



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE SOBRE
AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA
POLIAMIDA 6,6**

MARIA APARECIDA DA SILVA COLOMBO

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

Orientador:
Dr. Eddy Segura Pino

**São Paulo
2004**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE SOBRE AS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DA POLIAMIDA 6,6**

Maria Aparecida da Silva Colombo



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

Orientador: Dr. Eddy Segura Pino

São Paulo

2004

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE SOBRE AS
PROPRIEDADES MECÂNICAS DA POLIAMIDA 6,6**

Maria Aparecida da Silva Colombo

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

Orientador: Dr. Eddy Segura Pino

São Paulo

2004

À Deus,

Aos meus pais, Abílio e Elenice,

Ao meu marido, Annunzio Colombo,

Aos meus tios Alexandre e Gislene

Pela compreensão e carinho.

AGRADECIMENTOS

Desejo agradecer a todos que ajudaram na realização deste trabalho:

- Em especial á Dra. Maria Helena de Oliveira Sampa, do Centro de Tecnologia das Radiações, pelo apoio em todos os momentos deste trabalho.
- Ao Dr. Eddy Segura Pino, pela especial atenção no desenvolvimento deste trabalho, desde a idéia inicial até a conclusão.
- Ao IPEN, pela oportunidade do desenvolvimento deste trabalho.
- Ao CTR, pelo apoio e condições para o desenvolvimento deste trabalho.
- Ao Dr. Hélio Wiebeck, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
- Ao Dr. Wagner de Oliveira, do Centro de Tecnologia das Radiações.
- Á Engenheira Química Tânia Landi, da Wheaton Plasticos.
- Ao Engenheiro Marcos Antonio Feitosa, da Fatec Zona Leste.
- Ao professor José Scibaraukas, do SENAI Mario Amato.
- Aos professores Moacyr Brotto Junior e Wellington Cardoso de Araújo, do SENAI Frederico Jacob.
- Ao professor Ângelo Bortoloto, da Fatec Zona Leste.
- Á Dra. Claudia Giovedi Motta, do Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo.
- Á engenheira Cynara Viterbo e Silva, do Hospital Albert Einstein.
- Á empresa Rhodia Química pela colaboração neste trabalho.
- Aos engenheiros Elizabeth S.R. Somessari e Carlos Gaia da Silveira, do Centro de Tecnologia das Radiações.
- Aos meus alunos da Universidade Camilo Castelo Branco e Fatec Zona Leste.
- Á química Grazielle de Lima Santana, da Pilot Pen do Brasil.
- Ao Diretor da Unicastelo Hideo Hori.

- Ao Diretor da Fatec Zona Leste, Geraldo da Silva.
- À coordenadora da Unicastelo, Ligia Duarte Guerra.
- À coordenadora da Unicastelo, Lurdes Brito.

E a todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA POLIAMIDA 6,6

Maria Aparecida da Silva Colombo

RESUMO

Poliamida 6,6 é um polímero que possui excelentes propriedades mecânicas, térmicas e elétricas. É amplamente utilizado na indústria devido a seu excelente desempenho em diversas aplicações técnicas, sendo então considerado um dos mais importantes polímeros de engenharia. No caso de aplicações específicas que requeiram a melhoria de algumas de suas propriedades, é necessária a utilização de aditivos ou cargas, de modo a atingir as propriedades requeridas. Estes processos de aditivação aumentam consideravelmente o custo da poliamida 6,6. Devido a isto, o objetivo deste trabalho foi utilizar a radiação ionizante para melhorar as propriedades mecânicas naturais da poliamida 6,6, avaliar os parâmetros de irradiação e o comportamento mecânico do polímero irradiado, buscando utilizar a reticulação, induzida pela radiação ionizante, como substituto de aditivos ou cargas. Amostras de poliamida 6,6 natural, para os ensaios mecânicos, foram preparadas pela técnica de moldagem por injeção, sendo em seguida irradiadas com elétrons de alta energia com doses de radiação de 70, 100, 150 e 200 kGy. O desempenho mecânico das amostras irradiadas e não irradiadas foi avaliado por meio de ensaios de tensão, impacto, dureza e desgaste. Adicionalmente, ensaios de dureza e desgaste foram realizados com amostras submetidas à imersão em água do mar e em petróleo, durante 6 meses. Os resultados experimentais mostram que, no intervalo das doses de radiação estudadas, a resistência à tensão aumenta aproximadamente 25%, a dureza Shore D 15% , o impacto diminui 80% e a perda de material nos ensaios de desgaste diminui 20 vezes entre 0 e 200 kGy. O efeito do petróleo e da água do mar foi detectado principalmente nas amostras não irradiadas.

ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA POLIAMIDA 6,6

Maria Aparecida da Silva Colombo

ABSTRACT

Polyamide 6,6 due to its excellent mechanical, thermal and electrical properties and its great performance in multiple industrial applications is considered one of the most important engineering polymers. However, in specific applications, some of its properties need to be improved by means additives or fillers to reach the required properties increasing its final cost. By these considerations, the aim of this work was to apply the ionizing radiation to improve the natural mechanical properties of polyamide 6,6. Also, to evaluate the irradiation parameters, and the mechanical performance of the irradiated polymer in order to use the cross-linking, induced by ionizing radiation, as substitute of additives and fillers.

Row polyamide 6,6 samples, for mechanical tests, were prepared by injection-molded and then irradiated with high energetic electrons to reach doses of 70, 100, 150, and 200 kGy. The mechanical performance, of non-irradiated and irradiated samples, was evaluated by tensile strength, impact, hardness and wear measurements. Furthermore, hardness and wear tests were carried out with samples, which were immersed in petroleum and sea water for 6 months. The experimental results have shown that, in the studied dose range, the tensile strength increases 25%, the hardness Shore D 15%, the impact values diminished by 80% and the wear values decreased 20 times between 0 and 200 kGy. The effect of the petroleum and sea water were shown mainly in the non-irradiated samples.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	21
3. CONSIDERAÇÕES GERAIS	22
3.1 Poliamida 6,6	22
3.1.1 Obtenção	22
3.1.2 Processamento da Poliamida 6,6 A-200 - Rhodia	23
3.1.2.1 Principais tipos e aplicações da Poliamida 6,6	24
3.1.2.2 Funções dos aditivos utilizados na Poliamida 6,6	25
3.1.2.3 Principais produtos injetados com Poliamida 6,6	26
3.1.3 Efeito da Radiação nos polímeros	27
3.1.3.1 Radiação Ionizante	30
3.1.3.2 Radiações Eletromagnéticas	30
3.1.3.3 Radiação com elétrons de alta energia	30
3.2 Fonte de Radiação Ionizante	31
3.2.1 Aceleradores de elétrons	31
4.0 MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1 MATERIAIS	33
4.1.1 Materiais utilizados	33
4.1.2 Preparação das amostras	34
4.1.2.1 Injeção dos corpos de prova	34
4.1.2.2 Aceleradores de elétrons	35
4.1.2.3 Processo de moldagem por injeção	36
4.2 Equipamentos e Ensaios	35
4.2.1 Irradiação das amostras	36
4.2.2 Ensaios mecânicos realizados nas amostras	37
4.2.2.1 Resistência à tração	37
4.2.2.2 Metodologia do ensaio de resistência à tração	40
4.2.2.3 Resistência ao impacto Izod com entalhe	42
4.2.2.4 Metodologia para o ensaio de Resistência ao impacto Izod	42
4.2.2.5 Dureza Shore	42
4.2.2.6 Metodologia para o ensaio de Dureza Shore	43
4.2.2.7 Resistência ao Desgaste	44
4.2.2.8 Metodologia para o ensaio de Desgaste	44
4.2.2.9 Resistência ao desgaste em amostras imersas em petróleo	44
4.2.2.10 Resistência ao Desgaste em amostras imersas em água do mar	45

4.2.2.11	Metodologia para os ensaios de imersão em petróleo e água do mar	45
4.2.2.12	Método para obtenção dos corpos de prova	46
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
6.	CONCLUSÕES	61
7.	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	62
8.	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	63

LISTA DE FIGURAS

		Página
01	Grânulos de Poliamida 6,6 após o processo de polimerização	23
02	Dispositivos para indústria eletrônica injetados com Poliamida 6,6	26
03	Dispositivos para diversas aplicações na indústria automobilística, injetados com Poliamida 6,6.	26
04	Dispositivos para a indústria automobilística em cores diferenciadas para aplicação na indústria automobilística	27
05	Acelerador de elétrons Dynamitron do C.T.R , IPEN	33
06	Máquina Injetora Battenfeld utilizada para a injeção dos corpos de prova com Poliamida 6,6	35
07	Corpo de prova tipo I, utilizado no ensaio de resistência à tração	39
08	Equipamento Instron para o ensaio de resistência à tração – Dinamômetro com extensômetro	39
09	Martelo do equipamento de resistência ao Impacto.	41
10	Durômetro Shore D	43
11	Equipamento para determinação do desgaste	44
12	Resistência à tração no limite de escoamento da Poliamida 6,6 em função da dose de radiação	47
13	Resistência ao impacto Izod com entalhe de amostras de Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação	49
14	Dureza Shore D e tensão de escoamento da Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação	51
15	Dureza Shore D de amostras com Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação sem imersão	52
16	Desgaste de amostras em Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação sem imersão	52
17	Desgaste de amostras com Poliamida 6,6 não irradiadas e irradiada após imersão em petróleo	54
18	Desgaste de amostras de Poliamida 6,6 não irradiadas e irradiada após imersão em água do mar	56
19	Dureza Shore D de amostras de Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação após imersão em petróleo por 6 meses	57
20	Dureza Shore D de amostras injetadas com Poliamida 6,6 após imersão em água do mar por 6 meses	59

LISTA DE TABELAS

		Página
01	Temperatura para processamento por injeção da Poliamida 6,6	19
02	Razão social das empresas fabricantes de Poliamida 6,6	20
03	Resistência á tração no limite de escoamento de Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação	46
04	Resistência ao impacto Izod com entalhe de amostras com Poliamida 6,6 não irradiadas e irradiadas a diferentes doses de radiação	48
05	Dureza Shore D e Desgaste em amostras de Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação	50
06	Desgaste da Poliamida 6,6 em função da dose de radiação após imersão em petróleo por 6 meses	53
07	Desgaste da Poliamida 6,6 em função da dose de radiação após imersão em água do mar por 6 meses	55
08	Dureza Shore D em amostras com Poliamida 6,6 em função da dose de radiação após imersão em petróleo por 6 meses	57
09	Dureza Shore D em amostras com Poliamida 6,6 em função da dose de radiação após imersão em água do mar	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	American Standard for Testing and Materials
CTR	Centro de Tecnologia das Radiações
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
USP	Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

A°	Área inicial do corpo de prova.
^{60}Co	Cobalto -60 (isótopo radioativo do ^{59}Co).
E	Módulo de Elasticidade.
$\Delta\epsilon$	Varição de Alongamento.
F	Força.
Gy	Gray (Unidade de medida de dose absorvida).
J	Joule.
kGy/s	Quilo gray por segundo (unidade de medida de taxa de dose absorvida).
L	Comprimento.
MPa	Megapascal (Unidade de medida de tensão).
mm	Milímetros.
mm ²	Milímetro quadrado (unidade de medida de área).
N	Newton (Unidade de medida de força).
kJ/m ²	Kilo Joule por metro quadrado (unidade de medida de Resistência ao impacto).

