

EFEITOS QUÍMICOS DAS RADIAÇÕES IONIZANTES GAMA E FEIXE DE ELÉTRONS EM POLÍMEROS. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS.

MARIA CRISTINA ROSA YAMASAKI
ROSÂNGELA VICENTINA V. DOS REIS
EDUARDO PAVÃO ARAÚJO
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPEN/CNEN-SP



SUMÁRIO

A utilização das radiações gama e elétrons na modificação de polímeros, apresenta-se como uma das aplicações industriais da radiação, com maior interesse. Esse trabalho apresenta algumas pesquisas que o IPEN está realizando nesse campo, em conjunto com empresas nacionais. Os resultados com desenvolvimento de filmes de PVC indicadores de dose, com a hidrofilização do PE e PP, com a formulação de resinas reticuláveis e de tintas e vernizes curáveis por radiação, são discutidos.

PALAVRAS-CHAVE

GAMMA RADIATION, ELECTRON BEAMS, RADIATION CURING, GRAFTING, CROSSLINKING.

INTRODUÇÃO

Desde a invenção da primeira pilha nuclear, em 1942, por Enrico Fermi que, os efeitos das radiações ionizantes de alta energia em materiais poliméricos, têm sido bem estudados.

O termo radiação ionizante de alta energia se aplica às radiações eletromagnéticas de comprimento de onda menor que 100\AA , isto é, de energia bem maior que 100eV e às radiações corpusculares tais como: nêutrons, partículas alfa (α), partículas beta (β), prótons, elétrons e fragmentos de fissão. [1, 2].

As radiações ionizantes cedem sua energia ao meio no qual se difundem, mediante múltiplos processos de interação. A energia cedida é gasta na excitação e na ionização de moléculas, gerando reações químicas que podem provocar modificações permanentes na físico-química do material irradiado.

A capacidade da radiação provocar reações químicas despertou um enorme interesse e hoje, a utilização de fontes intensas de radiação se apresenta como uma tecnologia da vanguarda, que abre campo para o estabelecimento de novos processos e para a fabricação de novos produtos. Hoje, o comércio mundial de produtos irradiados está estimado em mais de dois bilhões de dólares por ano, e continua crescendo a uma taxa anual de 15%. [3].

Os tipos de radiação ionizante mais empregados na química da radiação para processos industriais são:

- radiação gama proveniente de fontes radioisotópicas;
- feixe de elétrons de alta energia proveniente de aceleradores.

Os mecanismos de interação desses dois tipos de radiação com a matéria são bastante semelhantes. Com feixes de elétrons, os elétrons incidentes junto com os elétrons secundários gerados pela colisão com as moléculas dão origem a radicais livres, íons radicais e produtos gasosos. No caso de raios gama, o bombardeamento dos materiais dá origem a elétrons secundários que então, reagem de uma maneira similar. As energias dessas radiações não induzem a radioatividade no material irradiado.

A diferença entre os 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, baixa intensidade ($10^2 - 10^4\text{Gy/h}$) e o feixe de elétrons gerado por um acelerador tem um poder de penetração menor mas, uma intensidade alta de radiação ($10^2 - 10^4\text{Gy/s}$). No caso do acelerador de elétrons, a corrente e a energia do feixe devem ser selecionadas de acordo com a velocidade de produção e a profundidade requerida de tratamento, respectivamente. 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). [3].

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.

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. [4]. Então, de uma maneira geral as reações que causam maior alterações nas propriedades físico-químicas, mecânicas elétricas de um polímeros são: a reticulação, a copolimerização e a degradação.

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. [4]. Então, de uma maneira geral as reações que causam maior alterações nas propriedades físico-químicas, mecânicas elétricas de um polímeros são: a reticulação, a copolimerização e a degradação.

