bandas características do PMMA aparecerem na mesma frequência tanto no espectro do polímero controle como no espectro do polímero aditivado. Todas as principais bandas do espectro foram caracterizadas e estão apresentadas na Tabela 15.

A ausência de mudanças nas frequências das absorções das bandas ou aparecimento de novas bandas, quando comparados os espectros de PMMA controle e aditivado, indica que o aditivo, na concentração de 0,3%, não participa de ligações químicas com o PMMA.

As bandas caracterizadas no espectro do PMMA e apresentadas na Tabela 15 têm como base os estudos de Tretinnikov e Ohatas (2002). Conclui-se então que o PMMA em estudo é sindiotático, visto que o aparecimento da banda em  $842\text{ cm}^{-1}$  é característico para esta forma estereorregular. A não absorção de bandas na frequência em  $860\text{ cm}^{-1}$  indica que o polímero é amorfo, como pode ser observado no espectro estendido representado na Figura 24. Pelo fato do PMMA em estudo não ser 100% sindiotático, o mesmo apresenta-se de forma amorfa e não cristalina.

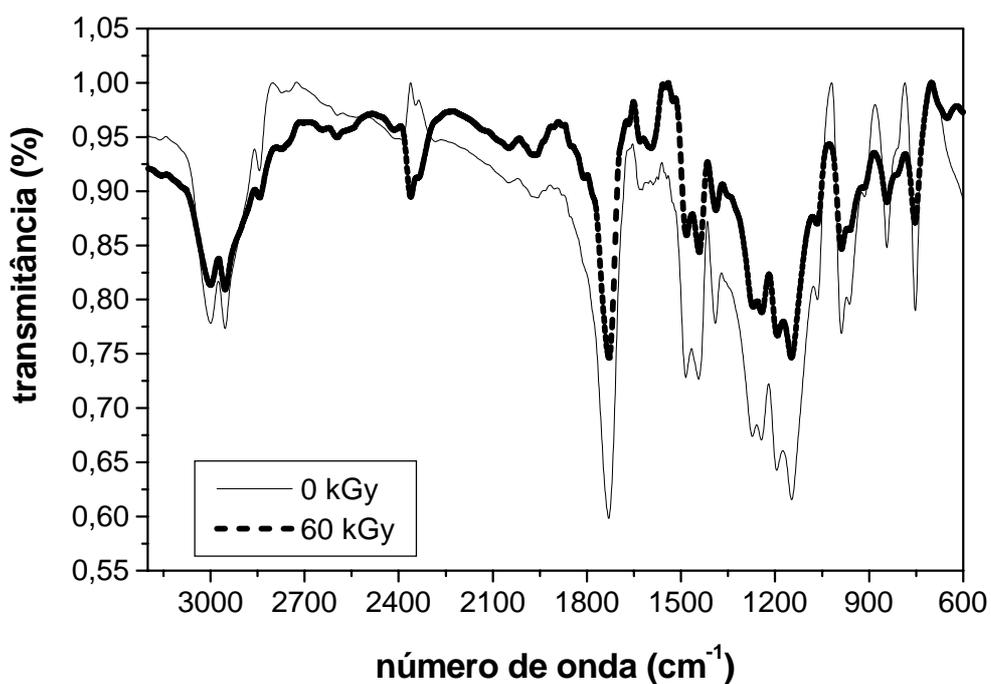


Figura 23-Espectros de FT-IR do PMMA controle para a dose de 0 e 60 kGy

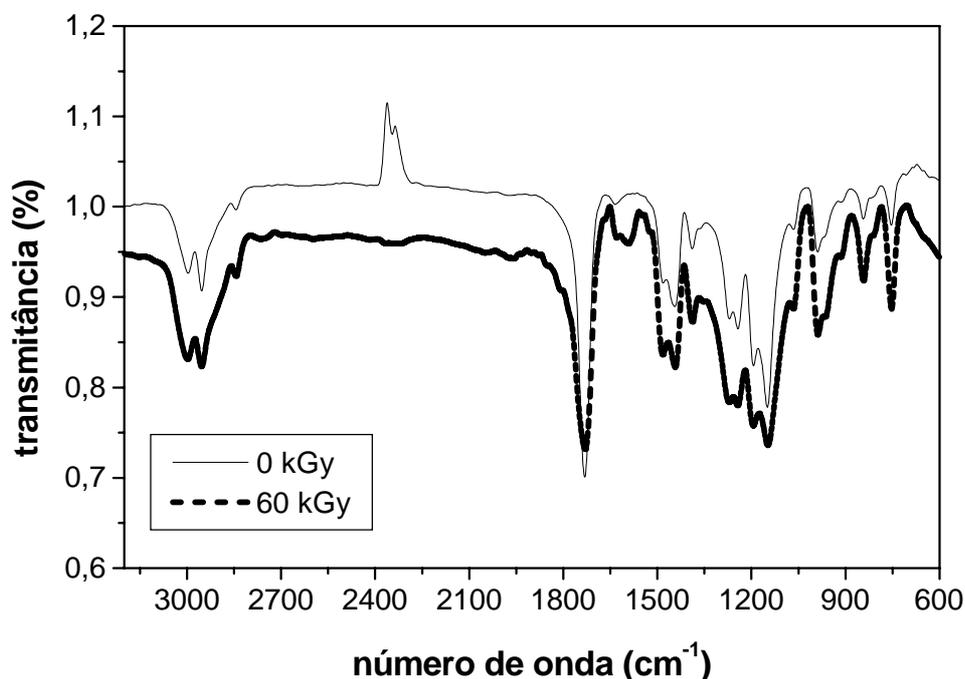


Figura 24-Espectros de FT-IR do PMMA aditivado para a dose de 0 e 60 kGy

Na discussão do mecanismo de radiólise sugerido por Guillet (1987), a equação 4 representa a saída do grupo éster por clivagem  $\alpha$  do principal radical-íon formado no processo. Como consequência o grupo éster decompõe-se em produtos gasosos como: formiato de metila, metano, CO e CO<sub>2</sub> (MOORE & CHOI, 1991). Dole (1973) quantificou estes produtos gasosos que estão listados na Tabela 5. Como a formação destes gases envolve o grupo éster, mudanças na intensidade das bandas do grupo carbonila e do grupo C-O, são observadas no espectro do PMMA irradiado tanto para o sistema puro como para o sistema aditivado. Contudo, comparando as Figuras 23 e 24, foi possível observar que a banda referente ao grupo carbonila em aproximadamente 1734 cm<sup>-1</sup> apresentou um decréscimo menos significativo para o sistema aditivado irradiado. Os dois espectros apresentaram ainda um aumento na intensidade da banda referente a ligação dupla entre dois carbonos e que aparece nas proximidades de 1620 cm<sup>-1</sup>. O fato do aumento desta última banda se dá devido a formação de grupos insaturados na radiólise do PMMA, como mostrado na apresentação do mecanismo de radiólise do PMMA (equações 3, 4 e 5).

Tabela 15-Bandas no espectro FT-IR do PMMA controle e aditivado, não irradiados na região de 600 a 2600  $\text{cm}^{-1}$

Bandas do PMMA ( $\text{cm}^{-1}$ )		Atribuição
Puro	Aditivado	
754	759	Deformação angular assimétrica do grupo $\text{CH}_2$
842	842	C-C da conformação da cadeia
1063	1065	Estiramento C-C
1149	1149	Vibração C-C da cadeia
1240	1239	Vibração C-O do grupo éster de conformação cis
1275	1272	Vibração do grupo éster com conformação trans
1198	1198	Vibração do grupo metoxil com conformação trans
1385	1384	Deformação angular do grupo $-\text{CH}_3$
1443	1448	Deformação angular simétrica do grupo $-\text{CH}_2$
1620	1620	Vibração C=C
1734	1733	Deformação axial do grupo carbonila
2361	2363	Deformação axial da ligação C-H

Os espectros apresentam ainda a formação de uma banda invertida, tanto para o controle como para o sistema aditivado no estado não irradiado em aproximadamente 2360  $\text{cm}^{-1}$ . Uma absorção na mesma frequência aparece no espectro dos sistemas controle e irradiado. Esta banda refere-se a vibrações das ligações do gás carbônico, porém como a técnica utilizou um equipamento de um único feixe, não foi possível apresentar conclusões para esta absorção, haja vista que a referida absorção pode ser devido ao gás carbônico do ar e não da amostra irradiada.

No intuito de estudar a eficiência radiolítica do aditivo no sistema, através de análises espectroscópicas foi realizado o cálculo do índice de carbonila (IC) nos dois

sistemas utilizando a absorção do grupo carbonila que ocorre na frequência de  $1733\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1733}$ ) para o PMMA em estudo. O mesmo cálculo foi realizado para a absorção do grupo C-O, observado na frequência de  $1240\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{1240}$ ). Neste estudo foi utilizada como referência, a absorção da banda na frequência  $753\text{ cm}^{-1}$  ( $A_{753}$ ) que se refere à deformação angular do grupo metilênico, banda esta que menos se alterou com a dose de irradiação. A mesma banda de referência foi utilizada nos estudos da degradação radiolítica do PMMA por Suarez et al. (2002).

Para os espectros obtidos em cada dose de irradiação, a razão  $A_{1733}/A_{753}$  indica o índice de carbonila e a razão  $A_{1240}/A_{753}$  indica o índice do grupo C-O. Ambas as razões foram calculadas tanto para o controle, como para o sistema aditivado, que foram comparados e estão representadas nas Figuras 26 e 27 e os dados referentes às figuras estão nos apêndices L e M respectivamente.

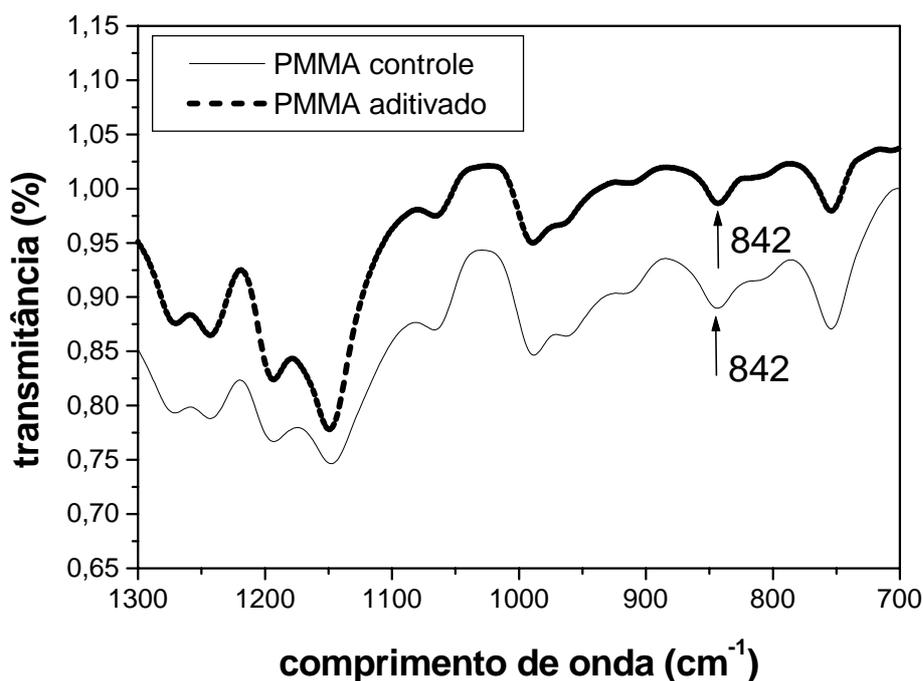


Figura 25-Espectro FT-IR do PMMA controle e aditivado, na região de absorção referente a estereorregularidade do polímero

