

ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE FIO INCANDESCENTE DA POLIAMIDA 6 COM REFORÇO DE FIBRA DE VIDRO

Clovis Pinto e Leonardo Gondim de Andrade e Silva

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP)
Av. Prof. Lineu Prestes 2242
05508-000, Cidade Universitária, São Paulo, SP-Brasil
clovis_pinto@zipmail.com.br

RESUMO

É cada vez maior a utilização de polímeros reforçados com fibra de vidro no mercado nacional. Os compostos apresentam ótima resistência à tração, ao impacto e à absorção de umidade sendo atualmente utilizados na indústria automobilística em peças sob o capô, em especial em carcaças de radiadores, pois oferece resistência ao envelhecimento térmico em soluções de etanol, metanol e gasolina, além de melhores propriedades mecânicas que as peças metálicas. Este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar o efeito da radiação ionizante nas propriedades da poliamida 6 com reforço de fibra de vidro comparando os resultados obtidos com os de amostras não irradiadas. Corpos-de-prova foram preparados e submetidos a diferentes doses de radiação utilizando feixe de elétrons. As propriedades estudadas foram resistência ao impacto Izod com entalhe, resistência à tração e fio incandescente.

1. INTRODUÇÃO

O plástico é uma das matérias-primas mais utilizadas no nosso dia a dia, estando presente na embalagem do leite, nos brinquedos de nossos filhos, nos eletrodomésticos, nas aeronaves, nos nossos carros e também fazendo parte da estrutura de tubulações de nossas casas, entre outras utilizações. Se a indústria do plástico parar sua produção por um dia, a economia mundial entrará em colapso [1].

A utilização de materiais poliméricos pela humanidade não é nova, eles têm sido usados desde a antiguidade. Contudo, naquela época, somente eram usados materiais poliméricos naturais. A síntese artificial de materiais poliméricos é um processo que requer tecnologia sofisticada pois envolve reações de química orgânica, ciência que só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX. Nessa época começaram a surgir polímeros modificados a partir de materiais naturais. Somente no início do século XX os processos de polimerização começaram a ser viabilizados, permitindo a síntese plena de polímeros a partir de seus meros. Tais processos estão sendo aperfeiçoados desde então, colaborando para a obtenção de plásticos, borrachas e resinas cada vez mais sofisticados e baratos, graças à uma engenharia molecular cada vez mais complexa [2].

Alguns desses polímeros são utilizados como plásticos de engenharia. Desde o início dos tempos, vem o homem executando trabalhos de engenharia progressivamente mais complexos, com a finalidade de suprir abrigo e propiciar conforto para si e seus dependentes, protegendo-se dos perigos e das intempéries. O homem no decorrer da história utilizou vários materiais para esses trabalhos de engenharia. Primeiro foi a madeira, seguindo-se a pedra, depois os metais, a cerâmica, o vidro e finalmente, os polímeros. Atualmente, dentre os materiais de engenharia estão incluídos diversos polímeros. A poliamida destaca-se entre os mais importantes [3].

As poliamidas caracterizam-se por possuírem alta resistência à tração, elasticidade, tenacidade e resistência a abrasão. Estas propriedades mecânicas são mantidas mesmo a altas temperaturas e por isso, as poliamidas podem ser utilizadas em temperaturas até 200°C em aplicações de curto prazo [4].

Componentes estruturais e de acabamento dos automóveis há muito tempo já fazem parte da lista de aplicações da poliamida, mas hoje ela também constitui material de referência para componentes do motor. Resistência a temperaturas elevadas, resistência química a óleos, graxas e ácidos e propriedades mecânicas boas fazem da poliamida a escolha ideal para circuitos de ar em motores, equipamentos periféricos e sistemas de ventilação, aquecimento e ar condicionado. Ao substituir materiais tradicionais como o alumínio e o aço, a poliamida contribui para reduzir o peso do veículo, baixando com isto o consumo de combustível e a poluição do ar. Além disso, a flexibilidade de processamento permite aos fabricantes integrar várias peças complexas numa só, resultando em soluções de sistemas mais econômicos [5].

O segmento do mercado de produção de peças e componentes de automóveis com a utilização da poliamida vem crescendo em média 10% ao ano [6].

Também com a poliamida reforçada com fibras de vidro com comprimento correto, tem alcançado resultados significativos na substituição, com vantagem, das peças metálicas [7]. O composto apresenta ótima resistência à tensão, ao impacto e hidrolítica, sendo atualmente também utilizada na indústria automobilística em peças sob o capô, em especial as carcaças de radiadores, pois oferece resistência ao envelhecimento térmico em soluções de etanol, metanol e gasolina, além de melhores propriedades mecânicas [8].

