

APLICAÇÕES DAS RADIAÇÕES IONIZANTES EM POLÍMEROS

MARIA CRISTINA ROSA YAMASAKI
ROSANGELA V.V. DOS REIS
LILIAN CRISTINE LOPÉRGOLLO
EDUARDO PAVÃO ARAÚJO
MARGARETH POLIDO PIRES

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - PINHEIROS
05499 - São Paulo - Brasil

RESUMO

A síntese e a modificação de polímeros apresentam-se, hoje em dia, como um dos maiores campos de aplicação industrial de polímeros. Esse trabalho apresenta algumas das pesquisas que o IPEN está realizando nesse campo, em conjunto com empresas nacionais. Os resultados obtidos com os filmes de polipropileno e de polietileno enxertados com monômeros hidrofílicos e os parâmetros que estão sendo estudados na formulação de resinas reticuláveis e de tintas e vernizes curáveis por radiação, são discutidos.

ABSTRACT

The synthesis and modification of polymers represent nowadays as one of major industrial radiation applications. This paper presents some researches that have been made at IPEN, in conjunction with national companies. The experimental results obtained with polypropylene and polyethylene films grafted with hydrophilic monomers, the parameters involved in the crosslinkable resins and, paints and varnishes by radiation curing are discussed as well.

1. Introdução

As radiações ionizantes mais utilizadas em processos industriais, radiação gama e feixe de elétrons gerados em aceleradores, possuem energias da ordem de KeV ou MeV que apresentam uma ordem de grandeza bem maior que as energias de excitação e de ionização dos elétrons em átomos ou moléculas ou das energias de ligações dos átomos nas moléculas [1]. Interagindo com a matéria, essas dois tipos de radiação deslocam os elétrons e produzem espécies atômicas excitadas, radicais livres e íons. As energias dessas radiações não induzem a radioatividade no material irradiado [2].

Os principais efeitos da radiação ionizante em polímeros incluem a formação de produtos gasosos, a quebra das duplas ligações existentes e a produção de novas ligações químicas. Mas, as reações que apresentam maior interesse comercial são a reticulação e a copolimerização porque, permitem induzir melhorias nas propriedades físico-químicas, mecânicas e elétricas de polímeros, de baixo custo comercial e, conseqüentemente, utilizá-los como substituto de materiais mais nobres [3].

Entre os vários tipos possíveis de reação de copolimerização a enxertia, isto é, a adição de um monômero a um polímero, apresenta um grande interesse comercial porque, essa técnica provoca mudanças na superfície dos polímeros, sem alterar as suas características iniciais [4]. O copolímero formado passa a possuir as propriedades do monômero enxertado, sem perder as qualidades próprias do substrato.

A reticulação de polímeros apresenta-se, hoje em dia, como um dos maiores campos de aplicação industrial de aceleradores de elétrons. Entre os principais processos comercializados, encontra-se a reticulação de isolantes de fios e cabos porque, a reação é melhor controlada pois, a operação de extrusão do material é separada do processo de reticulação. Com isso, elimina-se o risco de ocorrer reações prematuras no material [5].

Por outro lado, a cura de oligômeros por radiação particularmente, por feixes de elétrons, é uma aplicação que apresenta um rápido crescimento porque, permite a conversão de sistemas de resinas com 100% de sólidos, altamente pigmentados [6].

O IPEN, em seu Departamento de Aplicações na Engenharia e na Indústria, TE, está desenvolvendo pesquisas envolvendo as reações de copolimerização, e reticulação e de cura de oligômeros induzidas pela radiação, em conjunto com indústrias nacionais, que têm como objetivos principais:

- a) Hidrofilização e caracterização de polímeros por meio da técnica da enxertia;
- b) Formulação de resinas reticuláveis por radiação para uso em isolantes de fios e cabos;
- c) Cura de tintas e vernizes para recobrimento de madeira aglomerados e chapas duras.

2. Materiais e Métodos

Nos estudos envolvendo a reação de enxertia foram utilizados filmes de polietileno, de baixa densidade, fornecidos pela Políteno S.A. Ind., e Com. do Brasil e de polipropileno, da Polibrasil S.A., de 100µm e 60µm de espessura, respectivamente. Os solventes ácido acrílico P.A. (March) e o ácido metacrílico (I.C.I.) - 99% de pureza, foram utilizados sem qualquer pré-tratamento.

As resinas de poliéster acriladas e epoxi acriladas, foram fornecidas pela Sayerlack Ind. Brasileira de Vernizes S.A..

