

PP-200-383



**PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS PLÁSTICO-CELULÓSICOS
UTILIZANDO RADIAÇÃO GAMA DE ALTA ENERGIA**

Maria Cristina Ferraz Rosa

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 069
IEA - DT - 069**

AGOSTO/1978

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach – Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS PLÁSTICO-CELULÓSICOS
UTILIZANDO RADIAÇÃO GAMA DE ALTA ENERGIA**

Maria Cristina Ferraz Rosa

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre-Área
Tecnologia Nuclear" – Orientador Prof. Dr. Fausto
Walter Lima. Apresentada e defendida em 14 de
junho de 1978, no Instituto de Energia Atômica.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B14

Polymers

Cross-linking

Composite materials

Organic polymers

Cellulose

Ionizing radiations

Gamma radiation

Resins

Polyesters

Note: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivos	1
1.2 – Justificativa do Trabalho	1
1.3 – Considerações Gerais	2

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS	3
2.1 – Cura por Irradiação	3
2.1.1 – A Polimerização por Irradiação	3
2.1.2 – Copolimerização	9
2.1.3 – Reticulação (“Crosslinking”) e Degradação	9
2.2 – Cura da Resina de Poliester	11

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS	13
3.1 – Preparação das Amostras	13
3.1.1 – Monômeros e Polímeros Estudados	14
3.1.2 – Tipos de Papel Empregados	14
3.1.3 – Moldes	14
3.2 – Medidas e Pesagens	14
3.3 – Irradiação das Amostras	14
3.3.1 – Descrição da Fonte de Cobalto-60	17
3.3.2 – Geometria Irradiação	17
3.4 – Dosimetria	17
3.4.1 – Dosímetro Utilizado	17
3.4.2 – Medida de Dose	17
3.5 – Ensaios Mecânicos	18
3.5.1 – Parâmetros Calculados	19

CAPÍTULO 4

EXPERIMENTOS E RESULTADOS	20
---------------------------------	----

	Página
4.1 – Testes Preliminares	20
4.2 – Cura da Resina pelo Processo Clássico	22
4.3 – Escolha do Tipo de Papel	24
4.4 – Preparação do Laminado	26
4.4.1 – Descrição da Preparação das Amostras	26
4.4.2 – Variação de Espessura da Amostra Pronta	28
4.5 – Desmoldante	27
4.6 – Características da Amostra Pronta	27
4.7 – Testes Realizados com as Amostras	27
4.7.1 – Testes para a Determinação do Comportamento do Laminado ao Ataque de Agentes Químicos	27
4.7.2 – Ensaio de Absorção de Água pelo Laminado	31
4.7.3 – Testes de Inflamabilidade	32
4.7.4 – Teste de Resistência à Temperatura	32
4.7.5 – Ensaio Mecânico de Tração	38
4.7.6 – Ensaio de Dureza	39
 CAPÍTULO 5	
 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES	43
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46

PREPARAÇÃO DE COMPOSTOS PLÁSTICO-CELULÓSICOS UTILIZANDO RADIAÇÃO GAMA DE ALTA ENERGIA

María Cristina Ferraz Rosa

RESUMO

Estudou-se a utilização de fontes intensas de radiação ionizante para induzir a reticulação ("cross-linking") de prémeros e analisou-se a viabilidade de sua aplicação na preparação de compostos plástico-celulósicos, particularmente de laminados formados por folhas de papel aglomerados com resina poliéster.

Ensaíram-se vários tipos de papel suscetíveis de entrar na composição dos laminados, comprovando-se que, com a técnica de preparação utilizada neste trabalho, o papel de filtro comum proporcionava os melhores resultados.

Verificou-se, mediante diferentes técnicas de ensaio de materiais, que as propriedades mecânicas e químicas dos laminados curados com doses de radiação da ordem de 1,5 Mrad, comparam favoravelmente com as exibidas por laminados de igual composição, mas curados pelo método clássico (adicionando iniciador e acelerador químicos).

Considerando que neste caso a dose de 1,5 Mrad, necessária para a cura completa de resina, pode administrar-se em forma praticamente instantânea com um acelerador de elétrons de 1,5 MeV e 25 mA, similar ao existente no CARREI, conclui-se que a utilização da radiação possibilitaria transformar processos de fabricação de laminados, atualmente feitos por bateladas, em processos contínuos.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 - Objetivos

Em primeiro lugar teve-se como interesse neste trabalho, o estudo da viabilidade de utilização da radiação ionizante de alta energia, como iniciador e acelerador de reações de polimerização e da sua aplicação na obtenção de materiais compostos do tipo plástico - celulósicos.

Com o material composto pronto, fez-se uma série de testes com o objetivo de comparar as propriedades gerais dos laminados obtidos com a utilização da radiação com os daqueles preparados com a utilização de iniciadores e aceleradores químicos.

1.2 - Justificativa do Trabalho

A utilização da radiação ionizante de alta energia, particularmente raios gama e elétrons, como iniciadores e aceleradores de reação de polimerização, está sendo estudada já há bastante tempo, tendo

Aprovada para publicação em abril/1978.

sido alvo de um interesse maior a partir de 1950. Mas, a possibilidade de uma aplicação em processos industriais foi bastante limitada pela necessidade de emprego de radioisótopos como fonte de radiação. Mesmo assim, durante esse período as pesquisas nesse campo foram intensas e forneceram inúmeras informações úteis^(2,3).

Somente a partir de 1960, com a introdução de aceleradores de elétrons de alta intensidade para fins industriais, o uso da radiação em processos de polimerização foi objeto de um estudo mais detalhado.

Este trabalho foi desenvolvido pensando-se em futuras aplicações do acelerador de elétrons tipo "Dynamitron II", fabricado pela Radiation Dynamics Inc., dos Estados Unidos da América, que está na sua fase final de instalação no Centro de Aplicação de Radioisótopos e Radiações na Engenharia e Indústria, do Instituto de Energia Atômica de São Paulo.

1.3 – Considerações Gerais

O estudo dos efeitos da radiação em sistemas químicos proporciona informações sobre o mecanismo e velocidade de reações químicas, particularmente sobre aquelas que envolvem radicais livres e íons, que não são investigadas pelos métodos convencionais.

A principal característica da radiação de alta energia é que ela causa ionização e excitação molecular em todos os materiais. Este fato provoca uma distinção entre química da radiação e fotoquímica (efeitos químicos da luz, especialmente ultravioleta). Na fotoquímica, a absorção da energia é quantizada, isto é, o quantum de uma estreita faixa de comprimento de onda sofre uma interação ressonante com uma molécula de um componente particular da mistura para excitar apenas um elétron e talvez romper uma ligação específica. Entretanto, luz ultravioleta de pequeno comprimento de onda pode ionizar certas moléculas. Na química da radiação, apenas parte da energia da radiação pode ser transferida a uma interação e o processo não é seletivo. Há energia suficiente para romper qualquer ligação, mas, na prática, alguns tipos de ligação são preferencialmente rompidos. O fóton ou partícula ionizante e o elétron deslocado são muitas vezes capazes de produzir novas ionizações. Então, um fóton incidente pode afetar milhares de moléculas^(15,9).

Os estudos fundamentais na química das radiações têm como objetivo identificar as várias espécies formadas em sistemas particulares e compreender os processos físicos pelos quais elas se originam. As quantidades formadas por uma dada dose de radiação podem ser medidas. Então, a química das espécies reagindo entre si e com outros compostos pode ser muito bem estudada. Esse estudo envolve investigações da cinética e mecanismos das reações dos produtos intermediários que aparecem durante a reação, e dos produtos finais estáveis.

A maioria dos trabalhos em química das radiações têm sido feitos com fontes de raios gama e com feixes de elétrons produzidos em aceleradores.

Industrialmente, fontes isotópicas são utilizadas quando um grande volume de material precisa ser uniformemente irradiado. Aceleradores de elétrons devem ser usados quando camadas superficiais ou amostras finas vão ser irradiadas.

Os processos baseados na química das radiações apresentam as seguintes vantagens:

- a) Possibilitam a síntese de compostos que não podem ser obtidos facilmente por outros métodos.
- b) Permitem modificar um material de uma maneira desejável, por exemplo: reticulação do polietileno por irradiação.

- c) Podem resultar em produtos mais puros; por exemplo, quando a radiação substitui o uso de catalisadores, não há o perigo de contaminação resultante da remoção incompleta do catalisador.
- d) A qualidade de um produto fabricado usando-se um catalisador químico depende da atividade do catalisador, que pode variar durante o processo. Isso não ocorre quando uma intensidade constante de radiação é usada para acelerar a reação.
- e) A radiação pode induzir reações a temperaturas relativamente baixas e isto pode levar a novos produtos ou ao não aparecimento de reações laterais competitivas.
- f) A radiação torna possível a eliminação de alguns estádios da síntese.
- g) Em reações de polimerização induzidas por radiação, o tempo gasto para a obtenção do produto é muito menor.