O objetivo desse trabalho é apresentar as pesquisas que estão sendo desenvolvidas no IPEN, em seu Departamento de Aplicações na Engenharia e na Indústria, TE, que utilizam as reações químicas em polímeros e oligômeros, induzidas pela radiação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização desse trabalho foram utilizadas resina de PVC - SOLVIC, série 200 da Elclor, filmes de polietileno de baixa densidade fornecidos pela Politen S.A. Ind. e Com. do Brasil e de polipropileno, da Poli brasil S.A., de 100µm e 60µm de espessura, respectivamente.

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

Os indicadores de pH usados foram o verde de bromocresol, PA, QM e o 4- Dimethyl amino-azobenzol, PA da Merck.

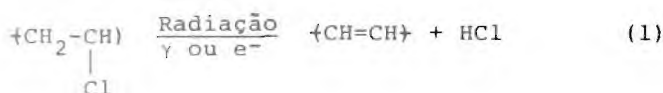
As irradiações das amostras foram realizadas na instalação de fontes intensas do TE, que possui um acelerador industrial de elétrons de 25mA e 1,5MeV e um irradiador de Co-60, cuja atividade atual (maio de 1991) é de $1,85 \times 10^{14}$ Bq.

A dose absorvida pelos produtos durante os processos, foram determinadas por meio da utilização de filmes de triacetato de celulose, FR 125 da Fuji Film do Japão.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

a) Desenvolvimento de filmes indicadores de altas doses para uso industrial.

O cloreto de polivinila sob irradiação sofre uma reação de degradação com uma consequente liberação de ácido clorídrico. Essa reação pode ser escrita como: [5].



Como a concentração do ácido clorídrico liberada durante a irradiação é proporcional à dose absorvida foi desenvolvido um filme indicador de dose, por meio da adição à resina de PVC de corantes sensíveis a ácidos.

A combinação de dois ou mais indicadores de pH permite que se obtenha uma variação contínua da cor do filme em função da concentração de ácido clorídrico liberada durante a irradiação.

O filme indicador de dose foi preparado por meio da adição de verde de bromocresol e amarelo de metila a uma solução de PVC. A tinta assim formulada foi aplicada sobre papel com auxílio de um extensor, tipo espiral, de 40 µm.

Após a evaporação do solvente o filme pode ser recortado na forma e tamanho desejados. Todos os ensaios de irradiação foram realizados no acelerador de elétrons.

Os filmes indicadores de dose desenvolvidos apresentaram boa reprodutibilidade e a variação de cor independe da taxa de dose de radiação dentro do intervalo comumente utilizado em processos de irradiação, com aceleradores de elétrons.

A tabela 1 mostra os resultados obtidos, para uma taxa de dose de 5kGy/passada.

Tabela 1 - Variação da cor do filme de PVC com a dose de irradiação.

Cor	Verde Esc.	Amar.	Amar. Alar.	Laranja	Verme.
Dose (kGy)	15	20	25	30	40

A faixa de variação de cor pode ser deslocada por meio de ajustes do pH inicial da tinta.

b) Enxertia de monômeros hidrofílicos em polímeros induzida pela radiação.

Entre os 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. O copolímero formado passa a possuir as propriedades do monômero enxertado, sem perder as qualidades próprias do substrato [6].

A técnica de enxertia consiste em promover o aparecimento de radicais na cadeia polimérica que em contacto com um monômero reagente, formando ramificações [7].

Utilizando-se a radiação, pode-se induzir a enxertia de monômeros em polímeros tanto pelo processo simultâneo como também pelo da pré-irradiação.

A reação de enxertia pelo processo simultâneo consiste na irradiação do polímero em contacto com a solução aquosa de um determinado monômero e a formação do copolímero se dá, durante a irradiação. A técnica pela via indireta consiste na pré-irradiação do polímero para promover, o aparecimento dos radicais livres. Após a irradiação o polímero oxidado é colocado em contacto com a solução do monômero aquecida a 40°C quando, o copolímero é então formado [8].