Em relação a irradiação de polímeros pode-se dizer que muitas vezes, os mesmos são irradiados para melhorar suas propriedades físico-químicas. A radiação ionizante, ao interagir com polímeros, transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações que podem ser permanentes na sua estrutura físico-química.

Tais modificações podem resultar na reticulação ou na cisão das cadeias poliméricas, que são processos simultâneos e concorrentes, e cuja preponderância de um ou outro depende principalmente da dose de radiação com que foi tratado o material, do tipo do polímero e condições de irradiação [9]. Durante as últimas décadas vem crescendo a utilização industrial da radiação ionizante para reticular termoplásticos com bons resultados em vários setores [10]. Estes plásticos modificados por radiação ionizante

não competem somente com os não modificados, mas também com os não termoplásticos, os termofixos, onde o fator custo da matéria-prima deixa de ser decisivo, dando lugar à viabilidade econômica do processo como um todo, desde o custo de produção do polímero, incluindo qualidade, armazenamento e transporte [11].

Nos últimos anos, aceleradores de elétrons têm sido utilizados na indústria de cura de adesivos, tintas e vernizes, de reticulação de isolamento de cabos elétricos, espumas de polietileno, pré-vulcanização de componentes para pneus, na produção de tubos e embalagens termorretráteis para alimentos, materiais biomédicos, fitas adesivas, entre outros [12].

Por meio de um controle rígido da dose e da taxa de dose, bem como da presença de outros componentes, a taxa de reticulação e degradação pode ser controlada com o objetivo de melhorar as propriedades dos polímeros irradiados. As modificações introduzidas nas moléculas poliméricas por radiação ionizante dependem do tipo e das características dos polímeros (massa molar, grau de cristalinidade e estrutura molecular) e das condições e do meio em que os polímeros foram irradiados (presença de oxigênio ou atmosfera inerte, solventes e aditivos) [13-19].

Em 1952, Lawton e colaboradores [19], procurando desenvolver um polímero com maior resistência a solventes, irradiou a poliamida com feixe de elétrons de alta energia na presença de ar. Concluíram que a resistência da poliamida a solventes nos quais era solúvel, tinha aumentado. Em 1956, dando continuidade aos seus estudos, observaram que irradiando a poliamida a uma temperatura elevada, obtém-se um processo de reticulação mais eficaz [20].

Em 1966, Norman Thorp [21] afirmou que para que a reticulação da poliamida seja economicamente viável, é necessário que se use um agente reticulante (em alguns casos, composto que contém duas ou mais ligações duplas carbono-carbono (C=C) não conjugadas). Se não for utilizado nenhum agente reticulante, a poliamida será reticulada somente se submetida a doses elevadas.

Singh e Chaudhuri [22] estudaram os efeitos da radiação γ em filmes de poliamida 6 (PA 6) na presença do ar. Eles investigaram o efeito da radiação γ em filmes de poliamida 6 com doses de até 288 kGy. Determinaram que até 36 kGy ocorrem processos simultâneos de reticulação e degradação.

Gupta e Pandey [23] submeteram a poliamida 6 à radiação γ e sugeriram que há predominância do processo de degradação quando a poliamida 6 é irradiada na presença de ar. A reticulação ocorre quando a poliamida 6 é irradiada sob atmosfera inerte.

Este trabalho está dando continuidade aos estudos realizados no Centro de Tecnologia da Radiação do IPEN dentro da linha de pesquisa "Processamento e modificação de polímeros por radiação". Vários estudos sobre o efeito da radiação em diferentes tipos de polímeros já foram executados por este grupo [24, 25, 26, 27, 28].

Também foram realizados vários trabalhos sobre o efeito da radiação ionizante sobre a poliamida 6 reciclada [9,11,29-33] e também sobre a poliamida 6.6 com e sem reforço de fibra de vidro [34,35].

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da radiação ionizante, em diferentes doses, nas propriedades mecânicas e de fio incandescente da poliamida 6 com reforço de 30% de fibra de vidro e comparar estes resultados com os de amostras não irradiadas, devido ao crescente uso deste tipo de polímero, reforçado com fibra de vidro, no mercado nacional.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para execução desse trabalho foram utilizados corpos-de-prova injetados de poliamida 6 reforçada com 30% de fibra de vidro com densidade de $1,36 \text{ g/cm}^3$ isenta de aditivos de proteção UV, antioxidantes ou termoestabilizantes, fornecidos pela Radici Plastics Ltda..