As irradiações das amostras foram realizadas na instalação de fontes intensas do TE, que possui um acelerador industrial de elétrons de 25mA e 1,5MeV de energia e um irradiador de Co-60, cuja atividade atual (Dez.90) é de $3,6 \times 10^{13}$ Bq.

O grau de hidrofilicidade foi determinado por meio da variação da massa ocorrida nos filmes enxertados depois que permaneceram imersos em água destilada a 25°C, durante 24 horas.

3. Resultados e discussões

- a) Síntese e Caracterização de Materiais Super-Absorventes por meio da Técnica de Hidrofilização de Polímeros

A reação de enxertia foi estudada tanto pelo processo de irradiação simultâneo como também, por meio da pré-irradiação.

Os parâmetros que governam a reação foram determinados e os resultados obtidos foram discutidos em um artigo apresentado anteriormente [7].

A comprovação da enxertia dos monômeros hidrofílicos estudados como o ácido metacrílico pode ser observada nas figuras 1 e 2. As análises de infravermelho foram realizadas em espectrômetro Perkin-Elmer, modelo 180.

A figura 1 mostra os espectros obtidos para os filmes de polipropileno com 0% [a], 8,11% [b], 14,39% [c] e 25,61% [d] de enxertia. A figura 2 apresenta os espectros dos filmes de polietileno enxertados com ácido metacrílico com 0%, 9,83% e 13,22% de rendimento de enxerto. Observando-se os resultados, nota-se que os filmes enxertados apresentam um pico na região de 1750 cm^{-1} , correspondente ao grupo carbonila que não aparece nos polímeros originais.

A porcentagem de retenção de água ou o grau de hidrofiliçidã de dos filmes de polietileno e de polipropileno em função da porcentagem de enxertia é mostrada nas figuras 3 e 4, respectivamente.

Para os dois tipos de filmes poliméricos estudados pode-se observar que, a porcentagem de retenção de água aumenta com o grau de enxertia. Tanto os filmes de polietileno como os de polipropileno enxertados com ácido acrílico apresentam uma retenção de água maior que a apresentada pelos filmes enxertados com ácido metacrílico.

b) Formulação de resinas reticuláveis por radiação para uso em isolantes de fios e cabos.

O desenvolvimento de resinas reticuláveis por radiação requer um estudo detalhado dos aditivos que são adicionados ao polímero. As resinas que reticulam facilmente, na presença de peróxidos orgânicos e altas temperaturas, não apresentam o mesmo comportamento sob irradiação.

No caso de resinas de cloreto de polivinila, um dos parâmetros mais importantes é o pró-rad ou monômeros polifuncionais adicionados para acelerar a reação de reticulação. A escolha do

co-agente vai depender das propriedades mecânicas, elétricas e físico-químicas do produto final.

Os monômeros polifuncionais que estão sendo estudados são o triálilcianurato (TAC) e o trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA). Está sendo determinada também a concentração mínima desses agentes que deve ser utilizada.

A adição de monômeros acrílicos monofuncionais, em pequenas concentrações está sendo estudada com o intuito de melhorar as propriedades do produto final.

A caracterização do isolante está sendo feita por meio de ensaios mecânicos, testes de envelhecimento e combustão. O grau de reticulação é determinado por meio de extração com solventes, para determinação da porcentagem de material insolúvel.

d) Cura de Tintas e Vernizes para Recobrimento de Madeiras, Aglomerados e Chapas Duras.

As resinas curáveis por radiação, que são utilizadas para revestimento, são constituídas de dois componentes principais: o oligômero e o diluente reativo. O oligômero determina a reatividade, sob irradiação, do sistema. O diluente reativo ajuda a estabelecer as propriedades reológicas ótimas do filme bem como, harmonizar as propriedades finais do revestimento.

Nessa pesquisa, que está sendo realizada com a Bérgamo Companhia Paulista e a Sayerlack Ind. Brasileira de Vernizes S.A., estão sendo estudadas resinas epoxi e poliéster com diferentes pesos moleculares, contendo grupos finais acrílicos.

Como diluentes reativos foram estudados o tripropileno glicol diacrilato (TPGDA) e o trimetilolpropano triacrilato (TMPTA).

O sistema de pintura que apresentou melhor resultado foi o úmido sobre úmido sendo que o revestimento base escolhido foi poliéster acrilado com TPGDA e o filme superficial (top coat) é constituído de resina epoxi acrilada com TPGDA.

Essas resinas são curadas sob atmosfera inerte (N_2), a uma dose de irradiação de 40K Gy.

