

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE ESPUMAS DE POLIETILENO RETICULADO POR IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS

Djalma Batista Dias e Leonardo Gondim de Andrade e Silva

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Av. Lineu Prestes 2.242
05508-000 Cidade Universitária, São Paulo-SP, Brasil
dbdias@ipen.br

RESUMO

Os métodos de fabricação de espumas de polietileno reticulado, no que concerne ao tipo de reticulação, são classificados em: reticulação química, que utiliza o peróxido como agente reticulante e reticulação por irradiação, mais comumente realizada em um acelerador de elétrons. A espuma de polietileno obtida pelo processo de irradiação apresenta excelente aparência na superfície, isto é com células uniformes. As propriedades das espumas dependem muito da densidade e da sua estrutura celular, ou seja, da quantidade de células por volume, da distribuição do tamanho e do formato das mesmas. O objetivo deste trabalho é estudar o efeito de diferentes doses de radiação no polietileno que após irradiado e reticulado é expandido termicamente até ocorrer a evaporação ou a decomposição do agente expensor, formando assim a espuma. Para verificar os efeitos da radiação estudou-se as propriedades mecânicas e morfológicas das espumas.

1. INTRODUÇÃO

As espumas plásticas são geralmente constituídas de no mínimo duas fases, uma sólida, que é a matriz polimérica, e, a fase gasosa, derivada de um agente expensor[1]. Podem ter mais de uma fase sólida presente, como no caso de uma blenda (mistura de polímeros) miscíveis ou imiscíveis.

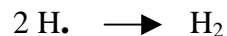
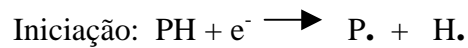
Um polímero termoplástico fundido e quente, contendo um solvente volátil dissolvido sob pressão, pode “espumar” quando a pressão é reduzida. O sistema de produção de espumas poliméricas mais utilizado envolve a dispersão de um gás numa fase polimérica fluida e estabilização da espuma resultante[2]. Na maior parte destes sistemas a espuma é expandida pelo aumento do tamanho da bolha antes da estabilização do sistema.

As poliolefinas são duras, flexíveis e resistentes a produtos químicos e a abrasão. As espumas fabricadas a partir de poliolefinas mantêm essas propriedades. Embora classificadas como espumas semi-rígidas, as espumas de poliolefinas são, em geral, tão firmes, e flexíveis como as espumas de poliuretano. A maioria das espumas poliolefinicas têm estrutura celular fechada. Também são divididas em duas categorias de densidade: alta densidade e baixa densidade. Podem ser também, reticuladas e não reticuladas[1].

A reticulação não somente estabiliza as bolhas durante a expansão, mas também aumenta a resistência do produto celular ao colapso térmico[3]. O aumento da resistência ao colapso é necessário para algumas aplicações. As poliolefinas podem ser reticuladas por irradiação,

utilizando feixe de elétrons ou pelo processo químico, utilizando um peróxido como agente reticulante.

A radiação ionizante gera radicais do polímero pela separação do hidrogênio proveniente da ligação carbono-hidrogênio. Esses radicais livres se combinam e reticulam, conforme as reações[4]:



Em particular, as espumas de polietileno reticuladas pelo processo de irradiação com feixe de elétrons, apresentam superfície lisa e homogênea, quando comparadas com as reticuladas pelo processo químico, utilizando peróxido.

