

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



PROCESSAMENTO POR FEIXE DE ELÉTRONS EM POLÍMEROS

Leonardo G. Andrade e Silva^{1*}, Djalma B. Dias¹, Leila F. de Miranda², Wilson A. P. Calvo¹

^{1*} – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP – São Paulo – SP - lgasilva@ipen.br

² - Universidade Presbiteriana Mackenzie – São Paulo – SP

Resumo: O objetivo deste trabalho é apresentar a utilização do processo de irradiação por feixe de elétrons em polímeros, proveniente dos aceleradores industriais de elétrons. Diversas são suas aplicações tais como, na irradiação de fios e cabos elétricos para as indústrias automobilística, aeronáutica, eletrodoméstica, naval e de computação. Estudou-se também o efeito das diferentes doses de radiação em mantas de polietileno de baixa densidade (PEBD), que depois de irradiadas e reticuladas foram expandidas termicamente formando assim a espuma. Além disso, prepararam-se hidrogéis a base de poli(N-vinil-2-pirrolidona) (PVP) utilizando o processo de irradiação por feixe de elétrons. Em todos os casos estudados determinaram-se as porcentagens de reticulação das amostras.

Palavras-chave: Radiação ionizante, polietileno de baixa densidade, hidrogéis, fios e cabos elétricos

Electron Beam Processing of Polymers

Abstract: The aim of this work is the use of electron beam produced by industrial electron accelerators to process polymers. There are several applications, such as, irradiation of wires and electric cables for automotive, aerospace, household appliance, naval and computing industries. The effect of different radiation doses in low density polyethylene (LDPE) was also studied. After irradiation and crosslinking it was thermally expanded forming LDPE foam. In addition, poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) (PVP) hydrogels using electron beam processing were prepared. In all cases studied crosslinking percentages of the samples were determined.

Keywords: Ionizing radiation, low density polyethylene, hydrogels, wires and electric cables

Introdução

O processamento por feixe de elétrons iniciou-se nos anos 50, mas vem sendo difundido somente nos últimos 30 anos. Isso se deve principalmente ao avanço da tecnologia dos aceleradores industriais de elétrons, trazendo um menor custo por quilowatt (kW), vantagens na química da radiação e a disponibilidade de formulações poliméricas desenhadas para este processo [1].

Diversos projetos de aceleradores industriais de elétrons foram adaptados para capacitá-los a atender uma rotina de irradiação de materiais, que variam desde películas até amostras mais volumosas. Assim, os aceleradores de feixe de elétrons atendem bem à irradiação em alta velocidade de filmes e camadas superficiais, além de peças mais espessas [2].

Os aceleradores de elétrons são bastante utilizados no processamento industrial, para reticulação de polímeros, cura por radiação de borrachas, tintas e adesivos, esterilização de dispositivos médicos-cirúrgicos, preservação e desinfestação de alimentos, entre outros. Suas vantagens incluem controle, flexibilidade da operação, capacidade elevada de processamento, custo favorável e possibilidade de interrupção da fonte de radiação [1].

As poliolefinas podem ser reticuladas por radiação, utilizando feixe de elétrons ou pelo processo químico, utilizando um peróxido como agente reticulante.

Em relação à irradiação de polímeros pode-se dizer que muitas vezes, os mesmos são irradiados para melhorar suas propriedades físico-químicas. A radiação ionizante, ao interagir com polímeros, transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações que podem ser permanentes em sua estrutura físico-química. Tais modificações podem resultar na reticulação ou na cisão das cadeias poliméricas, que são processos simultâneos e concorrentes, e cuja preponderância de um ou outro mecanismo depende, principalmente, da dose de radiação com que o material foi tratado, do tipo do polímero e das condições de irradiação [2,3,4]. Durante as últimas décadas vem crescendo a utilização industrial da radiação ionizante na reticulação de termoplásticos, com bons resultados em vários setores industriais.