1 INTRODUÇÃO

A Poliamida 6,6 é um termoplástico semicristalino, obtido por uma reação de policondensação. Este polímero foi desenvolvido em 1935 por W.H.Carothers da E.I Dupont de Nemour e Co. As Poliamidas 6,6 são caracterizadas pelo grupo amida (Fred.W.Billmeyer Jr,1985).

Para a obtenção da Poliamida 6,6 são utilizados o hexametileno diamina e o ácido adípico em uma reação de policondensação, formando como subproduto a água (J.A.Bridson,1995).

A Poliamida 6,6 sem aditivos é utilizada para produtos que não requeiram solicitações específicas de propriedades. É um polímero com alto grau de higroscopia e viscosidade média. Alguns aditivos são utilizados para melhorar propriedades quando necessário.Os principais aditivos utilizados na Poliamida 6,6 são:

- Estabilizantes térmicos;
- Lubrificantes;
- Cargas minerais;
- Absorvedores de impacto;
- Retardantes de Chama
- Agentes Nucleantes
- Absorvedores de raios ultravioleta
- Fibras e reforços

No entanto, a utilização destes aditivos aumenta consideravelmente o custo da Poliamida 6,6 em relação à Poliamida não aditivada.

O processo de moldagem por injeção é o mais utilizado para o processamento da Poliamida 6,6.

Os principais produtos fabricados com poliamida 6,6 são: calotas, abraçadeiras, cames, eletrodomésticos, dutos para indústria química e engrenagens (Catálogo Rhodia Brasil, 2003).

As propriedades mecânicas em combinação com propriedades térmicas, estabilidade dimensional e resistência á corrosão justificam a substituição de metais ou ligas metálicas como o *bronze e o **zamac, por Poliamida 6,6 na indústria automobilística.

A Poliamida 6,6 apresenta propriedades mecânicas, térmicas e químicas adequadas para ser utilizada na fabricação de blendas poliméricas em combinação com outros polímeros, principalmente os olefinicos (Utracki,1995).

O processo de reticulação induzido pela radiação ionizante pode ser utilizado para alterar as propriedades mecânicas da Poliamida 6,6. Por estas considerações, utilizamos a radiação ionizante sob doses monitoradas para avaliar o comportamento das propriedades mecânicas da Poliamida 6,6 não aditivada.

As propriedades mecânicas analisadas após a exposição da Poliamida 6,6 à radiação ionizante foram: resistência a tração, resistência ao impacto, dureza shore, e desgaste após imersão em petróleo e água do mar.

O processo de moldagem por injeção é o mais utilizado para o processamento da Poliamida 6,6.

Na tabela 01 são apresentadas as temperaturas utilizadas para o processamento da Poliamida 6,6 em todas as zonas da máquina injetora.

* Bronze: Liga metálica de cobre e estanho

** Zamac: Liga metálica contendo Zn, Al,Cu e Mg.

TABELA 1 – Temperaturas para o processamento por injeção de Poliamida 6,6

Zona	Temperatura (°C)
Zona de Alimentação	250-270
Zona de Compressão	260-280
Zona de Homogeneização	260-290
Bico de injeção	260-280
Molde	60-100

Devido às alterações na viscosidade da Poliamida 6,6 devem ser controladas todas as zonas de temperatura de processamento da injetora para que não haja degradação térmica do polímero durante o processamento.

Estas temperaturas são determinadas com base no comportamento reológico do material, levando-se em consideração o ponto de fusão do polímero, o índice de cisalhamento e a tensão de cisalhamento nas condições do processo.

A tensão de cisalhamento e o índice de cisalhamento são parâmetros relacionados com a geometria do equipamento.

A radiação ionizante na Poliamida 6,6 promove a alteração de propriedades mecânicas e apresenta uma série de vantagens:

- Não produz resíduos radioativos;
- Não produz toxicidade no polímero;
- Não oferece riscos de contaminação (Phillips, 1977);

As alterações nas propriedades estão relacionadas com a dose de radiação utilizada, e com as condições experimentais da irradiação.

A principal justificativa para a aplicação de radiação ionizante em um polímero é a de promover alterações nas propriedades mecânicas da Poliamida 6,6 que só poderiam ser obtidas com sofisticados processos de aditivização.

A Tabela 2 apresenta as principais empresas que produzem a Poliamida 6,6.

A complexidade da polimerização e as diversas fases para obtenção dos monômeros, contribuem para que somente um pequeno número de plantas produzam Poliamidas, principalmente a Poliamida 6,6.

No Brasil, a Rhodia S.A, produz a Poliamida 6,6 com o nome de Technyl, e apresenta diversas formulações de materiais que modificam as propriedades do polímero em função dos aditivos e cargas utilizadas para viabilizar as suas aplicações na indústria.

TABELA 02: Razão social das empresas que produzem Poliamida 6,6

Razão Social	Países
Rhodia S.A	França, Brasil
Dupont	EUA, Canadá, Brasil
Elf Atochem	França
Mazzaferro	Brasil
Radicci	Itália, Brasil

2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como principais objetivos:

- ✓ Estudar o efeito da radiação ionizante, produzida por feixe de elétrons energéticos, nas mudanças das propriedades mecânicas da Poliamida 6,6.

- ✓ Avaliar o efeito da radiação ionizante no desempenho mecânico da Poliamida 6,6 por meio dos ensaios de resistência à tração, resistência ao impacto izod , dureza shore D e desgaste.

- ✓ Avaliar a possibilidade de utilizar os efeitos da reticulação induzida pela radiação ionizante, como substituto de aditivos ou cargas utilizados na melhoria das propriedades mecânicas da Poliamida 6,6.

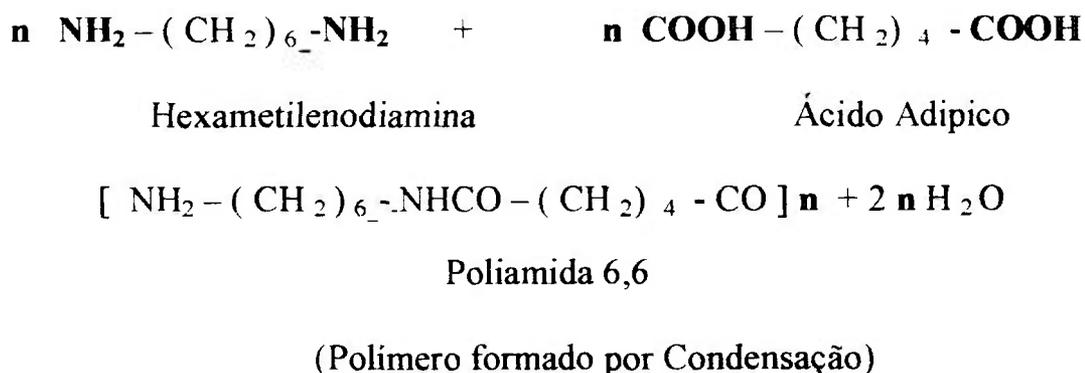
3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

3.1 POLIAMIDA 6,6

3.1.1 Obtenção

A Poliamida 6,6 é um termoplástico semicristalino, de média viscosidade, higroscópico, e que pode ser processado através da moldagem por injeção. Na estrutura da Poliamida 6,6 é possível identificar o grupo amida, resultante da reação de policondensação entre os monômeros hexametileno diamina e o ácido adípico (Henry Ulrich, 1982).

A fórmula estrutural da Poliamida 6,6 é:



Uma solução aquosa a 60 % de hexametileno diamina é colocada em uma autoclave, com ácido acético para controle da massa molar do polímero formado, que deve estar na faixa entre 9000- 15.000 g/mol (O'dian, G. 1992).

O reator é fechado, e em atmosfera inerte de nitrogênio é efetuada a elevação gradativa da temperatura até atingir 200 °C. Após esta etapa é aplicada uma pressão de 20 atm, com elevação gradativa da temperatura a 280 °C e redução de pressão.

A Poliamida 6,6 obtida por este processo é um produto pastoso que será submetido a um processo de extrusão e granulação. Na figura 1 são apresentados os grânulos de Poliamida 6,6 (Battaerd, H.A.J, 1989).