Uma possível desvantagem da utilização das radiações é o custo elevado de uma instalação adequada. Mas, em alguns casos, a qualidade do material obtido e a possibilidade de uma produção contínua de determinado produto podem compensar o emprego da radiação.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1 – Cura por Irradiação

A cura por irradiação pode ser definida como a utilização da energia da radiação ionizante para provocar uma reação de polimerização. O termo cura aqui é usado no seu sentido mais amplo e inclui: polimerização de um monômero (seja qual for o seu estado físico) na presença ou não de um polímero copolimerizável e de um pré-polímero reativo. Refere-se também às modificações na superfície ou nas propriedades físicas e químicas totais de um material polimérico⁽¹¹⁾.

Os tipos mais comuns de cura por irradiação são⁽¹¹⁾: polimerização, copolimerização, reticulação e degradação.

2.1.1 – A Polimerização por Irradiação

A polimerização de monômeros envolve no mínimo três estádios separados que são: iniciação, propagação e terminação. A radiação intervém, primariamente, apenas na fase de iniciação agindo como um meio de começar a reação, que continua então, independente dela.

Os processos de polimerização foram divididos por Flory⁽¹¹⁾ em dois grupos conhecidos como:

- 1) polimerização por condensação ou polimerização por reação em etapas;
- 2) polimerização por adição ou polimerização por reação em cadeias.

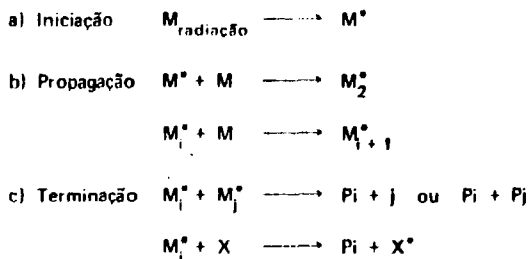
A polimerização por condensação ou por reação em etapas é análoga à condensação em compostos de baixo peso molecular. Na formação de polímeros, a condensação acontece entre duas

moléculas polifuncionais para produzir uma molécula polifuncional maior com uma possível eliminação de pequenas moléculas como, por exemplo, água. A reação continua até que um dos reagentes presentes termine; estabelece-se, então, um equilíbrio que pode ser deslocado aumentando a temperatura e controlando-se as quantidades de reagentes e produtos.

A polimerização por adição ou por reações em cadeia envolve reações nas quais a cadeia pode ser um íon ou uma substância reativa com um elétron não emparelhado (radical livre). Um radical livre é normalmente formado pela decomposição de um material relativamente instável que vem a ser o iniciador da reação.

O radical livre é capaz de quebrar duplas ligações de um monômero vinílico e adicionar-se a ele. Em um pequeno espaço de tempo (normalmente alguns segundos ou menos) a maioria dos monômeros se adicionam à cadeia em crescimento. Finalmente, dois radicais livres reagem para se aniquilarem mutuamente e formar uma ou mais de uma molécula polimérica.

Os monômeros que polimerizam por reações de adição em cadeia, podem ser polimerizados por radiação⁽⁴⁾. A seqüência da reação é a seguinte:



onde:

M é uma molécula monomérica

M[•] é um centro ativo produzido por irradiação

P é uma molécula polimérica

X é uma substância adicionada para terminar a reação

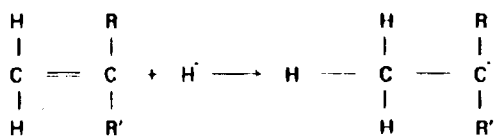
M[•] pode ser um radical livre ou um íon.

-- Radicais livres:

Os radicais livres são formados por uma clivagem homolítica da ligação:



onde um dos fragmentos é frequentemente um átomo de hidrogênio, ou pela adição de um átomo de hidrogênio a uma dupla ligação do monômero, exemplo:



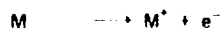
- íons:

Os íons iniciantes podem ser formados:

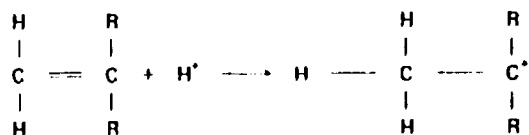
1) por uma cisão heterolítica da ligação.



2) por expulsão de elétron, seguida por uma transferência de átomo de hidrogênio:



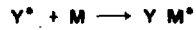
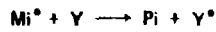
3) ou pela adição de um íon positivo, particularmente um próton a uma dupla ligação:



4) captura ou transferência de elétrons:



Alguns monômeros, como por exemplo haletos vinílicos, polimerizam apenas através de mecanismos de radicais livres, enquanto outros como isobuteno, polimerizam apenas por mecanismos catiônicos. Se a quantidade de polímero formada e o seu peso molecular são determinados, pode calcular-se então o número de moléculas poliméricas. Isto dá o número de centros iniciantes desde que o mecanismo de terminação seja conhecido, isto é, que não ocorra mecanismo de transferência em cadeia. A transferência em cadeia é uma reação de uma cadeia em crescimento com um composto Y adicionado para terminar a primeira cadeia, mas que forma um Y[•] capaz de iniciar outra reação de polimerização.



Isso ocorre frequentemente com muitos solventes e também com alguns monômeros e polímeros.

Muitos monômeros que polimerizam através de um mecanismo aniônico, podem ser também polimerizados por mecanismos catiônicos ou via formação de radicais livres.

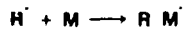
As reações básicas de polimerização induzidas pela radiação, de acordo com Charlesby⁽⁴⁾, são:

Estádio 1 – Formação de radicais nos solventes e nos monômeros:

Solvente ou monômero + radiação → radicais

$$\frac{d(R^\bullet)}{dt} = k_1 I$$

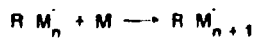
Estádio 2 – Iniciação em cadeia:



$$-\frac{d(R^\bullet)}{dt} = \frac{d(RM^\bullet)}{dt} = k_2 (R^\bullet) (M)$$

ataque do radical a um monômero

Estádio 3 – Crescimento da cadeia:



$$-\frac{d(M)}{dt} = k_p (R M_n^\bullet) (M)$$

ataque da cadeia em crescimento a um monômero

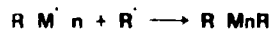
Estádio 4 – Terminação mútua:



$$-\frac{d(RM\dot{n})}{dt} = k_t (RM\dot{n})^2$$

terminação por combinação

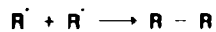
Estádio 5 – Terminação por radicais primários:



$$-\frac{d(RM\dot{n})}{dt} = -\frac{d(R\dot{i})}{dt} = k_5 (RM\dot{n}) (R\dot{i})$$

adição de um radical a uma cadeia em crescimento.

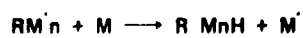
Estádio 6 – Combinação de radicais primários:



$$-\frac{d(R\dot{i})}{dt} = k_6 (R\dot{i})^2$$

perda de radicais primários.

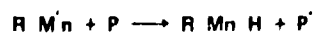
Estádio 7 – Reação de transferência:



$$\frac{d(M\dot{i})}{dt} = -\frac{d(RM\dot{n})}{dt} = k_7 (RM\dot{n}) (M)$$

transferência a um monômero

Estádio 8 – Reação de transferência:



$$\frac{d(RM\dot{n})}{dt} = \frac{d(P\dot{i})}{dt} = k_8 (RM\dot{n}) (P)$$

transferência a um polímero

sendo:

(R^{\cdot}) = concentração do radical primário ou iniciante

(M) = concentração do monômero

k_1, k_2 = constantes de velocidade

(S) = concentração do solvente

(RM^{\cdot}) = concentração das cadeias poliméricas radicais (P^{\cdot}) em crescimento.

I = intensidade da radiação

P = polímero estável

(P) = concentração do polímero (expressa em unidade de monômeros)

A taxa de formação de radicais livres (Estádio 1) é diretamente proporcional à intensidade da radiação I e depende do valor G de formação de radicais nos monômeros e quando a irradiação se dá em solução depende do valor G para a formação de radicais no solvente. Esses dois fatores estão incluídos no parâmetro k_1 .

$$k_1 = k_r [G_m(M) + G_s(S)]$$

k_r = constante de velocidade, que depende apenas das unidades que expressam a intensidade da radiação.

G_m e G_s são os valores G para a formação de radicais nos monômeros e nos solventes. Na maioria dos casos, as reações de transferência 7 e 8 são ignoradas quando não modificam a taxa de polimerização, embora elas afetem a distribuição do peso molecular e o grau de ramificação.

Os radicais formados pela radiação podem sofrer várias reações: eles podem iniciar a polimerização (Estádio 2), podem terminar uma cadeia em crescimento (Estádio 5) ou podem combinar-se um com o outro (Estádio 6). Normalmente, uma ou outra reação será a predominante.

A concentração dos radicais primários alcança um valor de equilíbrio, dependendo de sua produção através da reação (1) e possivelmente pela reação (7) e sua eliminação através das reações (2), (5) e (6).

Na polimerização, a velocidade de formação do polímero (ou a velocidade de desaparecimento do monômero) pode ser expressa como:

$$\frac{d(P)}{dt} = - \frac{d(M)}{dt} \propto I^n$$

onde n depende das condições nas quais a polimerização ocorre. Normalmente n é menor que 1 e na maioria dos casos é igual a 0,5.