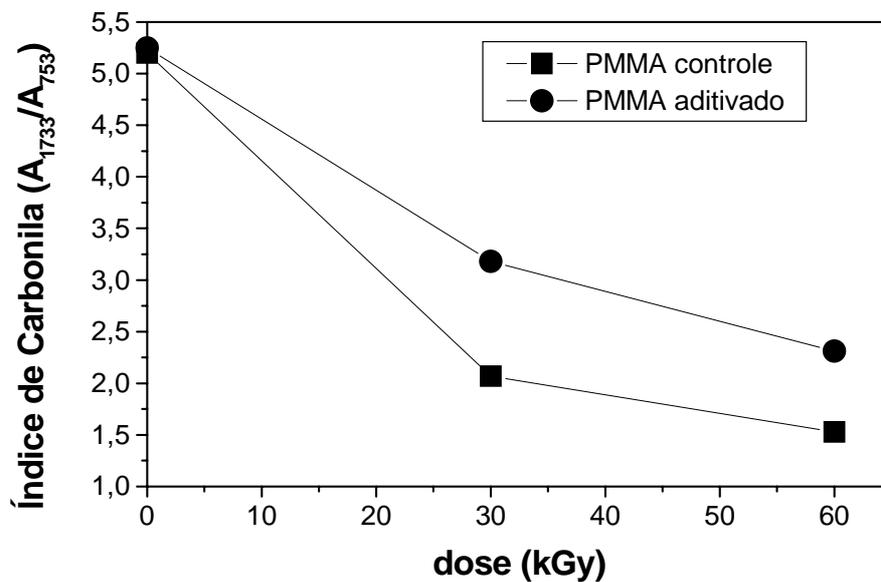


Figura 26-Índice de carbonila do PMMA em função da dose

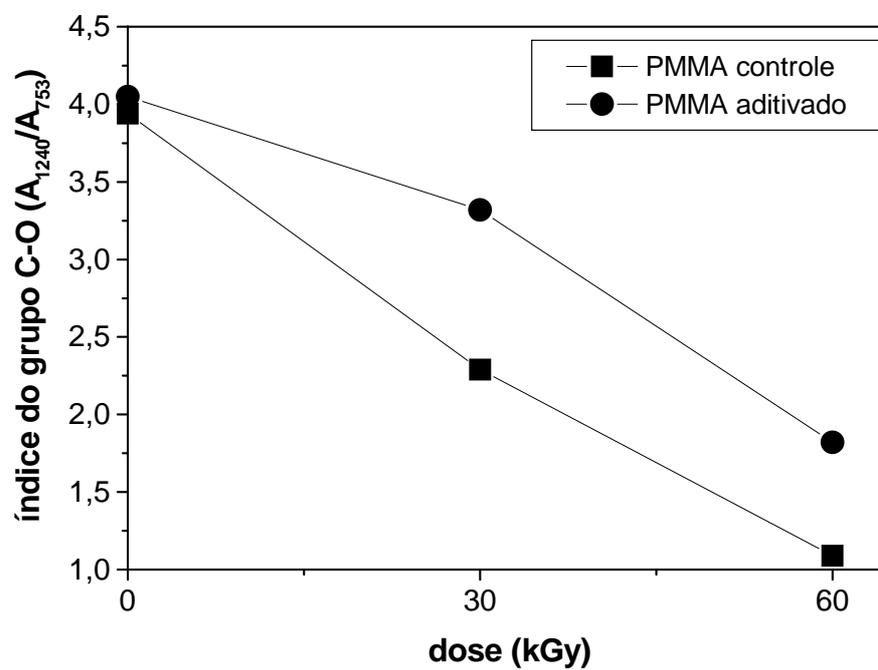


Figura 27- Índice do grupo C-O do PMMA em função da dose

Observa-se então, na Figura 26, que o comportamento de decréscimo na absorção relativa da carbonila nos dois sistemas é similar e se dá de forma linear com a dose. Contudo a diminuição da absorção da carbonila no controle na dose de 30 kGy chega a 60%, ao passo que no sistema aditivado a diminuição é de 39% na mesma dose. A análise do comportamento do índice do grupo C-O apresenta-se de forma similar, como observado na Figura 26. Neste grupo o decréscimo do PMMA controle na dose de 30 kGy é de 42% e no sistema aditivado é de 18%. Suarez et al. (2002) também observaram a diminuição dos índices de carbonila e do grupo C-O de corpos de prova de PMMA com a dose de irradiação gama no intervalo de 0 a 20 kGy.

Nossos resultados confirmam a ação radioprotetora do aditivo no PMMA, visto que a diminuição nos índices supra citados está relacionada com o aumento da degradação do sistema e concordam com os resultados viscosimétricos.

#### 4.4.2 Espectroscopia de Ressonância Magnética de próton ( $^1\text{H}$ RMN)

As Figuras 28 e 29 mostram os espectros do PMMA controle e aditivado de RMN  $^1\text{H}$  respectivamente. Comparando os espectros das duas figuras, pode-se observar que os picos característicos do polímero não sofrem qualquer tipo de alteração com a presença do aditivo no sistema como mostra as atribuições de cada pico na Tabela 16.

Tabela 16-Atribuições de picos dos espectros de RMN  $^1\text{H}$  para o PMMA controle e aditivado de amostras não irradiadas

<b>Grupo de atribuição do próton</b>	<b>PMMA controle (ppm)</b>	<b>PMMA aditivado (ppm)</b>
Alfa-metil	Dupleto 0,81 e 0,99	Dupleto 0,81 e 0,99
Metilênico	1,79	1,79
Metil do grupo éster	3,58	3,58

Este resultado concorda com os resultados apresentados na análise espectroscópica do PMMA na região do infravermelho. Os espectros do PMMA controle e aditivado, na

forma irradiada em 60 kGy, também não mostram nenhuma mudança significativa. Os deslocamentos químicos apresentados no espectro irradiado estão na mesma ordem de grandeza dos deslocamentos apresentados na Tabela 16. Este resultado sugere que a técnica não é sensível as modificações provocadas no PMMA pela radiação na dose de 60 kGy.

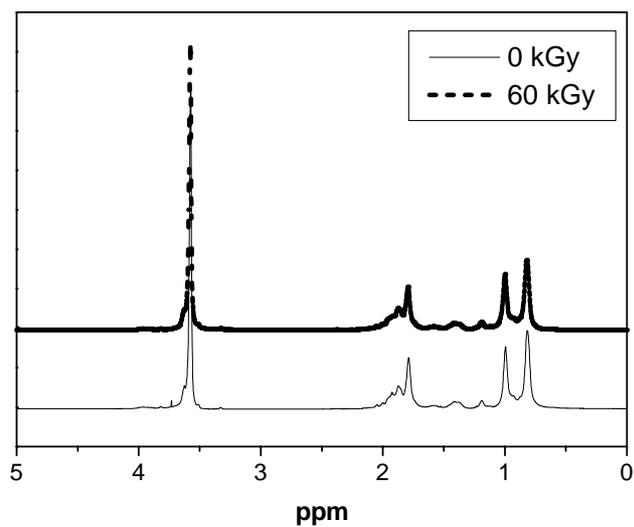


Figura 28-Espectros RMN  $^1\text{H}$  do PMMA controle irradiado a 60 kGy e não irradiado

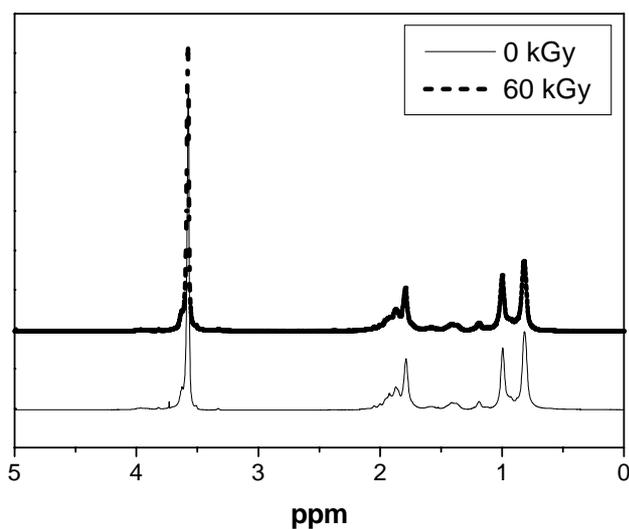


Figura 29- Espectros RMN  $^1\text{H}$  do PMMA aditivado irradiado a 60 kGy e não irradiado

O pico que aparece nos espectros em aproximadamente 1,79 para os dois sistemas, está representado de forma expandida na Figura 30. Este pico define a estereorregularidade do PMMA em estudo como discutido na seção 2.4.4.2.a, e neste caso, indica a forma sindiotática e concorda com os resultados analisados em FT-IR como mostrado na Figura 25.

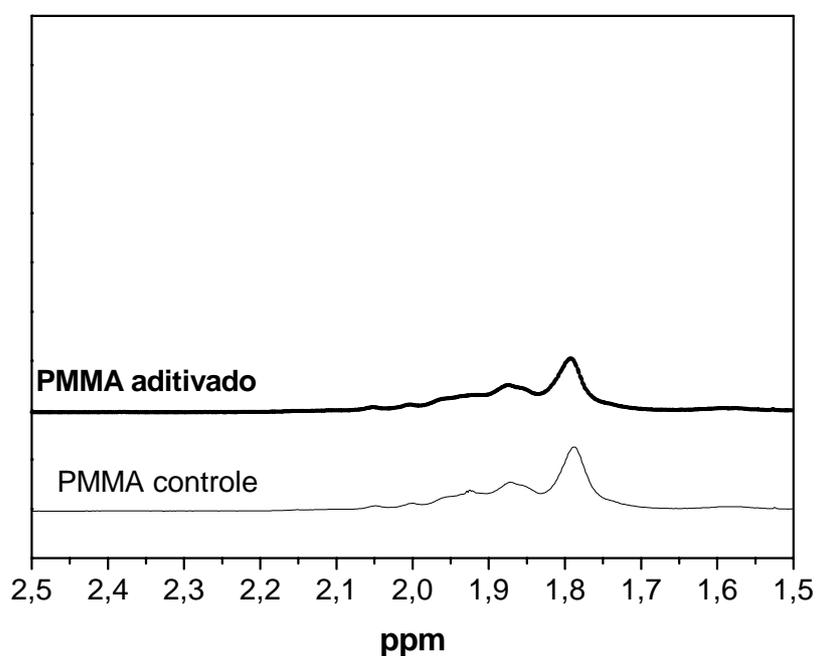


Figura 30-Região do espectro de RMN  $^1\text{H}$  que caracteriza a sindiotacidez do PMMA em estudo

## 4.5 Ensaios térmicos

### 4.5.1 Ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Ensaios de DSC foram realizados com as amostras de PMMA não irradiadas e irradiadas nas doses de 30 e 60 kGy para os sistemas controle e aditivado. Com este experimento foi possível obter a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de cada sistema. As

Figuras 31 e 32 representam o termograma para o PMMA controle e aditivado respectivamente.

Analisando as figuras é possível observar que na dose de 60 kGy tanto para o controle como para o sistema aditivado, existe um ponto de inflexão da curva, abaixo da  $T_g$ , em aproximadamente  $80^{\circ}\text{C}$ . Segundo Rosen (1993) transições de segunda ordem podem ocorrer abaixo de  $T_g$  e são atribuídas à mobilidade de grupos de átomos menores aos que produzem a  $T_g$  ou a mobilidade dos grupos laterais da cadeia polimérica. Pode-se observar, nas duas figuras, que esta transição parece ocorrer no sistema não irradiado (0 kGy), que pode ser atribuída a mobilidade do grupo lateral éster do PMMA. Com o aumento da dose de irradiação ocorrem maiores números de eventos e os pequenos grupos formados podem estar acentuando esta transição como observado nas Figuras na dose de 60 kGy.

