



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE POR FEIXE
DE ELÉTRONS SOBRE O TERPOLÍMERO ACRILONITRILA
BUTADIENO ESTIRENO - ABS**

TÂNIA REGINA LOURENÇO LANDI

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientador:
Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

**São Paulo
2003**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE POR FEIXE DE
ELÉTRONS SOBRE O TERPOLÍMERO ACRILONITRILA
BUTADIENO ESTIRENO - ABS**

Tânia Regina Lourenço Landi



**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações**

Orientador:

Dr. Leonardo G. de Andrade e Silva

São Paulo

2003

Aos meus pais, Lourival e Sinhorinha
Ao meu marido, Antonio
Aos meus filhos, Henrique e Bárbara,
Pela compreensão e carinho.

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer a todos que ajudaram na realização deste trabalho:

- Ao Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva por sua dedicação, apoio e incentivo na minha formação.
- Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP.
- Aos colegas do Centro de Tecnologia das Radiações do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- Ao Dr. Hélio Wiebeck da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- À Engenheira Química Maria Aparecida da Silva Colombo.
- Ao Engenheiro Salmo Cordeiro do Rosário da Simoldes Plásticos Indústria Ltda..
- Ao Diretor Industrial Reynaldo Barsuglia e ao Gerente Industrial José Roberto Hummel da Indústria Viton Embalagens Ltda..
- Ao Gerente de Qualidade Alberto Pido e ao Gerente de Marketing Renato Massara da Indústria Wheaton do Brasil.
- Ao Engenheiro Davi Lourenço Galvão.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE POR FEIXE DE
ELÉTRONS SOBRE O TERPOLÍMERO ACRILONITRILA
BUTADIENO ESTIRENO – ABS**

Tânia Regina Lourenço Landi

RESUMO

O grande interesse no desenvolvimento das pesquisas envolvendo polímeros, tem como objetivo aumentar significativamente a qualidade do produto. As resinas de ABS (acrilonitrila, butadieno e estireno) são terpolímeros formados por um componente elastomérico e dois componentes termoplásticos amorfos. As três unidades monoméricas diferentes do terpolímero ABS contribuem separadamente para as características que o material exibe. A rigidez molecular do poliestireno proveniente do anel benzênico pendente a cadeia é responsável pelo módulo de flexão do ABS. O butadieno incorporado a acrilonitrila e ao estireno exerce forte influência na resistência ao impacto pois reduz a ligação entre as mesmas. A utilização deste terpolímero na engenharia tornou-se importante devido as suas propriedades mecânicas e principalmente pelas respostas deste a tensões ou deformações aplicadas. Os materiais poliméricos quando submetidos a ação da radiação ionizante sofrem modificações pela transferência de energia a estes materiais provocando principalmente excitação e

ionização das moléculas gerando reações químicas que podem produzir modificações permanentes na estrutura físico-química dos polímeros. As modificações induzidas podem resultar na degradação ou reticulação do material polimérico que pode resultar na melhoria de algumas de suas propriedades. Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da radiação ionizante, nas propriedades do terpolímero ABS por feixe de elétrons a diferentes doses. As propriedades estudadas foram: resistência à tração, deformação e alongamento na ruptura; resistência ao impacto Izod com entalhe; resistência à flexão; índice de fluidez; temperatura de amolecimento Vicat e temperatura de distorção térmica. Também foram realizados ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial e Análise Termogravimétrica (TGA). Os resultados dos experimentos mostraram que até a dose de 500 kGy, numa taxa de dose de 22,6 kGy/s, em presença de ar, predomina o processo de reticulação do ABS.

IONIZING RADIATION EFFECT STUDY BY ELECTRON BEAM ON ACRYLONITRILE BUTADIENE STYRENE – ABS TERPOLYMER

Tânia Regina Lourenço Landi

ABSTRACT

The great advantage in the researches involving development has as objective to increase significantly the quality of the products. The ABS (acrylonitrile, butadiene, styrene) resins are terpolymers formed by an elastomer and two thermoplastics amorphous components. The three different monomeric units from the terpolymer ABS contribute separately to the material characteristics exhibited. The molecular stiffness originating from polystyrene and the benzenic ring hanging on the chain is responsible for the flexion module ABS. The acrylonitrile and the styrene incorporated butadiene exercises strong influence in the resistance to the impact because it reduces the bonding among them. The engineering use of this terpolymer became important due their mechanical properties and mainly, for the responses of this to tensions or deformations applied. The polymeric materials, when submitted to the ionizing radiation are modified by the transference of energy to these materials, introducing excitation and ionization of the molecules, generating chemical reactions that can produce permanent modifications in the polymeric physicochemical structure. The

induced modifications can result in the polymeric material degradation or crosslinking, which can result in the improvement of some properties. This work has, as objective, to study the electron beam ionizing radiation effect, at different doses, in the properties of the polymer ABS. The studied properties were: tensile strength at break, elongation at break, Izod impact strength, flexural strength, melt flow index, Vicat softening temperature and the termic distortion temperature. Also researches on Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermogravimetric Analyses (TGA) were accomplished. From the experimental results, it was showed that for doses until 500 kGy, at 22.6 kGy/s dose rate, in the presence of air, the crosslinking process of ABS prevails.

SUMÁRIO

Página

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVO	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Terpolímero ABS (Acrilonitrila, Butadieno e Estireno)	19
3.2 Produção do ABS	21
3.3 Efeito da Radiação em Polímeros	22
3.3.1 Cisão da Cadeia Principal	25
3.3.2 Reticulação	26
3.4 Acelerador de Elétrons	26
3.5 Irradiação do ABS	29
3.6 Caracterização do ABS	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1 Matéria-Prima Utilizada	31
4.2 Injeção dos Corpos-de-Prova	31
4.3 Irradiação das Amostras	31
4.4 Caracterização das Amostras	32
4.4.1 Resistência à Tração	32

4.4.2 Resistência ao Impacto Izod com Entalhe	35
4.4.3 Resistência à Flexão	37
4.4.4 Índice de Fluidiez	38
4.4.5 Temperatura de Amolecimento Vicat	42
4.4.6 Temperatura de Distorção Térmica (HDT)	43
4.4.7 Análise Termogravimétrica (TGA)	46
4.4.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
6. CONCLUSÕES	68
7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	70
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

ÍNDICE DE TABELAS

- TABELA 1 – Distribuição do uso do ABS, em porcentagem, em diferentes indústrias. 16
- TABELA 2 – Principais empresas de produção de ABS e sua capacidade de produção. 17
- TABELA 3 - Resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura, deformação na ruptura de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação. 49
- TABELA 4 - Resistência ao Impacto Izod com Entalhe de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação. 54
- TABELA 5 - Resistência à Flexão de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação. 56
- TABELA 6 – Índice de Fluidiez de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação. 58
- TABELA 7 – Temperatura de distorção térmica (HDT) de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação. 60

TABELA 8 – Temperatura de amolecimento Vicat de amostras de ABS não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação. 62

TABELA 9 – Porcentagem de perda de massa de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação no segundo e terceiro estágio. 64

TABELA 10 – Temperatura de transição vítrea de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação. 66

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Estrutura molecular do ABS.	19
FIGURA 2 - Resistência à tração na ruptura do ABS em função da dose de radiação.	50
FIGURA 3 – Alongamento na ruptura do ABS em função da dose de radiação.	51
FIGURA 4 – Deformação na ruptura do ABS em função da dose de radiação.	52
FIGURA 5 – Resistência ao Impacto Izod com entalhe do ABS em função da dose de radiação.	55
FIGURA 6 – Resistência à flexão do ABS em função da dose de radiação.	57
FIGURA 7 – Índice de fluidez do ABS em função da dose de radiação.	59
FIGURA 8 – Temperatura de distorção térmica (HDT) do ABS em função da dose de radiação.	61
FIGURA 9 – Temperatura de amolecimento Vicat do ABS em função da dose de radiação.	63

FIGURA 10 – Temperatura de transição vítrea (Tg) do ABS em função da dose de radiação.

1. INTRODUÇÃO

O grande interesse no desenvolvimento das pesquisas envolvendo polímeros, tem como objetivo aumentar significativamente a qualidade do produto. O terpolímero ABS (acrilonitrila, butadieno e estireno), nome gerado das iniciais dos monômeros constituintes, foi introduzido em 1948 pela “VS Rubber Technology”.

As resinas de ABS são terpolímeros formados por um componente elastomérico e dois componentes termoplásticos amorfos¹.

As três unidades monoméricas diferentes do terpolímero ABS contribuem separadamente para as características que o material exhibe. A rigidez molecular do poliestireno proveniente do anel benzênico pendente a cadeia é responsável pelo módulo de flexão do ABS. O butadieno incorporado a acrilonitrila e ao estireno exerce forte influência na resistência ao impacto pois reduz a ligação entre os mesmos^{1,2,3}. Entretanto, o estireno sofre reação de hidrogenação, nitração e sulfonação com relativa facilidade. Os efeitos desta reação são a degradação e a descoloração do material.

A utilização deste terpolímero na engenharia tornou-se importante devido as suas propriedades mecânicas e principalmente pelas respostas deste a tensões ou deformações aplicadas.

Por meio do balanceamento destes três componentes, obtém-se excelentes relações custo/performance para o ABS tornando-o capaz de abranger uma grande variedade de mercado como componente em puxador e terminal de porta de geladeira, carcaça de eletrodomésticos (batedeira, máquina de lavar roupa, liquidificador, telefone, porta de forno microondas), tampa de bateria estacionária, carcaça de aspirador de pó, gabinete de microcomputadores, nas indústrias automobilística, eletro-eletrônica e de brinquedos entre outras².

O ABS possui contração de moldagem muito baixa associada a grande estabilidade que o qualifica para substituição de metais como o bronze e o alumínio na indústria de peças para bombas e filtros³.

Seu uso é muito difundido por sua aparência, pois o ABS aceita em sua superfície decoração de “hot stamping” e “silk screen” podendo ainda, ser metalizado e cromado⁴.

O polímero ABS na indústria automotiva compete com o polipropileno, mas em outras aplicações ele tem sido usado para substituir blendas termoplásticas⁵.

Na Tabela 1 é apresentada a distribuição do uso do ABS em diferentes indústrias.

TABELA 1 – Distribuição do uso do ABS, em porcentagem, em diferentes indústrias.

USOS DO ABS	PORCENTAGEM (%)
Indústria Automotiva	28
Aplicações Domésticas	21
Extrusão	11
Telefones	9
Rádio e Televisão	6
Brinquedos	6
Construção Civil	4
Diversos	15

Na Tabela 2 são apresentadas as principais empresas no mundo que são produtoras do ABS.

TABELA 2 – Principais empresas de produção de ABS e sua capacidade de produção.