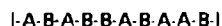
Na polimerização iniciada por processos térmicos, as variações de temperatura afetam a

iniciação, a propagação e a terminação. Um aumento na temperatura dará origem a um aumento no número de radicais primários presentes e isso acarretará uma redução no peso molecular médio. Na polimerização iniciada por irradiação, o número de radicais formados depende apenas da intensidade da radiação e não apreciavelmente da temperatura.

2.1.2 – Copolimerização

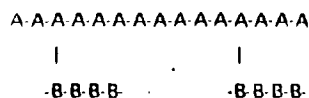
Um dos aspectos mais importantes da cura pela radiação é a copolimerização. A copolimerização pode resultar em⁽¹⁰⁾:

- a) Formação de um copolímero linear.

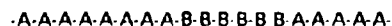


onde A e B representam dois monômeros diferentes.

- b) Enxerto de um monômero em um polímero já formado: (ou “Graft Copolymer”)



- c) Formação de um copolímero em bloco:



2.1.3 – Reticulação (“Crosslinking”) e Degradação

Um polímero quando exposto à radiação ionizante pode sofrer várias mudanças nas suas propriedades químicas, mas, de uma maneira geral, os efeitos mais comuns e que apresentam maior interesse são a reticulação e a degradação⁽¹²⁾.

Uma das características mais importantes de um polímero é o seu peso molecular. A reticulação é o termo aplicado para definir a formação de ligações químicas entre duas moléculas poliméricas e, portanto, leva a um aumento do peso molecular e eventualmente a formação de uma rede tridimensional insolúvel. A degradação é a quebra de ligações químicas da cadeia principal, causando um decréscimo no peso molecular médio e conseqüentes mudanças na viscosidade e nas propriedades mecânicas.

Tanto a reticulação como a degradação são proporcionais à dose e independentes da intensidade da radiação.

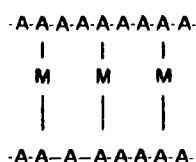
Dependendo de suas estruturas químicas, da dose de radiação e do meio onde foram irradiados, os polímeros podem ser divididos em dois tipos distintos⁽²¹⁾:

- aqueles que sofrem reticulação (“cross-linking”)

A formação de radicais induzida pela radiação, provoca o aparecimento de ligações cruzadas entre as duas cadeias, formando um material reticulado com estrutura tridimensional, de alta estabilidade térmica.



b) Formação de ligações cruzadas entre um homopolímero linear não saturado e um monômero vinílico:



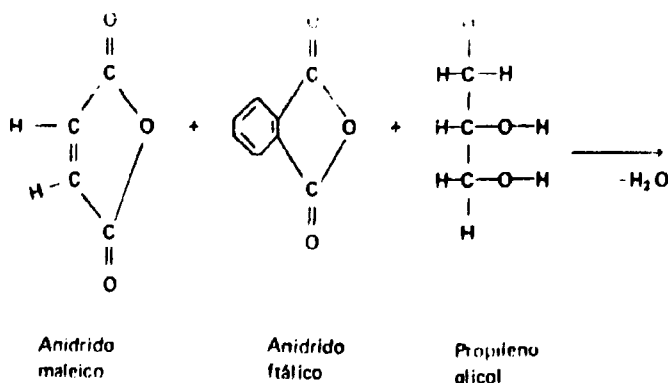
Este processo de reticulação é o que apresenta maior interesse industrial, justamente porque melhora as propriedades físicas do material e lhe confere maior resistência a agentes químicos.

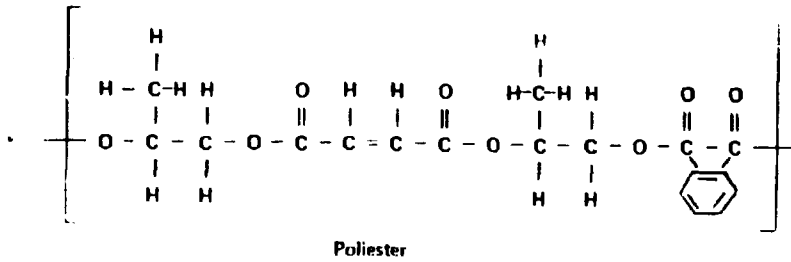
2.2 – Cura da Resina de Poliester

Charlesby e Wersherley⁽⁵⁾ mostraram que a combinação poliester e estireno (resina de poliester) poderia ser curada utilizando-se elétrons de alta energia, como os produzidos por um acelerador linear tipo Van de Graaff de 2 MeV.

O termo resina de poliester é amplamente aplicado a uma solução de poliester não saturado dissolvido em monômeros vinílico. O poliester é um produto de condensação entre ácidos dicarboxílicos e diálcoois, sendo que a não saturação consegue-se utilizando ácido maleico como um dos componentes ácidos. O monômero vinílico comumente empregado é o estireno, numa proporção de 30% em peso.

As reações envolvidas são as seguintes:





Os poliésteres formados pela reação acima são constituídos de moléculas com longas cadeias lineares e são termoplásticos. Os materiais termoplásticos têm a propriedade de amolecerem repetidas vezes sob a influência do calor e endurecem novamente quando resfriados.

A viscosidade aumenta à medida que a reação progride. Quando se alcança o valor desejado, a reação é resfriada de 190° até uma temperatura inferior a 150°C e então adiciona-se o monômero reativo. Como a reação é muito violenta, ela pode ser controlada pela adição de um produto químico capaz de evitar a reação dos radicais livres (inibidores). Os inibidores comumente utilizados são a quinona e a hidroquinona.

Esse produto é vendido comercialmente com o nome de resina de poliéster e sua formulação mais indicada para o uso em laminação é a seguinte⁽¹³⁾:

MATERIAIS	QUANTIDADE (Partes por Volume)
Propileno Glicol	160
Anidrido Maleico	115
Anidrido Ftálico	85
Xileno	20
Inibidores	
Hidroquinona	0,5
Quinona	0,005
Monômetro de Estireno	150

O Xileno é utilizado como solvente para destilar azeotropicamente a água formada na reação. Esse produto pode ser estocado por um longo tempo.

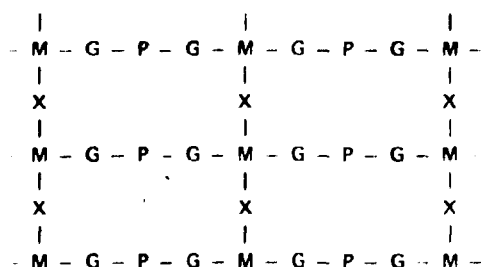
A resina líquida pode ser convertida em material sólido por uma ulterior reação química (reticulação), que provoca o aparecimento de ligações cruzadas entre a cadeia de poliéster e o monômero

de estireno, formando um polímero tridimensional e termofixo. Os materiais termofixos, uma vez curados, endurecem irreversivelmente e são insolúveis. As ligações cruzadas aparecem como conseqüências de reações com radicais livres, que originam a quebra das duplas ligações. A formação desses radicais livres pode dar-se pela ação de catalisadores químicos ou da radiação de alta energia.

Num sentido mais restrito, o termo "catalisador" é aplicado de maneira incorreta nas reações de polimerização, porque eles participam da reação e sua estrutura é alterada durante o processo. A denominação mais adequada seria "iniciadores" e em geral, os iniciadores químicos mais usados são peróxidos orgânicos como peróxido de benzoila e peróxido de metiletilcetona.

No processo normal de cura da resina de poliéster torna-se necessário a adição de substâncias capazes de acelerar a decomposição do peróxido orgânico (iniciador). O acelerador mais utilizado é o naftenato de cobalto.

A estrutura final do polímero, após a cura, pode ser esquematizada como segue, onde M representa o resíduo de ácido maleico, P o resíduo ftálico, G o glicol e X o monômero de estireno:



Os processos normais de cura do poliéster podem realizar-se tanto a frio como a quente. Para o processo a frio é utilizado como iniciador o peróxido de metiletilcetona e no processo a quente, peróxido de benzoila (cuja decomposição só é iniciada numa temperatura superior a 80°C).

A aplicação industrial da resina de poliéster sem reforço é restrita, enquanto que a resina reforçada apresenta uma larga aplicação. Como material de reforço pode usar-se fibra de vidro (o mais comum), fibras de celulose (papel), caulim, recidos etc. . .

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Nas diferentes etapas deste trabalho foram utilizados vários reagentes e aparelhos, cujas características serão descritas a seguir.

3.1 - Preparação das Amostras

Para conseguir um laminado bom, ensaiaram-se vários monômeros, combinações (polímeros-monômeros e diversos tipos de papel).

3.1.1 – Monômeros e Polímeros Estudados

MONÔMEROS	MARCA
- metacrilato de metila (comercial)	BECKER
- acrilonitrila (comercial)	BECKER
- estireno (comercial)	REFORPLÉS S.A
POLÍMEROS	PROCEDÊNCIA
poliestireno	Preparado no C.A.R.R.E.I. – I.E.A.
- polimetacrilato de metila	Preparado no C.A.R.R.E.I. – I.E.A.
- resina de poliéster (comercial)	Alba, Indústrias Químicas S.A.