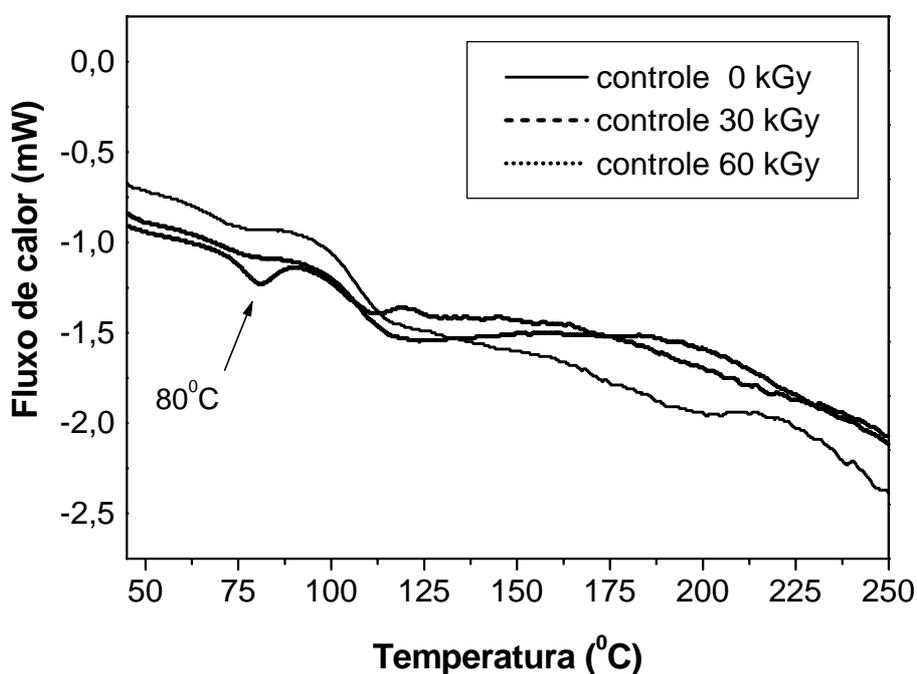


Figura 31-Termograma do PMMA controle na doses 0, 30 e 60 kGy

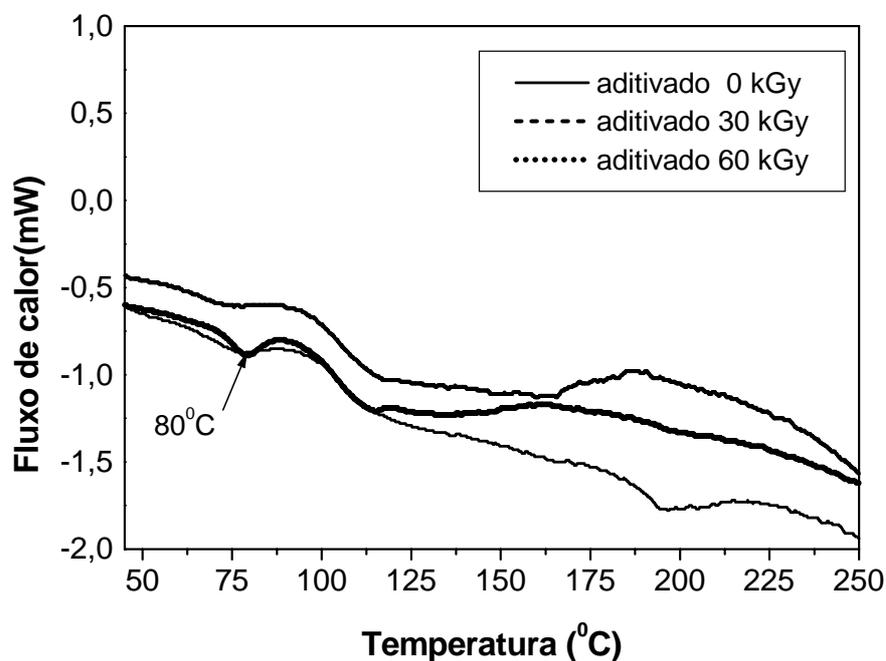


Figura 32-Termograma do PMMA aditivado nas doses 0, 30 e 60 kGy

Sabe-se que existe uma relação entre a  $T_g$  e a massa molar, a qual pode ser representada pela equação 23. Assim, as modificações na massa molar do polímero podem implicar em modificações em sua  $T_g$ .

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{k}{M_n} \quad (23)$$

A  $T_{g\infty}$  é o valor limite de temperatura de transição vítrea para a massa molar em comprimento infinito de cadeia e  $k$  uma constante que para o PMMA vale  $2 \times 10^5$  (BILLMEYER, 1984). Com a radiólise, a massa molar do PMMA diminui como observado nos ensaios viscosimétricos. Isso explica o decréscimo da  $T_g$  no PMMA controle, como mostrado na Tabela 17.

Na Figura 33 é possível visualizar o comportamento de decréscimo linear da  $T_g$  do PMMA puro em comparação com o comportamento praticamente constante da  $T_g$  do

PMMA aditivado, ambos em função da dose. Por outro lado observa-se que a Tg permanece praticamente constante no sistema aditivado, mostrando assim, que o sistema aditivado, apresenta uma estabilização térmica até a dose de 60 kGy.

Tabela 17-Valores da Tg em função da dose do PMMA controle e aditivado

PMMA controle	
Tg (°C)	Dose (kGy)
106,24	0
105,41	30
100,33	60

PMMA aditivado	
Tg (°C)	Dose (kGy)
105,83	0
103,65	30
103,18	60

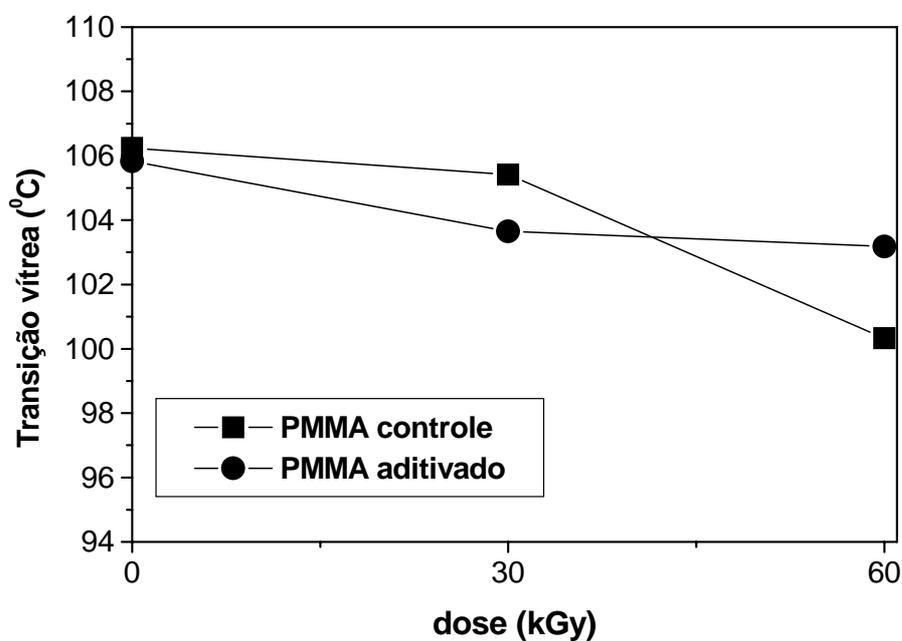


Figura 33-Comportamento da temperatura de transição vítrea do PMMA puro e aditivado em função da dose de irradiação

Analisando a Tg do PMMA controle e aditivado na dose de 60 kGy, calcula-se que o decréscimo da Tg no sistema puro chega a 5,0%, ao passo que no sistema aditivado, a redução é de 2,5%. Resultados semelhantes foram encontrados por Trato et al. (2004) ao comparar a Tg do PMMA puro, com nanocompósitos de PMMA/fulereno, irradiados na dose de 57 kGy e observaram que, com a incorporação do fulereno ao PMMA, a Tg diminuiu em 2,4%.

#### ***4.5.2 Análise Termogravimétrica (TGA)***

Foram realizadas análises da degradação térmica do PMMA, no intuito de comparar o comportamento desta propriedade nos sistemas controle e aditivado.

Nas Figuras 34 e 35, foi possível observar que o comportamento das amostras foi muito similar. Até a temperatura de 280<sup>0</sup>C, não foi observada nenhuma alteração significativa para nenhum sistema. A degradação térmica do PMMA, no entanto, se deu em dois estágios. O primeiro estágio na temperatura próxima de 290<sup>0</sup>C que representa a decomposição da cadeia lateral. O segundo estágio na temperatura próxima de 400<sup>0</sup>C, representa a perda de 100% da massa inicial. Esses dois estágios de decomposição do PMMA foram também registrados por Hirata et al., 1985.

Na Tabela 18, estão as temperaturas de decomposição térmica para o PMMA. Comparando o sistema controle nas doses 0 e 60 kGy, observa-se um pequeno decréscimo na temperatura que ocorre perda inicial de massa equivalendo a uma diferença de 2%. Essa não é uma perda significativa e mostra que o material é resistente nesta propriedade mesmo irradiado a 60 kGy. Por outro lado, quando os mesmo valores são comparados no sistema aditivado, o aumento observado no valor inicial não é significativo, porém a perda de massa total do sistema puro se dá em uma temperatura 7% menor do que o sistema aditivado.

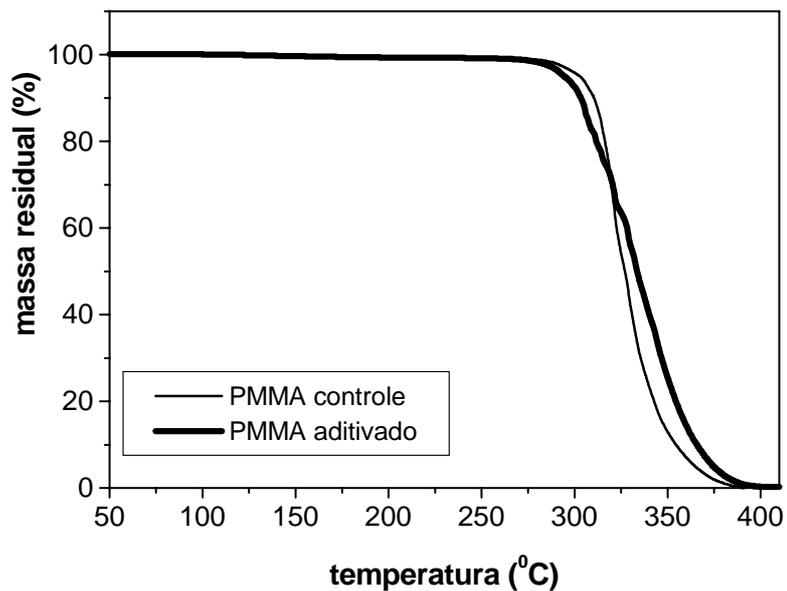


Figura 34-Comparativo das curvas de TGA do PMMA controle e aditivado não irradiados