As propriedades das espumas dependem da densidade e da estrutura celular. A densidade é influenciada pela estrutura do polímero, pelo agente reticulante e a concentração do agente expensor. O estudo das espumas de polietileno reticuladas por feixe de elétrons se faz necessário em virtude do seu grande consumo no mercado de materiais de espumas, e por ser um processo simples com alta produtividade.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Foi utilizado o polietileno de baixa densidade (PEBD), produzido pela Trocellen, com 5% de agente expensor, azodicarbonamida. Placas de polietileno com espessura de 1,91mm foram irradiadas no acelerador de elétrons, modelo JOB 188 de energia de 0,5 a 1,5 MeV e corrente de 0,1 a 25 mA em diferentes doses de radiação de 20, 30, 40, 60, 80 e 100 kGy. A irradiação foi realizada no Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Após a irradiação, as placas de polietileno reticulado foram expandidas para obtenção de espumas, em um forno com circulação forçada de ar. A temperatura utilizada foi de 229°C, ocorrendo a decomposição térmica da azodicarbonamida, gerando os gases N₂, CO e CO₂, com um tempo de expansão de 6 minutos.

A porcentagem de PE reticulado nas espumas foi obtida a partir da fração gel, determinada após um período de extração com xileno a 132°C por 24 horas, de acordo com a norma ASTM D2765[5]. As propriedades mecânicas da espuma foram avaliadas pela resistência a tração, segundo a norma ASTM D 638[6], no dinamômetro da marca Instron (modelo 5567), com uma velocidade de 50 mm/min. As amostras de espumas foram analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca JEOL JXA-6400, neste caso utilizou-se a metalização prévia das amostras com ouro.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Fração Gel

A fração gel (porcentagem de PE reticulado) é definida como a fração do polímero não solúvel no xileno em ebulição. É importante determinar a porcentagem de PE reticulado, pois o excesso de reticulação restringe a expansão da espuma, enquanto que a reticulação insuficiente resulta na ruptura das bolhas e conseqüentemente decréscimo nos valores das propriedades mecânicas[7].

Na Tabela 1 são apresentados os resultados da fração gel ou porcentagem de reticulação.

TABELA 1 – Fração Gel a diferentes doses de radiação

Dose (kGy)	20	30	40	60	80
Porcentagem de Reticulação	35 %	49 %	63%	68 %	73%

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

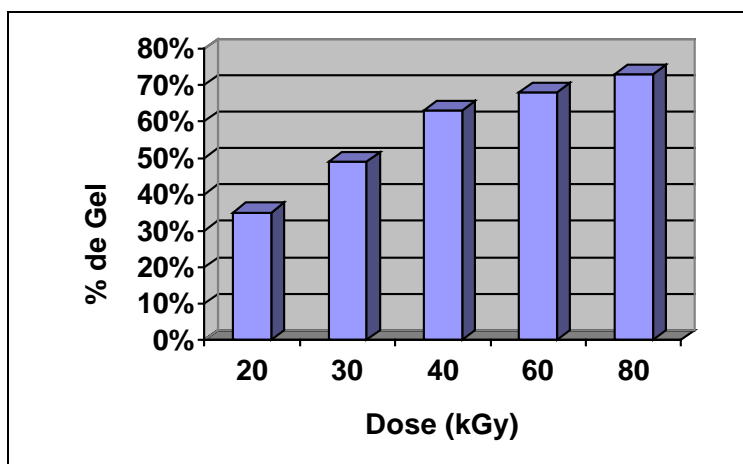


Figura 1. Porcentagem de Gel em função da Dose de Radiação

O aumento das ligações cruzadas ou reticulação é consequência da radiação em macromoléculas, que inicialmente formam radicais livres que podem se movimentar pela cadeia polimérica, gerando ligações cruzadas (interconexões dos macrorradicais formados) ou cisão das cadeias[8]. O polietileno irradiado com doses de 20 a 40 kGy produziram espumas com superfície lisa e homogênea, enquanto que com 60 kGy, as espumas obtidas apresentaram superfície rugosa e células não-uniformes. Com doses de 80 e 100 kGy não ocorreu a formação de espumas, uma maior porcentagem de reticulação inibe a formação da espuma.

3.2 Propriedades Mecânicas das Espumas de PEBD

Os ensaios de tração foram realizados com a finalidade de verificar os efeitos da radiação nas propriedades mecânicas das espumas.