3.1.2 – Tipos de Papel Empregados

DENOMINAÇÃO	ESPESSURA – (mm)
Jornal	0,103
Kraft	0,135
Sulfite	0,103
Filtro Comum	0,195
Cartolina	0,300
Cartão	0,435

3.1.3 – Moldes

As Figuras 1 e 2 mostram os esquemas dos moldes utilizados para a preparação das amostras. O molde mostrado na Figura 2 foi projetado segundo as normas da A.S.T.M.^(18,22). Foram confeccionados em alumínio.

3.2 – Medidas e Pesagens

As dimensões das amostras foram medidas com paquímetro e as espessuras dos papéis e dos dosímetros de polimetacrilato de metila com um micrômetro tipo mostrador vertical, fabricado pela OSAKI SEISAKUSHO Co., LTD.

As amostras foram pesadas em uma balança analítica, Merler H14.

3.3 – Irradiação das Amostras

As amostras, depois de preparadas e acondicionadas nos moldes, foram irradiadas com raios

Figura 1 - Esquema dos Moldes Utilizados para a Preparação das Ametras

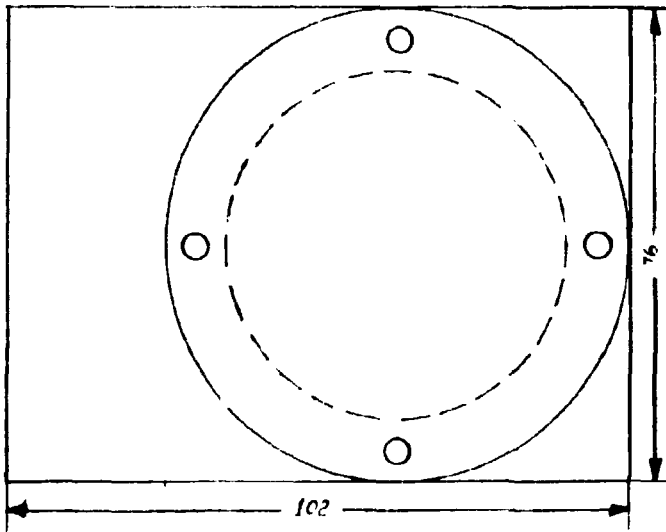


Figura 1a - Vista Parcial

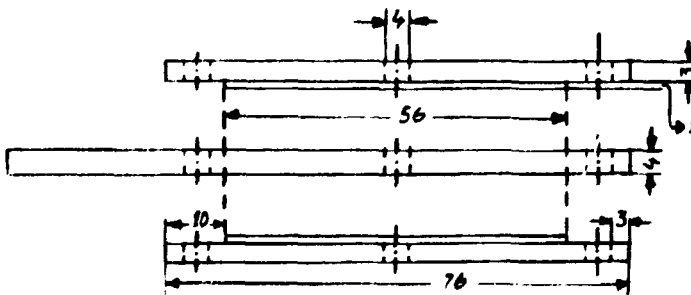


Figura 1b - Vista Lateral

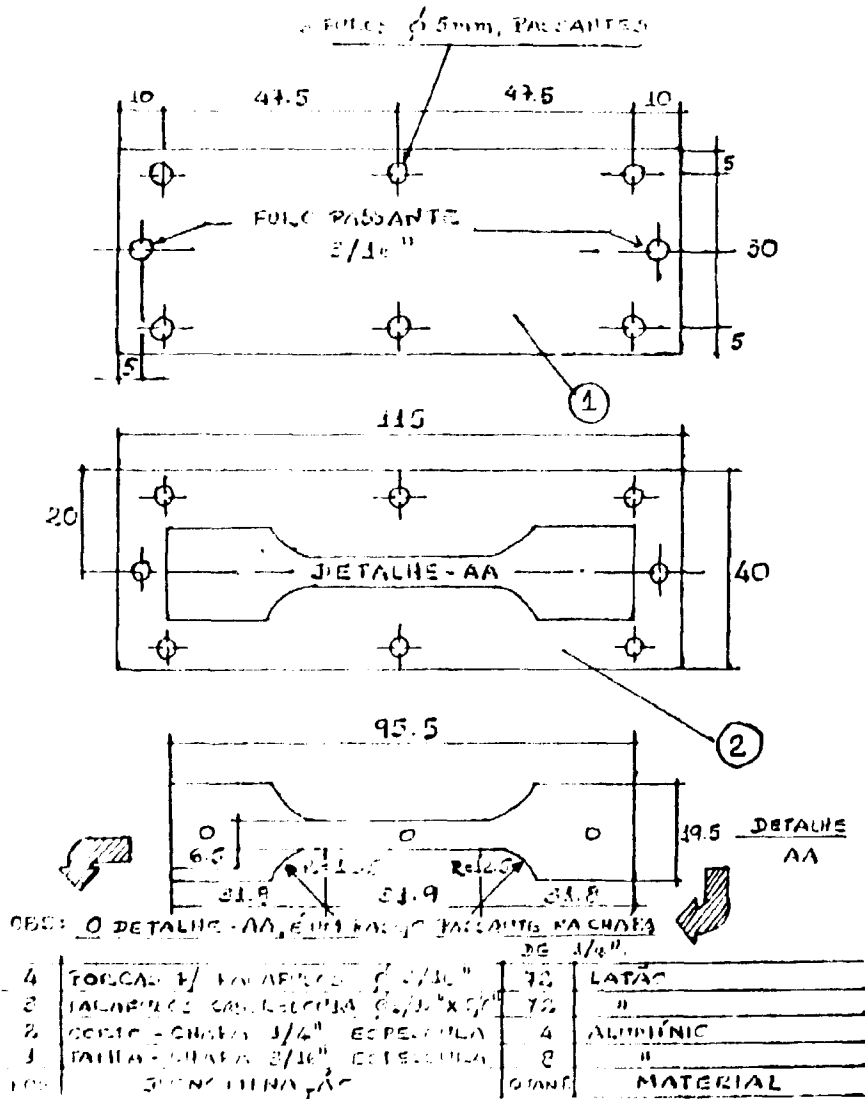


Figura 2 Esquema dos Moldes Utilizados na Preparação de Amostras Submetidas aos Enaios de Tração.

gama num "Gammacell 220" fabricado pela "Atomic Energy of Canada Limited") equipado com uma fonte de Cobalto-60 de aproximadamente 9.235 Ci, em 08/05/74.

O Cobalto-60 emite dois raios gama por desintegração, com uma energia média de 1,25 MeV e sua meia-vida é de 5,27 anos.

A taxa de dose da fonte referida a um dosímetro de Fricke (que aproveita a oxidação do $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3}$) era, em julho de 1976:

$$0,498 \text{ Mrad/h} = 3,11 \times 10^{19} \text{ ev / g.h.}$$

3.3.1 – Descrição da Fonte de Cobalto-60

O sistema consiste, basicamente, de uma fonte anular permanentemente cercada por uma blindagem cilíndrica de chumbo. A fonte é concêntrica com a blindagem e está constituída de 28 "lápiz", sendo que cada "lápiz" possui 7 pastilhas de cobalto.

A câmara de irradiação apresenta as seguintes dimensões: 15,49 cm de diâmetro por 20,47 cm de altura.

3.3.2 – Geometria de Irradiação

Os moldes com as amostras foram colocados sempre na base da câmara de irradiação, em todos os ensaios.

3.4 – Dosimetria

Como havia a necessidade de conhecer a dose que a amostra estava recebendo dentro do molde, recorreu-se à utilização de dosímetros capazes de operar na região dos Mrads.

3.4.1 – Dosímetro Utilizado

Para medir a dose de radiação recebida na parte interna do molde foi utilizado o dosímetro de polimetacrilato de metila (PMMA), de nome comercial Clarex.

O PMMA é um polímero que sob irradiação torna-se amarelado, induzindo-se uma banda de absorção óptica que se estende na região do ultravioleta. A densidade óptica associada a essa coloração está singularmente relacionada com a dose de radiação.

3.4.2 – Medida de Dose

Os dosímetros de PMMA foram lacrados em polietileno para evitar possíveis riscos nas suas superfícies e colocados dentro do molde; em seguida, o conjunto foi irradiado.

Foi medida a densidade óptica do clarex, antes da irradiação e 2 h após a irradiação, no espectrofotômetro ZEISS de feixe simples, no comprimento de onda de 315 nm.

Foram utilizadas as condições citadas anteriormente: 315 nm de c.d.o e 2 h de tempo de espera

para leitura no espectrofotômetro, porque o dosímetro foi calibrado nessas condições⁽¹⁶⁾. Essa curva de calibração (variação na densidade óptica x dose de radiação) foi feita no C.A.R.R.E.I. A variação de densidade óptica é a diferença entre a densidade óptica após a irradiação e a densidade óptica antes da irradiação.

3.5 – Ensaios Mecânicos

Para conhecer algumas propriedades mecânicas do material foram realizados ensaios de tração, utilizando-se uma máquina de ensaio INSTRON, modelo 1125, pertencente ao Centro de Metalurgia, do I.E.A.

O ensaio de tração é de fácil execução e fornece resultados de boa reprodutibilidade.

Os corpos de prova utilizados nesse teste possuem dimensões padronizadas de acordo com as normas da ASTM⁽⁸⁾ e foram preparados em moldes esquematizados na Figura 2.