Nome comercial	Empresas	Capacidade de Produção (10 ³ t/ano)
Cycolac	G.E. Plastics	548
Lutran	G.E. Monsanto	262
Magnum	Dow Chemical	230
Novodur	Bayer	124
Terluran	BASF	65

Este trabalho está dando continuidade aos estudos realizados no Centro de Tecnologia da Radiação do IPEN dentro da linha de pesquisa “Processamento e modificação de polímeros por radiação”. Vários estudos sobre o efeito da radiação em diferentes tipos de polímeros já foram estudados por este grupo⁵⁻¹⁴.

Nos dois últimos anos três dissertações sobre este tema também foram apresentadas¹⁵⁻¹⁷.

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da radiação ionizante neste caso feixe de elétrons, sobre as propriedades do ABS, por ser este polímero de características bem diferentes dos estudados até o momento e também por não ter sido encontrado na literatura estudos sobre o efeito da radiação neste terpolímero.

Existem muitas técnicas para o estudo destas propriedades, entre as quais destacam-se: resistência à tração na ruptura, flexão e impacto, índice de fluidez, ponto de amolecimento Vicat, temperatura de distorção térmica, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial, as quais foram utilizadas no presente trabalho.

A vantagem de utilização da radiação ionizante, do ponto de vista industrial é o aumento de algumas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e ópticas do polímero devido a reticulação, ou seja, formação de redes tridimensionais do sistema.

A radiação ionizante, neste caso por feixe de elétrons não cria radioatividade no material irradiado, sendo portanto, um processo seguro, não poluente e aplicável na indústria promovendo melhorias nas propriedades do material.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Terpolímero ABS (Acrilonitrila, Butadieno e Estireno).

Para entender as propriedades da resina de ABS, é importante entender inicialmente a estrutura dos polímeros que a compõe.

Na Figura 1 é mostrada a estrutura molecular do ABS.

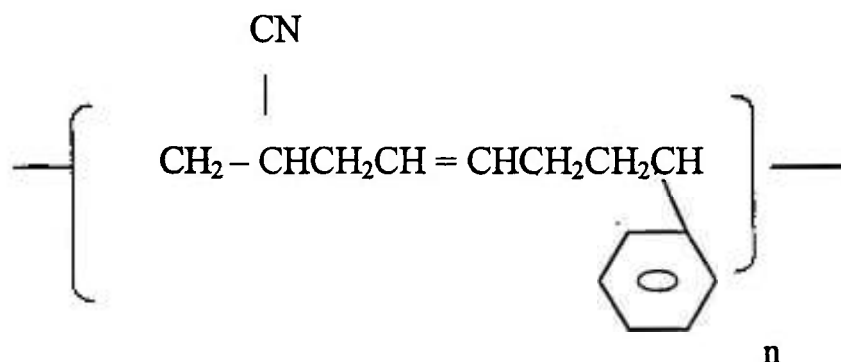


FIGURA 1 - Estrutura molecular do ABS.

Os componentes do terpolímero possuem diferentes composições químicas e coexistem em duas fases cuja compatibilidade é controlada pela sua estrutura e microestrutura química. Em todos os modelos químicos de ABS, a fase contínua (matriz) consiste no copolímero de estireno e acrilonitrila (SAN) e um elastômero baseado no butadieno forma a fase dispersa¹⁸⁻²⁰.

Devido a elevada energia de coesão e do parâmetro de solubilidade da poliacrilamida [$28,7 \text{ (MJ/m}^3)^{1/2}$], aumentando-se a concentração desta ocorrerá uma melhoria nas propriedades térmicas e químicas do ABS resultante. Por outro

lado, esta melhoria nas propriedades térmicas e químicas virá em detrimento da processabilidade. Assim o teor de acrilonitrila nos polímeros comerciais gira em torno de 20 a 30%. Para se conseguir um produto de alto impacto há a necessidade de se incorporar ao redor de 20% de borracha nitrílica reticulada.

Essa reticulação reduz a compatibilidade entre o copolímero estireno e acrilonitrila (SAN) e a borracha²¹.

Sendo amorfo, o ABS apresenta baixa contração durante o resfriamento no molde (0,5 – 0,7%) e boa estabilidade dimensional apesar desta ser ligeiramente afetada pela absorção de água²²⁻²⁴.

As principais propriedades da resina ABS são: resistência química que varia de média a alta, rigidez alta, dureza alta, estabilidade dimensional excelente, contração de moldagem alta e propriedades dielétricas boas²⁵⁻²⁷.

A resistência aos produtos químicos está diretamente ligada à quantidade de acrilonitrila presente na resina. Quanto maior a porcentagem de acrilonitrila, maior é a resistência química. Geralmente as resinas de ABS são resistentes à água, soluções alcalinas, ácidos orgânicos, ácidos minerais diluídos e muitas soluções salinas. São atacados por hidrocarbonetos aromáticos, acetona, éteres, ésteres, hidrocarbonetos clorados, ácidos minerais e orgânicos²⁸⁻²⁹.

3.2 Produção do ABS

O ABS pode ser produzido por polimerização em emulsão, polimerização em massa ou pelos dois processos combinados. O principal componente da matriz ABS são os copolímeros de estireno-acrilonitrila (SAN). A produção separada de borracha e a matriz de SAN tem uma vantagem pois as propriedades de cada componente pode ser controlada independentemente e diferentes processos de produção podem ser usados para a borracha e para a matriz de SAN³⁰.

A polimerização em massa inicia-se com uma base de borracha produzida separadamente. O composto é produzido em um processo contínuo por meio de diversos estágios. O índice de borracha é limitado a 20% em peso por razões de viscosidade.

Esse processo pode ser dividido em três etapas:

- O substrato de borracha é dissolvido na mistura de monômeros.
- A mistura borracha-monômero é pré-polimerizada com mistura contínua.
- A mistura polímero-monômero é polimerizada em um reator.

O processo combinado inclui:

- A produção da borracha por polimerização em emulsão e produção da matriz por polimerização em massa.
- A adição de emulsão de borracha, com ou sem SAN ou copolímeros de α - metilestireno - acrilonitrila (que dão resistência à altas temperaturas), para formar compostos moldados de ABS.

3.3 Efeito da Radiação em Polímeros

A interação da radiação de alta energia com a matéria pode promover três efeitos principais: alterações nos núcleos atômicos tendo como consequência a formação de novos isótopos ou elementos; deslocamento de núcleos que é um fator importante e distúrbios na eletrosfera o que conduz à ionização e excitação. O tipo de efeito dependerá da energia de radiação envolvida no processo ³¹⁻³⁴.

A absorção da energia proveniente da radiação ionizante inicia uma seqüência de inúmeros eventos. Esses eventos são complexos e podem ser divididos em três estágios consecutivos diferentes³⁵.

1- Estágio físico (10^{-18} s a 10^{-15} s): a energia transferida provoca excitações moleculares e ionização. As espécies formadas são muito instáveis sofrendo reações secundárias tanto espontaneamente como por colisão com moléculas vizinhas.

2 - Estágio físico-químico (10^{-14} s a 10^{-11} s): formação de espécies secundárias reativas e radicais livres.

3- Estágio químico (10^{-10} s em diante): o sistema restabelece o equilíbrio térmico. As espécies reativas continuam a reagir entre si e com outras espécies vizinhas.

Os tipos de radiações ionizantes mais empregados em processos industriais são a radiação gama proveniente de fontes radiosotópicas e feixe de elétrons de alta energia proveniente de aceleradores.

O mecanismo de interação desses dois tipos de radiação com a matéria é bastante semelhante. Com feixe de elétrons, os elétrons incidentes junto com os elétrons secundários gerados pela colisão com as moléculas dão origem a radicais livres, íons, íons radicais, produtos gasosos, entre outros.

No caso da radiação gama, o bombardeamento dos materiais dá origem a elétrons secundários que então, reagem de maneira similar aos elétrons.

A diferença entre raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co e os elétrons oriundos de um acelerador industrial é o poder de penetração.

A radiação gama tem um grande poder de penetração, mas taxa de dose baixa (10^2 - 10^4 Gy/h) comparado ao feixe de elétrons gerado por um acelerador

que tem um poder de penetração menor, mas uma taxa de dose alta (10^2 - 10^4 kGy/h).

A faixa de penetração efetiva de um feixe de elétrons chega a ser quase proporcional ao seu nível de energia ($0,4 \text{ g/cm}^2$ por MeV).

Industrialmente, as fontes radioisotópicas são utilizadas quando um material volumoso precisa ser uniformemente irradiado. Os aceleradores de elétrons são usados quando se quer irradiar grandes superfícies com pequenas espessuras.

O efeito da radiação ionizante em polímeros possuem principalmente, duas aplicações economicamente viáveis; a modificação de polímeros por meio de processos de reticulação e degradação, e a esterilização de produtos farmacêuticos entre outros.

O estudo do efeito da radiação em polímeros é de grande interesse e importância pois ao serem submetidos a radiação sofrem modificações em suas propriedades³⁵⁻³⁷.

Assim sendo, quando a radiação interage com a molécula polimérica as seguintes reações podem ocorrer:





Sendo: E_t : energia transferida,

PI: potencial de ionização.

Ao interagir com o polímero a energia da radiação é transferida para o sistema eletrônico dos átomos das moléculas. Esta energia transferida é suficiente para romper as ligações químicas e as espécies formadas apresentam alta energia cinética, portanto pode ocorrer a reticulação ou a cisão das cadeias poliméricas.

3.3.1 Cisão da cadeia principal (degradação)

Todo processo que conduz a uma mudança drástica de propriedades consideradas importantes para uma aplicação específica do polímero pode ser incluído no termo degradação. Na maioria dos casos as mudanças são manifestadas por meio das reações de cisão nas cadeias das macromoléculas, mas também podem ser causadas pela quantidade excessiva de reticulação.

Devido à alta energia da radiação ionizante tal evento é comum e aleatório em polímeros e nem sempre predominante. A predominância depende da dose, taxa de dose e estrutura química do polímero. A cisão promove a redução da massa molar do polímero, da viscosidade, da resistência mecânica do material e um rearranjo dos grupos próximos ao ponto de cisão³⁸⁻⁴⁰.

3.3.2 Reticulação

O processo de reticulação induzido por radiação ionizante ocorre, principalmente, por meio da recombinação entre radicais formando redes tridimensionais do polímero irradiado.

Os efeitos da reticulação são manifestados no aumento da massa molar, da viscosidade e na diminuição da solubilidade do polímero irradiado. Vários são os parâmetros que influenciam na eficiência do mecanismo de reticulação, tais como: dose, taxa de dose, concentração, entre outros. Entretanto, a sensibilidade à variação de tais parâmetros depende do tipo e tamanho das cadeias como também, da morfologia do polímero³⁸⁻⁴⁰. Um aspecto importante da reticulação, do ponto de vista industrial, é o aumento da resistência mecânica dos polímeros com o aumento de redes tridimensionais do sistema.