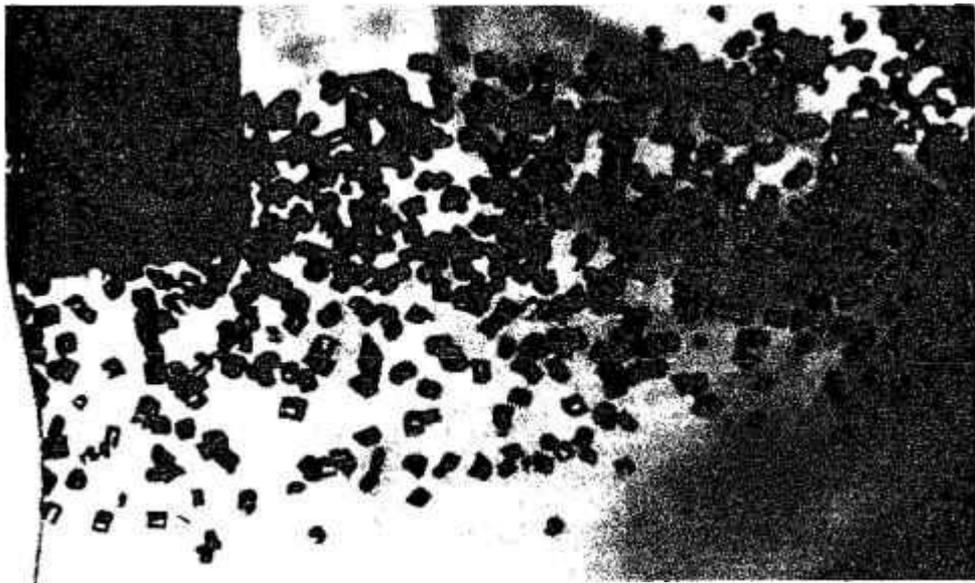


FIGURA 1: Poliamida 6,6 após extrusão e granulação

3.1.2 Processamento da Poliamida 6,6 A 200 – Rhodia

A Poliamida 6,6 A-200 é um polímero de média viscosidade, comercializado na cor natural, sem aditivos. Esta poliamida apresenta as seguintes características: alta higroscopia e resistência a tração. (Sperling, L.H, 1996).

O processo de moldagem por injeção em injetoras que tenham capacidade de dosar pigmentos e aditivos é o mais indicado para que seja possível a obtenção de Poliamidas 6,6 coloridas ou aditivadas.

Para o processamento da Poliamida 6,6 é necessário que seja efetuada a estufagem do material para que os níveis de umidade sejam mantidos na faixa de até 0,02 %. Este aquecimento é efetuado em estufa com circulação de ar ou a vácuo na temperatura de 80 °C (Hans,G.E,1993).

3.1.2.1 Principais tipos e aplicações das Poliamidas 6,6

1. Poliamida 6,6 sem aditivos, de média viscosidade: Material que pode ser aditivado no processo de injeção através de dosadores.
2. Poliamida 6,6 para moldagem rápida: Material utilizado em peças que no processo de moldagem por injeção necessitem ser injetadas com redução de ciclo.
3. Poliamida 6,6 reforçada com fibra de vidro: Material utilizado em peças automobilísticas e eletroeletrônicas que requeiram resistência á tração. A porcentagem de aplicação da fibra de vidro varia entre 10% a 50 % de acordo com a característica exigida.
4. Poliamida 6,6 reforçada com fibra de vidro e viscosidade alterada para melhor acabamento superficial: Material utilizado em peças de grandes dimensões e geometrias complexas.
5. Poliamida 6,6 de média viscosidade: Com características de resistência ao fio incandescente e proteção térmica.
6. Poliamida 6,6 com carga mineral: Material utilizado em peças que necessitem de aumento da estabilidade dimensional e bom acabamento superficial.

7. Poliamida 6,6 com agentes anti-chama: Material utilizado em peças que necessitem da classificação anti-chama.

3.1.2.2 Funções dos aditivos utilizados na Poliamida 6,6

1. Carga mineral: Este material é agregado à Poliamida 6,6 com a finalidade de melhorar as características de resistência superficial e acabamento. É utilizado em quantidades entre 10 e 40 % em peso do polímero. As principais cargas utilizadas são: carbonato de cálcio e dióxido de Titânio casos específicos.

2. Fibra de vidro: Este material é utilizado com a finalidade de melhorar a resistência mecânica e térmica da Poliamida 6,6. É utilizado na faixa de concentração entre 10 e 50%. O tamanho da fibra de vidro pode ser controlado em função da propriedade requerida.

3. Microesferas de vidro: Este aditivo é utilizado com a finalidade de melhorar a resistência mecânica e resistência térmica a níveis maiores que a fibra de vidro. Devido à configuração da microesfera é possível um acabamento superficial de melhor qualidade.

5. Lubrificantes: Os lubrificantes têm a função de diminuir o atrito no processamento, facilitando a moldagem por injeção. Dentre os principais aditivos utilizados destacamos os estearatos, óleos minerais e ceras (Fred. W.Billmeyer).

6. Agentes anti-chama: Os agentes anti-chama tem a finalidade de tornar a Poliamida 6,6 resistente à queima. Em função da quantidade aplicada a classificação das Poliamidas 6,6 podem variar de V0 a V2, sendo que nos materiais V0 não há propagação de chama. Os principais agentes anti-chama utilizados na Poliamida 6,6 são o oxidecabromo difenila, os derivados de halogênios como o cloro e o trióxido de antimônio (E.B.Mano).

3.1.2.3 Principais produtos injetados com Poliamida 6,6

As Poliamidas 6,6 são utilizadas para a produção de peças automobilísticas para a indústria eletrônica e diversos segmentos que requeiram a combinação de propriedades oferecidas por este material. Nas figuras 02, 03 e 04 são apresentados alguns produtos utilizados em aplicações diversas.

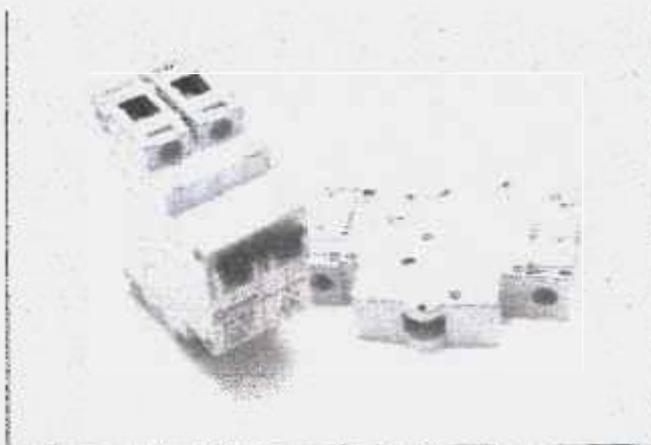


FIGURA 02 - Dispositivos para indústria eletrônica injetados com Poliamida 6,6

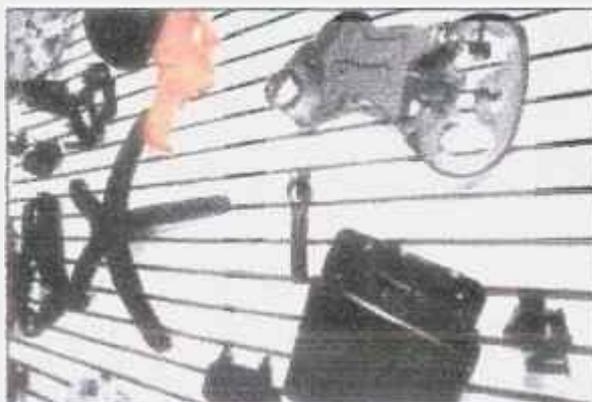


FIGURA 03 - Produtos para diversas aplicações na indústria automobilística injetados com Poliamida 6,6



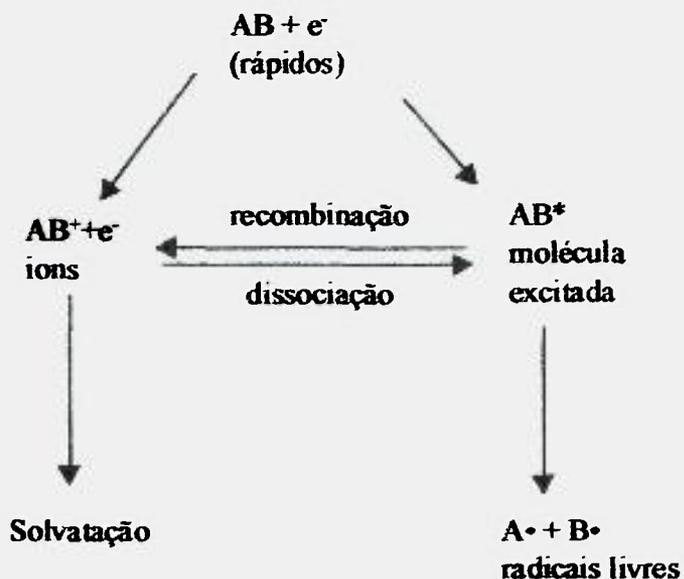
FIGURA 04: Dispositivos para indústria automobilística em cores diferenciadas injetados com Poliamida 6,6 (Catálogo Rhodia Brasil,2003)

3.1.3 Efeito da Radiação em Polímeros

A interação da radiação ionizante com polímeros resulta na formação de moléculas ionizadas e moléculas excitadas que posteriormente se recombinaem ou dissociam para produzir radicais livres ou íons.

O excesso de íons é neutralizado pelo processo de solvatação. A formação de radicais livres é o processo mais importante da interação da radiação ionizante com os polímeros.

Estes radicais livres têm uma participação importante nas reações químicas que ocorrem nos polímeros irradiados. (Tabata, Y. 1981)



Os principais efeitos da radiação ionizante em materiais poliméricos são a reticulação e a degradação.

A reticulação é a formação de ligações químicas entre as cadeias moleculares formando estruturas tridimensionais interligadas, e a degradação é a destruição da estrutura molecular do polímero.

As transformações estruturais, induzidas pela radiação ionizante, produzem mudanças nas propriedades físicas e mecânicas dos materiais irradiados.

Ainda que a radiação e a degradação ocorram simultaneamente durante a irradiação do polímero, um destes processos é predominante, dependendo da estrutura química do polímero, da dose de radiação e das condições nas quais o material é irradiado.

A absorção da energia proveniente da radiação ionizante inicia uma seqüência de inúmeros eventos. Esses eventos são complexos e podem ser divididos nos seguintes estágios:

-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.

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

Os tipos de radiações ionizantes mais empregados em processos industriais são a radiação gama, proveniente de fontes radioisotópicas, e feixe de elétrons de alta energia proveniente de aceleradores (Bolt,R.O,1991).