Quando um corpo de prova de um material é submetido a um ensaio de tração, obtém-se um gráfico tensão-deformação, pelas medidas da carga (ou tensão) e da deformação, que crescem continuamente até quase o fim do ensaio. (Figura 3).

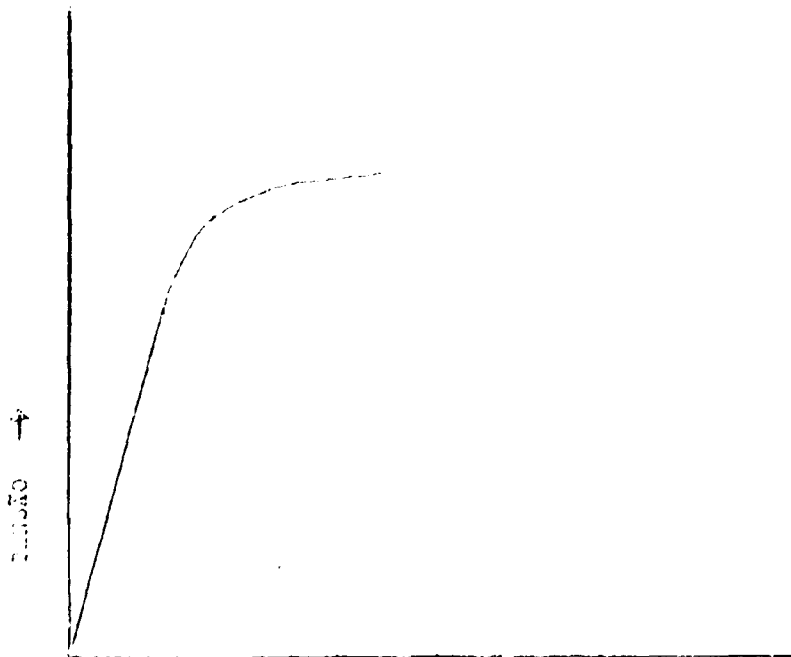


Figura 3 – Variação da Tensão em Função da Variação da Deformação⁽²⁰⁾

Tensão é definida genericamente como a resistência de um corpo a uma força externa aplicada sobre ele, por unidade de área. Deformação é definida como a variação de uma dimensão qualquer desse corpo, por unidade da mesma dimensão, quando esse corpo é submetido a um esforço qualquer¹¹⁹.

Em um corpo de prova com uma seção transversal S_0 e um comprimento inicial L_0 , submetido a uma força de tração Q , (que é uma força normal à seção transversal do corpo e coincidente com o seu eixo longitudinal), a tensão de tração produzida no corpo é dada por:

$$\sigma = \frac{Q}{S_0} \quad (3.1)$$

Com a aplicação da tensão σ a barra sofre uma deformação ϵ . A carga Q produz um aumento da distância L_0 de um valor Δl . A deformação é dada por:

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{L_0} \quad (3.2)$$

3.5.1 – Parâmetros Calculados

A partir dos gráficos obtidos nos ensaios de tração das amostras, determinaram-se as seguintes características do material em estudo: módulo de elasticidade ou módulo de Young, Limite de Resistência ou "Tensile strength" e a porcentagem de alongação.

Módulo de Elasticidade:

Da Figura 3 verifica-se que o diagrama é inicialmente linear e pode ser representado por:

$$\sigma = E \cdot \epsilon \quad (3.3)$$

Essa constante de proporcionalidade, E , é o módulo de elasticidade ou módulo de Young

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon} \quad (3.4)$$

O módulo de elasticidade é constante para cada material e caracteriza a rigidez da amostra. Quanto maior for seu valor mais rígido é o material.

Elongação:

Outra propriedade mecânica que pode ser obtida mediante ensaios de tração é a alongação.

A alongação, A , é calculada pela expressão:

$$A = \frac{L - L_0}{L_0} \cdot 100 \quad (3.5)$$

onde:

L_0 = comprimento do corpo antes do ensaio

L = comprimento do corpo depois do ensaio

A elongação é expressa em termos de porcentagem.

Limite de resistência:

O limite de resistência de uma material está determinado pela carga máxima atingida no ensaio e vem dado pela expressão:

$$\sigma_r = \frac{Q_r}{S_0} \quad (3.6)$$

sendo:

Q_r = carga máxima atingida no ensaio

S_0 = seção transversal do material

O limite de resistência caracteriza bem a resistência de materiais frágeis, onde o escoamento é muito difícil de ser determinado.

O escoamento é a região de transição entre a deformação elástica e a deformação plástica.

.. CAPÍTULO 4

EXPERIMENTOS E RESULTADOS

4.1 – Testes Preliminares

Como inicialmente se pensou na obtenção do laminado a partir da polimerização de monômeros, fez-se um estudo prévio sobre o comportamento de determinados monômeros suscetíveis de serem utilizados na impregnação do papel.

Os monômeros estudados foram: Acrilonitrila, metacrilato de metila e estireno. Amostras dessas substâncias foram colocadas em tubos de vidro e foram irradiadas com radiação gama num intervalo de dose de 0,3 até 10 Mrad, para se conhecer as doses mínimas requeridas em cada caso para a polimerização total.

Desses três monômeros estudados observou-se que somente o estireno, na presença ou não de oxigênio, não polimerizava sob ação da radiação, nesse intervalo de dose.

As doses mínimas requeridas para a polimerização dos outros dois na presença de ar foram:

para o metacrilato de metila: 1,5 Mrad

– para o acrilonitrila: 2,3 Mrad

Escolhidos os monômeros (acrilonitrila e metacrilato de metila) e o papel de filtro comum, iniciaram-se então os estudos de impregnação.

As folhas de papel eram deixadas imersas no monômero durante um tempo suficiente para que elas absorvessem o máximo possível e depois arrumadas no molde, prensando-as uma sobre a outra. A pressão exercida sobre o sistema era pequena, isto é, apenas a necessária para permitir um bom contato entre as folhas de papel. O conjunto obtido desse modo era então irradiado.

Os primeiros moldes consistiam de duas folhas de latão presas por parafusos que controlavam a pressão.

Mesmo depois de repetir-se várias vezes esta experiência, não se conseguiu obter laminados. Os monômeros polymerizavam sobre as folhas de papel mais internas sob a forma de pó e não interagiram com o papel.

Isto acontecia porque os monômeros, sendo voláteis, ao estarem espalhados em uma área relativamente grande, evaporavam quase que totalmente durante o período de preparação das amostras.

Para evitar a evaporação foi projetado um molde constituído de duas tampas de alumínio de 4 mm espessura cada uma que, quando encaixadas, formavam um espaço interior de 2 mm de largura, onde eram colocadas as amostras. (Figura 1).

Com esses novos moldes as amostras irradiadas já começaram a apresentar a formação de laminados nas bordas.

Verificou-se então, que além do problema da alta volatilidade, existia o problema da baixa viscosidade que acarreta um acúmulo de monômero na extremidade do papel.

Tentando contornar esse problema, os monômeros foram substituídos por combinações monômero-polímero que apresentavam viscosidade maior. As combinações estudadas foram as seguintes:

- polimetacrilato de metila (PMMA) – metacrilato de metila (MMA)
- polimetacrilato de metila (PMMA) – acrilonitrila
- poliestireno (PE) – metacrilato de metila (MMA)

Todas essas três combinações levaram à formação de laminados com boas características e as doses mínimas necessárias foram as seguintes:

COMBINAÇÃO	DOSE
PMMA-MMA	1,5 Mrad
PMMA-acrilonitrila	3,2 Mrad
PE-MMA	3,25 Mrad

Os laminados obtidos apresentaram-se uniformes, não quebradiços e bem resistentes.

Porém, como as substâncias usadas resultariam caras com relação às aplicações industriais previstas, foram substituídas pela resina de poliéster comercial, cujas características e sua formulação ideal já foram descritas no capítulo 2.

A resina de poliéster comercial já é fornecida com uma viscosidade adequada para a preparação das amostras.

A dose mínima necessária encontrada para a formação do material composto (resina de poliéster – papel) foi 0,314 Mrad.

Os laminados obtidos dessa maneira apresentaram boa uniformidade, resistência e qualidade.

4.2 – Cura da Resina pelo Processo Clássico

Paralelamente à fabricação dos laminados com auxílio da radiação, preparam-se amostras mediante o processo clássico de cura da resina, para comparação dos resultados.

De acordo com Miles e outros⁽¹³⁾, os iniciadores de reação mais comuns empregados para a cura da resina de poliéster são o peróxido de benzofila e o peróxido de metil etil cetona. A resina pode ser curada tanto a frio como a quente, sendo que, no primeiro caso é utilizado o peróxido de metil etil cetona e no segundo caso o peróxido de benzofila, porque sua decomposição só se dá a uma temperatura de aproximadamente 80°C.

Como para os objetivos desse trabalho é mais conveniente, em termos de praticidade, a cura a frio, escolhemos como iniciador o peróxido de metil etil cetona e como acelerador o naftenato de cobalto.

No processo convencional, os fatores que afetam o tempo de cura são⁽¹⁸⁾:

- 1) concentração do iniciador;
- 2) concentração do acelerador;
- 3) temperatura ambiente;
- 4) volume da resina a ser curada;
- 5) tipo da resina a ser curada.