3.4 Acelerador de Elétrons

Neste trabalho foi utilizada a radiação ionizante proveniente de um acelerador de elétrons.

O acelerador de elétrons usa a energia elétrica para gerar elétrons. Estes elétrons são focados, em forma de um feixe linear, por campos magnéticos e são acelerados quase à velocidade da luz por meio de diferença de potencial.

Este processo é similar àquele que ocorre no interior de um tubo de televisão que projeta um feixe de elétrons sobre uma tela para criar uma imagem.

O processo por feixe de elétrons é portanto, uma técnica de manufatura no qual é usado o foco do feixe de alta energia dos elétrons produzido pelo acelerador de elétrons que promove transformações químicas no produto a ser irradiado.

O equipamento Dynamitron (Marca registrada da RDI) foi projetado e produzido pela Radiation Dynamics, Inc (RDI) é um avançado estado da arte em aceleradores de elétrons.

Neste trabalho usou-se o Dynamitron Job 188 instalado no Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN com energia de 1,5 MeV, corrente de 25 mA e potência de 37,5 kW com varredura de feixe que varia de 60 a 120 cm.

Este acelerador de elétrons possui um painel oscilador que transforma 440 AC (fornecido pela Eletropaulo) para até 10.000 V com uma frequência de 100 kHz gerado pelo painel oscilador e transformado numa ordem de tensão de 1.500 kV (1.500.000 V) de corrente contínua DC. Como a tensão dentro do vaso é muito alta utiliza-se um gás isolante (SF_6 hexafluoreto de enxofre) para isolamento elétrica. Com a tensão gerada no vaso de pressão de até 1.500.000 DC polariza-se o tubo de aceleração (“Beam tube assembly”), onde determina-se a energia de penetração do feixe de elétrons. Assim sendo, polarizando o tubo de aceleração com 1.500.000 V tem-se a energia de 1,5 MeV.

Para polarizar o filamento tira-se uma pequena tensão de 0 a 8,2 V da alta tensão (gerada no vaso de pressão) e polariza-se o filamento de tungstênio, e por meio do seu aquecimento, é gerada a corrente de feixe do acelerador de elétrons sendo para o Dynamitron Job 188 (IPEN) no máximo de 25 mA.

O sistema de varredura (“optics and scan system”) contém várias bobinas que são utilizadas para centralizar e varrer o feixe de elétrons de 60 a 120 cm. Essas bobinas são polarizadas com uma certa tensão/freqüência na qual é determinada a freqüência de varredura. No Dynamitron Job 188 a freqüência é de 100 Hz.

No sistema a vácuo do Dynamitron Job 188 é utilizado uma bomba mecânica de vácuo e uma difusora e outros periféricos de vácuo, chegando o vácuo ser da ordem de 10^{-6} a 10^{-7} Torr. Ficam em vácuo o filamento, a parte interna do tubo de aceleração e o sistema de varredura (“scan horn”), sendo fechado por uma janela de titânio.

O sistema de controle no Dynamitron Job 188 é feito por meio de sistemas e sinais analógicos de controle.

O acelerador de elétrons possui um sistema de segurança, conforme padrões internacionais e norma CNEN. Utilizam-se “interlocks”(“microswitchs” nas portas e acessos ao acelerador), fotocélulas, tapetes capacitivos e também dispõe-se de detetores de radiação tudo controlado por microcomputadores e circuito fechado de TV.

A tecnologia de feixe de elétrons não cria nenhuma radioatividade no material irradiado, portanto é um processo limpo, seguro e não poluente.

As aplicações utilizando aceleradores de elétrons têm crescido bastante no mundo e no Brasil. Entre elas pode-se citar a reticulação nos isolantes de fios e cabos elétricos; vulcanização de borrachas; cura de resinas, tintas e vernizes; espuma de polietileno; produção de tubos e embalagens termorretráteis para alimentos; esterilização de produtos médicos cirúrgicos; desinfestação de gêneros alimentícios, entre outras.

3.5 Irradiação do ABS

Nos últimos anos vem crescendo a utilização industrial da radiação ionizante para reticular termoplásticos. Por meio de um controle rígido de taxa de dose e dose de radiação, bem como a presença de outros componentes, a taxa de reticulação e 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 o meio em que os polímeros foram irradiados (presença de oxigênio, solventes e aditivos).

3.6 Caracterização do ABS

A caracterização do ABS tem a finalidade de estudar mudanças na estrutura molecular polimérica quando submetida a radiação ionizante.

Estas mudanças afetam as propriedades fisico-químicas, térmicas, mecânicas, elétricas e ópticas das moléculas poliméricas. Existem muitas técnicas para o estudo destas propriedades, entre as quais destacam-se: resistência à tração, flexão, impacto, índice de fluidez, ponto de amolecimento Vicat, temperatura de distorção térmica, termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial, as quais foram utilizadas no presente trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Matéria – Prima Utilizada

Este trabalho foi realizado com a resina de ABS Cicolac MAS 1000 fornecida pela Indústria de Plásticos GE do Brasil. A densidade da resina virgem é de $1,19 \text{ g/cm}^3$ e o índice de fluidez é de 19 g/10 min. Primeiramente a resina de ABS foi seca por 4 horas a uma temperatura de 100°C . Posteriormente ela foi extrudada em extrusora tipo cascata 90/110mm, rosca tipo universal. A temperatura de trabalho variou de 220°C a 260°C .

4.2 Injeção dos Corpos-de-Prova

Foi utilizado apenas um molde para a obtenção dos corpos-de-prova. Este molde possui duas cavidades: uma para o corpo-de-prova de resistência ao impacto Izod e outra para o corpo-de-prova de resistência à tração.

4.3 Irradiação das Amostras

As irradiações das amostras de ABS foram realizadas em um acelerador de elétrons tipo JOB 188 de energia de 0,5 a 1,5 MeV e corrente de 0,1 a 25 mA, do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN. As amostras foram

irradiadas nas doses de 25, 100, 300 e 500 kGy com uma taxa de dose de 22,6 kGy/s.

4.4 Caracterização das Amostras

Neste trabalho para caracterização das amostras de ABS não irradiadas e irradiadas os seguintes ensaios foram realizados:

- Resistência à Tração,
- Resistência ao Impacto Izod com Entalhe,
- Resistência à Flexão,
- Índice de Fluidez,
- Temperatura de Distorção Térmica (HDT),
- Temperatura de Amolecimento Vicat,
- Análise Termogravimétrica (TGA),
- Caloria Exploratória Diferencial (DSC).

4.4.1 Resistência à Tração

Este ensaio tem como objetivo determinar a resistência à tração do terpolímero ABS. A propriedade mecânica de resistência à tração traduz o quanto o polímero resiste sob tensão e qual o seu alongamento. O ensaio de

tração traduz a resistência dos mesmos ao comportamento de deformação mecânica do polímero fundamentado na viscoelasticidade desse material.

A facilidade de execução e a reproduzibilidade dos resultados tornam o ensaio de tração na ruptura o mais importante de todos os ensaios na determinação de propriedades mecânicas do material.

A aplicação de uma força no sólido promove uma deformação do material na direção do esforço. O ensaio de tração consiste em submeter um material a um esforço que tende a esticá-lo ou alongá-lo. Geralmente, o ensaio é realizado num corpo-de-prova de forma e dimensões padronizadas para que os resultados possam ser comparados. Esse corpo-de-prova é fixado em uma máquina de ensaios que aplica esforços crescentes na sua direção axial, sendo medidas as deformações correspondentes. Os esforços ou cargas são medidos na própria máquina de ensaio e o corpo-de-prova é levado até a ruptura. Os ensaios de tração permitem medir satisfatoriamente a resistência do material.

A uniformidade da deformação permite ainda obter medições precisas da variação dessa deformação em função da tensão aplicada e termina no momento em que é atingida a carga máxima suportada pelo material e começa a aparecer o fenômeno de estrição ou redução da seção do corpo-de-prova^{36,41}.

Neste ensaio os seguintes parâmetros podem ser determinados: ductilidade, resiliência, tenacidade, módulo de elasticidade, resistência à tração na ruptura, deformação na ruptura e o alongamento na ruptura.

O polímero ao ser deformado apresenta características viscosas em razão do atrito entre as moléculas poliméricas e as características elásticas do polímero ao variar o ângulo de ligação entre os átomos de carbono na cadeia principal .

A tensão é definida como a força aplicada pela área da seção solicitada, enquanto a deformação é caracterizada pelo estiramento do corpo-de-prova. Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D 638⁴² no Laboratório de Análise Mecânica do CTR do IPEN, no dinamômetro da marca Instron (modelo 5567), com uma velocidade de ensaio de 50 mm/min.

Os corpos-de-prova irradiados, bem como os não irradiados, foram acondicionados por um período de 40 horas, em um ambiente de temperatura de 23+/-2°C e umidade relativa de 50+/-5%.

Para cada corpo-de-prova determinou-se a força necessária para ruptura do material.

A tensão de tração na ruptura é dada pela razão entre a força de ruptura e a área da seção transversal inicial do corpo-de-prova, conforme a equação 4 .

$$\sigma_r = \frac{F_r}{A_0} \quad (4)$$

Sendo:

σ_r = tensão na ruptura sob tensão,

F_r = força de ruptura,

A_0 = área da seção transversal inicial do corpo-de-prova.

O alongamento na ruptura é obtido por leitura direta no equipamento cuja unidade de comprimento é em milímetros.

A deformação na ruptura é obtida por leitura direta no equipamento e corresponde a deformação percentual do corpo-de-prova.

Neste trabalho foram realizados ensaios de resistência à tração na ruptura, deformação na ruptura e alongamento na ruptura em dez amostras referentes a cada dose de radiação estudada.

4.4.2 Resistência ao Impacto Izod com Entalhe.

Neste ensaio é determinada a energia necessária para romper o corpo-de-prova por meio de uma ação de impacto. A energia necessária para romper o corpo-de-prova é a soma da energia necessária para deformá-lo, iniciar sua fratura e propagar a fratura pela sua seção transversal, como a energia necessária para alcançar o rompimento final do corpo-de-prova.

O ensaio de impacto escolhido foi o impacto Izod com entalhe, utilizado para localizar a sua ruptura e produzir um estado triaxial de tensões. A energia que o corpo-de-prova absorve, para se deformar e romper, é medida pela diferença entre a altura atingida pelo martelo antes e após o impacto,

multiplicada pelo peso do martelo. A propriedade mecânica sob impacto do ABS consiste na habilidade do polímero resistir à fratura sob uma tensão aplicada a elevada velocidade. Pela medida da área da seção entalhada do corpo-de-prova, pode-se então obter a energia absorvida por unidade de área.