O mecanismo de interação desses tipos de radiações 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 de um acelerador industrial é o poder de penetração. A radiação gama tem um grande poder de penetração, mas a taxa de dose baixa (10^2 - 10^4 Gy/h) comparado a um 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/s). 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 há necessidade de irradiar grandes superfícies com pequenas espessuras.

Esta energia transferida é suficiente para que ocorra nesta fase a reticulação ou a cisão das cadeias poliméricas.

A Poliamida 6,6 é um polímero que sofre reticulação quando submetido à radiação ionizante, e pode ser levado a um processo de degradação em altas doses de radiação.

3.1.3.1 Radiação Ionizante

As radiações ionizantes podem ser classificadas em eletromagnéticas e partículas com cargas elétricas como os elétrons. Estas radiações são emitidas por elementos com núcleos atômicos instáveis ou podem ser produzidas pelos equipamentos denominados Fontes Intensas de Radiações como os aceleradores de elétrons (Spinks, 1990).

3.1.3.2 Radiações Eletromagnéticas

São radiações de origem nuclear, com pequeno comprimento de onda.

Os raios gama são emitidos por isótopos radioativos como o Co^{60} . (Hall, 1994).

A energia do ^{60}Co emite fótons de energia de 1,332 e 1,173 MeV, e a interação com a matéria é efetuada através do efeito Compton, no qual um fóton interage com um elétron livre.

3.1.3.3 Radiações com elétrons de alta energia

Os elétrons são partículas pequenas e leves com carga negativa. Os feixes de elétrons são produzidos nos aceleradores de elétrons por um cátodo aquecido, no qual passa uma corrente elétrica que provoca a saída de elétrons do material, que são acelerados por uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo. Este equipamento produz elétrons energéticos com alta taxa de dose e baixo poder de penetração.

A trajetória dos elétrons não é linear: Os elétrons são desviados e seguem um caminho “zig-zag” e, com a perda de energia, diminuem o alcance.

3.2 Fonte de Radiação Ionizante

3.2.1 Aceleradores de Elétrons

A potência média do feixe de elétrons está diretamente relacionada com a voltagem de aceleração e a corrente de elétrons.

O acelerador de elétrons Dynamitron JOB-188, do CTR-IPEN é composto dos seguintes itens:

- Sistema de varredura;
- Bomba de vácuo;
- Bandeja com suporte para as amostras a serem irradiadas;
- Esteira transportadora;
- Variação de Energia: de 0,5 à 1,50 MeV;
- Corrente : até 25 mA;

No acelerador, os elétrons são produzidos em um cátodo aquecido mantido em uma região de potencial mais elevado. Estes elétrons são então acelerados por uma diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo.

Com a aceleração, os elétrons adquirem energia suficiente para atravessar a janela de saída, constituída de uma folha fina de titânio (espessura entre 20 e 40 μ m), que apresenta resistência mecânica suficiente para suportar a pressão atmosférica do exterior. Toda a região de produção e aceleração dos elétrons é mantida em alto vácuo para permitir a focalização e a aceleração de elétrons.

Os aceleradores de elétrons devem ser blindados ou estar contidos em uma câmara de irradiação construída em concreto para conter os feixes de raio-X gerados pelo freamento de elétrons de alta energia.

O produto de intensidade do feixe ou corrente elétrica formada pelos elétrons em movimento (expressa em mA), pela energia do feixe (expressa em eV), corresponde à potência dos feixe de elétrons.

A potência média do feixe de elétrons está diretamente relacionada com a taxa de dose de irradiação.

O sistema de varredura (“ Optical and scan Sistem “) contém várias bobinas que são utilizadas para centralizar e varrer o feixe de elétrons de 60 a 120 cm. Essas bobinas polarizadas determinam a frequência de varredura.

O sistema de vácuo no Dynamitron JOB 188 utiliza uma bomba mecânica de vácuo e uma bomba difusora para chegar a um valor de 10^{-7} Torr. Ficam em vácuo o filamento, parte interna do tubo de aceleração e o sistema de varredura que é fechado pela janela de titânio. Na figura 05 é apresentado o Acelerador de Elétrons Dynamitron JOB-188, localizado no Centro de Tecnologia das Radiações, (CTR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN com todos os componentes citados.

Este acelerador de elétrons foi utilizado para a irradiação das amostras de Poliamida 6,6.

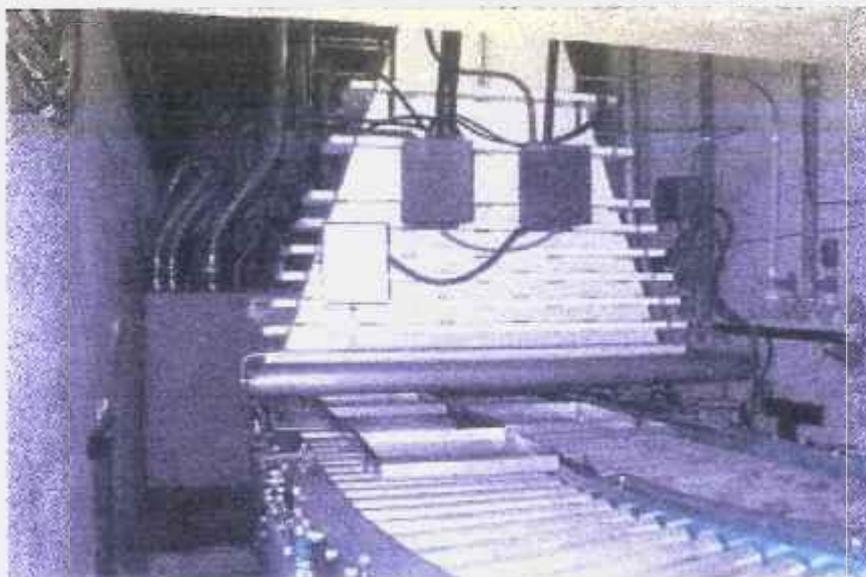


FIGURA 05: Acelerador de elétrons Dynamitron do Centro de Tecnologia de Radiações – IPEN

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Materiais utilizados

Este trabalho foi realizado com a resina de Poliamida 6,6 A-200, fornecida pela Rhodia S.A. Esta resina não contém aditivos e apresenta as seguintes características:

- Densidade :1,14 g/cm³;
- Técnica de Polimerização: Policondensação
- Monômeros de obtenção: Acido adípico e Hexametileno diamina
- Taxa de absorção de umidade: Abaixo de 0.02 %;
- Viscosidade média;

- Granulometria: uniforme;
- Estrutura: semicristalina;
- Temperatura de transição vítrea: 90°C;
- Temperatura de fusão cristalina: 270 °C;
- Temperatura de processamento: 265 °C;
- Ponto de fusão: 260 °C;
- Temperatura de estufagem: 80°C;
- Temperatura de amolecimento vicat: 275 °C
- Temperatura de deflexão térmica: 260 °C
- Contração após moldagem: 0,60 %;

4.1.2 Preparação das amostras

4.1.2.1- Injeção dos Corpos-de-Prova

Para a obtenção dos corpos de prova foi utilizado um molde de duas placas, projetado de acordo com a norma. O projeto deste molde leva em consideração o eixo de isotropia do material. Devido à media viscosidade da Poliamida 6.6, para a injeção dos corpos de prova o molde foi mantido a uma temperatura de 90 °C (ASTM-D-638,2003,a).

Equipamento: Injetora monorosca Battenfeld.

Capacidade de plastificação: 300 g

As temperaturas utilizadas para o processamento dos corpos de prova injetados com Poliamida 6,6 foram:

Temperatura	Zona 01	Zona 02	Zona 03	Zona 04	Bico
°C	265	275	275	265	80 %

Na figura 06 é apresentada a máquina injetora utilizada para a injeção dos corpos de prova em Poliamida 6,6.

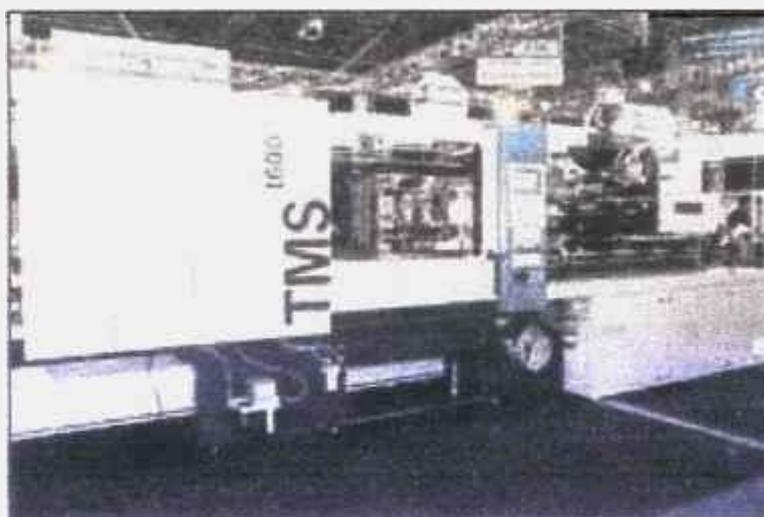


FIGURA 06: Máquina Injetora Battenfeld utilizada para a injeção dos corpos de prova com Poliamida 6,6.

4.1.2.2. Acelerador de Elétrons

O acelerador de elétrons JOB -188 do centro de Tecnologia da Radiação do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (CTR-IPEN/SP), foi ajustado para atingir os seguintes parâmetros de irradiação:

- Energia dos elétrons: 1,322 MeV
- Corrente dos elétrons: 5,21 mA
- Taxa de dose: 22,42 kGy/s
- Doses: 70, 100, 150 e 200 kGy

4.1.2.3 Processo de Moldagem por injeção

O processo de moldagem por injeção consiste basicamente no amolecimento da Poliamida 6,6 e na transferência da massa fundida através de uma rosca sem fim, com geometrias definidas.