Nesse trabalho foi estudada a hidrificação de filmes de polietileno e de polipropileno, por meio da enxertia de ácido acrílico e de ácido metacrílico. A reação foi estudada tanto pelo processo simultâneo como também, por meio da pré-irradiação.

Os parâmetros que governam a reação como dose, taxa de dose, concentração de sal de Mohr, atmosfera de irradiação, tempo e temperatura de reação, foram determinados e os resultados obtidos foram apresentados e discutidos, em uma publicação anterior. [9].

O rendimento da reação ou o grau de enxertia determinado pelo aumento de peso do filme após a irradiação, é também influenciado pela concentração do monômero da solução aquosa tanto no processo simultâneo como, no da pré-irradiação.

Foram testadas várias concentrações, de 5% a 70% em peso, de ácido metacrílico e de ácido acrílico em soluções aquosas e verificou-se um maior rendimento de enxerto com o aumento da concentração do monômero (Figuras 1 e 2). Mas, por outro lado, a separação do

filme enxertado do homopolímero formado, torna-se mais difícil. Quando a reação se dá em concentração do monômero, em torno de 30% a 40% em peso, leva a um bom rendimento e à produção de um copolímero com um melhor rendimento superficial.

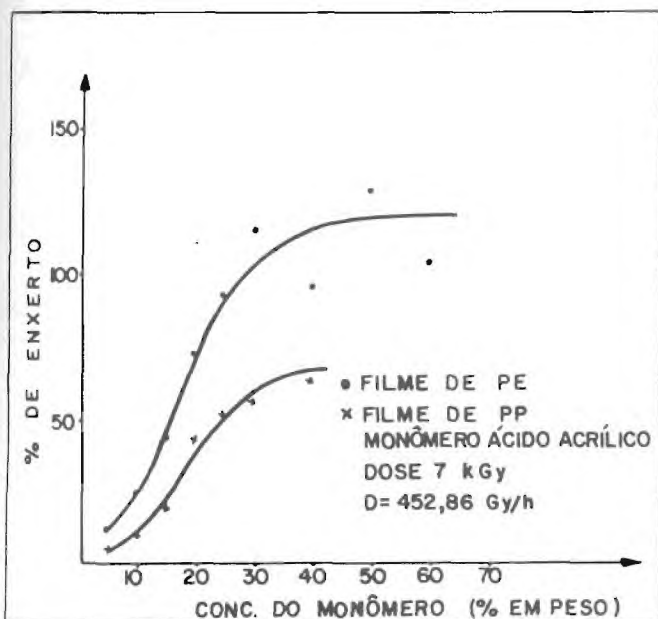


Figura 1 - Rendimento da reação em função da concentração de ácido acrílico.

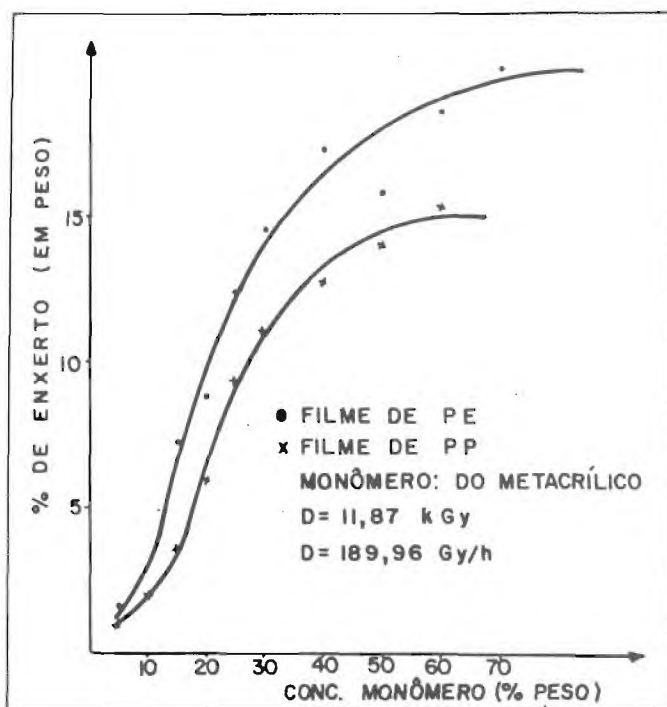


Figura 2 - Rendimento da reação em função da concentração de ácido metacrílico.