Quanto menor for a energia absorvida, mais frágil será o comportamento do material àquela sollicitação dinâmica. Os resultados do ensaio podem ser expressos também em função da energia cinética utilizada para romper o corpo-de-prova. A energia medida em Joule, obtida diretamente no equipamento é dividida pela espessura do corpo-de-prova ao longo do entalhe.

Os corpos-de-prova foram preparados de acordo com a norma ASTM D 256⁴³. Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Simoldes Plásticos Indústria Ltda..

Os corpos-de-prova irradiados, bem como os não irradiados, foram acondicionados por um período de 40 horas, em um ambiente de temperatura de 23+/-2°C e umidade relativa de 50+/-5%.

Foram realizados ensaios de resistência ao impacto em dez amostras referentes a cada dose de radiação estudada.

4.4.3 Resistência à Flexão

Este ensaio tem como objetivo determinar a capacidade que um material possui em resistir a flexão gerada por forças aplicadas perpendicularmente ao seu eixo longitudinal. As tensões induzidas em razão das cargas de flexão são combinações de tensões de tração e compressão. Os valores obtidos para flexão são calculados em função da tensão máxima suportada pelo corpo-de-prova. Os valores dessa propriedade foram determinados segundo a norma ASTM D 790⁴⁴.

Foram realizados ensaios de resistência à flexão em dez amostras referentes a cada dose de radiação estudada.

Cada corpo-de-prova foi posicionado sobre dois pontos do suporte inferior do equipamento, a uma distância de 64 mm do ponto de aplicação e a velocidade de movimentação do ponto de tensão foi de 1,3 mm/minuto. Para cada corpo-de-prova determinou-se a força aplicada em função da deformação ocorrida, sendo que a unidade utilizada nas determinações foi em N/mm².

A tensão na flexão é determinada por meio da equação 5:

$$\sigma_f = \frac{3PL}{2bd^2} \quad (5)$$

sendo:

σ_f = tensão na superfície externa no ponto médio dos suportes,

P = força num ponto do diagrama força x deformação, aplicada ao corpo-de-prova,

L = distância entre os suportes,

b = largura do corpo-de-prova,

d = espessura do corpo-de-prova.

Os ensaios de resistência à flexão foram realizados no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Simoldes Plásticos Indústria Ltda..

Os corpos-de-prova irradiados, bem como os não irradiados, foram acondicionados por um período determinado de 40 horas, em um ambiente de temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50\pm 5\%$.

4.4.4 Índice de Fluidiez

Este ensaio tem como objetivo determinar a velocidade de extrusão do polímero ABS fundido por meio de uma pequena matriz. O ensaio de índice de fluidez (IF) para material termoplástico obedece a norma ASTM D 1238⁴⁵, condição L. A unidade usual do índice de fluidez é g/10 min, que é a massa extrudada em 10 minutos.

O instrumento utilizado para determinação do índice de fluidez foi o Plastômetro de extrusão, que opera a uma temperatura determinada e consiste num cilindro de aço, fixado numa posição vertical. O comprimento do cilindro deve estar entre 115 mm e 180 mm e o diâmetro interno ao longo de todo o comprimento uniforme do cilindro, medindo entre 9,500 a 10,000 mm com tolerância de $\pm 0,025$ mm. A base do cilindro deve ser termicamente isolada, de forma que a área exposta seja inferior a 400 m^2 , sendo recomendável que o material isolado usado seja o politetrafluoroetileno (com espessura em torno de 3 mm), de modo a evitar a aderência do extrudado.

A superfície interna do cilindro deve ser convenientemente endurecida e não inferior a 500 Vickers de dureza (HV). O pistão de aço deve ter um comprimento útil que seja no mínimo tão longo quanto o cilindro ($6,35 \pm 0,10$ mm). O diâmetro da cabeça do pistão deve ser inferior ao diâmetro interno do cilindro em ($0,075 \pm 0,015$ mm). É necessário que se conheça o diâmetro da cabeça com exatidão de 0,025 mm. A borda inferior do pistão deve ter um raio de 0,4 mm e a superior deve ter suas bordas cortantes removidas. Acima da cabeça, o pistão deve ter o seu diâmetro reduzido para cerca de 9 mm. Um pino pode ser inserido na extremidade superior do pistão a fim de suportar a carga removível e o pistão deve ser termicamente isolado da carga.

O sistema de aquecimento e controle de temperatura deve ser tal que a temperatura selecionada do material do cilindro não possa exceder em $0,5^\circ\text{C}$. Por esta razão é necessário um controle automático de temperatura.

O termômetro de mercúrio ou outro dispositivo de medida de temperatura deve ser colocado tão próximo quanto possível do orifício do cilindro e a 15 mm de sua base, possibilitando medições de temperatura com incerteza de +/- 0,1°C⁴⁵.

A carga removível, no topo do pistão, consiste num conjunto de pesos que podem ser ajustados de modo que a massa combinada da carga e pistão seja calculada conforme a equação 6.

$$M = \frac{k D^2}{d^4} \quad (6)$$

Sendo:

M = massa combinada da carga com a matriz,

k = fator dependente da matriz, correspondendo a uma faixa de tensão de cisalhamento,

D = diâmetro da cabeça do pistão, medido em milímetros, com precisão de +/- 0,025 mm,

d = diâmetro da matriz, com precisão de 0,005 mm.

As medidas devem ser feitas a uma temperatura ambiente de (23+/-2°C), temperatura de ensaio em 200°C e carga nominal com 5 quilogramas.

O índice de fluidez deve ser expresso com dois algarismos significativos, em gramas pelo tempo de referência, conforme a equação 7.

$$IF = \frac{sm}{t} \quad (7)$$

Sendo:

IF = índice de fluidez,

s = tempo de referência em segundos, ou seja, o tempo escolhido ao qual os intervalos de tempo de corte foi de 600 segundos,

m = massa média dos extrudados em gramas,

t = intervalo de tempo em segundos, no qual as amostras foram recolhidas.

Os ensaios de índice de fluidez foram realizados no plastômetro do Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Simoldes Plásticos Indústria Ltda., de acordo com a norma ASTM D 1238⁴⁶.

Os corpos-de-prova irradiados, bem como os não irradiados, foram acondicionados por um período de 40 horas, em um ambiente de temperatura de 23+/-2°C e umidade relativa de 50+/-5%. Foram realizados ensaios de índice de fluidez em dez amostras referentes a cada dose de radiação estudada.

4.4.5 Temperatura de Amolecimento Vicat.

Este ensaio tem como objetivo comparar as características de amolecimento por calor de materiais termoplásticos. O método consiste em utilizar o princípio de penetração de uma agulha num corpo-de-prova termoplástico até a profundidade de 1 mm, sob uma carga específica, elevando-se a temperatura a uma velocidade uniforme.

O equipamento consiste de um recipiente com líquido para transferência de calor, agitador, termômetro e aquecedor. O recipiente de aquecimento deve ser equipado com um sistema de controle que permita elevar a temperatura uniformemente à velocidade de 50°C/h ou 120°C/h ⁴⁶.

Neste trabalho foi empregado a carga de 9,81N e uma velocidade de elevação de temperatura de 50°C/h .

O corpo-de-prova deve ter entre 3 e 6 mm de espessura e no mínimo 10 mm^2 de área. As superfícies devem ser planas, paralelas e isentas de imperfeições.

O ensaio inicia-se a temperatura ambiente ($23^{\circ}\text{C}\pm 2^{\circ}\text{C}$). Coloca-se o corpo-de-prova horizontalmente sob a agulha com a placa, sendo que a carga total sobre o corpo-de-prova deverá ser de 9,81N.

A temperatura de amolecimento Vicat será indicada no micrômetro quando a penetração atingir 1mm.

Os ensaios de temperatura de amolecimento Vicat foram realizados no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Simoldes Plásticos Indústria Ltda., de acordo com a norma ASTM D 1525⁴⁶.

Os corpos-de-prova irradiados e não irradiados, foram acondicionados por um período de 40 horas, a temperatura ambiente de $23 \pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa $50 \pm 5\%$.

Foram realizados ensaios de temperatura de amolecimento Vicat em dez amostras referente a cada dose de radiação estudada.

4.4.6 Temperatura de Distorção Térmica (HDT)

Este ensaio tem como objetivo determinar a temperatura na qual o corpo-de-prova é submetido a uma tensão de flexão especificada, elevando-se a temperatura a uma velocidade uniforme.

O equipamento consiste de um banho termostático, suporte de corpo-de-prova e um indicador de deflexão.

No banho termostático, o corpo-de-prova deve ser apoiado horizontalmente em suporte de metal tendo entre si a distância de 100 mm.

A carga deve ser aplicada na superfície do corpo-de-prova verticalmente e no centro ente os suportes.

O indicador de deflexão é um relógio comparador de profundidade, com mostrador graduado em divisões de 0,01 mm.

O equipamento deve estar provido de um conjunto de pesos que permita a aplicação de uma tensão máxima de $1,81\text{N/mm}^2$.

A carga é calculada pela equação 8:

$$P = \frac{2Sbd^2}{3l} \quad (8)$$

Sendo:

P = Carga de $1,81\text{ N/mm}^2$,

S = Máxima tensão aplicada ao corpo-de-prova,

b = Largura do corpo-de-prova em mm,

d = Profundidade do corpo-de-prova em mm,

l = Distância entre os suportes de corpo-de-prova em mm.

Deve-se usar termômetro de mercúrio tipo imersão parcial, graduado em grau Celsius, e o erro na escala em qualquer leitura não deve exceder a $0,5^\circ\text{C}$.

O corpo-de-prova deve ter as seguintes dimensões: 127mm de comprimento, 13mm de profundidade e largura entre 3 a 13mm. Suas superfícies devem ser planas, sólidas e livres de imperfeições.

O corpo-de-prova deve ser colocado no aparelho com sua profundidade em um plano vertical.

O termômetro deve ficar a uma distância do corpo-de-prova inferior a 10 mm, porém não deve tocá-lo. A temperatura do banho deve estar entre 20 e 23°C no início do ensaio.

A carga de $1,81\text{N/mm}^2$ calculada pela fórmula da equação 8 deverá ser aplicada durante 5 minutos; ajustar o ponteiro indicador de deflexão para o ponto zero e iniciar o aquecimento. A temperatura do banho deve ser elevada de $2^\circ\text{C}/\text{min}$.

A temperatura de distorção térmica é a temperatura na qual o corpo-de-prova atinge deflexão de 0,25 mm.

Os ensaios de temperatura de distorção térmica foram realizados no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Simoldes Plásticos Indústria Ltda., de acordo com a norma ASTM 648⁴⁷.