As zonas de temperatura distintas são representadas por fases de cisalhamento diferenciados, que variam em zona de alimentação, compressão e dosagem. As diferentes temperaturas nas zonas da máquina injetora tem a finalidade de manter a viscosidade no estado fundido da Poliamida 6,6 para que as propriedades sejam mantidas sem ocorrer fragilização do produto (Rosen,S.L,1982).

Após o processo de moldagem todos os corpos de prova foram acondicionados de acordo com a norma ASTM-D-618, á 23 °C e 50 % de umidade relativa por 40 horas (Souza,S.A,1982).

4.2 Equipamentos e Ensaio

4.2.1 Irradiação das Amostras

As irradiações das amostras de Poliamida 6.6 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//IPEN).

O acelerador de elétrons foi ajustado para atingir os seguintes parâmetros de irradiação, levando também em consideração as características da amostra:

- Energia dos elétrons: 1,322 MeV
- Corrente de elétrons: 5,21 mA
- Taxa de dose: 22,60 kGy/s
- Material Irrradiado: Poliamida 6,6
- Densidade do Material Irrradiado: 1,14 g/cm³

- Espessura do material irradiado: 3,2 mm
- Doses: 70, 100, 150 e 200 kGy

4.2.2 Ensaios mecânicos realizados nas amostras

Neste trabalho, para avaliação das amostras de Poliamida 6,6 irradiadas e não irradiadas, foram realizadas determinações de acordo com a norma ASTM correspondente a cada tipo de ensaio. Os ensaios realizados foram:

- Resistência à Tração, ASTM-D638;
- Resistência ao Impacto Izod com Entalhe, ASTM-D256;
- Dureza Shore D ASTM-D2240;
- Desgaste;
- Desgaste e Dureza após imersão em água do mar;
- Desgaste e Dureza após imersão em petróleo;

4.2.2.1 Resistência à Tração

Este ensaio tem como finalidade determinar a resistência à tração de materiais termoplásticos. Este ensaio é normalizado pela norma ASTM-D-638, a qual fornece as configurações do corpo de prova, a velocidade de ensaio, e os pontos a serem analisados.

A velocidade de ensaio utilizada para a execução do ensaio de resistência à tração da Poliamida 6,6 foi de 50 mm / min. (Nielsen, L., 1974).

O ensaio de resistência à tração foi efetuado em um dinamômetro, que por meio de uma célula de carga registra graficamente o desenvolvimento do movimento de tração, analisando as forças e deformações nos limites de proporcionalidade, escoamento e ruptura do corpo de prova.

As tensões, no ensaio de resistência à tração, foram realizadas utilizando a seguinte relação:

$$\sigma = F / A_0 \quad (1)$$

Onde:

σ = tensão,

F = força nos limites pré-determinados,

A_0 = Área inicial do corpo de prova

As deformações podem ser medidas nos pontos selecionados e por meio delas todas as propriedades correlacionadas. As deformações foram calculadas utilizando a seguinte relação:

$$\epsilon = (L_f - L_0) / L_0 \quad (2)$$

Onde:

ϵ = Deformação;

L_0 = Comprimento inicial;

L_f = Comprimento Final

Os ensaios de resistência a tração foram efetuados na Poliamida 6,6 em um dinamômetro Instron a uma temperatura de 23 °C, de acordo com a norma ASTM-D- 638.

Os corpos de prova analisados foram acondicionados em sala climatizada de acordo com a norma ASTM-D-618, a uma temperatura de 23 °C, e 50 % de umidade relativa por 40 horas.

Foram utilizados 10 corpos de prova para as determinações em cada dose, levando-se em consideração o eixo de isotropia do corpo de prova.

Neste trabalho utilizamos o corpo de prova tipo I, apresentado na figura 07.



FIGURA 07: Corpo de prova tipo I, utilizado no ensaio de Resistência à Tração

Na figura 08 é apresentado o dinamômetro no qual foram realizados os ensaios de resistência a tração.



FIGURA 08: Equipamento Instron para ensaio de Resistência à Tração-Dinamômetro, com extensômetro.

4.2.2.2- Metodologia do Ensaio de Resistência à Tração

1. Preparar o dinamômetro para o ensaio de resistência à tração;
2. Definir a velocidade de ensaio em 50 mm/minutos;
3. Medir a área da secção transversal do corpo de prova; \pm
4. Fixar o corpo de prova nas garras de fixação;
5. Colocar o extensômetro;
6. Iniciar a movimentação da travessa;
7. Acompanhar o gráfico de tensão – deformação;
8. Efetuar os cálculos de tensão e deformação após o término do ensaio;
9. Repetir o procedimento para 10 corpos de prova;
10. Calcular a média e desvios dos resultados;

4.2.2.3 Resistência ao Impacto Izod com Entalhe.

Neste ensaio, é determinada a resistência ao impacto de materiais plásticos e materiais utilizados em isolamento elétrica. A resistência ao impacto, de acordo com a norma ASTM-D-256 é definida como a energia necessária para romper um corpo de prova por meio de um movimento de impacto, pela unidade de espessura do corpo de prova. 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 secção transversal (ASTM-D-256, 2003).

O entalhe tem a finalidade de orientar a fratura e concentrar as tensões, fornecendo um resultado homogêneo nos valores de energia. 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. Para a análise da Poliamida 6,6 foi utilizado o método A da norma ASTM-D-256, onde o impacto é efetuado no lado do entalhe (Milby,A.A,1990).

Quanto menor for a energia absorvida, mais frágil será o comportamento do material ao impacto.

Os corpos-de-prova foram preparados de acordo com a norma ASTM- D 256. Os ensaios de resistência ao impacto foram realizados no Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento da Rhodia S.A.

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

Na figura 09 é apresentado o martelo do equipamento de resistência ao impacto.



FIGURA 09: Martelo do equipamento de resistência ao impacto

A resistência ao impacto dos corpos de prova é calculada com base na energia absorvida e espessura do corpo de prova.

$$RI = E_{ab}/e_{cp} \quad (3)$$

Onde :

RI = Resistência ao Impacto

E_{ab} = Energia Absorvida

e_{cp} = Espessura do corpo de prova

4.2.2.4 Metodologia para o ensaio de Resistência ao Impacto Izod

1. Efetuar a medida de espessura em 10 corpos de prova padronizados;
2. Preparar o equipamento de impacto para o ensaio IZOD;
3. Efetuar o entalhe nos corpos de prova;
4. Prender os corpos de prova nas garras de fixação;
5. Soltar o martelo da altura especificada e efetuar a leitura de energia;
7. Calcular a resistência ao impacto.

4.2.2.5 Dureza Shore

Este ensaio tem a finalidade de determinar a dureza por penetração em materiais plásticos rígidos.

Para analisar a Poliamida 6,6 foi utilizado o método dureza shore D da norma ASTM-D-2240.

A dureza shore está relacionada com as propriedades superficiais do polímero, e é de grande significado na análise das propriedades da Poliamida 6,6 após irradiação (ASTM-D-2240).

Na figura 10 é apresentado o durômetro shore D utilizado para a determinação da propriedade mecânica dureza shore D, utilizada para materiais plásticos rígidos.



FIGURA 10: Durômetro Shore D

4.2.2.6 Metodologia para o ensaio de Dureza Shore

1. Efetuar as medidas em 2 corpos de prova;
2. Preparar o durômetro para o ensaio Shore D – rígidos;
3. Posicionar o corpo de prova no suporte;
4. Iniciar a aplicação da força;
5. Efetuar a medida da dureza com base no tempo de aplicação.

4.2.2.7 Resistência ao Desgaste

Este ensaio tem a finalidade de determinar o desgaste por atrito de um corpo de prova. O ensaio consiste em calcular a perda de massa em função de um esforço de atrito superficial constante. Na figura 11 é apresentado o equipamento para determinação de desgaste.

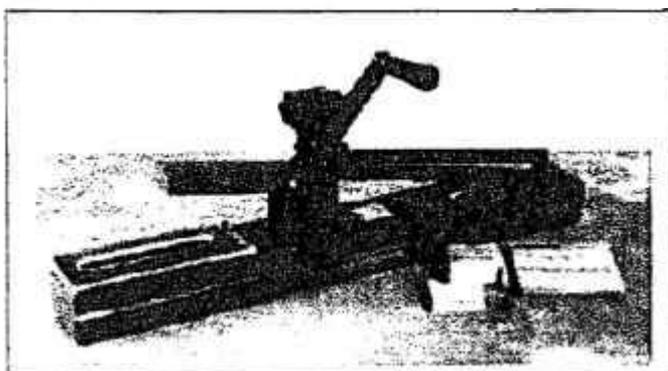


FIGURA 11: Equipamento para determinação do Desgaste

4.2.2.8 Metodologia para o ensaio de Desgaste

1. Efetuar a pesagem inicial dos corpos de prova;
2. Posicionar o corpo de prova no suporte do equipamento;
3. Iniciar a aplicação do esforço constante (250 g);
4. Iniciar o desgaste por um período de 3 horas.
5. Calcular o resultado do desgaste no corpo de prova;

Materiais poliméricos em contato com certos líquidos “craze”, ou seja, formam pequenas fissuras ou trincas na superfície diminuindo assim as propriedades mecânicas na superfície do material. “Crazing” ocorre somente quando o material está submetido á tensões internas residuais, que são produzidas durante a moldagem por injeção de peças com estes materiais poliméricos.

4.2.2.9 Resistência ao desgaste em amostras imersas em Petróleo

Este ensaio tem a finalidade de determinar a resistência ao desgaste de corpos de prova injetados com poliamida 6,6 irradiados e não irradiados, quando imersos em petróleo, e a posterior análise das propriedades mecânicas.

A Poliamida 6,6 apresenta tensões internas produzidas no material durante o processo de moldagem por injeção, e que se manifestam quando o produto entra em contato com líquidos como óleos e água salina. A aplicação de um produto injetado com Poliamida 6,6 nos direcionou a utilizar estes líquidos como comparativos.

Peças poliméricas produzidas pelo processo de moldagem por injeção apresentam tensões internas que podem produzir fissuras ou trincas com dimensões nanométricas ou de poucos microns na superfície do polímero por interação com líquidos específicos.