A enxertia dos monômeros hidrofílicos poliméricos estudados foi comprovada por meio de análises de infravermelho e pela determinação do grau de hidrofiliabilidade dos copolímeros obtidos. [10].

A utilização das radiações ionizantes permite a formação de radicais livres em polímeros resistentes aos ataques químicos convencionais fazendo com que seja possível, induzir melhorias nas propriedades físico-químicas e mecânicas de vários polímeros comerciais, ampliando assim os seus campos de aplicação.

A enxertia pelo processo simultâneo proporciona um maior grau de enxerto [9] mas, a reação via pré-irradiação, permite que substâncias sensíveis à radiação possam ser ligadas a um determinado monômero e posteriormente, enxertadas no polímero irradiado.

c) Cura por radiação de tintas e vernizes para recobrimento de madeiras, aglomerados e chapas duras.

O avanço da tecnologia da cura por radiação tem provocado o desenvolvimento de novos oligômeros reativos e o consumo mundial desses pré-polímeros curáveis por luz ultravioleta e/ou feixe de elétrons gerado em aceleradores industriais, está crescendo a uma taxa de 15% ao ano. [11, 13].

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 e a harmonizar as propriedades finais do revestimento.

A cura por radiação de tintas e vernizes apresenta uma série de vantagens frente aos processos convencionais porque, o consumo de energia é bem menor, a cura é extremamente rápida e por consequência, a produtividade é alta e principalmente, como o sistema não contém solventes, o processo não polui a atmosfera.

Nessa pesquisa, que está sendo realizada em convênio com a Bergamo Companhia Paulista e com o auxílio da Sayerlack Ind. Brasileira de Vernizes S. A., estão sendo estudadas as resinas epoxi e poliéster pigmentadas, contendo grupos finais acrílicos.

Os diluentes reativos testados foram o trimetilolpropano triacrilato (TMPTA) e o tripropilenglicol diacrilato (TPGD) que apresentam 3 e 2 grupos funcionais, respectivamente. Foram testadas várias formulações contendo diferentes combinações de oligômero-diluente reativo, que foram aplicadas sobre a superfície de chapas de aglomerados com o auxílio de extensores.

As amostras foram irradiadas no acelerador de elétrons na temperatura ambiente, sob atmosfera inerte (N_2), com doses variando de 20kGy a 60kGy. O grau de cura de cada amostra foi determinado por medidas de dureza e testes de arrancamento e de envelhecimento.

O sistema de pintura que apresenta melhor resultado foi o úmido sobre úmido sendo que, o revestimento base escolhido foi um sistema poliéster-epoxi acrilado (Sayerlack AK-345/90) contendo 27% de TPGDA e o filme superficial (top coat) utilizado é constituído de resina epoxi acrilada (Sayerlack AK-440/90), diluída em 10% de TPGDA. Esse sistema foi curado de uma só vez, com uma dose de 40kGy.

Essa combinação de formulações apresentou como resultado final boa adesão ao substrato, resistência a ataques de reagentes químicos, não são facilmente riscáveis.

O custo mais alto do processo que utiliza feixe de elétrons, é compensado pela alta velocidade de produção e pela qualidade do produto final.

O desenvolvimento dessa pesquisa em escala de laboratório já está concluído e a próxima etapa será utilizar uma escala piloto onde, serão empregadas as condições de uma pintura industrial.

d) Formulação de resinas reticuláveis por radiação para uso como isolantes de fios e cabos.