Os corpos-de-prova irradiados, bem com os não irradiados foram acondicionados por um período de 40 horas, em um ambiente de temperatura de $23\pm 2^\circ\text{C}$ e umidade relativa de $50\pm 5\%$.

Foram realizados ensaios de temperatura de distorção térmica em dez amostras referentes a cada dose de radiação estudada.

4.4.7 Análise Termogravimétrica (TGA)

Este ensaio visa acompanhar por meio de uma termobalança, variações de massa sofrida pela amostra em função da temperatura, quando esta é submetida a uma programação controlada de temperatura.

O polímero submetido a um programa de aquecimento, numa determinada velocidade e numa determinada temperatura, sofre degradação com evolução de produtos voláteis. Por meio das curvas de TGA consegue-se acompanhar o ganho ou a perda de massa em função da temperatura⁴⁸.

Os ensaios de termogravimetria (TGA) foram realizados no Laboratório de Análises Térmicas do Centro de Tecnologia da Radiação (CTR) no IPEN, utilizando equipamento Shimadzu TGA-50 em atmosfera dinâmica de ar sintético, com fluxo de 50 mL/min.

Cada amostra foi submetida a três experimentos e utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min; a massa das amostras foram de aproximadamente 6 mg.

Os ensaios de análise térmica foram realizadas de acordo com a norma ASTM D 3418⁴⁹.

4.4.8 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea (T_g) é definida como a temperatura abaixo da qual o movimento dos segmentos de cadeia é congelado. Acima dessas temperaturas há energia suficiente para permitir movimentos e ondulações nas cadeias do polímero⁵⁰.

A temperatura de fusão cristalina (T_m) é a temperatura mais alta nas quais os cristais dos polímeros podem existir.

O terpolímero ABS caracteriza-se por ser totalmente amorfo, logo detectou-se somente a temperatura de transição vítrea.

A T_g pode ser determinada facilmente por observação da temperatura na qual ocorre uma mudança significativa nas propriedades mecânicas do polímero⁵⁰.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) determina as temperaturas de transições em polímeros por meio de pequenas amostras a serem analisadas e uma substância de referência inerte montadas em um bloco com termoelementos para controlar a temperatura. A propriedade termodinâmica indicada é a entalpia.

O bloco é aquecido a uma velocidade constante, e a diferença entre as temperaturas da amostra e da substância de referência é plotada versus a temperatura da amostra.

Vários são os fatores que afetam a temperatura de transição vítrea: grupos ligados à cadeia principal, estruturas rígidas incorporados à cadeia principal da molécula, ligações secundárias entre cadeias (por exemplo, reticulação), comprimento das cadeias laterais, massa molar e copolimerização.

Os ensaios de calorimetria exploratória diferencial foram realizados no Laboratório de Análises Térmicas do Centro de Tecnologia da Radiação (CTR) no IPEN, utilizando equipamento Shimadzu DSC-50 em atmosfera dinâmica de ar sintético com fluxo de 50 mL/min.

Cada amostra foi submetida a três experimentos e utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min; a massa das amostras foram de aproximadamente 6 mg.

Os ensaios de análise térmica foram realizados de acordo com a norma ASTM D 3418⁴⁹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das propriedades mecânicas de resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e deformação na ruptura de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

TABELA 3 – Resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura, deformação na ruptura de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Resistência à Tração na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (mm)	Deformação na Ruptura (%)
0	36	11,0	13,0
25	39	10,0	11,0
100	40	9,0	10,0
300	43	8,0	9,2
500	45	7,4	8,3

Na Figura 2 é mostrada a resistência à tração na ruptura do ABS em função da dose de radiação.

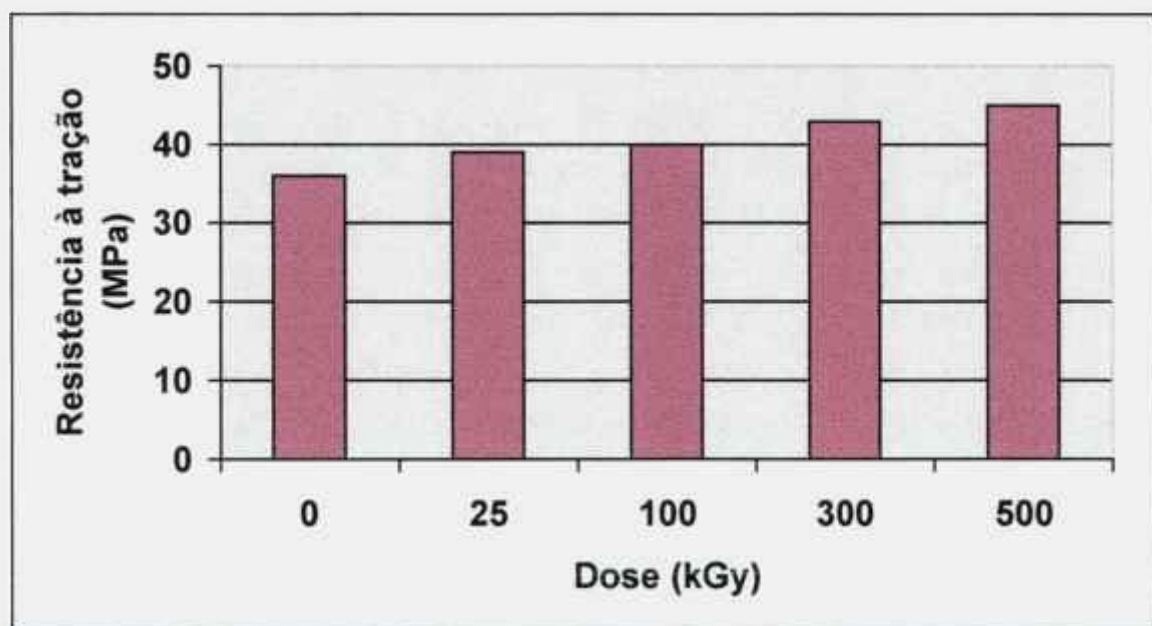


FIGURA 2 - Resistência à tração na ruptura do ABS em função da dose de radiação.

Na Figura 3 é mostrado o alongamento na ruptura do ABS em função da dose de radiação.

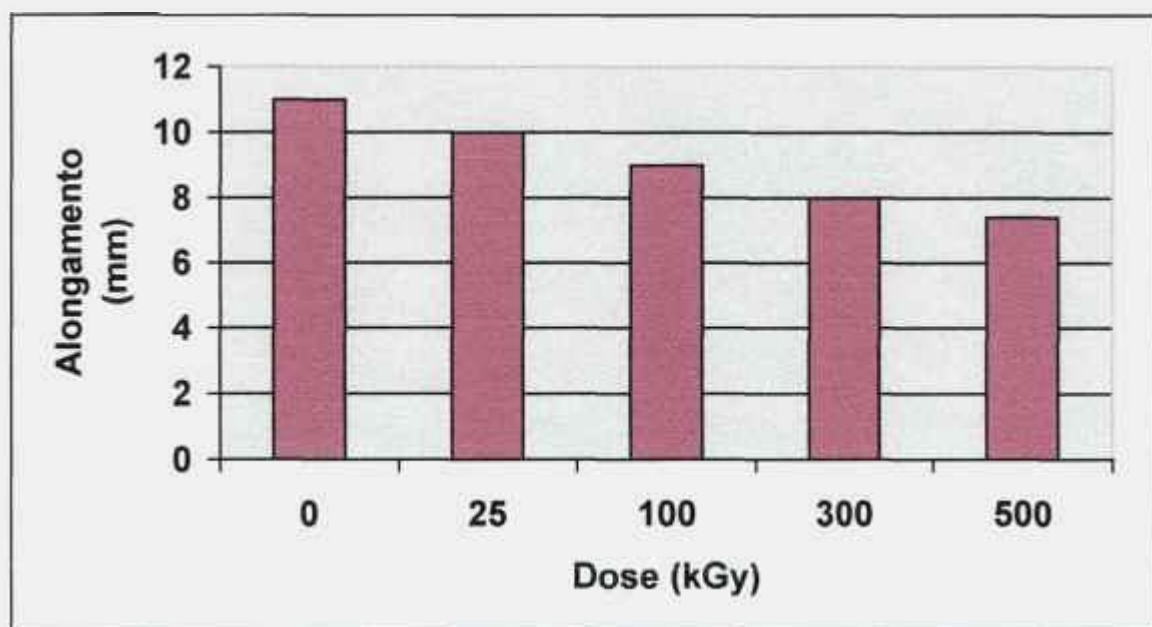


FIGURA 3 – Alongamento na ruptura do ABS em função da dose de radiação.

Na Figura 4 é mostrada a deformação na ruptura do ABS em função da dose de radiação.

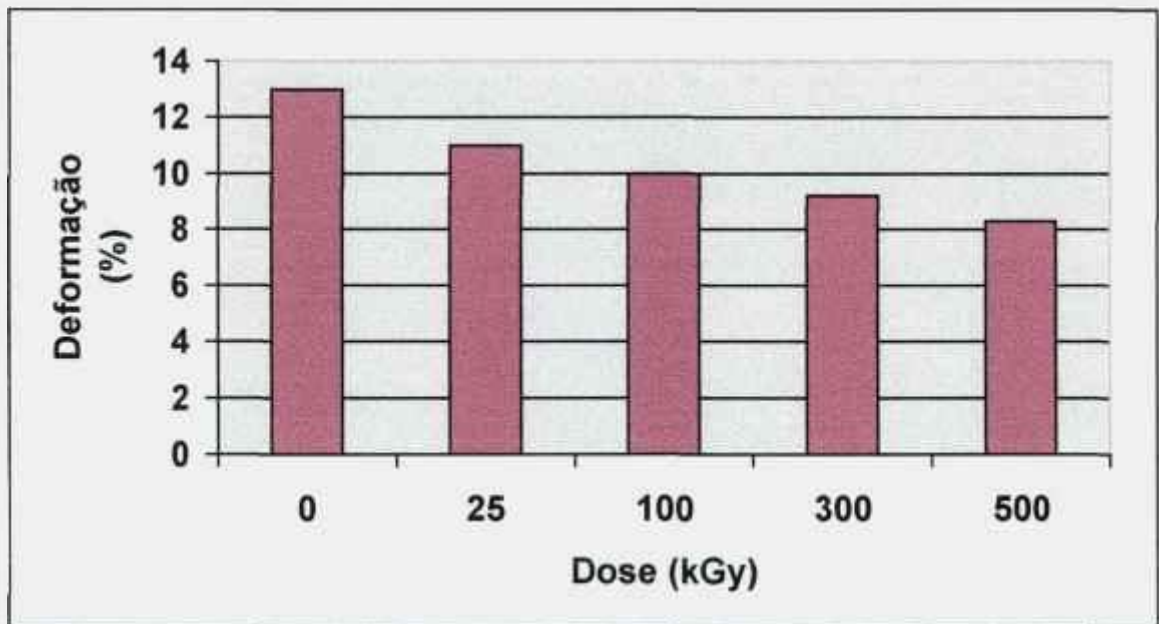


FIGURA 4 - Deformação na ruptura do ABS em função da dose de radiação.