Os ensaios foram realizados em duas etapas :

Primeiro, foi feita a caracterização dos compostos não irradiados (poliamida 6 reforçada com 30% de fibra de vidro) , determinando suas propriedades mecânicas e de fio incandescente.

Segundo, foram irradiados os corpos-de-prova da poliamida 6 reforçada com 30% de fibra de vidro com doses de 100, 200, 300, 400, 500 e 600 kGy a uma taxa de dose de radiação de 27,99 kGy/s no acelerador de elétrons Dynamitron JOB 188 de energia de 1,5 MeV e corrente de 25 mA, do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN - CNEN/SP. Posteriormente foram determinadas as propriedades mecânicas e de fio incandescente do polímero irradiado.

As propriedades estudadas foram :

- Resistência ao Impacto Izod com entalhe seguindo a norma ASTM D 256 [36]
- Resistência à Tração seguindo a norma ASTM D 638 [37]
- Fio Incandescente de acordo com a norma NBR 6272/1980 (850 °C) com corpos-de-prova de 3,00 mm de espessura [38]

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 são apresentados os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à tração e resistência ao Impacto Izod com entalhe dos compostos obtidos com a poliamida 6 com 30% de fibra de vidro não irradiada e irradiada a diferentes doses. Estes valores tabelados correspondem a média dos resultados obtidos conforme o número de corpos-de-prova indicados pelas normas utilizadas.

Tabela 1. Resultados dos Ensaios de Resistência à Tração e de Resistência ao Impacto Izod com Entalhe da PA 6 Reforçada com 30% de Fibra de Vidro não Irradiada e Irradiada a Diferentes Doses.

Dose de Radiação (kGy)	Resistência à tração (MPa)	Resistência ao Impacto (J/m)
0	135,00	100,00
100	124,02	74,95
200	127,90	65,70
300	128,20	62,25
400	125,90	62,94
500	129,50	60,05
600	131,70	63,45

Comparando os resultados obtidos nos ensaios mecânicos realizados com os corpos-de-prova irradiados, com os não irradiados, observa-se que à medida que aumenta-se a dose de radiação, diminuiu a resistência à tração com o aumento da dose até 400 kGy. Para doses acima de 400 kGy (500 e 600 kGy), a resistência à tração aumenta, sendo que estes valores são menores aos obtidos para os compostos não irradiados. Observou-se que a resistência ao impacto diminuiu com o aumento da dose até 500 kGy. Para a dose de 600 kGy, a resistência ao impacto aumentou, sendo este valor menor ao obtido para os compostos não irradiados. Até 500 kGy o material tornou-se mais rígido e frágil e a tenacidade, característica importante das poliamidas, diminuiu. Sendo assim, de forma geral, a irradiação da PA 6 com 30% de fibra de vidro piorou suas propriedades mecânicas, indicando uma possível degradação do polímero até 500 kGy. Já a 600 kGy estas propriedades aumentaram, indicando a predominância da reticulação, comportamento este que comprova a afirmação de Norman Thorp [21] que as poliamidas sem agente reticulante, somente são reticuladas se submetidas a doses elevadas de irradiação.

Objetivando a utilização da poliamida 6 reforçada com 30% de fibra de vidro na Indústria de Componentes Elétricos, foi realizado o ensaio de Fio Incandescente conforme a norma NBR 6272/1980 à temperatura de 850 °C, com corpos-de-prova de 3,00 mm de espessura cujos resultados estão apresentados na Tabela 2.

De acordo com a Tabela 2 observou-se que os resultados do ensaio de fio incandescente das amostras de PA 6 Reforçada com 30% de Fibra de Vidro foram surpreendentes. Nas amostras irradiadas nas doses de 500 e 600 kGy notou-se uma resistência à ignição da combustão muito grande, o que nos leva a acreditar que de alguma forma a radiação interagiu com a Fibra de Vidro, ou possivelmente com o agente de Sinalização da Fibra (processo que as Fibras de Vidro sofrem para ter melhor adesão no polímero), resultado este também observado no trabalho de Ferro e Andrade e Silva[34] quando estudaram a poliamida 6.6 reforçada com 30% de fibra de vidro.

Tabela 2. Resultados dos Ensaio de Fio Incandescente, à Temperatura de 850 °C, da PA 6 Reforçada com 30% de Fibra de Vidro não Irradiada e Irradiada a Diferentes Doses.