Na Tabela 2 são apresentados os resultados das propriedades mecânicas de resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e deformação na ruptura das amostras de espumas reticuladas a diferentes doses de radiação.

TABELA 2. Resistência à tração na ruptura, alongamento na ruptura e deformação na ruptura de amostras de espumas de PEBD irradiadas a diferentes doses de radiação

Dose (kGy)	Resistência à Tração (MPa)	Deformação na Ruptura (%)
20	0,14	356
30	0,32	328
40	0,35	311
60	0,43	260

Com base nos resultados apresentados na Tabela 2 foram obtidas/ ou construídas as Figuras 2 e 3. Nas Fig. 2 e 3 foi observado um aumento da resistência à tração e uma diminuição da taxa de deformação respectivamente, com o aumento da dose de radiação. Este comportamento indica que com o aumento da dose de radiação, existe um aumento de ligações cruzadas (reticulação) aumentando portanto a resistência à tração na ruptura e uma diminuição da deformação na ruptura.

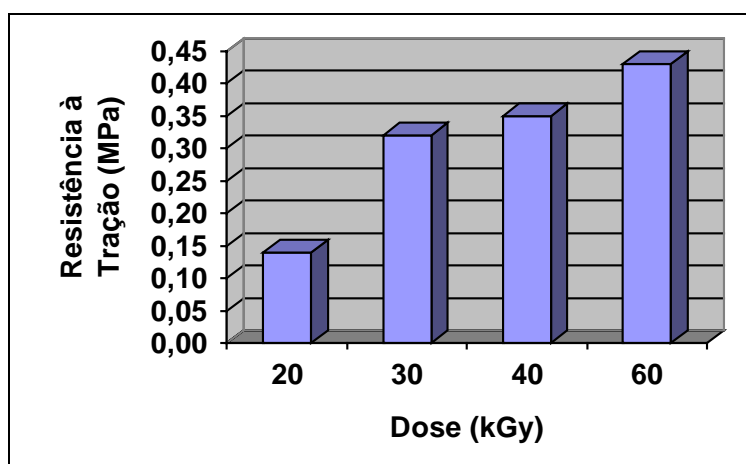


Figura 2. Resistência à tração na ruptura (MPa) em função da dose de radiação

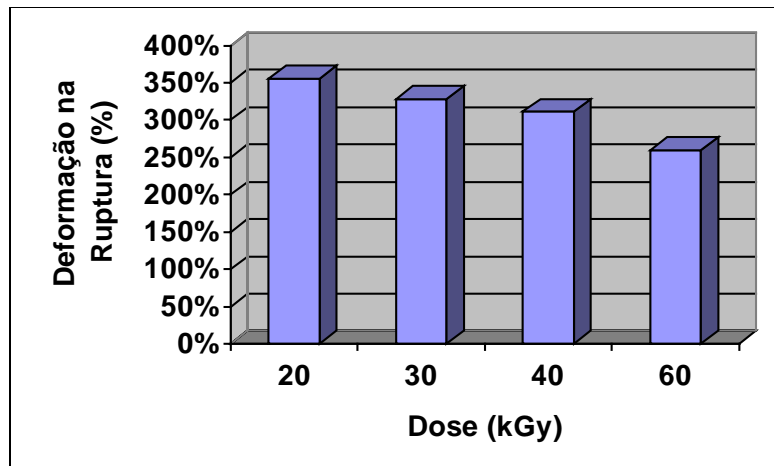


Figura 3. Deformação na ruptura (%) em função da dose de radiação

Nas Fig. 4, 5 e 6 são apresentadas as micrografias de MEV da superfície da espuma de PEBD. As placas expandidas mostram que o PE irradiado com dose de 40 kGy forneceu uma espuma com estrutura celular mais homogênea que as demais.