De acordo com a Figura 2 observa-se um aumento da resistência à tração na ruptura a medida que a dose de radiação aumenta.

Em relação ao alongamento na ruptura e deformação na ruptura (Figuras 3 e 4) observa-se uma diminuição destas propriedades a medida que a dose de radiação aumenta.

Este resultado indica que a medida que aumenta-se a dose de radiação existe um aumento de ligações cruzadas (reticulação) aumentando portanto a resistência à tração na ruptura e diminuindo o alongamento na ruptura e a deformação na ruptura.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de resistência ao impacto Izod com entalhe de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

TABELA 4 – Resistência ao Impacto Izod com entalhe de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Resistência ao Impacto Izod com Entalhe (J/mm^2)
0	*
25	*
100	63,25
300	38,81
500	15,88

(*) os corpos-de-prova não romperam

Na Figura 5 é mostrada a resistência ao impacto Izod com entalhe do ABS em função da dose de radiação.

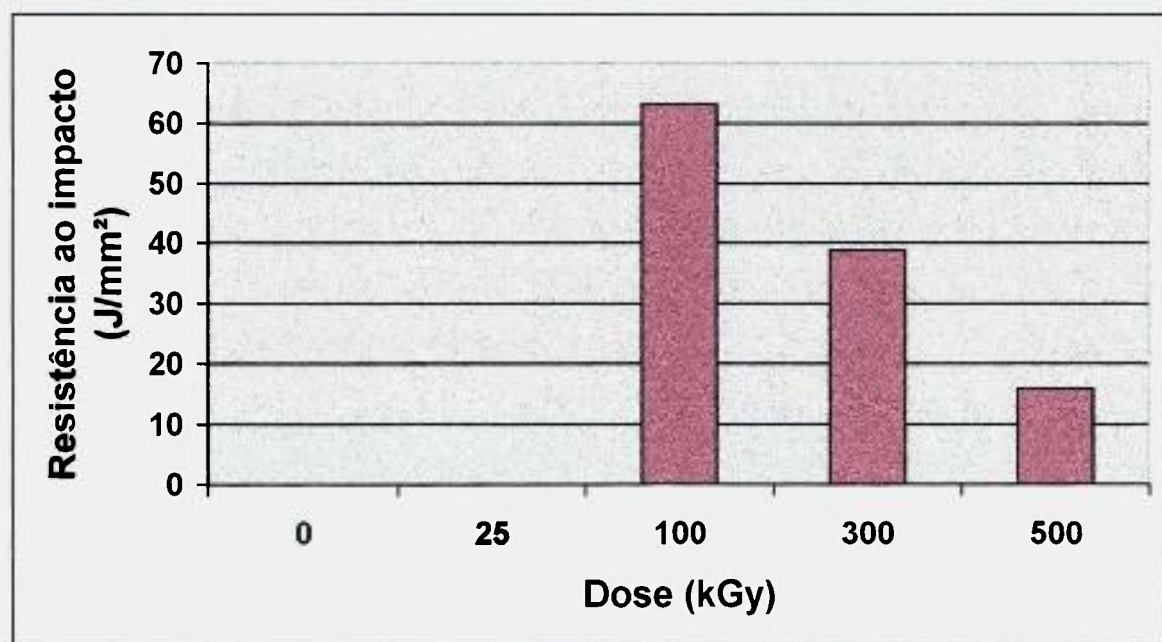


FIGURA 5 - Resistência ao impacto Izod com entalhe do ABS em função da dose de radiação.

Na Figura 5 observa-se que os corpos-de-prova de ABS quando não irradiado e irradiado a 25 kGy não romperam. A medida que aumentou-se a dose de radiação observa-se que a resistência ao impacto diminuiu indicando que a rigidez do material aumentou tornando-se mais frágil, em razão da reticulação do ABS.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados da resistência à flexão de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

TABELA 5 – Resistência à Flexão de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Resistência a Flexão (N/mm ²)
0	72,22
25	74,32
100	78,50
300	77,63
500	81.68

Na Figura 6 é mostrada a resistência à flexão do ABS em função da dose de radiação.

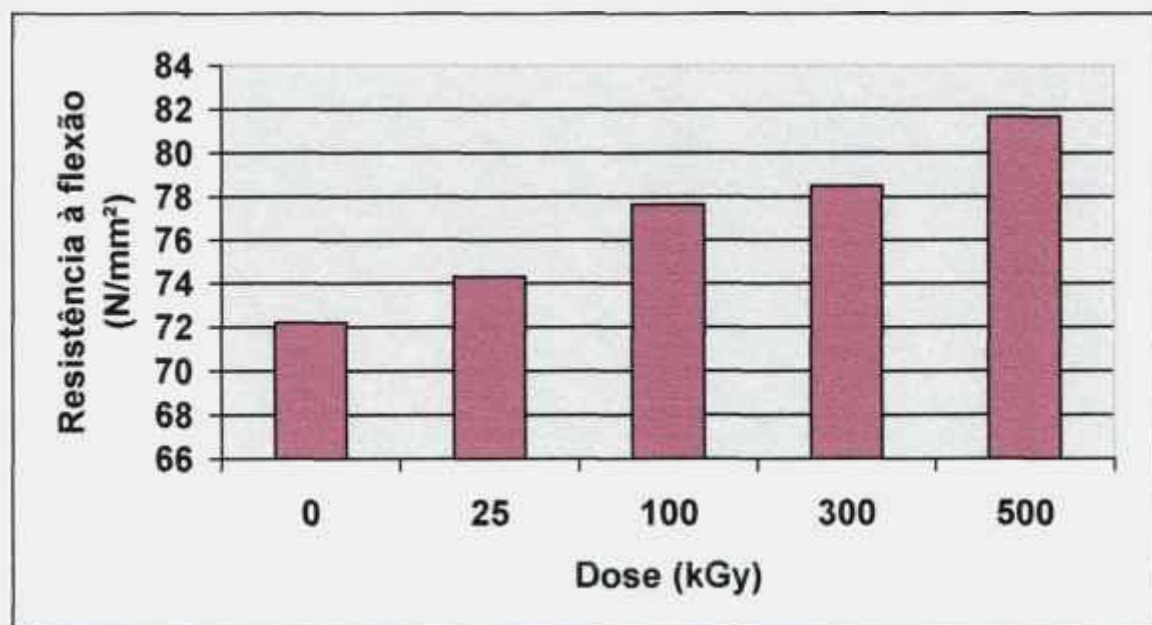


FIGURA 6 - Resistência à flexão do ABS em função da dose de radiação.

Na Figura 6 observa-se que com o aumento da dose de radiação, as amostras de ABS tornaram-se mais rígidas apresentando um aumento significativo nos resultados do ensaio de resistência à flexão, comprovando a reticulação do ABS com o aumento da dose de radiação.

Na Tabela 6 são apresentados os resultados de índice de fluidez das amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

TABELA 6 – Índice de fluidez de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Índice de Fluidez (g/10 min)
0	22,8
25	12,5
100	11,5
300	2,5
500	*

(*) amostra não fluiu

Na Figura 7 é mostrado o índice de fluidez do ABS em função da dose de radiação.

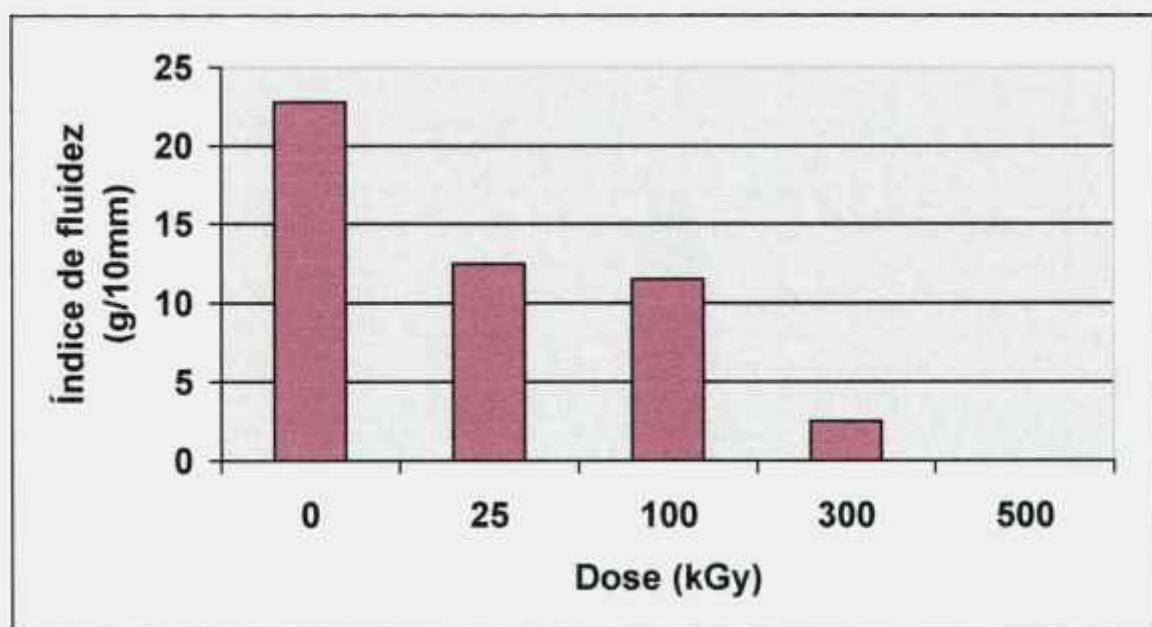


FIGURA 7 – Índice de fluidez do ABS em função da dose de radiação.

Na Figura 7 observa-se que com o aumento da dose de radiação, as amostras de ABS não fluíram na dose de 500kGy, indicando que houve um aumento da reticulação do ABS a medida que aumenta-se a dose de radiação.

Na Tabela 7 são apresentados os resultados da temperatura de distorção térmica (HDT) de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

TABELA 7 – Temperatura de distorção térmica (HDT) de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação

Dose (kGy)	HDT (°C)
0	81,6
25	82,5
100	82,3
300	82,6
500	82,5

Na Figura 8 é mostrada a temperatura de distorção térmica (HDT) em função da dose de radiação.