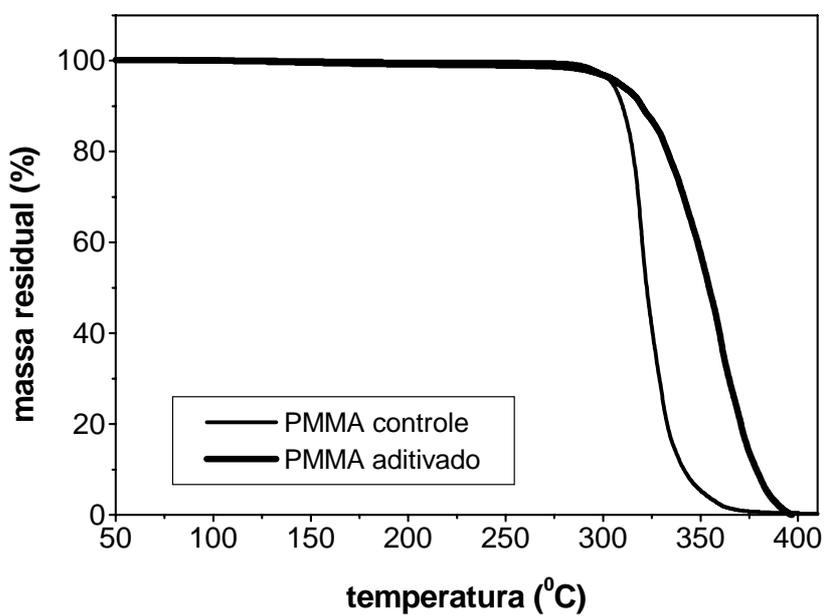


Figura 35-Comparativo das curvas de TGA do PMMA controle e aditivado irradiados na dose de 60 kGy

Analisando 50% da perda de massa, observa-se que o sistema aditivado apresentou uma temperatura de decomposição 17 °C superior ao do controle, quando o material ainda não tinha sido irradiado (dose 0 kGy). Este resultado indica que o aditivo promove uma pequena estabilidade térmica ao PMMA mesmo antes da irradiação. Um resultado ainda mais significativo foi observado quando foram comparados os sistemas, controle e aditivado irradiados na dose de 60 kGy. Foi possível observar um acréscimo de 31 °C na temperatura de decomposição do sistema aditivado, como observado na Tabela 18. Chen et al. (2004) compararam a estabilidade térmica do PMMA controle com a de um nanocompósito de PMMA com hidróxido duplo de magnésio e alumínio. Os pesquisadores observaram que, na temperatura onde ocorre metade da perda de massa, assim como observado em nossos estudos, a decomposição do nanocompósito foi 45°C maior do que a do controle, constatando assim a ação protetora do nanotubo no sistema polimérico.

Tabela 18-Temperaturas de perda de massa na decomposição térmica do PMMA (°C)

<b>Dose (kGy)</b>	<b>inicial controle</b>	<b>inicial aditivado</b>	<b>50 % controle</b>	<b>50% aditivado</b>	<b>100% controle</b>	<b>100% aditivado</b>
0	290	290	327	344	400	400
60	285	291	322	353	375	399

Analisando a Tabela 18 é possível observar que as temperaturas de decomposições diminuem com a dose de radiação em cada sistema, exceto o sistema aditivado na temperatura inicial que não parece significativo e no mesmo sistema em 50% da perda de massa. O aumento de 9 graus na temperatura de decomposição do sistema aditivado em 60 kGy, quando comparado com o sistema não irradiado, sugere que a presença do aditivo no sistema consegue aumentar a estabilidade térmica do material, contudo os experimentos mostrados neste estudo não são suficientes para resultados mais conclusivos.

#### 4.6 Propriedades mecânicas

O PMMA, quando irradiado com radiação gama, sofre cisão dos grupos laterais que leva à cisão da cadeia principal com conseqüente diminuição de suas propriedades mecânicas. As propriedades analisadas neste estudo foram: módulo de elasticidade, que está relacionada com a rigidez do material, alongamento na ruptura, que avalia a habilidade ao estiramento a frio das amostras e a resistência à tração, que avalia quanto de carga é aplicada no polímero no momento da ruptura.

Neste estudo foi comparado o comportamento mecânico do PMMA com e sem a presença do aditivo radioprotetor.

Ao comparar os sistemas poliméricos controle e aditivado na Figura 36, relativa a propriedade de módulo de elasticidade o sistema aditivado apresenta um módulo 3% maior do que o sistema puro, comparados os sistemas sem estarem irradiados (dose 0 kGy), os dados referentes à figura estão listados no apêndice N. Observa-se ainda que, de forma geral, os dois sistemas apresentam-se em decréscimo desta propriedade com a dose. No intervalo de 0 a 30 kGy, no entanto, o sistema aditivado apresenta-se praticamente constante com um decréscimo de apenas 3%. Por outro lado, o controle apresenta um decréscimo de aproximadamente 10 % em 30 kGy. O módulo de elasticidade foi a propriedade que menos degradou com a dose de irradiação como pode ser mostrado pelos percentuais de perda da propriedade listados na Tabela 19.

A Figura 37 mostra o comportamento da propriedade de alongamento na ruptura em função da dose para os sistemas, controle e aditivado. Quando comparados os sistemas sem estarem irradiados (dose 0 kGy) é possível observar que o sistema aditivado apresenta-se com um percentual de alongamento maior do que sistema puro. Esta diferença calculada em 14% sugere que o aditivo já apresenta uma melhora nesta propriedade mesmo sem a irradiação. Por outro lado o decréscimo desta propriedade em função da dose acontece para os dois sistemas.

Similar comportamento foi observado para a propriedade de resistência à tração como mostra a Figura 38. Contudo a diferença dos dois sistemas comparados na dose de 0 kGy foi de 26%, o melhor resultado da eficiência do aditivo na proteção das propriedades estudadas.

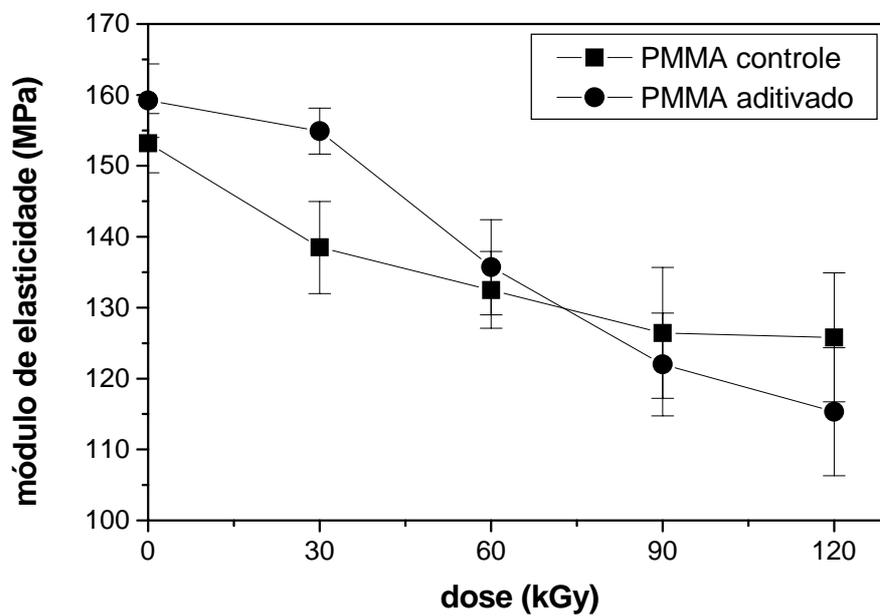


Figura 36- Propriedade mecânica de módulo de elasticidade do PMMA em função da dose

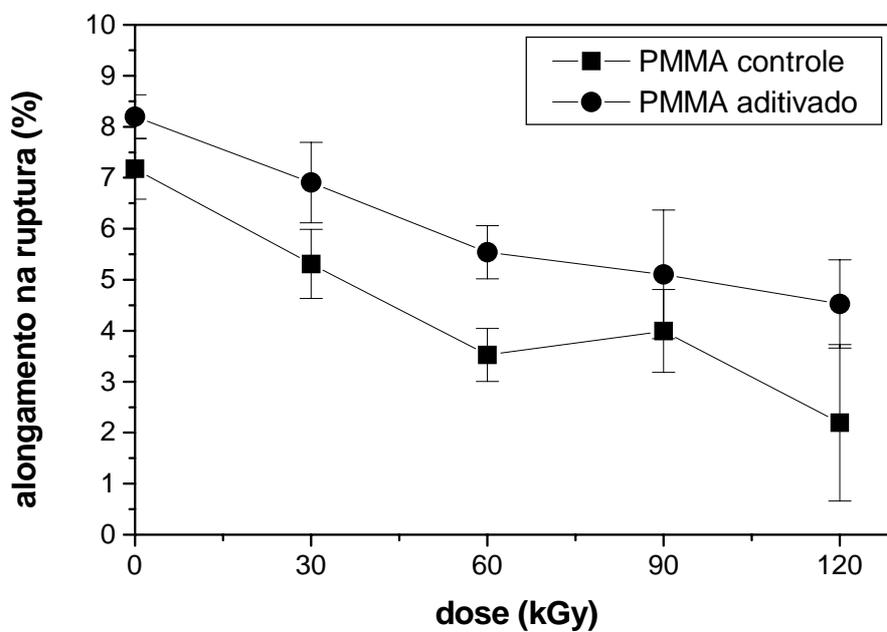


Figura 37-Propriedade mecânica de alongamento na ruptura do PMMA em função da dose

Os dados referentes às Figuras 37 e 38 estão listados nos apêndices O e P respectivamente.

Na Tabela 19 estão os dados referentes à perda das propriedades estudadas em função da dose. Com a diminuição dos danos provocados ao PMMA devida a ação do aditivo, tem-se como consequência o aumento da resistência do material. Os dados da Tabela, para as propriedades de alongamento na ruptura e resistência à tração, estão ilustrados na Figura 39.

De forma geral, a propriedade de resistência à tração foi a que mais afetada pela radiação, as perdas nessa propriedade chegaram a 81%, para o sistema aditivado na dose de 120 kGy. Por outro lado, na dose próxima da dose de esterilização, o aditivo promoveu uma significativa proteção, apresentando um percentual de perda da propriedade de 24% contra 57% no controle. A propriedade de alongamento na ruptura diminuiu em 26% no controle, tendo no sistema aditivado uma perda de 15% nesta mesma dose.

Conclui-se então que o aditivo atinge sua melhor eficiência nas propriedades mecânicas estudadas, quando o PMMA é submetido a dose de 30 kGy. Outrossim, nas doses de 90 e 120 kGy, o comportamento dos dois sistemas são muito similares, principalmente na propriedade de resistência à tração. Este resultado indica que o aditivo diminui significativamente a sua ação radioprotetora nas propriedades mecânicas do PMMA em procedimentos que exijam doses maiores que 60 kGy

Tabela 19-Comparativo dos percentuais de perda das propriedades mecânicas do PMMA controle e aditivado

Dose (kGy)	Módulo de Elasticidade (%)		Alongamento na Ruptura (%)		Resistência à tração (%)	
	controle	aditivado	controle	aditivado	controle	aditivado
<b>30</b>	<b>10</b>	<b>3</b>	<b>26</b>	<b>15</b>	<b>57</b>	<b>24</b>
60	13	15	51	32	71	37
90	17	23	44	38	73	76
120	21	27	69	45	77	81