Este efeito modifica alguma das propriedades mecânicas do material.

4.2.2.10 Resistência ao desgaste em corpos de prova imersos em água do mar

Este ensaio tem a finalidade de determinar a resistência ao desgaste de corpos de prova injetados em Poliamida 6,6 irradiados e não irradiados quando imersos em água do mar.

4.2.2.11 – Metodologia para o ensaio de imersão em Petróleo e Água do mar.

1. Medir os corpos de prova;
2. Pesar os corpos de prova;
3. Preparar a substância para imersão: petróleo ou água do mar;
4. Efetuar os ensaios mecânicos de dureza e desgaste após 6 meses da data da imersão.

4.2.2.12 – Método para obtenção dos corpos de prova

Todos os corpos de prova utilizados nos ensaios descritos foram obtidos no processo de moldagem por injeção, considerando o eixo de isotropia do material.

As velocidades de ensaio e demais parâmetros foram fixados de acordo com as normas ASTM-D-638.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 3 são apresentados os resultados das propriedades mecânicas de resistência à tração no limite de escoamento de amostras de Poliamida 6,6 não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação.

TABELA 3 – Resistência à tração no limite de escoamento da Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada com diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Tensão no Limite de escoamento (MPa)
0	55
70	58
100	60
150	65
200	68

Na Figura 12 é apresentado o gráfico da Resistência à tração no limite de escoamento da Poliamida 6,6 em função da dose de radiação.

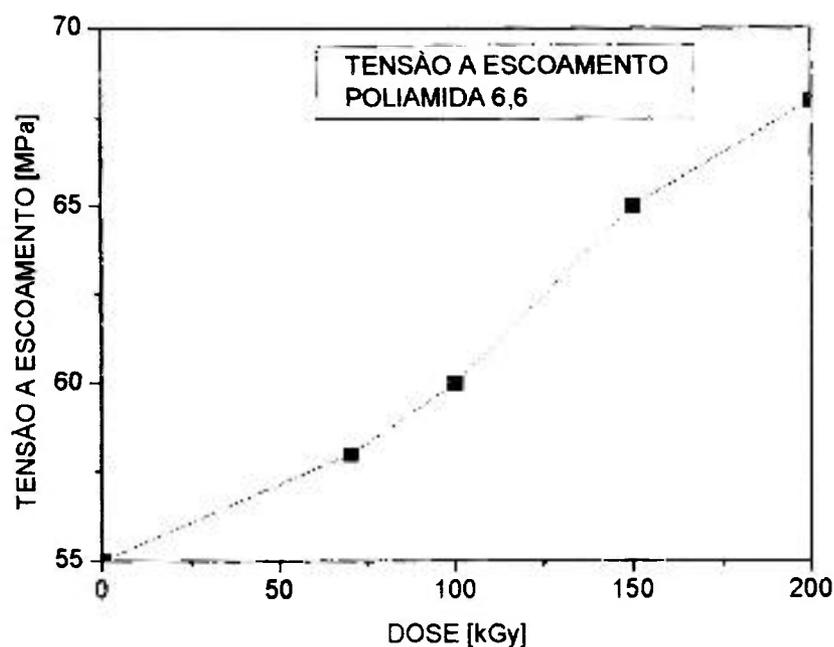


FIGURA 12 - Resistência à tração no limite de escoamento da poliamida 6,6 em função da dose de radiação.

O aumento no Limite de escoamento no ensaio de resistência à tração indica que houve um aumento de ligações cruzadas (reticulação) em função do aumento da dose de radiação.

A poliamida 6,6 apresentou um aumento de 24 % no valor de tensão no limite de escoamento em função da dose, quando comparadas ao valor de tensão em amostras não irradiadas.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de Resistência ao impacto Izod com entalhe de amostras de Poliamida 6,6 não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação: 0, 70, 100, 150 e 200 kGy.

TABELA 4 – Resistência ao Impacto Izod com entalhe de amostras com Poliamida 6,6 não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Resistência ao Impacto Izod com Entalhe (kJ/m ²)
0	15.0
70	12.0
100	8.0
150	5.0
200	3.5

No ensaio de Resistência ao impacto foi utilizado o método A da norma ASTM-D-256, no qual o corpo de prova é entalhado e os resultados de energia expressos em KJ/m²). As doses de radiação utilizadas foram: 0, 70, 100, 150 e 200 kGy.

Na figura 13 são apresentados os resultados obtidos no ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe de amostras de Poliamida 6,6 não irradiadas e irradiada a diferentes doses de radiação.

A resistência ao impacto das amostras de Poliamida 6,6 foram calculadas através da seguinte relação:

$$RI = Eab / Acp \quad (4)$$

Onde:

RI= Resistência ao Impacto

Eab= Energia absorvida

Acp= Área do corpo de prova

Na figura 13 são apresentados os valores obtidos no ensaio de resistência ao impacto das amostras de Poliamida 6,6.

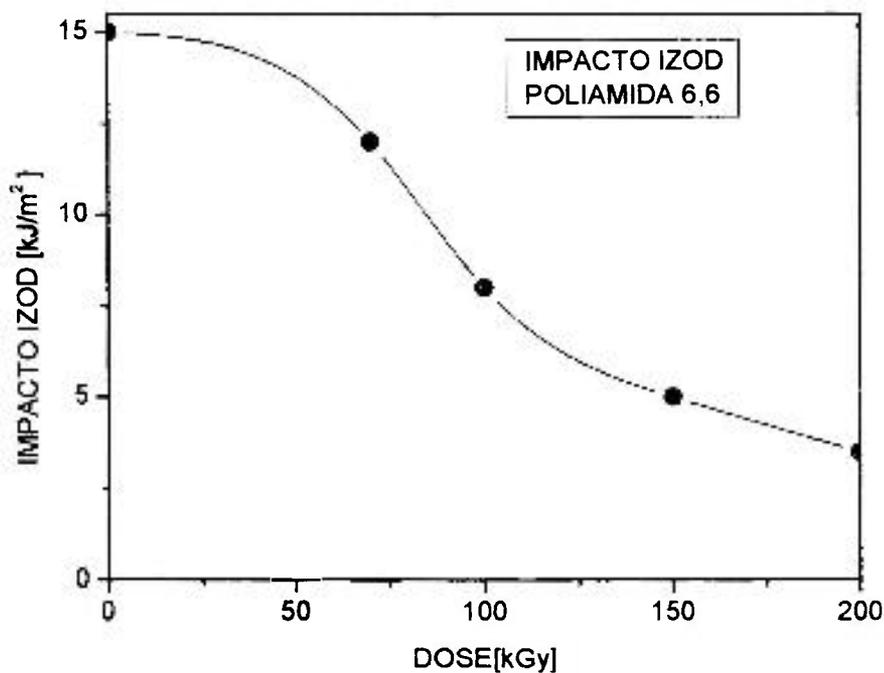


FIGURA 13- Resistência ao Impacto Izod com entalhe de amostras em Poliamida 6,6 não irradiada e irradiadas com diferentes doses de radiação

Com o aumento da dose de radiação, a resistência ao impacto da poliamida 6,6 diminui consideravelmente.

A uma dose de 200 kGy a Poliamida 6,6 apresenta uma redução de aproximadamente 77 % do valor obtido em amostras não irradiadas.

Na Tabela 5 são apresentados os resultados de dureza shore e desgaste em amostras com Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação.

TABELA 5 – Dureza Shore D e Desgaste em amostras de Poliamida 6,6 não irradiada e irradiadas com diferentes doses de radiação.

Dose (kGy)	Dureza Shore D	Desgaste (%)
0	80	1,20
70	82	1,00
100	90	0,50
150	90	0,30
200	90	0,06

No ensaio de Dureza Shore, foi utilizado o método A da norma ASTM-D-2240, no qual o corpo de prova de dimensões padronizadas é submetido à penetração de uma agulha sob um peso de 1 kgf, por um tempo de 5 segundos. As doses de radiação utilizadas foram: 0, 70, 100, 150 e 200 kGy.

Na Figura 14 são apresentados os gráficos dos valores de dureza shore e de tensão no limite de escoamento da poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação.

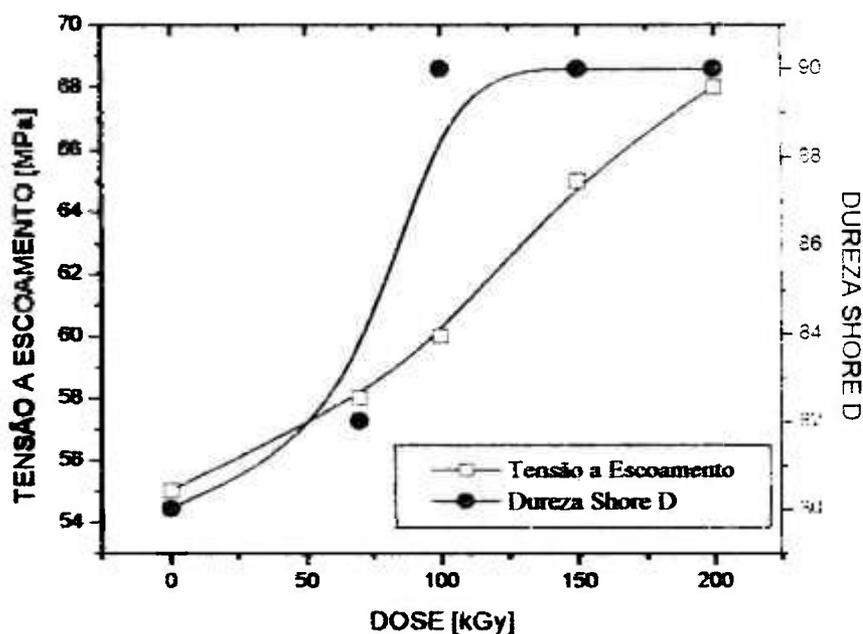


FIGURA 14- Dureza Shore e tensão de escoamento de amostras da Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada com diferentes doses de radiação.