O revestimento apresenta boa adesão ao substrato, (chapas de aglomerados), boa resistência à ataques de reagentes químicos,-

dureza e não são facilmente riscáveis.

O desenvolvimento dessa pesquisa em escala de laboratório já está concluído, devendo agora passar para uma escala piloto, utilizando as condições de pintura industrial.

4. Conclusão e Trabalhos Futuros

Os processos químicos iniciados pela radiação apresentam um consumo de energia baixo e as reações ocorrem à temperatura ambiente, em uma fração de segundos, mesmo na presença de pigmentos, cargas e outros aditivos. Uma das maiores vantagens do emprego da radiação é que essa técnica permite a síntese de novos produtos que não podem ser obtidos por meio de processos convencionais.

Seguindo essas linhas de pesquisas pretende-se, utilizando a técnica de enxertia, sintetizar materiais adsorvedores de gases tóxicos e resinas curáveis na presença de oxigênio.

No Brasil, a tecnologia de reticulação de fios e cabos já está sendo utilizada pelas indústrias nacionais de grande porte e pelas multinacionais, fabricantes de fios e cabos. Mas, as pequenas e médias indústrias do setor, não tem acesso a essa técnica porque, a formulação das resinas não está dominada. Além da resina de cloreto de polivinila, serão estudadas também o polietileno e os seus copolímeros para posterior transferência de tecnologia aos pequenos fabricantes.

5. Referências Bibliográficas

- [1] MARKOVIC, V.; Radiation Chemistry; Little known branch of science In: IAEA Bulletin, Jan, 1989.
- [2] FARHATAZIZ, RUDGERO, A.J; Radiation Chemistry Principles and Applications, U.S.A., 1987.
- [3] CHAPIRO, A.; et alli; Future of Radiation Processing of Polymers. In: Radiat. Phys. Chem., Vol 35, nº 1-3 pg 15-17, 1990.
- [4] KABANOV, V. Ya.; Radiation Induced Graft Polymerization in the U.S.S.R. In: Radiat. Phys. Chem., vol 33, nº 1, pg 51-60, 1989.

- [5] WIESNER, L.; Radiation Crosslinking Applications. Trabalho apresentado no Primer Seminar de las Aplicaciones Industriales de la Radiación, realizado em Quito, Equador, de 03 a 06 de outubro de 1988, patrocinado pela AIEA.
- [6] LAUPPI, u.V.; Radiation Curing - An Overview. In: Radiat. Phys. Chem. Vol. 35, nº 1-3, pg 30-35, 1990.
- [7] YAMASAKI, M.C.R.; NAKAHIRA, H.K.; ARAUJO, E.P.; Modificação de Polímeros Induzida pela Radiação. Trabalho apresentado no 3º CGEN, Rio de Janeiro, Brasil, Julho de 1990, a ser publicado.

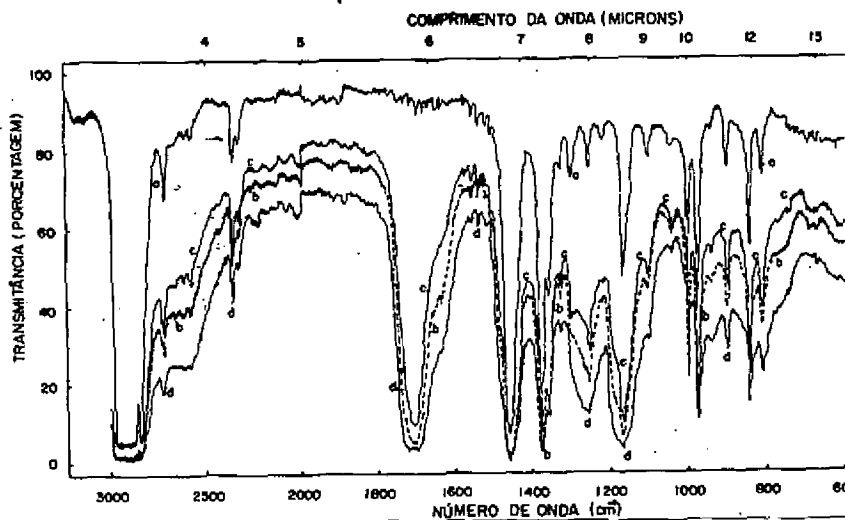


Figura 1. Espectros de Infravermelho dos filmes de polipropileno-ácido metacrílico: 0% [a], 8,11% [b], 14,39% [c] e 25,61% [d] de enxertia.