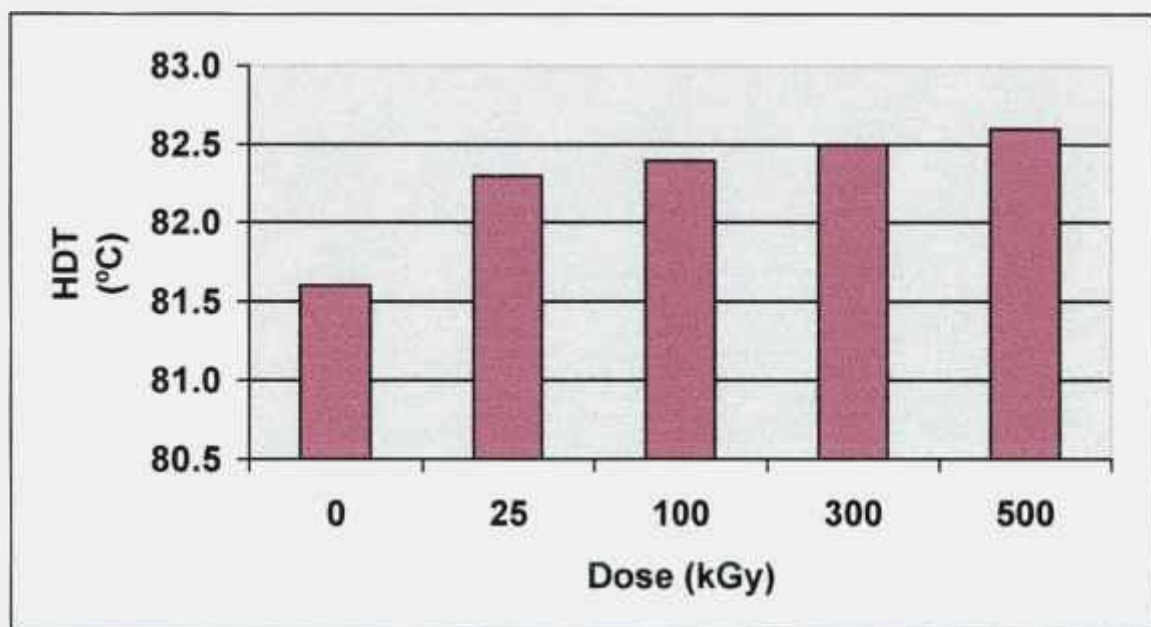


FIGURA 8 - Temperatura de distorção térmica (HDT) do ABS em função da dose de radiação.

Na Figura 8 observa-se que com o aumento da dose de radiação, praticamente não houve variação na temperatura de distorção térmica, mas este pequeno aumento observado pode ser em razão da reticulação das moléculas de ABS.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados da temperatura de amolecimento Vicat de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

TABELA 8 – Temperatura de amolecimento Vicat de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação

DOSE (kGy)	TEMPERATURA DE AMOLECIMENTO VICAT (°C)
0	94,5
25	95,5
100	97,0
300	97,7
500	98,7

Na Figura 9 é mostrada a temperatura de Amolecimento Vicat em função da dose de radiação.

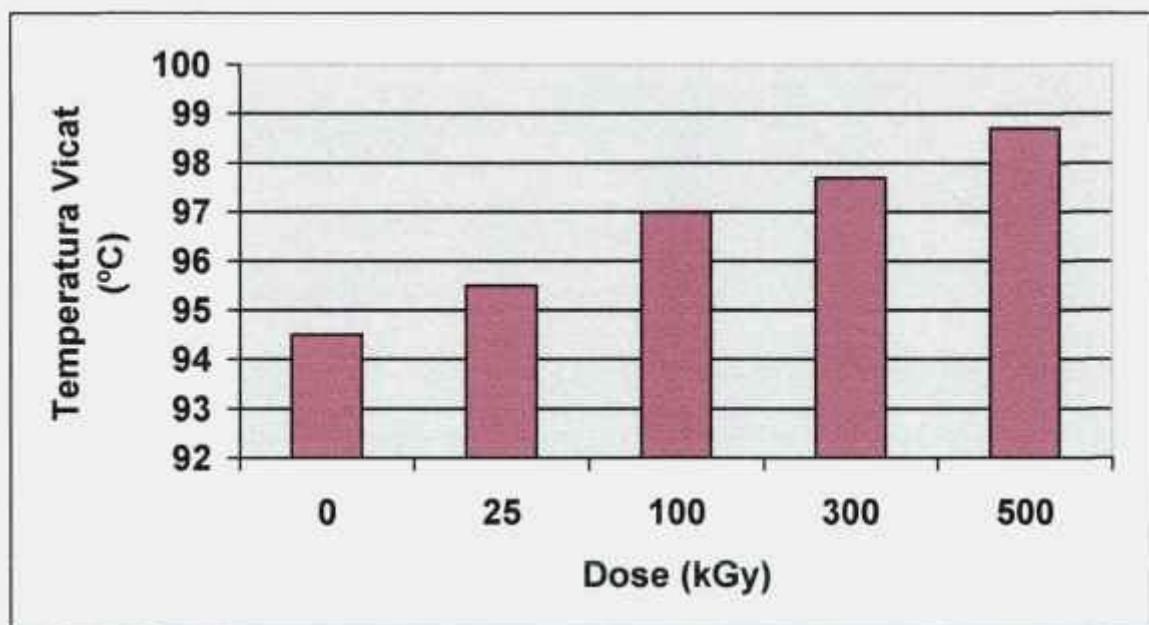


FIGURA 9 - Temperatura de amolecimento Vicat do ABS em função da dose de radiação.

Na Figura 9 observa-se um pequeno aumento na temperatura de amolecimento Vicat do ABS com o aumento da dose de radiação, comprovando a reticulação do ABS.

Na Tabela 9 são apresentados os resultados da porcentagem de perda de massa de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação no segundo e terceiro estágio.

TABELA 9 – Porcentagem de perda de massa de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação no segundo e terceiro estágio.

Dose (kGy)	Segundo estágio de perda de massa.			Terceiro estágio de perda de massa	
	T inicial (°C)	T final (°C)	Perda de Massa (%)	T final (°C)	Perda de Massa (%)
0	380	480	80,0	570	13,0
25	380	520	74,8	600	13,2
100	370	520	69,5	600	15,5
300	350	520	70,4	605	16,0
500	370	520	70,0	590	16,9

O primeiro estágio de perda de massa para as amostras não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação ocorreu em torno de 180°C. As variações de massa e o intervalo de temperatura dos dois estágios posteriores, estão apresentados na Tabela 9.

No segundo estágio a perda de massa foi de 80% e ocorreu em torno de 480°C para a amostra não irradiada. A perda de massa para a amostra irradiada a 500 kGy foi de 70% e ocorreu em torno de 520°C.

No terceiro estágio a perda de massa foi de 13% e ocorreu em torno de 570°C para a amostra não irradiada. A perda de massa para a amostra irradiada a 500 kGy foi de 16,9% e ocorreu em torno de 590°C.

A medida que aumenta-se a dose de radiação observa-se uma diminuição de perda de massa do material, no segundo estágio, indicando estabilidade térmica do ABS a 500 kGy.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados de temperatura de transição vítrea de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

TABELA 10 – Temperatura de transição vítrea de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tg (° C)
0	110
25	107
100	105
300	109
500	108

Na Figura 10 é mostrada a temperatura de transição vítrea (T_g) de amostras de ABS não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

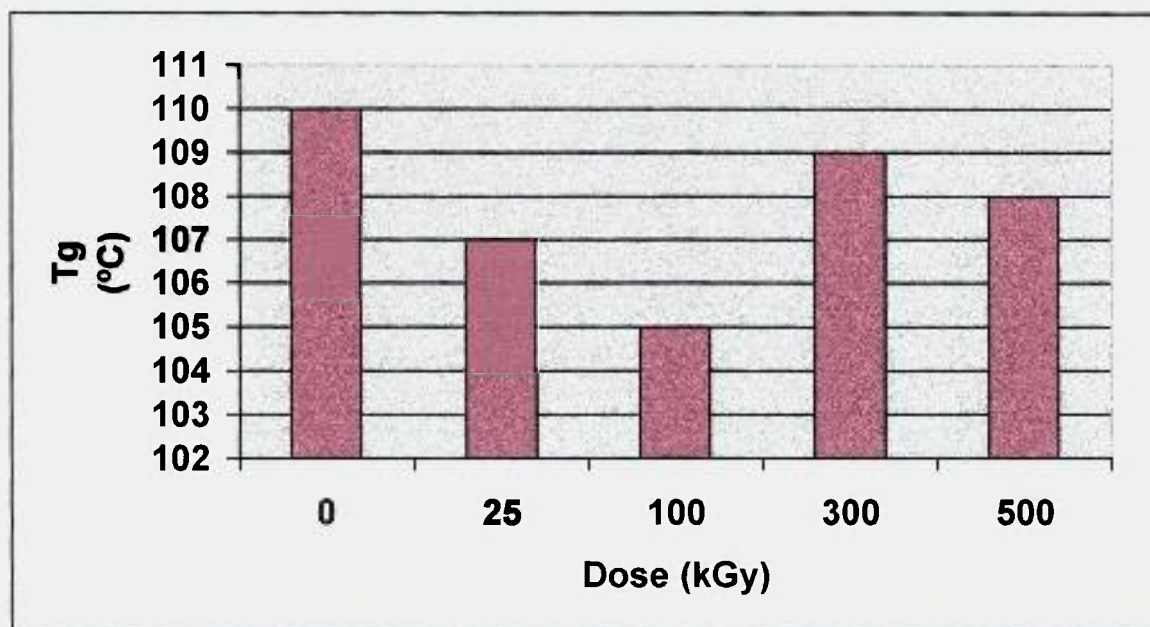


FIGURA 10 - Temperatura de transição vítrea (T_g) do ABS em função da dose de radiação.

Na Figura 10 observa-se que com o aumento da dose de radiação, as amostras de ABS apresentaram uma diminuição na T_g indicando a reticulação do ABS.

6. CONCLUSÕES

É importante confrontar as propriedades mecânicas e térmicas as características técnicas do material com as funções que ele vai exercer no produto final e com o processo de industrialização pelo qual ele vai passar até a sua forma final. Isto ocorre porque o material é selecionado por suas características, mas podem perdê-las ou tê-las diminuído em alguma medida, tanto na produção como no uso final do produto.

Sendo assim, ao utilizar o ABS com características de alto impacto e alto teor de butadieno em ambientes suscetíveis a radiação ionizante, dependendo de sua utilização, tem-se que levar em consideração os seguintes comportamentos frente a radiação:

- Observa-se que com o aumento da dose de radiação a cadeia polimérica do ABS sofre modificações nas suas propriedades mecânicas aumentando a resistência à tração na ruptura, indicando que houve reticulação do ABS. Sendo assim, o terpolímero necessita de maiores esforços para atingir uma determinada velocidade de deformação.
- Com o aumento da dose de radiação observou-se um aumento da rigidez do ABS, portanto, o módulo de elasticidade aumentou e conseqüentemente a deformação e o alongamento do material diminuíram.