Na propriedade Dureza Shore foi verificada uma elevação de 12,5 % em relação às amostras não irradiadas. O aumento da Dureza Shore indica que a reticulação modifica a estrutura superficial da Poliamida 6,6.

Nesta figura, foi incluído o comportamento mecânico Tensão de escoamento para que sejam demonstradas as duas propriedades que aumentam em função da reticulação do polímero.

Nas figuras 15 e 16 são apresentados os gráficos de Dureza Shore e Desgaste antes da imersão em petróleo e água do mar.

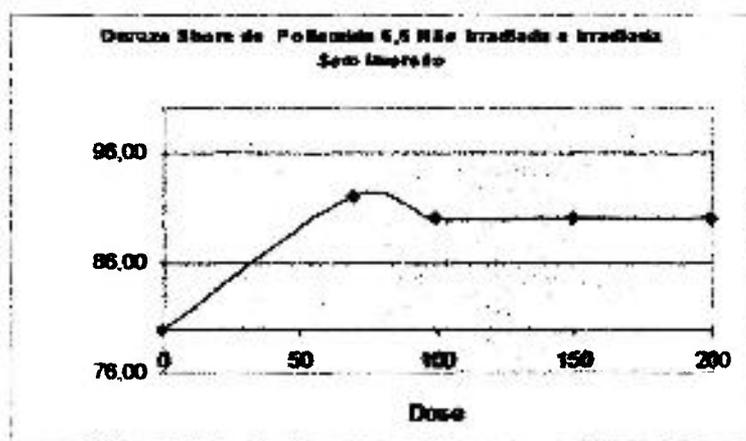


FIGURA 15- Dureza Shore D de amostras com Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação sem imersão.

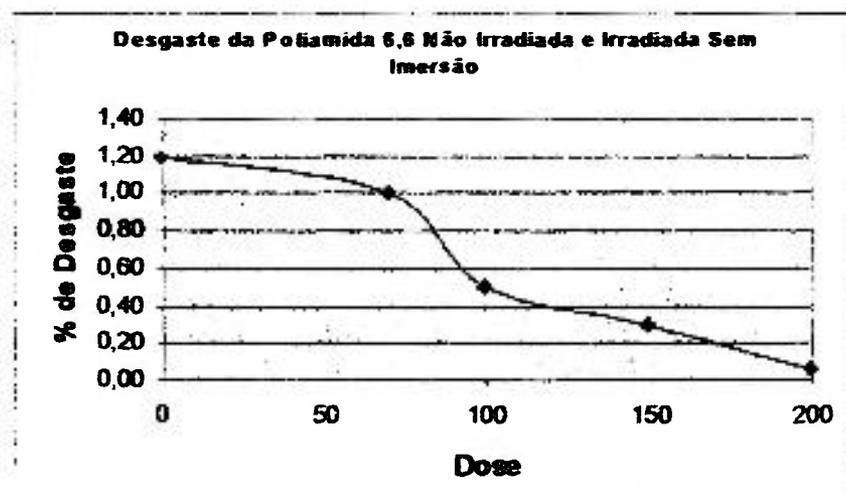


FIGURA 16- Desgaste de amostras da Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada com diferentes doses de radiação sem imersão.

Na tabela 06 são apresentados os valores de desgaste de amostras da poliamida 6,6 não irradiada e irradiadas a diferentes doses de radiação após imersão em petróleo por 6 meses.

TABELA 6 – Desgaste da Poliamida 6,6 em função da dose de radiação após imersão em petróleo por 6 meses

Dose (kGy)	Desgaste após imersão em petróleo (%)
0	1,2
70	1,0
100	0,5
150	0,3
200	0,1

O desgaste é um ensaio desenvolvido com a finalidade de analisar a resistência superficial de um produto ao atrito.

As doses de radiação utilizadas foram: 0, 70, 100, 150 e 200 kGy.

Na figura 17 são apresentados graficamente os valores de Desgaste da Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação após imersão em petróleo por 6 meses.

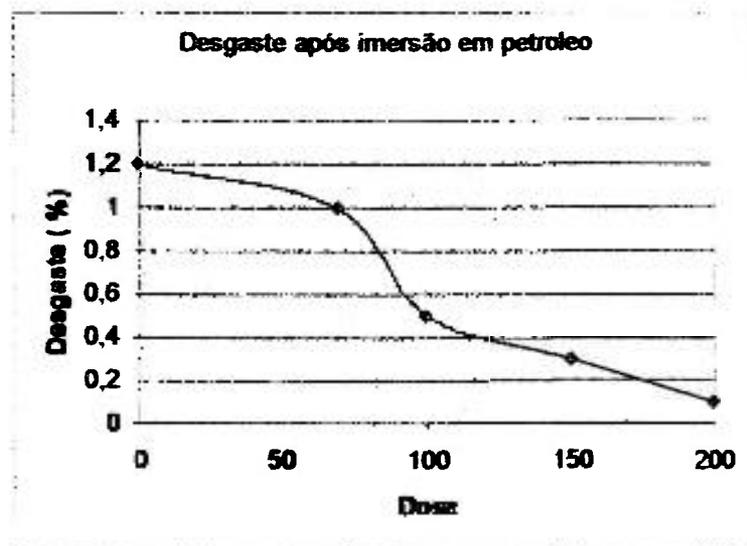


Figura 17 - Desgaste de amostras com Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação após 6 meses de imersão em petróleo.

No ensaio de desgaste, foi desenvolvido um sistema que avalia a perda de massa em função da aplicação de uma força com atrito constante.

Com o aumento da dureza superficial do produto, o desgaste do produto foi reduzido a 100 % em relação às amostras não irradiadas.

Na tabela 07 são apresentados os valores de Desgaste de amostras da poliamida 6,6 não irradiadas e irradiadas com diferentes doses de radiação após um período de 6 meses em imersão em água do mar.

TABELA 07 – Desgaste da Poliamida 6,6 em função da dose de radiação após imersão em água do mar por 6 meses.

Dose (kGy)	Desgaste após 6 meses de imersão em água do mar (%)
0	1,4
70	1,0
100	0,4
150	0,3
200	0,0

As doses de radiação utilizadas foram: 0,70,100,150 e 200 kGy. Na figura 17 são apresentados os valores de desgaste da Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada após 6 meses de imersão em água do mar.

As amostras que foram imersas em água do mar apresentaram um desgaste maior do que as amostras que foram imersas em petróleo em relação às amostras não irradiadas em contato com os mesmos líquidos.

As amostras que não foram irradiadas apresentaram variações nos valores de desgaste.

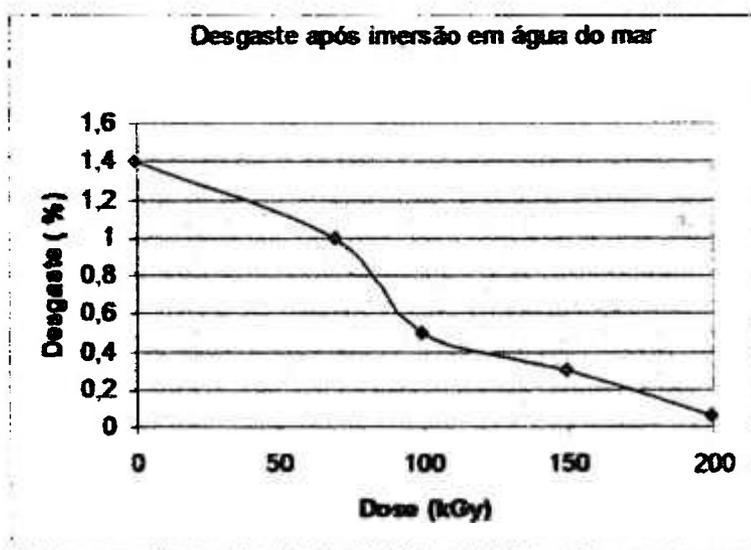


Figura 18 - Desgaste de amostras com poliamida 6,6 não irradiada e irradiada com diferentes doses de radiação após 6 meses de imersão em água do mar.

No ensaio de desgaste, foi desenvolvido um sistema que avalia a perda peso da amostra em função da aplicação de uma força com atrito constante.

Com o aumento da dureza superficial do produto, o desgaste do produto foi reduzido a 100 % em relação às amostras não irradiadas.

A dureza shore foi avaliada de acordo com a norma ASTM-D-2240.

Na tabela 08 são apresentados os valores de Dureza Shore em amostras da poliamida 6,6 não irradiada e irradiadas com diferentes doses de radiação após um período de 6 meses em imersão em petróleo.

TABELA 08 – Dureza Shore D em amostras com Poliamida 6,6 em função da dose de radiação após imersão em petróleo por 6 meses.

Dose (kGy)	Dureza Shore após imersão em petróleo
0	78
70	80
100	90
150	90
200	90

A figura 19 apresenta os resultados obtidos no ensaio de Dureza Shore da Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada após imersão de 6 meses em petróleo.

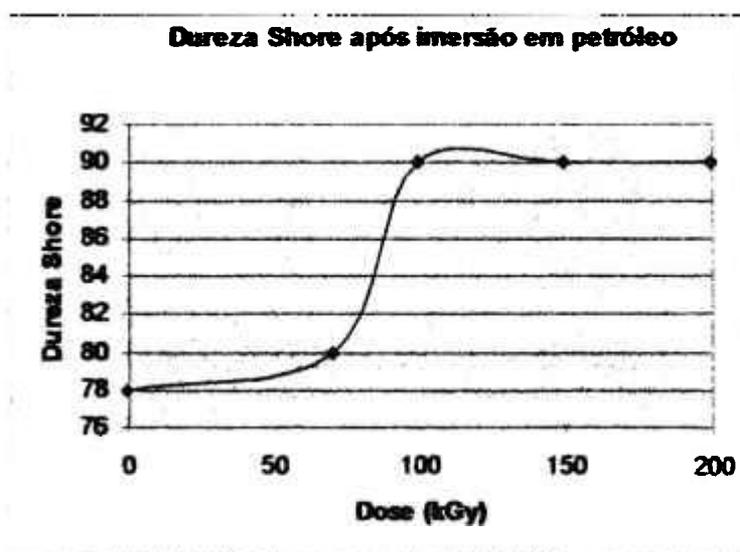


Figura 19 – Dureza Shore de amostras com Poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação após imersão em petróleo por 6 meses.