Dose de Radiação (kGy)	“Glow Wire” 1 minuto	Observações:
0	Chama amarela durante 1 minuto s/ gotejamento	Não tão fácil ignição da combustão
100	Chama amarela durante 1 minuto s/ gotejamento	Fácil ignição da combustão
200	Chama amarela durante 1 minuto s/ gotejamento	Fácil ignição da combustão
300	Chama amarela durante 1 minuto s/ gotejamento	Fácil ignição da combustão
400	Chama amarela durante 1 minuto s/ gotejamento	Não tão fácil ignição da combustão
500	Chama amarela durante 1 minuto s/ gotejamento	Difícil ignição da combustão
600	Chama amarela durante 1 minuto s/ gotejamento	Difícil ignição da combustão

4. CONCLUSÕES

Verificou-se que de forma geral a irradiação da PA 6 Reforçada com 30% de Fibra de Vidro piorou suas propriedades mecânicas, indicando uma possível degradação do polímero.

Houve, porém, uma grande melhora no ensaio de Fio Incandescente, o que nos leva a acreditar que de alguma forma a radiação interage com a Fibra de Vidro, ou possivelmente com o agente de Sinalização da Fibra.

REFERÊNCIAS

1. M. Cachum, O Setor do Plástico quer crescer, mas ..., *Revista Plástico Moderno*, n. 350, Dezembro de 2003, <http://www.plastico.com.br/revista/pm347/especial.htm>
2. A. A. Gorni, A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo, http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html
3. E. B. Mano, *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda, (1991).
4. H. Wiebeck, J. Harada, P. Santos, K. S. Oliveira, *PMT-5848 Plásticos de Engenharia*, São Paulo, (2001).
5. Site da *Rhodia Engineering Plastics* na internet página : http://www.rhodia-ep.com.br/mercado/mercado_automotivo.htm

6. *Jornal de Plásticos*, Rhodia lança nova geração de poliamida (nylon) revolucionária - junho de 2000 , <http://www.jorplast.com.br/jpjun00/jun008.html>
7. J. Horsky, J. Kolarik, Polycaprolactam filled with short glass fibres and microbeads. Elastic and ultimate properties of composites prepared by the anionic adiabatic polymerization , *Acta Polymerica* , **Vol.** 36, n. 4, pp. 225 - 230, Published Online: 11 Mar. 2003, <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/104061457/abstract>
8. S. Ferro, Nova fibra de vidro reforça poliamidas, *Revista Plástico Moderno*, n. 323, Agosto de 2001 <http://www.plastico.com.br/revista/pm323/noticias.htm>
9. M. C. C. Evora, O. L. Gonçalves, R. C. L. Dutra, M. F. Diniz, H. Wiebeck, L. G. Andrade e Silva, Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **Vol.** 12, n. 1, pp. 60-68, (2002).
10. A. J. DOMB, J. SLAGER, *Polymers for Advanced Technologies* , **Vol.** 13, n. 10-12 , pp. 951 - 959 Special Issue: *Proceedings of Pat 2001*, Eilat . Published Online: 6 Jan 2003 <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/102522600/abstract>
11. M. C. C. Evora, Estudo do Efeito da Radiação sobre a Poliamida-6 Reciclada, *Dissertação (Mestrado)* - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, (2001).
12. A. Singh, J. Silveanu, Radiation Processing on Overview - in Singh, A. & Silveanu, J. Editors. *Radiation Processing of Polymers*, Ch. 1 New York: Oxford University Press, (1992).
13. D.M. Timus, C. Cincu, D. A. Brandley, G. Craciun, E. Mateescu, Modification of some properties of polyamide 6 by electron beam induced grafting. *Appl. Rad. Isot.*, **Vol.** 53, pp. 937-944, (2000).
14. PATENT SPECIFICATION, *Process for crosslinking polymers*, 1,054,137. 3 abril (1964).
15. CANADIAN PATENT OFFICE. Donald A. Guthrie, *Irradiation of polymeric compounds*, 611,281. 27 dez. (1960).
16. UNITED STATES PATEN OFFICE. John Rehner, *Irradiation of polymeric materials*, 2,936,271. 10 may (1960).
17. UNITED STATES PATEN OFFICE. Gaetano F. D'Alelio. *Irradiated polymers*, 3,074,866. 22 jan. (1963).
18. UNITED STATES PATEN OFFICE. Arthur Charlesby. *Process for improving the properties of a polymer by crosslinking in the presence of radiation*, 3,372,100. 5 mar. (1968).
19. UNITED STATES PATEN OFFICE. E. J. Lawton. *Electron Irradiation of preformed polyamide resin*, 2,858,259. 28 out. (1958).
20. UNITED STATES PATEN OFFICE. E. J. Lawton. *Irradiation of Nylon*, 2,967,137. 21 nov.(1956).
21. PATEN SPECIFICATION. Norman Thorp. *Crosslinking Polyamides*, 1,184,599. 18 mar. (1970).
22. L. P. Singh, N. K. Chaudhuri, Effect of gamma irradiation on nylon 6 films. In: SYMPOSIUM ON INDUSTRIAL POLYMERS AND RADIATION, February 12-14, 1979, *Proceedings...* Sardar Patel University, Vallabh Vidyanagar, Gujarat, (1979).
23. M. C. Gupta, R. R. Pandey, γ -Irradiation of Nylon 6, *J. Polym. Sci.*, **Vol.** 26, pp. 491-502, (1988).