Esses fatores vão influir, também, no tempo de formação de gel, que é o primeiro estágio da cura. Portanto, teve que ser feito um estudo sobre a variação do tempo de formação do gel em função da temperatura e da concentração do acelerador na solução. Fez-se então uma série de experimentos para conhecer a concentração ideal de acelerador à temperatura ambiente, para que esse tempo não fosse muito longo e afetasse em demasia a cura da resina. Por outro lado, a formação de gel não poderia ser muito rápida porque, depois que ela acontece, a resina não pode mais ser espalhada sobre o papel e conseqüentemente, não se consegue mais a impregnação.

O gráfico 1 mostra a variação do tempo de formação do gel em função da concentração do acelerador e da temperatura ambiente, para uma concentração em volume de iniciador de 2%.

Analisando-se o gráfico 1, vê-se que para uma concentração de 2% em volume de iniciador, à temperatura ambiente (de 20° – 25°), a concentração ideal de acelerador é de 1% em volume, porque proporciona um tempo de formação do gel entre 28 e 32 minutos, que é suficiente para a preparação da amostra. Quanto maior é esse tempo, mais demorada é a cura.

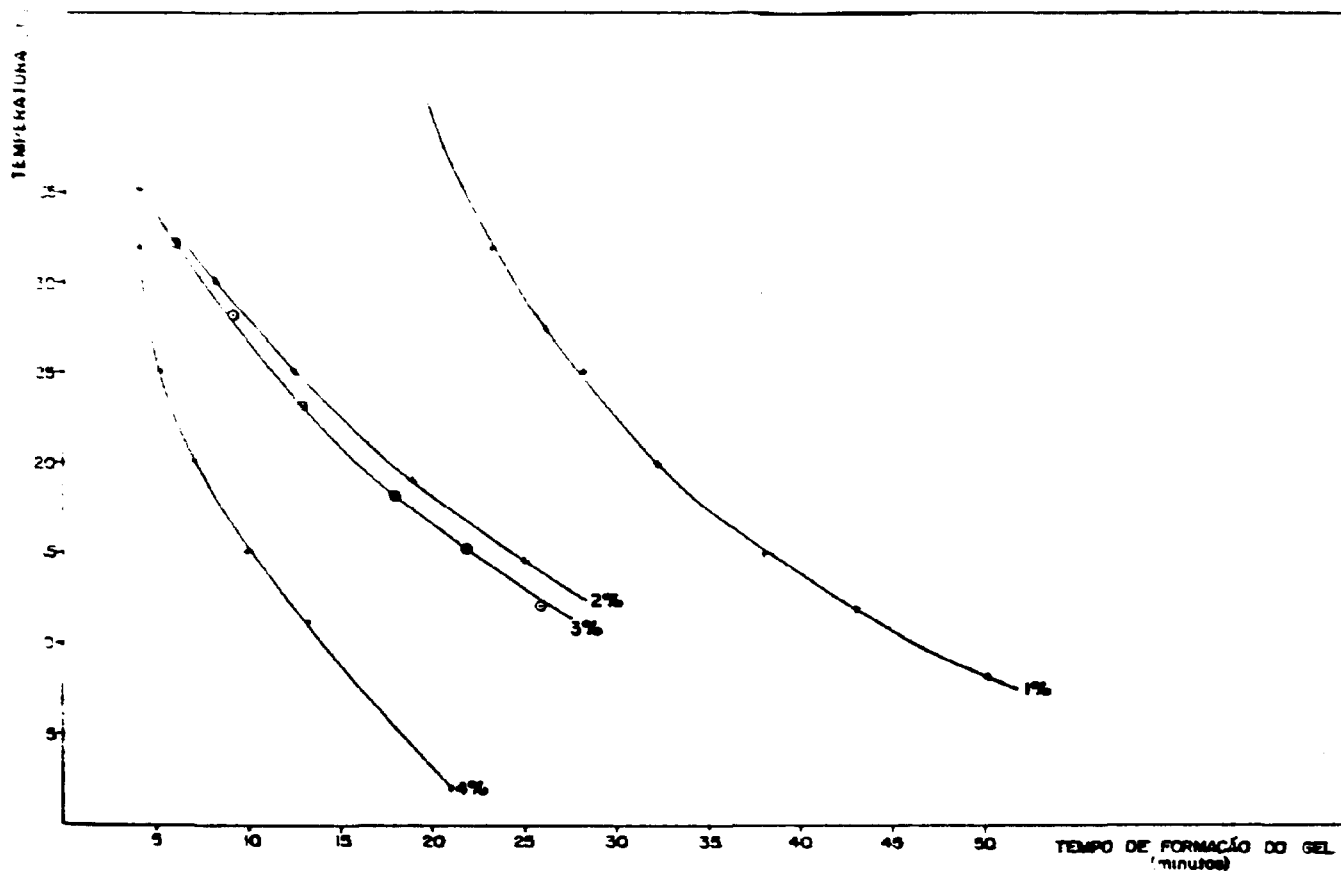


Gráfico 1 - Efeito da Temperatura no Tempo de Formação do Gel, com a Variação da Concentração do Acelerador. Iniciador = Peróxido de Metil Etil Cetona. Concentração do Iniciador = 2%. Acelerador = Naftenato de Cobalto.

Com essa concentração de acelerador e de iniciador, o tempo gasto para a cura total é de 6 horas.

O gráfico 2, mostra a variação do tempo de formação do gel em função da concentração do acelerador e da temperatura, para uma concentração de iniciador de 1%.

Pelo gráfico 2 pode ver-se que o tempo de formação de gel na temperatura ambiente (20°C – 25°C) é praticamente igual ao gasto pela mistura com uma concentração de iniciador de 2%.

Com concentrações de 1% de iniciador e 1% de acelerador o tempo gasto para a cura total da resina foi de 9 horas.

Analisando o gráfico 1 e 2, observa-se que a formulação ideal para a preparação de laminados é a seguinte:

Formulação	Partes por volume
– Resina de poliéster comercial	100
– Peróxido de metil etil cetona	2
– nftenato de cobalto	1

Os laminados obtidos por esse processo mostraram ser muito bons e de características semelhantes àqueles obtidos mediante a irradiação.

Cuidados especiais devem ser tomados na adição do peróxido de metil etil cetona e do nftenato de cobalto. Eles não podem ser adicionados um ao outro, porque são muito reativos. Adiciona-se primeiro o iniciador agitando bem e depois o acelerador.

A preparação das amostras deve ser rápida para evitar perda do monômero por evaporação o que acarretará um produto subcurado.

4.3 – Escolha do Tipo de Papel

O tipo de papel base a ser usado na preparação das amostras é um fator muito importante, porque o papel representa uma porção considerável da amostra pronta. Por essa razão pensou-se em substituir o papel de filtro por outros tipos que possuísem melhores propriedades mecânicas e conseqüentemente, dessem maior resistência ao produto final.

Um dos requisitos mais importantes que deve ser considerado na escolha do tipo de papel é que o papel base deve absorver muito bem o pré-polímero usado na impregnação para que o produto obtido apresente uma superfície lisa e uniforme e uma boa aderência entre as folhas⁽¹⁴⁾.

Como o papel do tipo Kraft tem propriedades mecânicas muito boas, foi o primeiro a ser testado, em substituição do papel de filtro. Porém, como esse tipo de papel não absorve bem a resina de poliéster, as amostras não apresentaram boa aderência e, por essa razão, o laminado exibia falhas em toda a sua extensão.

Visando-se eliminar esses inconvenientes, ensaiou-se a preparação de uma série de amostras variando os seguintes fatores.