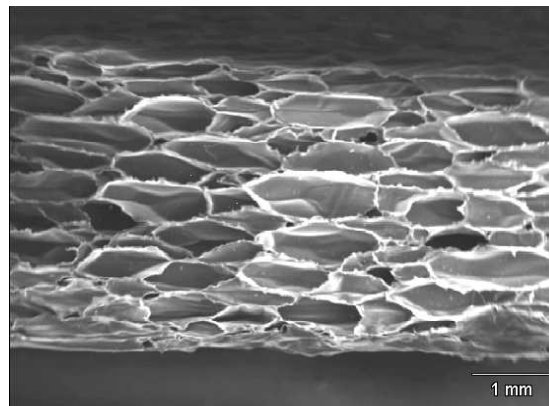


Figura 4: Espuma reticulada com dose de 20kGy

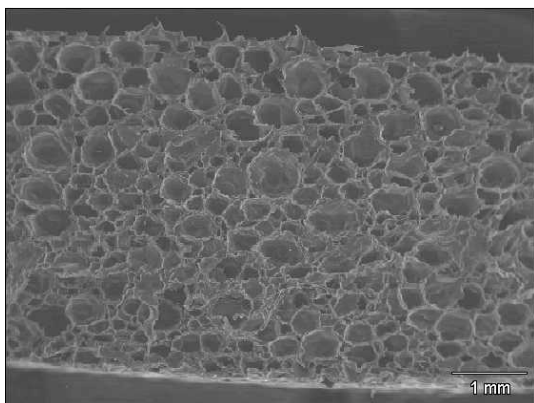


Figura 5: Espuma reticulada com dose de 40kGy

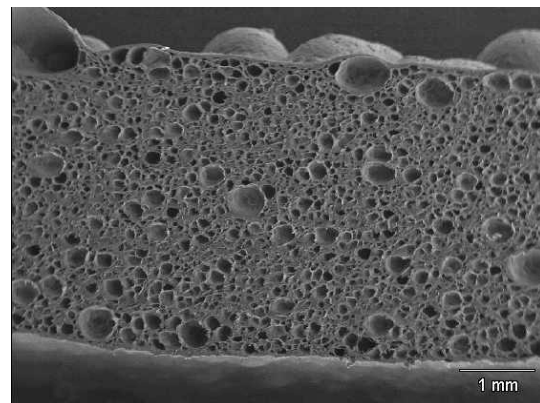


Figura 6: Espuma reticulada com dose de 60kGy

4. CONCLUSÕES

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

AGRADECIMENTOS

Aos Engenheiros Carlos Gaia da Silveira e Elizabeth Somessari, e ao Técnico Hélio Antônio Paes, pela irradiação das amostras no CTR. Estendo também os agradecimentos ao Dr. Eddy Segura Pino pela ajuda na interpretação dos ensaios mecânicos e a FAPESP.

REFERÊNCIAS

1. Klemptner, D.; Frisch, K. C., *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology*, Ed. Hanser Publishers: Munich, 1991.
2. Harper, C. A., *Handbook of Plastics and Elastomers*, Ed. McGraw-Hill: New York, 1975.
3. Clegg, D. W.; Collyer, A., *Irradiation Effects on Polymers*, London, Elsevier Applied Science, 1991.
4. Mahapatro, A., Mills, N. J., Sims, G. L. A., *Experiments and modelling of the expansion of crosslinked polyethylene foams*, *Cellular Polymers*, **17**, (1998)252-270.
5. American Society for Testing and Materials . Standard test method for determination of gel content and swell ratio of crosslinked ethylene plastics. (ASTM D2765).
6. American Society for Testing and Materials. Standard test method for tensile properties of plastics.(ASTM D638).
7. Alfrey, T., Gurnee, E. F., *Polímeros Orgânicos*, Ed. Edgard Blücher: São Paulo, 1971
8. O'Donnel, J. H.; Sangster, D. F., *Principles of radiation chemistry*, London: E. Arnold, 1970.