24. E. A. B. Moura, A. V. Ortiz, H. Wiebeck, L. G. Andrade e Silva, Efeito da radiação gama sobre as propriedades mecânicas de materiais de embalagens plásticas flexíveis. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, November 9-13, 2002. Natal - Rio Grande do Norte - Brazil. *Proceedings...* Natal; ABM, CD-ROM, (2002).
25. A. B. G. Isoldi, S. C. Rosário, L. G. Andrade e Silva, Estudo do efeito da dose de radioesterilização sobre as propriedades do poli(tereftalato de etileno) - PET reciclado, *Rev. Bras. Pesq. Des.*, **Vol. 4**, n. 3, pp. 1665-1668, (2002).
26. A. C. Mesquita, M. N. Mori, J. M. Vieira, L. G. Andrade e Silva, Vynil acetate polymerization by ionizing radiation. *Rad. Phys. Cem.*, **Vol. 63**, n. 3-6, p. 465-468, (2003).
27. A. C. Mesquita, Estudo da polimerização do acetato de vinila utilizando radiação ionizante. 2002. *Dissertação (Mestrado)* - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, (2002).
28. T. R. L. Landi, Estudo do efeito da radiação ionizante por feixe de elétrons sobre o terpolímero Acrilonitrila Butadieno Estireno - ABS, *Dissertação (Mestrado)* - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, (2003).
29. M. C. C. Evora, E. L. Rossini, H. Wiebeck, L. G. Andrade e Silva, Estudo da degradação por envelhecimento artificial da poliamida 6 reciclada irradiada com feixe de elétrons. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, November 9-13, 2002, Natal - Rio Grande do Norte - Brazil. *Proceedings..* Natal; ABM, CD-ROM, (2002).
30. M. C. C. Evora, L. D. B. Machado, V. L. Lourenço, L. C. Lopérgolo, H. Wiebeck, L. G. Andrade e Silva, Caracterização da poliamida 6 reciclada irradiada por feixe de elétrons. *Rev. Bras. Pesq. Des.*, **Vol. 4**, n. 3, pp. 703-708, (2002).
31. M. C. C. EVORA, L. D. B. MACHADO, V. L. LOURENÇO, O. GONÇALEZ, H. WIEBECK, L. G. ANDRADE e SILVA, Thermal analysis of ionizing radiation effects on recycled polyamide 6. *Therm. Anal. Cal.*, **Vol. 67**, n. 1-6, pp. 327-333, (2003).
32. M. C. C. Evora, L. G. Andrade E Silva, Electron beam radiation effects on recycled polyamid. In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON UTILIZATIONS OF ACCELERATORS, November 26-30, 2001, São Paulo - S.P. - Brazil, *Book of extended Synopses...* Viena: IAEA, pp. 111-112, (2001).
33. M. C. C. Evora, L. G. Andrade e Silva, Avaliação dos efeitos da radiação ionizante sobre as propriedades mecânicas da poliamida 6 reciclada. In: 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, November 11-15, 2001, Gramado - Rio Grande do Sul - Brazil. *Proceedings...* São Paulo: ABPOL, pp. 1760-1762, CD-ROM, (2001).
34. W. P. Ferro, L. G. Andrade e Silva, Estudo do efeito da radiação nas propriedades mecânicas, de flamabilidade e de fio incandescente da poliamida 6.6 com e sem reforço de fibra de vidro. *Rev. Bras. Pesq. Des.*, **Vol. 4**, n. 3, pp. 1652-1655, (2002).
35. W. P. Ferro, Estudo do efeito da radiação ionizante nas propriedades da poliamida 6.6 com e sem reforço fibra de vidro. *Dissertação (Mestrado)* - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, (2003).
36. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *Standard test for impact properties of plastics*, (ASTM D 256).

37. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *Standard test for tensile properties of plastics*, (ASTM D 638).
38. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 6272, *Determinação da Resistência ao Calor Anormal, ao Fogo e à Corrente de Fuga*, Brasil, (1980).