- No ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe observou-se que o corpo-de-prova de ABS não rompeu quando irradiado a 25 kGy. A medida que aumentou-se a dose de radiação observou-se que a resistência ao impacto diminuiu indicando que a rigidez do material aumentou tornando-se mais frágil.
- Com o aumento da dose de radiação, as amostras de ABS tornaram-se mais rígidas apresentando um aumento nos resultados de resistência à flexão e da temperatura de amolecimento Vicat, comprovando a reticulação do ABS.

Os resultados do ensaio de análise termogravimétrica permitiram observar que:

No segundo estágio a perda de massa foi de 80% e ocorreu em torno de 480°C para a amostra não irradiada. A perda de massa para a amostra irradiada a 500 kGy foi de 70% e ocorreu em torno de 520°C.

No terceiro estágio a perda de massa foi de 13% e ocorreu em torno de 570°C para a amostra não irradiada. A perda de massa para a amostra irradiada a 500 kGy foi de 16,9% e ocorreu em torno de 590°C.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudo do comportamento do ABS não irradiado e irradiado quando submetido ao envelhecimento natural e acelerado.
- Estudo do comportamento do ABS não irradiado e irradiado a diferentes doses pelo método de espectroscopia de absorção na região infravermelho para avaliar os efeitos produzidos pela radiação ionizante com feixe de elétrons na estrutura do ABS.
- Cálculo da densidade, viscosidade e massa molar do terpolímero de ABS não irradiado e irradiado a diferentes doses.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. <http://www.gepsa.com.br> – Acesso em : Março 2003.
2. Enciclopédia Ullmam's e Kirk-Othnner, v. A 21, p. 638-648.
3. <http://www.ge.com/plastics/americas/datasheets/cycolac/> Acesso em: Março 2003.
4. <http://members.tripod.com/~zemarco/tectip.htm> Acesso em: Março 2003.
5. MOURA, E.A.B.; ORTIZ, A.V.; WIEBECK, H.; ANDRADE E SILVA, L.G. Efeito da radiação gama sobre as propriedades mecânicas de materiais de embalagens plásticas flexíveis. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, November 9-13, 2002. Natal-Rio Grande do Norte – Brazil. *Proceedings...* Natal: ABM, 2002. CD-ROM.
6. EVORA, M.C.C.; ROSSINI, E.L.; WIEBECK, H.; ANDRADE E SILVA, L.G. Estudo da degradação por envelhecimento artificial da poliamida-6 reciclada irradiada com feixe de elétrons. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, November 9-13, 2002, Natal – Rio Grande do Norte – Brazil. *Proceedings...* Natal: ABM, 2002. CD-ROM.

7. EVORA, M.C.C.; MACHADO, L.D.B.; LOURENÇO, V.L.; LOPÉRGOLO, L.C.; WIEBECK, H.; ANDRADE E SILVA, L.G. Caracterização da poliamida-6 reciclada irradiada por feixe de elétrons. In: INAC 2002 INTERNATIONAL ATLANTIC COFERENCE – VI MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, August 11-16, 2002, Rio de Janeiro-RJ-Brazil. *Proceedings...* São Paulo: ABEN, 2002. E11-p1-4, CD-ROM.
8. ISOLDI, A.B.G.; ROSÁRIO, S.C.; ANDRADE E SILVA, L.G. Estudo do efeito da dose de radioesterilização sobre as propriedades do poli(tereftalato de etileno) - PET reciclado. In: INAC 2002 INTERNATIONAL ATLANTIC COFERENCE – VI MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, August 11-16, 2002, Rio de Janeiro-RJ-Brazil. *Proceedings...* São Paulo: ABEN, 2002. E11-p1-4, CD-ROM.
9. FERRO, W.P.; ANDRADE E SILVA, L.G. Estudo do efeito da radiação nas propriedades mecânicas, de flamabilidade e de fio incandescente da poliamida 6.6 com e sem reforço de fibra de vidro. In: INAC 2002 INTERNATIONAL ATLANTIC COFERENCE – VI MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, August 11-16, 2002, Rio de Janeiro - RJ-Brazil. *Proceedings...* São Paulo: ABEN, 2002. E11-p. 1-4, CD-ROM.
10. EVORA, M.C.C.; GONÇALEZ, O.L.; DUTRA, R.C.L.; DINIZ, M.F.; WIEBECK H.; ANDRADE E SILVA, L.G. Comparação de técnicas FTIR de transmissão reflexão e fotoacústica na análise de poliamida-6, reciclada e irradiada. *Polímero: Ciência e Tecnologia*, v. 12, p. 60-68, 2002.

11. EVORA, M.C.C.; MACHADO, L.D.B.; LOURENÇO, V.L.; GONÇALEZ, O.L.; WIEBECK, H.; ANDRADE E SILVA, L.G. Thermal analysis of ionizing radiation effects on recycled polyamide-6. *Therm. Anal. Cal.*, v. 67, n. 1-6, p. 327-333, 2003.
12. MESQUITA, A.C.; MORI, M.N.; VIEIRA, J.M; ANDRADE E SILVA, L.G. Vynil acetate polymerization by ionizing radiation. *Rad. Phys. Chem.*, v. 63, n. 3-6, p. 465-468, 2003.
13. EVORA, M.C.C.; ANDRADE E SILVA, L.G. Electron beam radiation effects on recycled polyamid. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM OM UTILIZATIONS OF ACCELERATORS, November 26-30, 2001, São Paulo – S.P. – Brazil. *Book of extended Synopses...* Viena: IAEA, 2001. p. 111-112.
14. EVORA, M.C.C.; ANDRADE E SILVA, L.G. Avaliação dos efeitos da radiação ionizante sobre as propriedades mecânicas da poliamida-6 reciclada. In: 6^o CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, November 11-15, 2001, Gramado – Rio Grande do Sul – Brazil. *Proceedings...* São Paulo: ABPOL, 2001. p. 1760-1762, CD-ROM.
15. EVORA, M.C.C. **Estudo do efeito da radiação sobre a Poliamida-6 reciclada.** 2001. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

16. MESQUITTA, A.C. **Estudo da polimerização do acetato de vinila utilizando radiação ionizante.** 2002. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
17. FERRO, W.P. **Estudo do efeito da radiação ionizante nas propriedades da poliamida 6.6 com e sem esforço de fibra de vidro.** 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
18. BARROS, B.C. **Estudo do Comportamento Físico e Morfológico da Blenda Poliamida 6.6 e Acrilonitrila Butadieno Estireno.** 1998. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da USP, São Paulo.
19. ODIAN, G. **Principles of polymerization.** 3.ed. New York, N.Y.: Marcel Decker. Inc., 1992.
20. BATAERD, H.A.J.; TREGGAR, G.W. Synthetic Methods. In: BATAERD, H.A.J.; TREGGAR, G.W. **Graft Copolymers.** New York, N.Y. cap. 3, p. 17–103.
21. MANO, E.B. **Introdução a Polímeros.** São Paulo, S.P.: Ed. Edgard Blücher Ltda., 1985.
22. MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia.** São Paulo, S.P.: Ed. Edgard Blücher Ltda., 1991.

23. <http://www.BAYER.com.br> – Acesso em: Setembro 2002.
24. FLORY, A. **An Introduction to Plastics**, New York, N.Y., p. 58, 1993.
25. ROSEN, S.L. **Fundamental Principles of Polymeric Materials**, New York, N.Y., 1982.
26. NIELSEN, L. **Mechanical Properties of Polymers and Composites**. v. 2, New York, N.Y.: Marcel Decker Inc., 1974.
27. SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science**. p. 487-488, 1996.
28. HANS, G.E. **An Introduction to Plastics**, 1. ed. New York, N.Y., p. 249, 1993.
29. MORTON, M. **Rubber technology**, Van Nostrand Reinhold, p. 178, 1998.
30. MILBY, A.A. **Plastics Tecnology**, New York, N.Y., p. 112, 1990.
31. MARVEL, C.S. **An introduction to the organic chemistry of high polymers**. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, Inc., 1989.
32. CHARLESBY, A. Crosslinking and Degradation of Polymers. **Radiat. Phys. Chem.** v. 18, n. 1-2, p. 59-66, 1981.

33. O'DONNELL, J.H.; SANGSTER, B. Interaction of Radiation with Matter. In: O'DONNELL, J.H.; SANGSTER, B. **Principles of Radiation Chemistry**. Londres, Arnold, cap 2, p. 8-21, 1970.
34. CLEGG, D.W.; COLLYER, A. **Irradiation Effects on Polymers**. London, Elsevier Applied Science, 1991.
35. CORISH, P.J. Radiation Effects on Polymers Radiation Process. In: CORISH, P.J.; **Polymer Processing & Applications**. New York, N.Y.: Pergamon, p. 581-97, 1992.
36. GRUENWALD, G. Chemical Properties of Polymeric Materials, Polymer Degradation. In: GRUENWALD, G.; **Plastics. How Structure Determines Properties**. Munich: Hanser, cap. 10, p. 235-48, 1993.
37. MOYAKIN, V.M.; GERLOCK, L.J.; SCHILICKS, S. Electron Spin Resonance of Degradation and Stabilization Process Poly (acrylonitrile – butadiene-styrene) **Polymers**, 1999.
38. SPINKS, J.W.T. **Introduction to radiation chemistry**. 3.ed. New York, NY: John Wiley Sons, Inc., 1990.
39. BOLT, R.O.; CARROL, J.G. **Radiation effects on Polymers**. London: Elsevier Applied Science, 1991.

40. GEHRING, J. With radiation crosslinking of engineering plastics into the millenium. **Radiat. Phys. Chem.**, p. 361-365, 2000.
41. SOUZA, S. A., **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos. Fundamentos teóricos e Práticos.** São Paulo, S.P.: Ed. Edgard Blücher Ltda, 1982.
42. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for tensile properties of plastics.** (ASTM D 638).
43. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for impact resistance properties of plastics.** (ASTM D 256).
44. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for flexion resistance properties of plastics.** (ASTM D 790).
45. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for Melt Flow Index.** (ASTM D 1238).
46. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for Vicat .** (ASTM D 1525).
47. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for heat distortion temperature.** (ASTM D 648).

48. MACHADO, L.D.B. Aplicações da análise térmica à caracterização de polímeros. In : 4º Seminário das Comissões Técnicas da Associação Brasileira de polímeros. 31 de maio e 1º de junho, 2000, São Paulo. *Anais...* São Paulo: ABPOL, 2000. p. 3-5.
49. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for flow rates of thermoplastics by extrusion plastometer.** (ASTM D 3418).
50. TURI, E. **Thermal Characterization of Polymeric Materials**, New York, N.Y.: Academic Press, 1981.