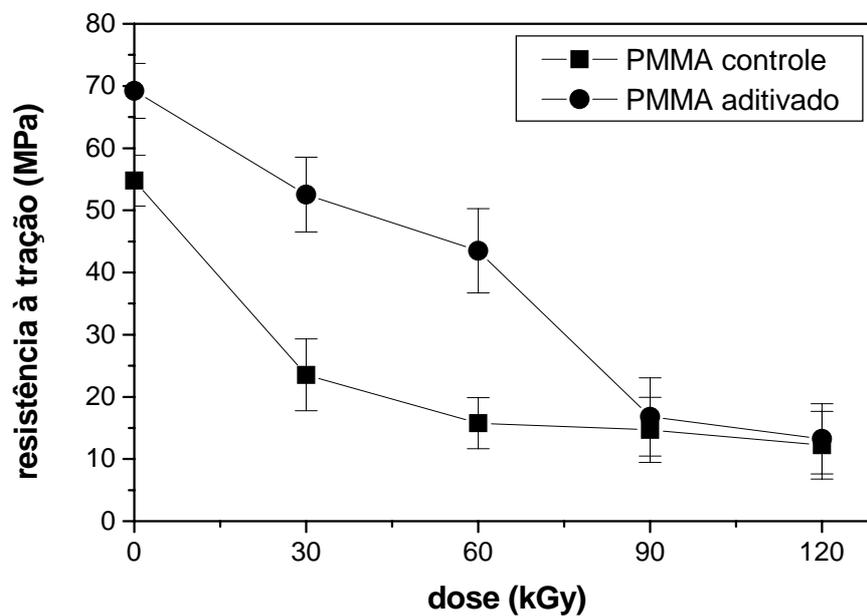


Figura 38-Propriedade mecânica de resistência à tração do PMMA em função da dose

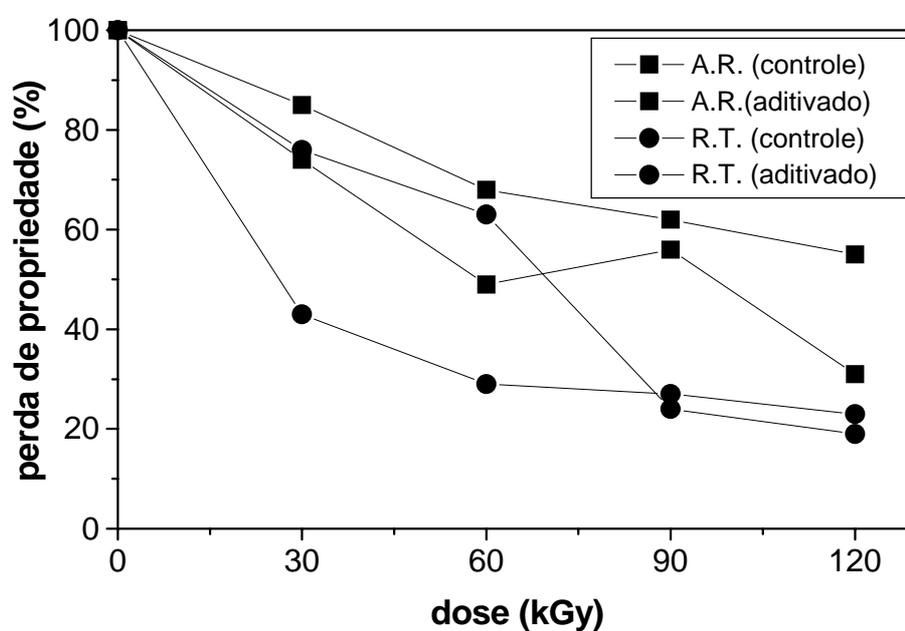


Figura 39- Comparativo da perda das propriedades alongamento na ruptura (A.R.) e resistência à tração (R.T.) para do PMMA puro e aditivado em função da dose

A estabilidade radiolítica de um polímero pode ser determinada pela redução de mudanças nas suas propriedades mecânicas após a irradiação. Com a discussão apresentada, sobre os ensaios mecânicos realizados no PMMA, ficou evidente que o aditivo na concentração estabelecida, minimiza os efeitos da radiação no sistema principalmente próximo da dose de radiação destinada à esterilização de artefatos médicos (25 kGy).

Deste modo este é um trabalho pioneiro no uso de um aditivo comercial na radioestabilização do PMMA industrial nacional e que apresenta uma significativa atuação do aditivo ao minimizar os danos causados pela radiação, não só nas propriedades mecânicas, como também a nível molecular e nas propriedades óticas e térmicas do polímero. A Tabela 20 lista de os resultados comparativos entre os sistemas controle e o aditivado irradiados na dose de 30 kGy (dose próxima à dose de esterilização).

Tabela 20-Análise comparativa dos resultados obtidos para o PMMA controle e aditivado para as amostras irradiadas na dose de 30 kGy

<b>propriedade</b>	<b>PMMA controle</b>	<b>PMMA aditivado (0,3%)</b>
Número de cisão por molécula	2,79	0,84
Transmitância luminosa (%)	70	69
Índice de amarelamento 7 dias após irradiação (%)	19	16
Índice de amarelamento 63 dias de armazenamento (%)	2,78	0,17
Aumento do índice de refração (%)	0,11	0,04
Decréscimo do índice de carbonila em espectros de FT-IR (%)	60	39
Temperatura de transição vítrea (°C)	105	104
Módulo de elasticidade (MPa)	138	156
Alongamento na ruptura (%)	5	7
Resistência à tração (MPa)	23	52

## 5 CONCLUSÕES

Ensaio viscosimétricos utilizando amostras de PMMA na forma aditivada com um aditivo comercial tipo *HALS*, na concentração de 0,3%(m/m) e irradiados na faixa de dose de 0 a 60 kGy, apresentaram-se radioprotegidas em 61%. Esse resultado significa uma diminuição do valor G de 2,6 do controle para o valor de 1,0 no sistema aditivado. O índice de degradação, por outro lado, decresceu de 2,79 no controle para apenas 0,89 no sistema aditivado, na dose de 30 kGy, significando assim uma redução de 70% na cisão por molécula de polímero nesta dose.

Com ensaios óticos de transmitância luminosa foi observado que logo após a irradiação, esta propriedade diminui de cerca de 90%, nos sistemas controle e aditivado não irradiado, para em torno de 70%, quando irradiado na dose de 30 kGy para os dois sistemas. Foi observado que após 63 dias de estocagem, o polímero perdeu a cor amarela, recuperando quase que totalmente a transparência. Ao fornecer energia calorífica ao sistema, pelo aquecimento das amostras à temperatura de 100<sup>0</sup>C e por 120 minutos, observou-se uma rápida recuperação na propriedade de transmitância. O índice de amarelamento também diminuiu com o tempo e neste caso foi observado que em 63 dias os sistemas controle e aditivado apresentaram um índice de amarelamento de 2,78% e 0,17% respectivamente quando ambos foram submetidos a dose de 30 kGy. Ao analisar o índice de refração foi constatado que, na dose de 30 kGy, houve um aumento de 0,11%, para o controle, ao passo que no sistema aditivado o aumento foi de 0,04%.

Uma análise do índice de carbonila nos espectros de FT-IR de amostras irradiadas em 30 kGy, no entanto, mostrou que o decréscimo da absorção relativa foi de 60% no controle e de 39% no sistema aditivado. Nestes espectros, ainda foi possível caracterizar

bandas de conformação sindiotática no polímero em estudo. Esta conclusão concorda com os resultados obtidos nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  que confirma a estereorregularidade do PMMA e a não intervenção do aditivo na estrutura química do polímero.

Os ensaios térmicos de DSC mostraram que a Tg do PMMA foi reduzida com a dose de radiação. Entretanto, o decréscimo da Tg no controle foi de 5,0% na dose de 60 kGy, enquanto que para o sistema aditivado o decréscimo foi de 2,5%. Ensaio de TGA mostram que, tanto no controle como no sistema aditivado a perda de massa começou a acontecer a 290 $^{\circ}\text{C}$ , quando os sistemas não foram irradiados. Uma análise do ponto onde a perda de massa foi de 50%, no entanto, mostrou que o sistema aditivado apresentou uma temperatura de decomposição superior do que ao do sistema controle, chegando a uma diferença de 31 $^{\circ}\text{C}$ , quando analisadas as amostras irradiadas na dose de 60 kGy. Estes resultados mostram que o aditivo radioprotetor apresenta influência na estabilidade térmica do PMMA.

Nas propriedades mecânicas foram observadas melhoras principalmente no alongamento na ruptura onde a perda dessa propriedade apresentou-se menor para o sistema aditivado nas doses de 30 e 60 kGy. Na propriedade de módulo de elasticidade não foi observada influência significativa do aditivo, salvo na dose de 30 kGy. Vale salientar que a perda de propriedade mecânica foi similar nos dois sistemas nas doses de 90 e 120 kGy, que indica perda da ação do aditivo nestas doses.

De forma geral, conclui-se que um aditivo comercial do tipo *HALS*, na concentração de 0,3% m/m, atua como agente radioprotetor no PMMA nacional industrial, na forma de corpo de prova, quando este é irradiado no intervalo de dose de 10 a 60 kGy. O sistema aditivado pode ser especialmente utilizado em aplicações que envolvam a radiação gama, na dose de esterilização de 25 kGy. Recomenda-se, no entanto, o armazenamento por dois meses ou aquecimento a 100  $^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas do material esterilizado para recuperação da transparência do polímero, caso esta propriedade seja desejável.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGNELLI, J. A. M. **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: UFSCar, 1988.

ANGOT, S.; AYRES, N.; BON, S.A.F.; HADDLETON, D.M. Living radical polymerization immobilized an wang resins: Syntesis and harvest of narrow polydispersity poly(methacrylkate)'s. **Macromolecules**, v. 34, n. 4, p. 768-774, 2001.

AQUINO, K. A. **Estabilização Radiolítica do Polimetacrilato de metila usando aditivos comerciais**. 2000. 68f. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2000.

ARAÚJO, E. S. ; KHOURY, H. J.; SILVEIRA, S Effects of gama-irradiation on some properties of Durolon polycarbonate. **Radiation Physics Chemistry**, v 53, n.1, p. 79-84, 1998.

ARAÚJO, V. H. **Efeitos da radiação gama no Poli(metacrilato de metila)**. 1995. 67f Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1995.

ARAÚJO, S. C.; KAWANO. Y. Espectro vibracional no infravermelho próximo dos polímeros Poliestireno, Poli(metacrilato de metila) e Policarbonato. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.11, n.4, p. 213-221, 2001.

BERTOLUCCI, P. R. H.; HARMON, J. P.; BIAGTAN, E.; SCHUNEMAM, G.; GOLDBERG, E.; SCHUMAN, P.; SCHUMAN, W. R Effects on low refractive index, fluorinated methacrylate polymers for fiber cladding. **Polymer Engineering and Science**, v.38, n.4, p. 699-704, 1998.

BILLMEYER, F. W. J. **Textbook of polymer science**. 3 ed. New York: Jonh Wiley Sons, 1984

BLUM, F. D.; ZHANG, B. Thermogravimetric study of ultrathin PMMA films on sílica: effects of tacticity. **Termochimica Acta**, v.396, p. 211-217, 2003.

BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H. **Polymer Handbook**. New York: Jonh Wiley Sons, 1989.

BREDE, O. The resolved study of the antioxidant action of sterically hindered amines in alkanol systems. **Radiation Physics and Chemistry**, v.49, n.1, p. 39-42, 1997.

BUENO, A. W. **Manual de espectroscopia vibracional**. São Paulo: McGraw-Hill, 1990.

CAMILLI, M. C. **Princípios de estabilização térmica e à luz UV de materiais poliméricos**. São Paulo: Ciba-Geigy S/A Divisão de aditivos, 1991.

CANGEALOSI, P.; FUOCHI, P.; LAVALLE, P.; MAGRAIL, P.; EMMERSON, G.; SPADARO, G. Electron beam induced polymerization of MMA in the presence of rubber: A novel process to produced tough materials. **Radiation Physics and Chemistry**, v.63, n.1, p. 63-68, 2002.

CAYKARA, T.; GÜVEN, O. UV degradation of poly(methyl methacrylate) and its vinyltriethoxysilane containing copolymers. **Polymer Degradation and Stability**, v.65, p. 225-229, 1999.

CHAPIRO, A. **Radiation Chemistry of Polymeric Systems**. New York: John Wiley & Sons, 1962.

CHARLESBY, A. **Atomic radiation and polymers**. New York: Pergamon Press, 1960.