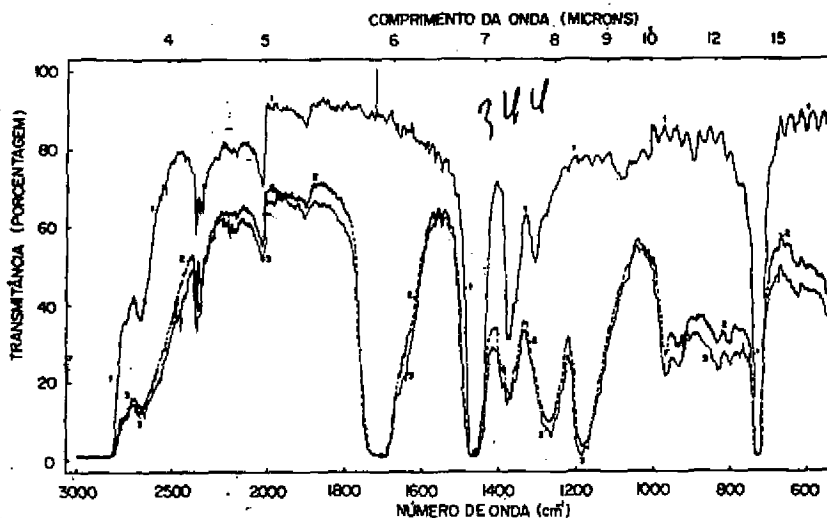


Figura 2. Espectros de Infravermelho dos filmes de polietileno-ácido metacrílico: 0% [1], 9,83% [2] e 13,22% [3] de enxertia.

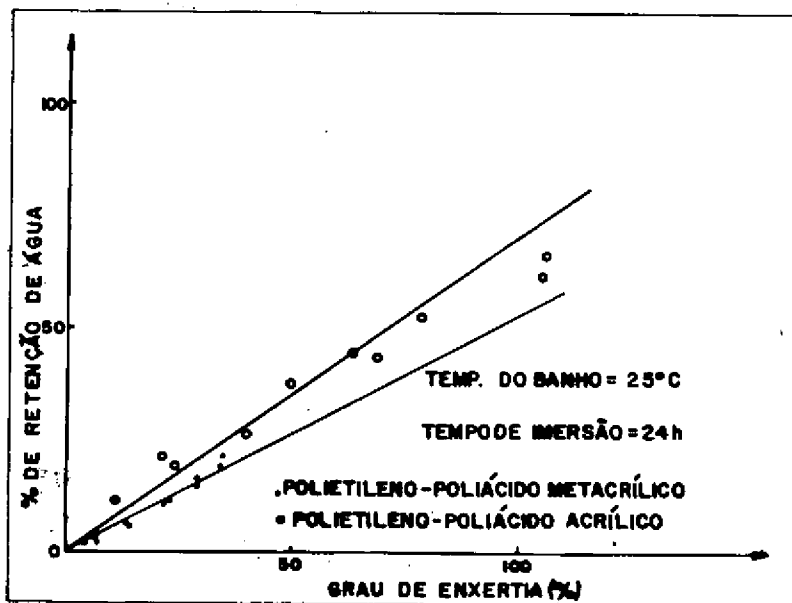


FIG. 3 - RETENÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA % DE ENXERTO

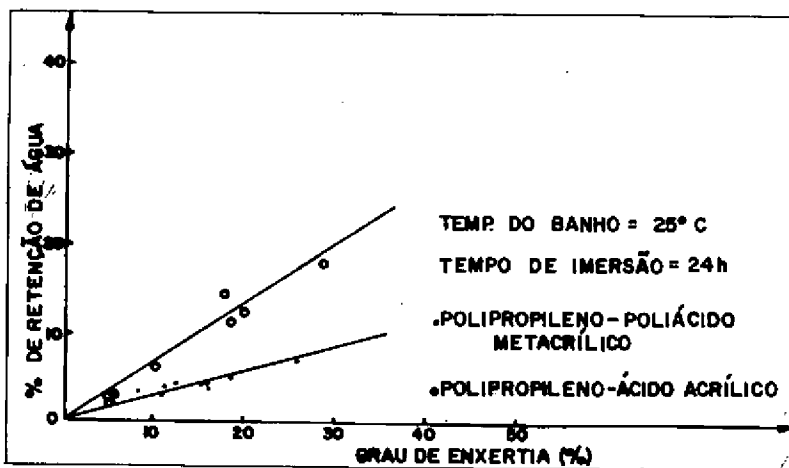


FIG. 4 - RETENÇÃO DE ÁGUA EM FUNÇÃO DA % DE ENXERTO