Por meio de um controle rígido da dose e da taxa de dose de radiação, bem como da presença de outros componentes, a taxa de reticulação ou de degradação pode ser controlada com o objetivo de melhorar as propriedades dos polímeros irradiados. As modificações introduzidas nas moléculas poliméricas por radiação ionizante dependem do tipo e das características dos polímeros (massa molar, grau de cristalinidade e estrutura molecular), e das condições e do meio em que os polímeros foram irradiados (presença de oxigênio ou atmosfera inerte, solventes e aditivos) [1,5].

A utilização de feixe de elétrons em polímeros é bastante difundida. Atualmente são várias as aplicações do processo de irradiação por feixe de elétrons em polímeros, entre elas tem-se a irradiação de fios e cabos elétricos, mantas de PEBD, mantas em pneus que completam o sistema e conferem estanqueidade à cobertura vulcanizada e em diferentes tipos de polímeros, buscando a melhoria em suas propriedades ou a degradação, dependendo do uso final do produto. Também a irradiação com feixe de elétrons é utilizada na preparação de hidrogéis, compósitos e nanocompósitos, cura de revestimento, tintas e vernizes, reciclagem e enxertia, entre outras.

Neste trabalho será enfocada a irradiação de fios e cabos elétricos, mantas de PEBD e a obtenção de hidrogéis de PVP pelo processo de irradiação por feixe de elétrons.

Experimental

Irradiação das Amostras

Todas as amostras usadas neste trabalho foram irradiadas no acelerador industrial de elétrons, fabricado pela Radiation Dynamics Inc., modelo JOB 188, energia de 0,5 a 1,5MeV e corrente de 0,1 a 25mA em diferentes doses de radiação

Fração gel

A fração gel (porcentagem de reticulação) de um polímero é definida como a fração do polímero não solúvel no solvente em ebulição.

A porcentagem de PEBD reticulado foi obtida a partir da fração gel, determinada após um período de extração, em extratores Soxhlet, com xileno para PEBD e água no caso dos hidrogéis de PVP, sob fervura, de acordo com a norma ASTM D2765. As amostras permaneceram sob refluxo a 135°C e 100°C, respectivamente, durante 24 horas. Transcorrido este tempo, o conteúdo do balão foi pesado, após secagem até peso constante (cerca de 8h). O teor de gel foi calculado a partir das massas final e inicial, utilizando-se a Eq. (1):

$$\% \text{ de gel (reticulação)} = 100 - [(B - C)/A] \times 100 \quad (1)$$

Na qual,

A = massa inicial da amostra;

B = massa inicial da amostra junto com o suporte da amostra; e

C = massa final da amostra junto com o suporte.

Fios e Cabos Elétricos

Utilizou-se fio de PEBD contendo trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA) como agente reticulante para acelerar a reticulação do polímero irradiado. As doses de radiação utilizadas foram de 80, 100, 120 e 150kGy. Após a irradiação realizou-se o teste aquecendo-se o fio irradiado a uma temperatura de 250°C, para se verificar a eficiência da irradiação. Posteriormente, a porcentagem de PEBD reticulado foi obtida a partir da fração gel.

Manta de Polietileno

Utilizou-se o PEBD, com 5% de agente expensor, azodicarbonamida. Placas de polietileno com espessura de 1,91mm foram irradiadas em diferentes doses de radiação de 20, 30, 40, 60, 80 e 100kGy. Após a irradiação, as placas de polietileno reticulado foram expandidas para obtenção de espumas, em um forno com circulação forçada de ar. A temperatura utilizada foi de 229°C, ocorrendo a decomposição térmica da azodicarbonamida, gerando os gases N₂, CO e CO₂, com um tempo de expansão de 6 minutos.

É conveniente determinar a porcentagem de reticulação, pois o excesso de reticulação restringe a expansão da espuma, enquanto que a reticulação insuficiente resulta na ruptura das bolhas. A porcentagem de PEBD reticulado nas mantas foi obtida a partir da fração gel, determinada. As superfícies das amostras de espumas foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca JEOL JXA-6400. Neste caso, utilizou-se a metalização prévia das amostras com ouro.