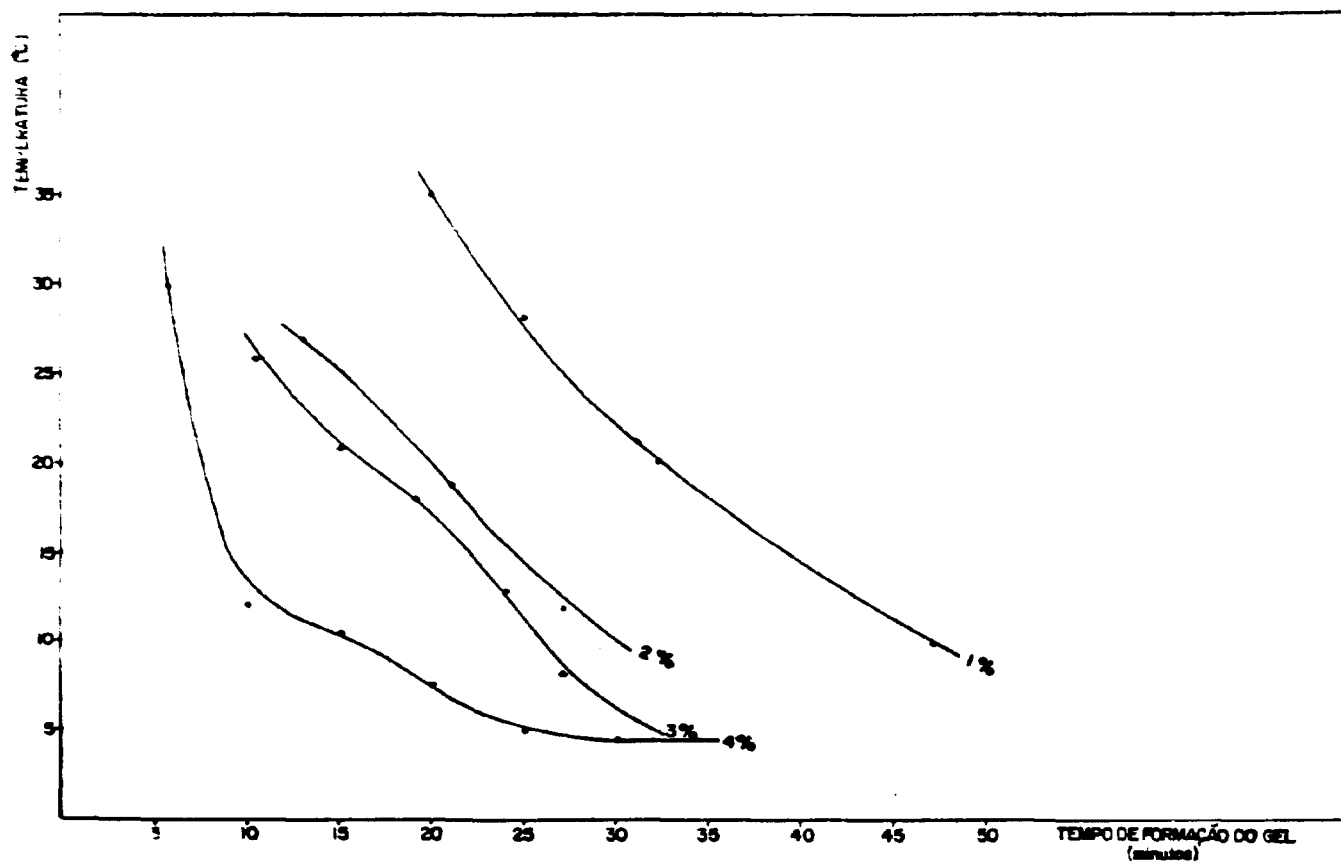


Gráfico 2 - Efeito da Temperatura no Tempo de Formação do Gel, com a Variação da Concentração do Acelerador. Iniciador: Peróxido de Metil Etil Cetona. Concentração do Iniciador = 1%. Acelerador = Naftenato de Cobalto.

- a) a viscosidade da solução pela adição de estireno;
- b) o tempo de imersão das folhas no monômero;
- c) a forma de preparação das amostras;
- d) a temperatura durante o tempo de imersão.

Mesmo assim, os resultados conseguidos não foram satisfatórios porque o laminado continuava apresentando falhas; por essa razão, o uso do papel tipo Kraft foi temporariamente abandonado.

Foram testados também os seguintes tipos de papel:

- papel cartão;
- cartolina;
- sulfite;
- jornal.

Os dois últimos apresentaram bons resultados, mas as amostras preparadas com papel cartão e cartolina mostraram os mesmos problemas do papel tipo Kraft.

Considerando que tanto o papel sulfite como o papel jornal não apresentam boas propriedades mecânicas, voltou-se novamente à preparação dos laminados com papel de filtro comum porque, apesar de ter baixa resistência mecânica, a alta penetração da resina no seu interior favorece a formação de um laminado bem mais resistente, sem falhas na superfície.

4.4 – Preparação do Laminado

4.4.1 – Descrição da Preparação das Amostras

Como o papel de filtro absorve bem o pré-polímero, não há necessidade de deixar as folhas de papel imersas na resina, antes da preparação. A resina foi espalhada nas duas faces do papel com a ajuda de um pincel. Logo após a impregnação, as folhas foram colocadas sucessivamente no molde. Depois de completada a montagem das folhas o sistema foi fechado sob pressão e irradiado.

4.4.2 – Variação da Espessura da Amostra Pronta

Mesmo mantendo-se fixos o número de folhas e o volume de resina utilizados na preparação do laminado, observou-se que o produto final apresentava variações de espessura, de uma amostra para outra.

Para estudar a relação dessas variações com o número de folhas foram preparadas várias amostras, concluindo-se que as variações de espessura são causadas pelas diferenças de pressão exercida nos moldes, que varia de uma preparação para outra. Por essa razão foi preparada uma série de amostras com os seguintes parâmetros:

- número de folhas de papel de filtro comum=9
- volume de resina de poliéster comercial = 17 ml

O gráfico 3 mostra a variação da espessura do produto obtido.

O gráfico 4 dá a variação da espessura do laminado obtido do seguinte modo:

- número de folhas de papel de filtro comum = 10
- volume de resina de poliéster comercial = 20 ml

Analisando os dois gráficos mencionados acima percebe-se que as amostras preparadas com 10 folhas de papel de filtro e 20 ml de resina apresentam uma variação de espessura menor. Isso provavelmente acontece porque, com um maior número de folhas e com maior volume de resina, a variação de pressão é menor de uma amostra para outra.

4.5 – Desmoldante

Para poder retirar as amostras do molde sem perigo de danificar sua superfície ou mesmo de quebrá-las é necessário utilizar um desmoldante.

O primeiro a ser testado foi o Mylar, que é um filme de poliéster bem fino. O uso desse filme foi abandonado porque, como ele enrugava facilmente dentro do molde, a superfície da amostra pronta apresentava-se ondulada.

O Mylar foi substituído por graxa de silicone. Para conseguir resultados satisfatórios, é necessário passar-se camadas bem finas dessa graxa sobre os moldes. Excesso de graxa de silicone pode provocar o aparecimento de falhas nas amostras.

4.6 – Características da Amostra Pronta

Um laminado pronto, de 2,35 mm de espessura e diâmetro igual a 50 mm preparado com 10 folhas de papel de filtro e 20 ml de resina, possui uma massa igual a 7,5127 g.

4.7 – Testes Realizados com as Amostras

Com a finalidade de conhecer as propriedades do laminado obtido, foram realizados vários ensaios.

4.7.1 – Testes para a Determinação do Comportamento do Laminado ao Ataque de Agentes Químicos

Os testes de resistência aos agentes químicos foram feitos seguindo as normas da ASTM⁽⁶⁾.

As amostras foram examinadas antes da imersão nos agentes, quanto à cor e ao aspecto da superfície.

Foi observado também o aspecto geral das soluções testes, isto é, a cor, a transparência e a presença ou não de sedimentos. Antes da imersão, as amostras foram pesadas e suas espessuras medidas.

As soluções testes foram colocadas em um balão volumétrico de um litro, e as experiências foram conduzidas à temperatura ambiente.

As soluções padrões usadas para o estudo do sistema estão indicadas na Tabela I e foram utilizados 1000 ml para cada teste.