A reticulação de polímeros apresenta-se hoje em dia, como um dos maiores campos de aplicação industrial de aceleradores de elétrons e depois da radioesterilização de produtos de uso médico, ela é responsável pelo segundo maior volume de comercialização mundial de produtos irradiados.

O processo físico de reticulação por radiação ocorre em condições normais de temperatura e de pressão e principalmente na fase amorfa de um polímero parcialmente cristalino.

O grau de reticulação de qualquer polímero depende do número de radicais produzidos pela interação com a radiação ionizante e portanto, pode ser fixado pela dose de radiação, isto é, a quantidade de energia absorvida pelo material^[12].

Além do processo primário de geração dos radicais poliméricos, não existe nenhuma diferença química entre os materiais reticuláveis por radiação e por peróxidos. Entretanto, nas reações que envolvem os iniciadores químicos, os produtos de decomposição dos peróxidos podem permanecer no polímero.

Para a reticulação industrial de produtos poliméricos existem hoje disponíveis no mercado, aceleradores gerando feixe de elétrons com energias desde 150keV até 10MeV e instalações de fontes radioisotópicas de Co-60 e Cs-137.

Além do poder de penetração da radiação gama e do feixe de elétrons, esses dois tipos de radiação ionizante apresenta grandes diferenças nas taxas de dose que liberam no produto irradiado. Os aceleradores de elétrons apresentam taxas de dose muito mais alta que as fontes radioisotópicas. Essa grande diferença nas taxas de dose faz com que um mesmo polímero, irradiado na mesma dose, com e com elétron na presença de oxigênio, apresente modificações significativas nas suas propriedades finais.

As reticulações de polímeros com taxas de dose baixas exigem um longo tempo de exposição para que se atinja a dose de radiação necessária.

Então, aumenta-se o grau de oxidação dos radicais livres formados e como consequência, o rendimento da reticulação diminui bastante^[14].

A irradiação de isolantes de fios e cabos é realizada em acelerador de elétrons por

que exige taxas de dose altas para que se obtenham o grau necessário de reticulação, com uma velocidade de alta de produção.

Hoje em dia, o emprego de feixe de elétrons na irradiação de isolantes de fios e cabos se encontra entre os principais processos comercializados da reticulação de polímeros porque, a reação é melhor controlada pois, a operação de extrusão do material é separada do processo de reticulação, além de permitir uma distribuição bem homogênea das novas ligações formadas^[15].

A irradiação de fios e cabos requer o desenvolvimento do processo de irradiação como a determinação da dose e da distribuição da energia em função da densidade e da espessura do isolante e de formulação especiais de resinas reticuláveis.

O IPEN está desenvolvendo em conjunto com indústrias nacionais de pequeno e médio porte, resinas reticuláveis pela radiação, para uso na fabricação de isolantes. Essas pesquisas necessitam de um estudo detalhado dos aditivos que são adicionados ao polímero porque, as resinas que reticulam facilmente com o auxílio de peróxidos orgânicos e altas temperaturas, não apresentam o mesmo comportamento sob irradiação.

A primeira formulação de resina estudada foi a de cloreto de polivinila para a fabricação de isolantes de fios para a indústria automobilística. Nesse caso, um dos parâmetros mais importantes foi a escolha do pró-rad ou co-agentes. Esses monômeros polifuncionais são utilizados para acelerar a reação de reticulação e influenciam também as propriedades finais do produto irradiado.

No caso da resina de PVC foram estudados o trialilcianurato (TAC) e o trimetilo propano trimetacrilato. Determinou-se a influência desses dois monômeros são características finais dos fios irradiados e escolheu-se a melhor concentração a ser utilizada. Foram testados também diferentes plasticantes para a obtenção da formulação ideal.

A caracterização do fio irradiado foi feita por meio dos ensaios mecânicos, e elétricos, testes de envelhecimento e combustão e verificou-se que o produto possui as propriedades exigidas para o uso em indústria automobilística.