Obtenção de Hidrogéis

As amostras foram preparadas adicionando-se a solução de poli(N-vinil-2-pirrolidona) PVP (8%) e poli(etileno glicol) PEG (3%) à solução de ágar (0,8%) aquecida a 100°C. As membranas, com espessura de 3mm, foram obtidas vertendo-se a solução quente em porta-amostras que, após esfriamento foram empacotadas e seladas com filme de polietileno. As amostras foram irradiadas por feixe de elétrons na dose de 25kGy. Foram determinadas as propriedades mecânicas (resistência à tração e alongamento na ruptura), intumescimento e fração gel dos hidrogéis obtidos.

Resultados e Discussão

Fios e Cabos Elétricos

Pelos resultados obtidos observou-se que a porcentagem de gel aumentou com o aumento da dose de radiação. Ao aquecer o fio na temperatura de 250°C, observou-se que o fio não irradiado fundiu, enquanto o irradiado permaneceu inalterado. Ao examinar os fios irradiados em diferentes doses o que apresentou melhor aspecto foi o irradiado a 120kGy, pois o irradiado a dose de 150kGy perdeu um pouco da sua flexibilidade e os irradiados nas doses de 80 e 100kGy apresentaram porcentagem de reticulação menores.

Manta de Polietileno

Na Fig. 1 é mostrado a relação entre a dose de radiação e a porcentagem de gel, quando o polietileno de baixa densidade (PEBD) foi irradiado a diferentes doses de radiação de 20, 30, 40, 60 e 80kGy.

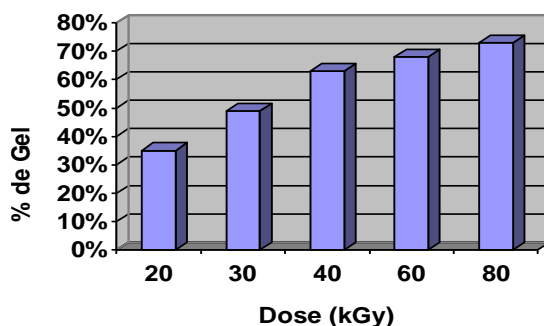


Figura 1. Porcentagem de gel em função da dose de radiação.

De acordo com a Fig. 1 observou-se que à medida que a dose de radiação aumenta a porcentagem de gel ou de reticulação também aumenta indicando que houve um acréscimo na reticulação do polímero.

Nas Fig. 2, 3 e 4 são mostradas as micrografias de MEV da superfície da espuma de PEBD reticulado com doses de 20, 40 e 60kGy.

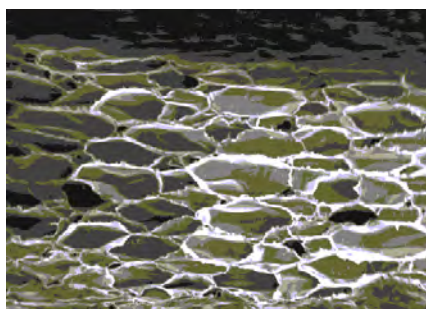


Figura 2 - Superfície da espuma de PEBD reticulado com dose de 20kGy.

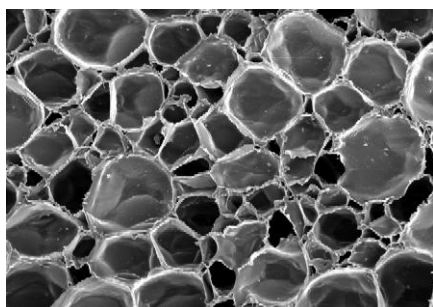


Figura 3 – Superfície da espuma de PEBD reticulado com dose de 40kGy.