CHEN, W.; FENG, L.; BAOJUM, Q. In situ synthesis of poly(methyl methacrylate) MgAl layered double hydroxide nanocomposite with high transparency and enhanced thermal properties. **Solid State Communication**, v.130, n. 3-4, p. 259-263, 2004.

CHENG, S. K.; CHEN, C. Y. Mechanical properties and strain rate effect of EVA/PMMA in situ polymerization blends. **European Polymer Journal**, v.40, p. 1238-1248, 2004.

CHOI, H. W.; WOO, H. J.; HONG, W.; KIM, J. K.; LEE, S. K.; EUM, C. H. Structural modification of poly(methyl methacrylate) by proton irradiation. **Applied Surface Science**, v.169, p. 433-437, 2001.

COLLINS, E. A. **Experiments in polymers science**. New York: John Wiley & Sons, 1982.

DECKER, C. Photochemical modification of poly(vinyl chloride) In: SYMPOSIUM SERIES 364, Comstock, M. J. Eds American Chemical Society: Washington, DC, 1988, p126.

DEXTER, M. Antioxidants. In: Encyclopedia of polymer science and engineering. vol. 2, New York: John Wiley & Sons, 1989, p.73-90.

DOLE, M. **The Radiation Chemistry of macromolecules**, Vol 2. New York: Academic Press, 1973.

DONG, L.; HIL, D. J.; O'DONNELL, T.; POMERANTZ, C.; POMERY, P.; WHITTAKER, A. Investigation of high-temperature radiation effects on poly(methyl methacrylate) of specific tacticity. **Macromolecules**, v. 28, p. 3681-3691, 1995.

EARNSHAW, R. G.; PRICE, C. A.; O'DONNELL, J. H.; WHITTAKER, A. K. J. Determination of residual unsaturation in highly crosslinked, dough-moulded poly(methyl methacrylate) dental polymers by solid state  $^{13}\text{C}$  NMR. **Journal. Applied Polymer Science**, v. 32, n.6, p. 5337-5344, 1986.

EL-KHOLI, A.; MOHR, J.; NAZMOV, V. Study of properties of irradiated PMMA by the method of thin sections. **Nuclear Instrument and Methods in Physics Research, section A**, v. 448, n. 1-2, p. 497-500, 2000.

FAUCITANO, A.; BUTTAFAVA, A.; MONGINI, G.; MARTINOTTI, F.; BERZERO, A.; STRADA, L. Radiation induced oxidation of isotactic polypropylene and mechanism of action of Hals stabilizers. **Radiation Physics and Chemistry**, v.48, n.1, p. 127-128, 1996.

GÄCHTER, R.; MÜLLER, H. **Plastics additive handbook**. Munich: Hanser Publishers, 1990.

GONZALEZ, J.; KOENIG, J. L. FT-IR imaging of the dissolution. 4. IR poly(methyl methacrylate) using a cosolvent mixture (carbon tetrachloride/methanol). **Macromolecules**, v. 35, p. 7361-7367, 2002.

GUGUMUS, F. Aspects of the impact of stabilizer mass performance in polymers. 3 Performance of HALS in polyethylene. **Polymer Degradation and Stability**, v.69, p.93-104, 2000.

GUILLET, J. **Polymers photophysics and photo chemistry**. New York: Cambridge University Press, 1987.

GUO, Z. R.; YANG, G. J.; HUANG, Z. H.; HUANG, J. L. Synthesis and characterization of diblock copolymer of methyl methacrylate and vinyl acetate by successive photo-induced charge transfer polymerization using ethanolamine as the parent compound. **Macromolecular Rapid Communications**, v.22, n.2, p. 120-125, 2001.

GÜVEN, O.; UZUN C. A comparative study of thermal and mechanical stability of gamma irradiated PMMA, PP and PVC. **Radiation Physics and Chemistry**, v.42, n.4-6, p. 1047-1050, 1993.

HAMOUDA, A. M. S. The influence of humidity on the deformation and fracture behavior of PMMA. **Journal of Materials Processing Technology**, v.124, p. 238-243, 2002.

HENNINGER, F.; GUGUMUS, F.; PEDRAZZETTI, E. Processing, heat and light stabilization of polyolefins. In: TECHNICAL SEMINARY FOR POLYMERS, 3., 1984 Salvador: Anais. Bahia: SBP, 1984. p 12.

HIRATA, T.; KASHIWAGI, T.; BROWN, J. E. Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate) weight loss. **Macromolecules**, v.18, p. 1410-1418, 1985.

ISHIGAKI, I.; YOSHI, F. Radiation effects on polymer materials in radiation sterilization medical supplies. **Radiation Physics and Chemistry**, v.39, n.6, p. 527-533, 1992.

JELINSKI, L. W.; BOVEY, F. A. **Chain structure and conformation of macromolecules**. New York: Academic Press, 1982.

KALACHANDRA, S.; TURNER, D. T.; BURGESS, J. P.; STEJSKAL, E. O. Postirradiation reactions of monomer in poly(methyl methacrylate): Analysis by CP/ MAS <sup>13</sup>C NMR. **Macromolecules**, v.27, p. 5948-5949, 1994.

KASHIWAGI, T.; HARITA, T.; BROWN, J. E. Thermal and oxidative degradation of poly(methyl methacrylate) molecular weight. **Macromolecules**, v.18, p. 131-138, 1985.

KREVELEN, D. W. V. **Properties of Polymers**. New York: Elsevier, 1990.

KUDOH, H.; KASAI, K.; SASUGA, T.; SEGUCHI, T. Low temperature gamma-ray irradiation effects of polymers materials on mechanical property. **Radiation Physics and Chemistry**, v.43, n.4, p. 329-334, 1994.

KUDOH, H.; SASUGA, T.; SEGUCHI, T. The sensitivity of cellulose triacetate and PMMA polymer. **High-energy-ion-irradiation effects on polymer materials**, v.37, n.14, p. 2903-2908, 1996.

LEE, E. H.; RAO, G. R.; MANSUR, L. K. LET effects on cross-linking and scission mechanism of PMMA during irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v.55, p. 293-303, 1998.

LEE, W. C.; CHEN, W. C. Synthesis and characterization of poly(methyl methacrylate) silica hybrid optical thin film. **Polymer Journal**, v.32, n.1, p. 67-72, 2000.

LIMA, I. S. **Efeitos da radiação gama na estrutura e nas propriedades do Poliestireno**. 1996. 67f. Dissertação (Mestrado em Energia Nuclear)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 1996.

LIMA, I. S. **Estabilização Radiolítica do Poli(metacrilato de Metila) em mistura físicas com Poliestireno**. 2002. 86f. Tese (Doutorado em Energia Nuclear)-Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.

MATTICE, W.L.; SUTTER, U.W. **Conformational theory of large molecules. The rotacional isomeric state model in macromolecular systems**. New York: Jonh Wiley & Sons, 1994.

MAMDOUH, M.; EL-SALMAWI, K.; ABU ZEID, M. M.; EL-NAGGAR, A. M. Structure property vibration of gamma-irradiated polystyrene and poly(methyl

methacrylate) miscible blends. **Journal Applied Polymer Science**, v.72, n.4, p. 509-520, 1999.

MANO, E. B. **Introdução a polímeros**. São Paulo: Edgard Blücher, 1988

MANO, E. B. **Polímeros como material de engenharia**. São Paulo: Edgard Blücher, 1991.

MENEGHETTI, R.; QUEUBUDD, N. S. Syntesis of poly(methyl methacrylate) nanocomposites via emulsion polymerization using zwitterionic surfactant. **Langmuir**, v.20, p. 3424-3430, 2004.

MOORE, J. A.; CHOI, J. O. **Radiation effects on polymers**. ACS Symposium Series 475; Clough, R. L. Shalaby, S. W. Eds American Chemical Society: Washigton, DC, 1991; p156.

NAKAGAWA, O.; KITAYAMA, T.; HATADA, K. Taticity dependence of reactivity of stereoregular poly(methyl methacrylate) macromonômers having methacryl function in radical polymerization. **Polymer Bulletin**, v.48, p. 445-450, 2002.

NETO, B. B.; PIMENTEL, M. F. Calibração: Uma revisão para químicos analíticos. **Química Nova**, v.13, n.3, p. 268-277, 1996.

ODIAN, G. **Principle of polymerization**. 3. ed. New York: Jonh Willey e Sons, 1991.

O'DONNELL, J.; SANGSTER, F.D. **Principles of radiation chemistry**. London: Great-Britain, 1970.

OKUNO, E. **Radiação: efeitos, riscos e benefícios**. São Paulo: Harbra, 1988.

PRINCE, D.; PYRAH, K.; HUL, T. R.; MILNS, G. J.; EBDON, J. R.; HUNT, B. J.; JOSEPH, P.; KONKEL, C. S. Flame retarding poly(methyl methacrylate) with phosphorus containing compounds: Comparison of an additive with a reactive approach. **Polymer Degradation and Stabilization**, v. 4, p. 441-447, 2001.

QIN, S.H.; QIU, K. Y. A new polymerizable photoinitiator for preparing poly(methyl methacrylate) macromonomer. **European Polymer Journal**, v.37, p. 711-717, 2001.

REICHMANIS, E.; O'DONNELL, J. H. Radiation chemistry of polymers. In: O'DONNELL, J. H. **The effects of radiation on high-technology polymers**. Washington: American Chemical Society, 1989. cap. 1, p. 168-91.

ROCCO, M. L. M.; PONTES, F. C.; FARAUDO, G. S.; SOUZA, G. G. B. Irradiação de polímeros com feixe de elétrons: Caracterização de íons positivos através da técnica de tempo-de-vôo. **Química Nova**, v. 27, n.1, p. 160-163, 2004.

ROCHA, S. M.; SOARES, S. A. Filmes de PVDF, PMMA e blendas de PVDF/PMMA. Caracterização estrutural e efeitos induzidos por radiação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 2., São Paulo, 1993. Anais. São Paulo: SBP, 1993. p. 336-40.

ROSEN, S. L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**. 2. ed. New York: John Wiley e Sons, 1993.

SAYYAH, S.M.; SABBAH, I.A.; AYOUB, M. M. H.; BARSOUM, B. N.; ELWY, E. Molecular weight and TLC studies on the gamma degradation of some poly(methyl methacrylate) in the absence and presence of N, N dioxalyl p-aminobenzene sulphonic acid and its iron(II) complex. **Polymer Degradation and Stabilization**, v.58, n.1-2, p. 1-9, 1997.

SCHNABEL, W. **Polymer Degradation-Principles and Practical Applications**. New York: Macmillan Publishing Co., 1981.

SCHRÖDER, E.; MÜLLER, G.; ARNDT, F. K. **Polymer characterization**. New York: Hanser, 1989. p.98.

SEYMOUR, R. B.; CARRAHER, C. **Polymer chemistry**. New York: Maciel Dekker, 1981.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Spectrometric Identificacion of Organic Compound**, 5. ed. New York : Jonh Wiley & Sons, 1991.

SINGHA, N. K.; RIMMER, S.; KLUMPERMAM, B. Mass spectrometry of poly(methyl methacrylate) prepared by atom transfer radical polymerization (ATRP). **European Polymer Journal**, v.40, p. 159-163, 2004.

SMAGIN, V. P.; MAIER, R. A.; MOKROUSDOV G. M.; BATALOV, A. P. Radiation and thermal stability of PMMA modified by rare-earth metal. **Vysokomolekulyarnye Soedineniya Seriya A & Seriya B**, v. 4, n.4, p. 203-210, 1999.

STEVES, M. P. **Polymer chemistry an indroducion**, New York: Oxford University Press, 1999, p.227-230.

SUAREZ, J. C. M.; MANO, E. B.; MONTEIRO, E. E. C.; TAVARES, M. I. B. Influence of  $\gamma$ -irradiation on poly(methyl mthacrylate). **Jounal Applied Polymer Science**, v. 85, p. 886-895, 2002.