Na tabela 09 são apresentados os valores de Dureza Shore D em amostras da poliamida 6,6 não irradiada e irradiada a diferentes doses de radiação após um período de 6 meses em imersão em água do mar.

TABELA 9 – Dureza Shore D em amostras com Poliamida 6,6 em função da dose de radiação após imersão em água do mar.

Dose (kGy)	Dureza Shore após imersão em água do mar
0	68
70	80
100	80
150	90
200	90

A figura 20 apresenta em forma de gráfico os resultados obtidos no ensaio de Dureza Shore da Poliamida 6,6 irradiada e não irradiada após imersão de 6 meses em água do mar.

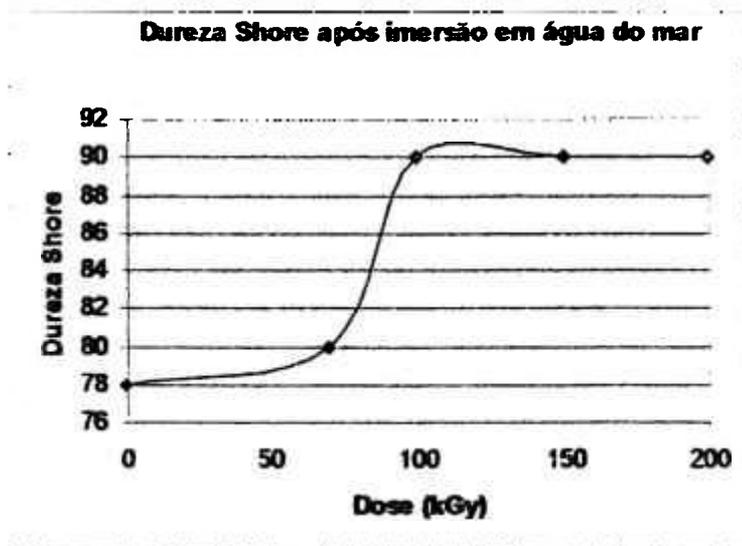


Figura 20 – Dureza Shore de amostras injetadas com Poliamida 6,6 após imersão em água do mar por 6 meses.

As propriedades mecânicas nos polímeros representam um dos fatores determinantes na elaboração de um produto com este material (Brydson, J.A, 1995).

Para que seja obtido um valor de tensão no limite de escoamento de uma Poliamida 6,6 de 80 MPa, é necessária a aditivação deste polímero com fibra de vidro na faixa de 40 %, o que aumenta o custo do material em 45 % em relação à poliamida 6,6 não aditivada. Com este processo de aditivação é obtido o aumento no valor de tensão, mas propriedades como ductilidade e resistência química são afetadas em função destas aditivações.

Pesquisas demonstram que a utilização de Poliamidas aditivadas com fibra de vidro, fibras de carbono e carbonato de cálcio reduzem a vida útil do equipamento pelo efeito do cisalhamento no processamento (Flory,1993).

Todos estes fatores devem ser levados em consideração na opção por um material aditivado no desenvolvimento de um produto.

A reticulação em função da dose de radiação pode ser observada a partir de 70 kGy, onde ocorre uma elevação gradual na propriedade mecânica de resistência à tração no limite de escoamento.

Foram observados o seguinte comportamento na Poliamida 6,6 irradiada:

- ✓ Aumento no limite de escoamento;
- ✓ Aumento na dureza superficial;
- ✓ Alteração na resistência ao desgaste e dureza de amostras não irradiadas e irradiadas após imersão em petróleo e água do mar;

O efeito da radiação ionizante e da taxa de dose em amostras poliméricas foi observado por Reynolds et al.(1993) em materiais poliméricos, e o interesse por estas alterações nas propriedades tem apresentado boa aceitação no meio industrial.

Uma empresa nacional, que utiliza abraçadeiras em Polipropileno para uso imerso em água do mar, e contato direto com petróleo, tem neste tipo de material um desgaste de 40% nas propriedades mecânicas, necessitando de reposição destes produtos a cada seis meses, devido ao processo de “crazing” com a diminuição nas propriedades mecânicas superficiais do material.

6 CONCLUSÕES

- ✓ Os resultados experimentais dos ensaios mecânicos, realizados em amostras de Poliamida 6,6 irradiadas com doses de radiação de 0 a 200 kGy, mostram que a resistência à tração no limite de escoamento aumenta em 24 %, a dureza Shore D aumenta em 15%, a resistência ao impacto diminui 80 % e a perda de massa do material nos ensaios de desgaste diminui 20 vezes nas faixas de doses estudadas.
- ✓ As mudanças nas propriedades mecânicas da Poliamida 6,6 estão relacionadas com o grau de reticulação induzida pela radiação ionizante, que por um lado aumenta a tração e a resistência à penetração superficial (dureza), diminuindo o desgaste e deixando o material frágil e quebradiço, o que não permite ao material resistir ao esforço de impacto.
- ✓ Foram avaliadas as amostras em Poliamida 6,6 irradiadas e não irradiadas imersas em petróleo e água do mar e verificou-se, por meio dos ensaios de dureza e desgaste, que o efeito crazing se fez presente somente nas amostras irradiadas. Este fato mostra que a certo grau de reticulação se produz o desaparecimento total do efeito “crazing”.
- ✓ O aumento do valor da propriedade Dureza em função da dose de irradiação direcionou a análise das propriedades de abrasão de

produtos injetados com Poliamida 6,6 que requeiram esta característica em suas aplicações.

7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Existem atualmente diversos segmentos na área de polímeros, que variam desde a área industrial até a área de saúde, e a radiação ionizante pode ser considerada uma alternativa para o desenvolvimento e adequação de novos processamentos nestas áreas.

- Estudo das propriedades térmicas da poliamida 6,6 sob a ação de radiação ionizante

- Avaliação de propriedades de superfície na poliamida 6,6 sob a ação de radiação ionizante após imersão em meios químicos agressivos.

- Estudo da ação da radiação ionizante nas propriedades higroscópicas da Poliamida 6,6.

- Análise do custo na utilização da radiação ionizante em comparação com materiais aditivados

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for tensile properties of plastics, ASTM-D-638, 77 a.

AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for Impact of plastics, ASTM-D-256.

AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS

. Standard test method for Hardness of plastics, 2003, ASTM-D-2240.

BATTAERD, H.A.J.; TREGGAR, G.W. Synthetic Methods, New York, N.Y., 1985.

BILLMEYER, F.W.; Textbook of Polymers ; Jr, Willey & Sons, 1985.

BRYDSON, J.A, Properties of polymers Melts, ed.G.Godwin,Ltda,London,1991

BOLT, R.O.; CARROL, J.G. Radiation effects on Polymers. London: Elsevier Applied Science, 1991.

CATALAGO Rhodia Brasil, 2003.

CHARLESBY, A. Crosslinking and Degradation of Polymers. Radiat. Phys.,

1981.

CLEGG, D.W.; COLLYER, A. Irradiation Effects on Polymers. London, Elsevier Applied Science, 1991.

CORISH, P.J., Radiation Effects on Polymers Radiation Process, 1992.

FLORY, A. An Introduction to Plastics, New York, N.Y., 1993.

GEHRING, J. With radiation crosslinking of engineering plastics into the millenium. Radiat. Phys. Chem., 2000.

HANS, G.E. An Introduction to Plastics, 1. ed. New York, N.Y., 1993.

MACHI, S., Radiat. Phys. Chem., 1996.

MANO, E.B. Introdução aos Polímeros. São Paulo, SP: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1986.

MILBY, A.A. Plastics Tecnology, New York, N.Y., 1990.

NIELSEN, L. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York, N.Y.: Marcel Decker Inc., 1974.

ODIAN, G. Principles of polymerization. 3.ed. New York, N.Y.: Marcel Decker. Inc., 1992.

CLEGG, D.W.; COLLYER, A. Irradiation Effects on Polymers. London, Elsevier Applied Science, 1991.

CORISH, P.J., Radiation Effects on Polymers Radiation Process, 1992.

FLORY, A. An Introduction to Plastics, New York, N.Y., 1993.

GEHRING, J. With radiation crosslinking of engineering plastics into the millenium. Radiat. Phys. Chem., 2000.

HANS, G.E. An Introduction to Plastics, 1. ed. New York, N.Y., 1993.

MACHI, S., Radiat. Phys. Chem., 1996.

MANO, E.B. Introdução aos Polímeros. São Paulo, SP: Ed. Edgard Blucher Ltda, 1986.

MILBY, A.A. Plastics Tecnology, New York, N.Y., 1990.

NIELSEN, L. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York, N.Y.: Marcel Decker Inc., 1974.

ODIAN, G. Principles of polymerization. 3.ed. New York, N.Y.: Marcel Decker. Inc., 1992.

PHILLIPS,G.O,(Coord. Ed.) Mult Media Distance Learning Package on Tissue Banking.IAEA/NUS,1977.

REYNOLDS,A.B; BELL,R.M;N.M.N; DOYLE,T.E;HALL,M.B.; MASON,L.R.; QUINTRIC,L.;TERWILLINGER,P.L.Dose rate effects on the radiation induced oxidation of electric cable used in nuclear power plants. Radiat.Physis.Chem.,1995.

ROSEN, S.L. Fundamental Principles of Polimeric Materials, New York, N.Y, 1982.

SPINSKS,J.W.T. WOODS,R.J. An introduction to chemistry. New York: John Willey & Sons, 1990.

SPERLING, L.H. Introduction to Physical Polymer Science., 1996.

SOUZA, S. A., Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos. Fundamentos teóricos e Práticos. São Paulo, S.P.: Ed. Edgard Blücher Ltda, 1982.

TABATA,Y.,Radiat Phys.Phys. Chem.1981,

UTRACKI,L.A;Polymers Simposius Series,Ed. Montreal,Canadá, 1986.

ULTRICH,H., Introduction to Industrial Polymers,ed.Hanser,1982.