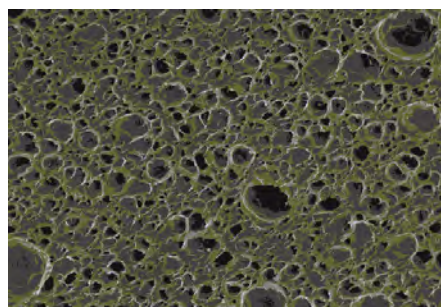


Figura 4 – Superfície da espuma de PEBD reticulado com dose de 60kGy.

O polietileno irradiado com doses de 20 e 40kGy produziram espumas com superfície homogênea, sendo que com dose de 40kGy a espuma apresentou uma estrutura celular mais lisa, enquanto que com 60kGy, as espumas obtidas apresentaram superfície rugosa e células não-uniformes. Com doses de 80 e 100kGy não ocorreu a formação de espumas. Portanto, uma maior porcentagem de reticulação inibe a formação da espuma de PEBD.

Obtenção de Hidrogéis

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da resistência à tração, alongamento na ruptura, intumescimento e fração gel para as amostras de hidrogéis de PVP (8%), PEG (3%) e Agar (0,8%) irradiadas com dose de radiação de 25kGy.

Tabela 1 – Propriedades dos hidrogéis de PVP (8%), PEG (3%) e Ágar (0,8%) irradiados com dose de radiação de 25kGy.

PROPRIEDADES	RESULTADOS
Resistência à tensão (MPa)	$0,028 \pm 0,001$
Alongamento na ruptura (%)	192 ± 24
Intumescimento	185 ± 6
Fração gel (%)	$95,26 \pm 1,16$

De acordo com os resultados apresentados na Tabela 1 pode-se afirmar que foi possível produzir hidrogéis utilizando feixe de elétrons com propriedades mecânicas e de absorção de água adequadas

para utilização como produto tópico. A vantagem do processo de irradiação do hidrogel por feixe de elétrons é que o produto obtido já é esterilizado durante seu preparo.

Conclusões

O processo industrial por radiação de fios e cabos elétricos é hoje em dia uma atividade rotineira, chegando-se a irradiá-los com dose de 120kGy e uma velocidade máxima de até 300 m/min, no tipo de acelerador utilizado. Assim, chega-se a irradiar quilômetros de fios e cabos elétricos em poucas horas. A grande vantagem é obter um produto de alto desempenho, utilizando uma quantidade menor de matéria prima e energia, com custo benefício melhor.

A reticulação do polietileno tem um grande efeito na obtenção da espuma, pois altera diretamente a formação das bolhas, que geram as células, durante o processo de expansão com a decomposição térmica do agente expensor. O tamanho das células também é influenciado pelo grau de reticulação. Nos casos em que o polietileno foi irradiado com doses de 80 e 100kGy, em função da alta porcentagem de reticulação e, durante o processo de expansão para formação da espuma, observou-se que não ocorreu o crescimento das células, impossibilitando, portanto, a formação da espuma. A análise em MEV permitiu observar que se podem obter espumas com doses de radiação de 20, 40 e 60kGy, sendo as espumas obtidas com doses de 40kGy as que apresentaram uma estrutura celular mais homogênea, sendo esta a dose absorvida considerada ideal para espumas com características melhores.

Utilizando-se o processo de irradiação por feixe de elétrons e dose de 25kGy foi possível produzir hidrogéis como produto tópico já radioesterilizado.

O processo de irradiação com feixe de elétrons é limpo, ou seja, não há adição de reagentes, que podem deixar resíduos, nem gerar produtos poluentes.

Referências Bibliográficas

1. D. W. Cleeg; A. A. Collyer, *Irradiation effects on polymers*, Elsevier Applied Science, New York, 1991.
2. J. W. T. Spinks; R. J. Woods, *An Introduction to Radiation Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1990.
3. M. C. C. Évora; O. L. Gonçalez; R. C. L. Dutra; M. F. Diniz; H. Wiebeck; L. G. Andrade e Silva. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2002, 12, 60.
4. H. Wilsky *Radiat. Phys. Chem.* 1987, 29, 1.
5. A. Charlesby, U.S. Patent 3 372 100, 1968.