TATRO, S. R.; BAKER, G. R.; BISHT, K.; HARMON, J. P. A. MALDI, TGA, TG/MS and DEA study of the irradiation effects on PMMA. **Polymer**, v.44, p. 167-176, 2003.

TRATO, S. R.; CLAYTON, L. M.; MUISENER, P. A.; RAO, A. M.; HARMON, J. P. Probing multi walled nanotube/poly(methyl methacrylate) composites with ionizing radiation. **Polymer**, v.45, p. 1971-1979, 2004.

TRETINNIKOV, O. N.; OHTA, K. Conformation-sensitive infrared bands and conformational characteristics of stereoregular poly(methyl methacrylate)s by variable-temperature FT-IR spectroscopy. **Macromolecules**, v.35, p. 7343-7353, 2002.

VACATELLO, M.; FLORY, P. J. Conformational statistics of poly(methyl methacrylate). **Macromolecules**, v. 19, n.2, p. 405-415, 1991.

WAN, H.; JOO, H.; CHOI, H.W.; KIM, Y.S.; KIM, G. Optical property modification of PMMA ion-beam implantation. **Applied Surface Science**, v.169-170, p. 428-432, 2001.

WANG, L. H.; LING, Q. D.; ZHANG, W. G.; WANG, W.; YANG, M. J.; SHEN Z. Q. Study on the copolymerization of MMA with rare earth complex. **Acta Polymerica Sinica**, v.1, p. 19-26, 2000.

WHITTAKER, B.; WATTS, M.F. The influence of dose ambient temperature and time on the radiation response of Harwell PMMA. **Radiation Physics and Chemistry**, v.60, n.1-2, p. 101-110, 2001.

WOCHNOWSKI, C.; METEV, S.; SEPOLD, G. U.V-laser-assisted modification of the optical properties of polymethylmethacrylate. **Applied Surface Science**, v.154-155, p. 706-711, 2000.

ZHOU, P.; CHEN, G. Q.; HONG, H.; DU, F. S.; LI, Z. C.; LI, F. M. Synthesis of C<sub>60</sub>-end-bonded polymers with designed molecular weights and narrow atom transfer radical polymerization. **Macromolecules**, v.33, n.6, p. 1948-1954, 2000.

# APÊNDICE

## APÊNDICE-A

Tabela das viscosidades obtidas para o PMMA controle a 25<sup>0</sup>C

Dose (kGy)	Concentração (g/dL)	Tempo de efluxo da solução (s)	Viscosidade relativa	Viscosidade específica	Viscosidade reduzida (dL/g)
<b>0</b>	0,3 (1)	50,15±0,0310	1,0679±0,0006	0,0679±0,0006	0,2266±0,0006
	0,3 (2)	50,25±0,0330	1,0700±0,0006	0,0700±0,0006	0,2335±0,0006
	2,2 (1)	79,35±0,0018	1,6898±0,0010	0,6898±0,0010	0,3135±0,0010
	2,2 (2)	79,22±0,0435	1,6869±0,0010	0,6869±0,0010	0,3122±0,0010
<b>10</b>	0,3 (1)	49,89±0,3551	1,0624±0,0006	0,0624±0,0006	0,2081±0,0006
	0,3 (2)	49,98±0,0173	1,0644±0,0006	0,0644±0,0006	0,2145±0,0006
	2,2 (1)	76,26±0,0351	1,6239±0,0009	0,6239±0,0009	0,2836±0,0009
	2,2 (2)	75,50±0,0492	1,6077±0,0009	0,6077±0,0009	0,2762±0,0009
<b>20</b>	0,3 (1)	49,89±0,03512	1,0624±0,0006	0,0624±0,0006	0,2081±0,0006
	0,3 (2)	49,79±0,0395	1,0603±0,0006	0,06036±0,0006	0,2012±0,0006
	2,2 (1)	75,31±0,0263	1,6036±0,0009	0,6036±0,0009	0,2743±0,0009
	2,2 (2)	75,35±0,07528	1,6045±0,0009	0,6045±0,0009	0,2747±0,0009
<b>30</b>	0,3 (1)	49,68±0,0416	1,0578±0,0006	0,0578±0,0006	0,1929±0,0006
	0,3 (2)	49,64±0,0395	1,0572±0,0006	0,0572±0,0006	0,1905±0,0006
	2,2 (1)	73,43±0,0989	1,5663±0,0009	0,5663±0,0009	0,2562±0,0009
	2,2 (2)	73,67±0,0903	1,5687±0,0009	0,5687±0,0009	0,2585±0,0009
<b>40</b>	0,3 (1)	49,61±0,3594	1,0565±0,0005	0,0565±0,0005	0,1884±0,0005
	0,3 (2)	49,57±0,0095	1,0557±0,0005	0,0557±0,0005	0,1852±0,0005
	2,2 (1)	72,73±0,0499	1,5488±0,0008	0,5488±0,0008	0,2495±0,0008
	2,2 (2)	72,55±0,0395	1,5450±0,0008	0,5450±0,0008	0,2477±0,0008
<b>50</b>	0,3 (1)	49,52±0,0350	1,0546±0,0005	0,0546±0,0005	0,1821±0,0005
	0,3 (2)	49,34±0,0081	1,0506±0,0005	0,0506±0,0005	0,1687±0,0005
	2,2 (1)	70,24±0,0770	1,4957±0,0008	0,4957±0,0008	0,2253±0,0008
	2,2 (2)	70,03±0,02516	1,4913±0,0008	0,4913±0,00086	0,2233±0,0008
<b>60</b>	0,3 (1)	49,06±0,0250	1,0447±0,0006	0,0447±0,0006	0,1490±0,0006
	0,3 (2)	49,21±0,0206	1,0482±0,0006	0,0482±0,0006	0,1600±0,0006
	2,2 (1)	70,72±0,0330	1,5059±0,0008	0,5059±0,0008	0,2299±0,0008
	2,2 (2)	71,33±0,1826	1,5188±0,0009	0,5188±0,0009	0,2358±0,0009

## APÊNDICE-B

Tabela de viscosidade obtida para o PMMA aditivado na concentração de 0,3% (m/m)

Dose (kGy)	Concentração (g/dL)	Tempo de efluxo da solução (s)	Viscosidade relativa	Viscosidade específica	Viscosidade reduzida (dL/g)
<b>0</b>	0,3 (1)	50,44±0,0141	1,0740±0,0006	0,0740±0,0006	0,2468±0,0006
	0,3 (2)	50,39±0,0355	1,0726±0,0006	0,0726±0,0006	0,2432±0,0006
	2,2 (1)	79,40±0,0616	1,6907±0,0010	0,6907±0,0010	0,3139±0,0010
	2,2 (2)	79,24±0,0037	1,6874±0,0009	0,6874±0,0010	0,3124±0,0010
<b>10</b>	0,3 (1)	50,31±0,0150	1,0713±0,0006	0,0713±0,0006	0,2377±0,0006
	0,3 (2)	50,31±0,0081	1,0712±0,0006	0,0712±0,0006	0,2376±0,0006
	2,2 (1)	77,55±0,0126	1,6513±0,0009	0,6513±0,0009	0,2961±0,0009
	2,2 (2)	77,37±0,0126	1,6475±0,0009	0,6475±0,0009	0,2943±0,0009
<b>20</b>	0,3 (1)	50,23±0,0095	1,0697±0,0006	0,0697±0,0006	0,2324±0,0006
	0,3 (2)	50,27±0,0097	1,0698±0,0006	0,0698±0,0006	0,2325±0,0006
	2,2 (1)	75,31±0,0741	1,6036±0,0009	0,6036±0,0009	0,2744±0,0009
	2,2 (2)	75,56±0,0457	1,6091±0,0009	0,6091±0,0009	0,2768±0,0009
<b>30</b>	0,3 (1)	50,05±0,0337	1,0658±0,0006	0,0658±0,0006	0,2195±0,0006
	0,3 (2)	50,07±0,0141	1,0662±0,0006	0,0662±0,0006	0,2206±0,0006
	2,2 (1)	74,18±0,0875	1,5797±0,0008	0,5797±0,0008	0,2635±0,0008
	2,2 (2)	75,06±0,0875	1,5982±0,0009	0,5982±0,0009	0,2719±0,0009
<b>40</b>	0,3 (1)	49,94±0,0503	1,0634±0,0006	0,0634±0,0006	0,2113±0,0006
	0,3 (2)	50,00±0,0346	1,0647±0,0006	0,0647±0,0006	0,2156±0,0006
	2,2 (1)	73,10±0,0580	1,5566±0,0009	0,5566±0,0009	0,2530±0,0009
	2,2 (2)	72,03±0,0222	1,5339±0,0009	0,5339±0,0009	0,2427±0,0009
<b>50</b>	0,3 (1)	49,87±0,0236	1,0619±0,0006	0,0619±0,0006	0,2065±0,0006
	0,3 (2)	49,86±0,0294	1,0616±0,0006	0,0616±0,0006	0,2057±0,0006
	2,2 (1)	71,71±0,0443	1,5270±0,0009	0,5270±0,0009	0,2396±0,0009
	2,2 (2)	71,86±0,0263	1,5302±0,0009	0,5302±0,0009	0,2410±0,0009
<b>60</b>	0,3 (1)	49,82±0,0056	1,0610±0,0006	0,0610±0,0006	0,2033±0,0006
	0,3 (2)	49,81±0,0141	1,0600±0,0006	0,0600±0,0006	0,2022±0,0006
	2,2 (1)	69,47±0,0141	1,4792±0,0008	0,4792±0,0008	0,2178±0,0008
	2,2 (2)	69,37±0,0387	1,4772±0,0008	0,4772±0,0008	0,2169±0,0008

Tempo de efluxo do solvente metil-etil-cetona 25<sup>o</sup>C

46,96±0,0206

## APÊNDICE-C

Massas molares viscosimétricas e recíprocos da massa molar viscosimétrica para o PMMA  
(0,3% m/m)

<b>Dose (kGy)</b>	<b>Massa molar viscoisométrica do PMMA controle</b>	<b><math>10^6/M_v</math> (mol/g)</b>	<b>Massa molar viscoisométrica do PMMA aditivado (0,3%)</b>	<b><math>10^6/M_v</math> (mol/g)</b>
0	75347,64	13,27	83084,96	12,03
10	72229,27	14,87	80032,14	12,50
20	64218,08	15,57	78206,32	12,79
30	58624,39	17,06	72097,34	13,87
40	56645,80	17,65	69720,95	14,34
50	52189,66	19,16	66404,37	15,06
60	42701,79	23,42	65947,33	15,16

## APÊNDICE-D

Tabela da máxima transmitância em  $\lambda = 580$  nm obtida para o PMMA

<b>Dose (kGy)</b>	<b>PMMA controle</b>	<b>PMMA aditivado (0,3%)</b>
0	89,20±1,13	89,80±0,56
30	88,15±1,20	86,55±0,35
60	88,65±0,70	85,20±0,28
90	87,95±0,21	85,55±1,05
120	87,85±0,21	84,80±0,70