CONCLUSÃO

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, se rão estudadas também o polietileno e os seus copolímeros para posterior transferência de tecnologia aos pequenos fabricantes.

Primer Seminar de las Aplicaciones Industriales de la Radiación, Quito, Ecuador, 03 a 06 de outubro, 1988, patrocinado pela AIEA.

SUMMARY

The gamma and electron radiation uses in polymer modification in one of major commercial interest within industrial radiation applications. This paper presents some of the most recent IPEN'S researches in this field, together with national companies. The results obtained from the development PVC dose indicator films, from the PE and PP hydrophyllization and from the formulations of crosslinkable resins and curable inks and varnishes by radiation, are herein discussed.

REFERÊNCIAS

- [1] O'DONNELL, S.H.; SANGSTAER, D. F.; Principles of Radiation Chemistry, Edward Arnold, London, 1970.
- [2] DENARO, A.R.; SAYSON, G.C. Fundamentals of Radiation Chemistry. Butterworths, London, 1972.
- [3] FARHATAZIZ; RODGERS, M.S.; Radiation Chemistry: Principles and Applications. VCR Publishers, Inc.; U.S.A. 1987.
- [4] DOLE, M. The Radiation Chemistry of Polymer Composites. In: Radiat. Phys. Chem., vol 37, nº 1, pg 63, 1991.
- [5] SIDNEY, L.A.; LYNCH, D.C.; WILLET, P. S.; A New Radiocromic Dosimeter Film. Proceedings of 3th Conf. on Radiation Curing, RadTech Asia'91, realizada em Osaka, Japão, entre 15-22 de abril de 1991.
- [6] KABANOV, V.Y.; Radiation Induced Graft Polymerization in the U. S. S. R. In: Radiat Phys. Chem.; vol 33, nº 1, pg 51, 1989.
- [7] GALLIEN, C.L.; Applications Industrielles des Radiations. In: Journal de Chimie Physique, vol 88, nº 1, pg 63, 1988.
- [8] PEKALA, W.; ACHMATOWICZ; KROH, J; Hydrophyllization of Polyethylene Film by Preirradiation Method. In: Radiat Phys. Chem.; vol. 28, nº 2, pg 173, 1986.
- [9] YAMASAKI, M. C. R.; NAKAHIRA, H.K.; ARAÚJO, E.P.; Modificação de Polímeros Induzida pela Radiação. In: Anais do 3º Congresso Geral de Energia Nuclear, Rio de Janeiro, Brasil 23 a 26 de julho de 1990, Caderno 10, pg 75.
- [10] YAMASAKI, M.C.R.; REIS, R. V. V.; LOPÊS GOLO, L.C.; ARAÚJO, E. P.; PIRES, M.P. Aplicações das Radiações Ionizantes em Polímeros. In: Anais do 1º Encontro Nacional de Aplicações Nucleares, Recife, Brasil, 27 a 30 de maio, 1991, vol. 2, pg. 337.
- [11] CZVIKOVSKY, T.; TAKÁCS, E.; CZAJLIK, I.; Reactive Oligomers: The Key Compounds of the Next Years Radiation Chemical Technology. In: Radiat. Phys. Chem.; vol 35, nº 1-3, pg 64, 1990.
- [12] WIESNER, L.; Crosslinking of Heat Shrinkables, Plástico Tubles and Moulded Parts. In: Technical and Economic Comparison of Irradiation and Conventional Methods. IAEA - TECDOC-454, pg 87, 1988.
- [13] LAÜPPI; U.V.; Radiation Curing - An Overview. In: Radiat. phys. Chem.; vol 35, nº 1-3, pg 30, 1990.
- [14] STREICHER, R. M.; Ionizing Irradiation For Sterilization and Modification of High Molecular Weight Polyethylenes. Plastics and Rubber Processing and Applications, vol 10, nº 4, pg 221, 1988
- [15] WIESNER, L.; Radiation Crosslinking Applications. Trabalho apresentado no