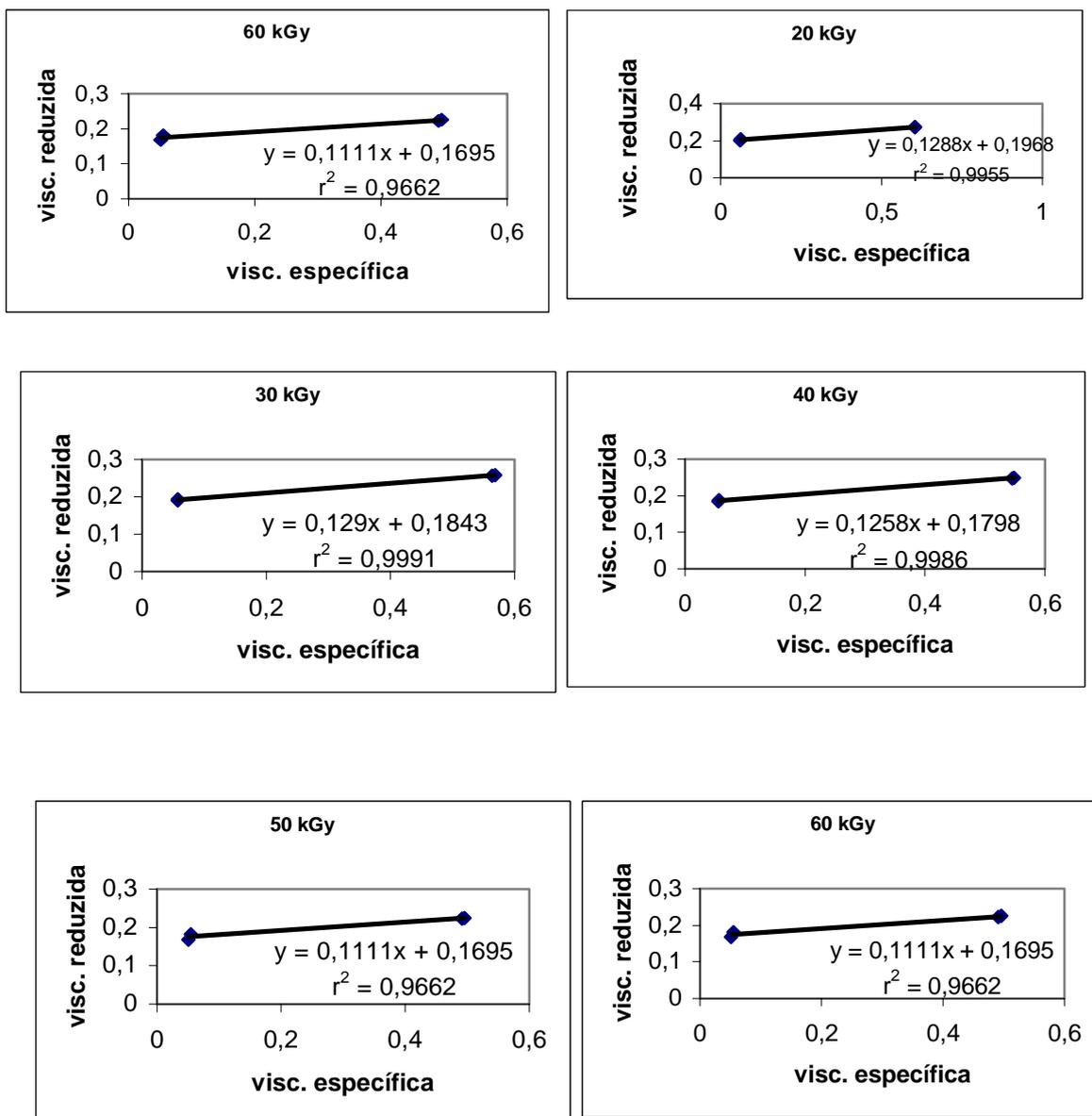
## APÊNDICE-E

Caracterização do PMMA nacional realizada pela indústria série DHLE  
(Resarbras da Bahia S.A)

<b>Propriedade</b>	<b>Método do teste ASTM</b>	<b>Valor</b>
Tensão na ruptura (5 mm/min)	D-638	68 MPa
Alongamento na ruptura (5 mm/min)	D-638	5%
Impacto izod (25°C)	D-256	14 J/m
Transmitância luminosa	D-1003	92%

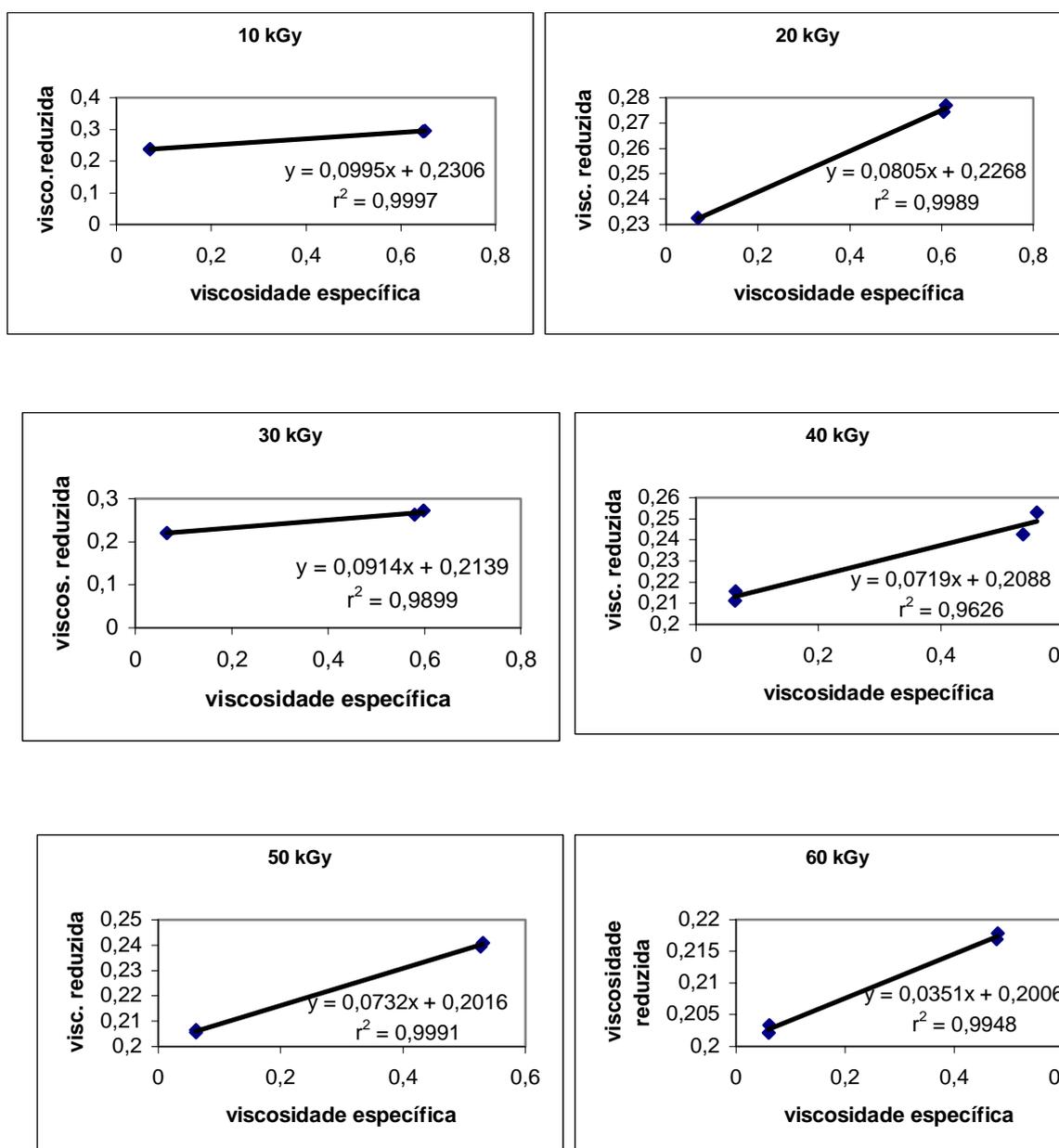
## APÊNDICE-F

Gráficos da viscosidade específica em função da viscosidade reduzida para o PMMA controle



## APÊNDICE-G

Gráficos da viscosidade específica em função da viscosidade reduzida para o PMMA aditivado a 0,3% (m/m)



## APENDICE H

Índice de degradação do PMMA em função dose de irradiação

Dose (kGy)	PMMA controle	PMMA aditivado (0,3%)
10	0,6	0,2
20	1,3	0,5
30	2,8	0,8
40	3,4	1,3
50	4,9	2,0
60	9,1	2,1

## APENDICE I

Trasmitância luminosa ( $\lambda=420$  nm) do PMMA em função da dose 7 dias após irradiação

Dose (kGy)	PMMA controle (%)	PMMA aditivado (0,3%) (%)
0	89,2 $\pm$ 1,7	89,7 $\pm$ 1,7
30	70,2 $\pm$ 1,1	68,9 $\pm$ 1,6
60	67,1 $\pm$ 1,2	66,8 $\pm$ 1,8
90	67,0 $\pm$ 1,3	62,3 $\pm$ 1,5
120	63,3 $\pm$ 1,2	61,0 $\pm$ 1,1

## APENDICE J

Índice de amarelamento para o PMMA 7 dias após a irradiação em função da dose

Dose (kGy)	PMMA controle (%)	PMMA aditivado (0,3%) (%)
30	18,9 $\pm$ 0,8	15,8 $\pm$ 0,7
60	23,2 $\pm$ 0,9	16,97 $\pm$ 0,8
90	23,5 $\pm$ 0,8	20,78 $\pm$ 0,6
120	27,7 $\pm$ 0,7	23,8 $\pm$ 0,8

## APENDICE K

Índice de refração do PMMA em função da dose

Dose (kGy)	PMMA controle (%)	PMMA aditivado (0,3%) (%)
0	1,4916 $\pm$ 2x10 <sup>-4</sup>	1,4913 $\pm$ 3x10 <sup>-4</sup>
10	1,4921 $\pm$ 2x10 <sup>-4</sup>	1,4921 $\pm$ 2x10 <sup>-4</sup>
30	1,4933 $\pm$ 3x10 <sup>-4</sup>	1,4939 $\pm$ 3x10 <sup>-4</sup>
60	1,4968 $\pm$ 2x10 <sup>-4</sup>	1,4965 $\pm$ 2x10 <sup>-4</sup>

## APENDICE L

Valores do índice de carbonila para o PMMA

<b>Dose (kGy)</b>	<b>PMMA controle</b>	<b>PMMA aditivado (0,3%)</b>
0	5,20	5,25
30	2,07	3,18
60	1,53	2,31

## APENDICE M

Valores do índice do grupo C-O para o PMMA

<b>Dose (kGy)</b>	<b>PMMA controle</b>	<b>PMMA aditivado (0,3%)</b>
0	3,94	4,05
30	3,29	3,32
60	1,09	1,82

## APENDICE N

Propriedade mecânica de módulo de elasticidade

<b>Dose (kGy)</b>	<b>PMMA controle (MPa)</b>	<b>PMMA aditivado (0,3%) (MPa)</b>
0	153,2±4,2	159,2±5,2
30	138,5±6,5	154,9±3,24
60	132,5±5,4	135,7±6,7
90	126,44±9,2	127,0±7,3
120	125,81±9,1	115,33±9,0

## APENDICE O

Propriedade mecânica de alongamento na ruptura

<b>Dose (kGy)</b>	<b>PMMA controle (%)</b>	<b>PMMA aditivado (0,3%) (%)</b>
0	7,2±0,6	8,2±0,4
30	5,3±0,7	6,9±0,8
60	3,5±0,5	5,5±0,5
90	3,9±0,8	5,1±1,2
120	2,2±0,5	4,5±0,9

## APENDICE N

## Propriedade mecânica de resistência à tração

<b>Dose (kGy)</b>	<b>PMMA controle (MPa)</b>	<b>PMMA aditivado (0,3%) (MPa)</b>
0	54,7±4,1	69,2±4,4
30	23,5±5,8	52,5±6,0
60	15,8±4,1	43,5±6,8
90	14,7±5,2	16,77±6,3
120	12,23±5,4	13,24±5,7