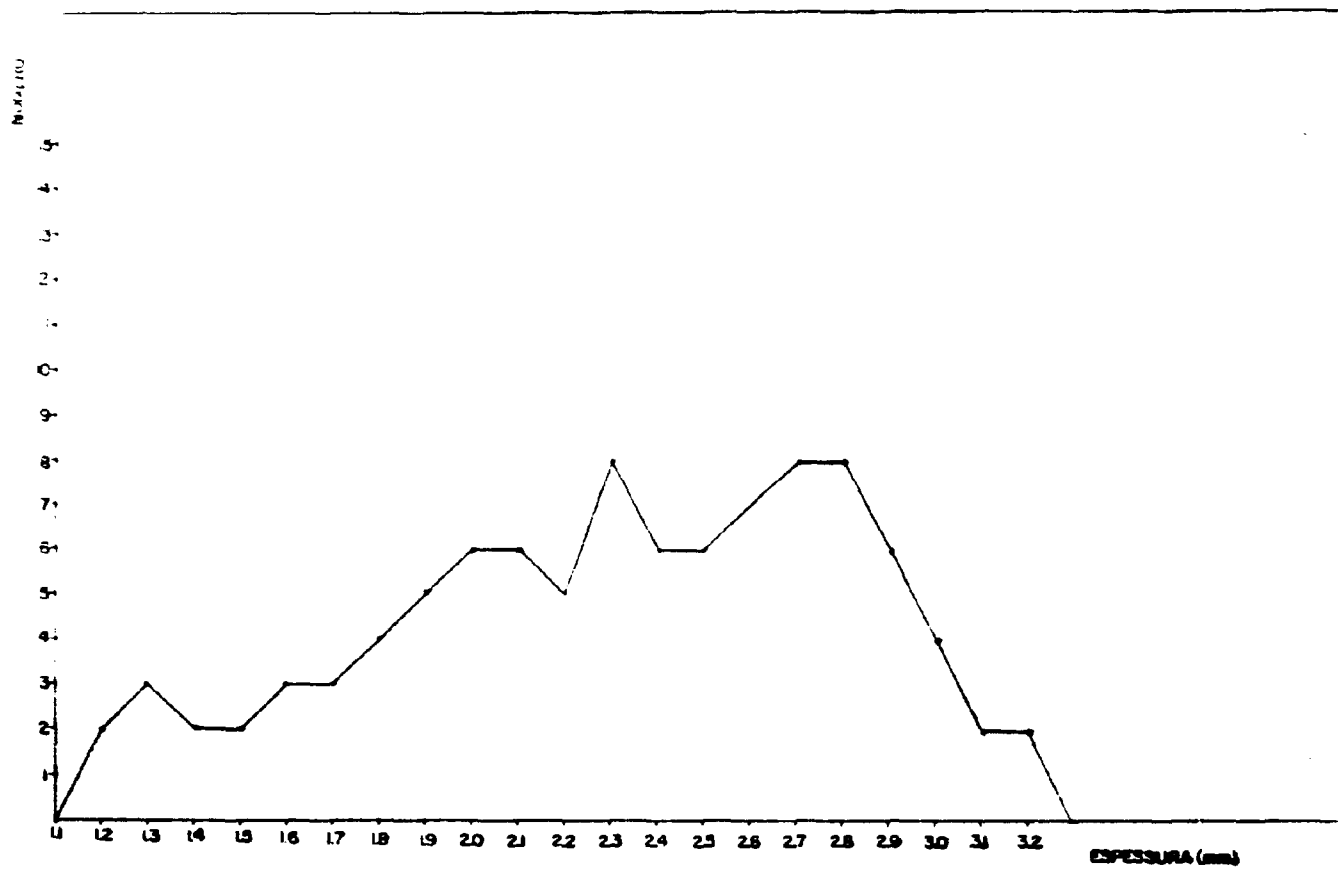


Gráfico 3 - Distribuição de Espessura - Laminados Preparados com as Folhas de Papel de Filtro e 17 ml de Resina de Poliester

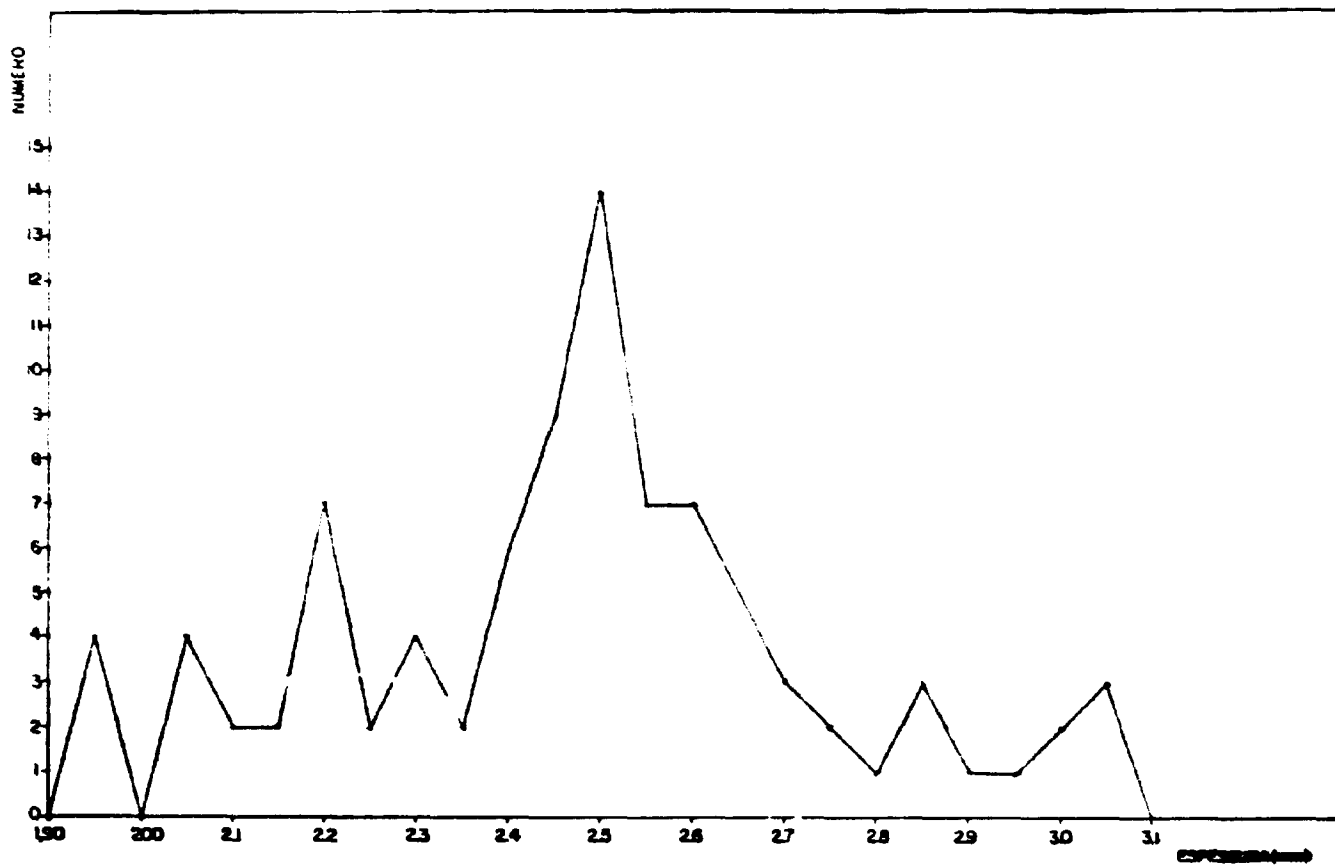


Gráfico 4 - Distribuição de Espessura - Laminado Preparados com 10 Folhas de Papel de Filtro e 20 ml de Resina de Poliester Irradiados com Radiação Gama(Co-60)

Tabela I
Reagentes Padrões Utilizados

Condições de Ensaio:

- Volume de cada Solução: 1 Litro
- Tempo de Imersão: 30 dias (máximo)
- Recipiente: Balão Volumétrico
- Temperatura: Ambiente.

SOLUÇÃO	SOLUÇÃO
*Ácido Sulfúrico 25%	Ácido Fosfórico 15%
*Ácido Clorídrico 15%	Cloreto de Sódio (Sol. Conc.)
*Ácido Nítrico 5%	Carbonato de Sódio 10%
Hidróxido de Sódio Concentrado	Acetato de Etila
Tolueno	Peróxido de Hidrogênio 5%
Metil Etil Cetona	Acetona
Tetra Cloreto de Carbono	Ácido Acético Concentrado
Água Destilada	Etanol 95%

* Atacam a amostra

Resultados:

Os resultados foram avaliados 24 horas, 48 horas e 30 dias após o início dos ensaios.

As conclusões estiveram baseadas nas modificações verificadas na superfície das amostras, como: perda de brilho, mudanças no contorno, marcas, amolecimento e variação de espessura.

Observou-se, também, o aspecto do meio de imersão durante o período do teste.

De todas as soluções ensaiadas somente o ácido sulfúrico, o ácido nítrico e o ácido clorídrico atacaram a amostra.

O ácido sulfúrico destruiu totalmente o laminado. Decorridas 24 horas depois de iniciada a experiência restou somente uma pasta preta no fundo do balão.

A amostra retirada de balão que continha ácido nítrico, após 48 horas, mostrou-se extremamente quebradiça, mas não houve mudança na cor da solução teste.

A amostra que ficou em contato com o ácido clorídrico durante 30 dias também resultou quebradiça.

As outras soluções não atacaram superficialmente as amostras.

4.7.2 -- Ensaio de Absorção de Água pelo Laminado

Os testes para o cálculo da taxa de absorção de água pelo laminado foram feitos segundo as normas da ASTM⁽²⁴⁾. Esses testes têm duas funções principais:

- 1) serve como um guia para conhecer a proporção de água absorvida pelo material e consequentemente, os efeitos da exposição à água ou à umidade, sobre as propriedades gerais do material;
- 2) serve também para controlar a uniformidade do produto, medindo-se a espessura da amostra em vários pontos antes e depois da imersão, pois zonas da amostra que se mostram subcuradas absorvem mais a água.

Para comparação dos comportamentos das amostras curadas por irradiação e das curadas com iniciador e acelerador químicos, esse ensaio foi feito com quatro tipos de amostras:

- 1) amostras curadas por radiação gama com uma dose de 0,426 Mrad;
- 2) amostras curadas por radiação gama com uma dose de 1,632 Mrad;
- 3) amostras curadas por radiação gama com uma dose de 2,418 Mrad;
- 4) amostras curadas com iniciador e acelerador químicos.

Descrição do Experimento:

As amostras foram primeiramente pesadas e depois mediu-se as espessuras. Depois de catalogadas foram colocadas em placas de Petri contendo 200 ml de água destilada. As experiências foram realizadas à temperatura ambiente.

Após transcorridas 24 horas do início dos ensaios, as amostras foram retiradas, secas superficialmente e novamente pesadas.

Para determinar a absorção total que indica quando o laminado está totalmente saturado, as amostras pesadas depois de 24 horas de imersão, foram colocadas novamente na água e pesadas depois de uma semana e novamente foram colocadas em água por mais uma semana e verificou-se que não houve variação no peso.

Resultados:

Os valores obtidos para os quatro tipos de amostras testadas estão indicados nas Tabelas IIa, IIb, IIc e IIId.

Analisando as tabelas observa-se que as amostras curadas com doses maiores de radiação apresentam uma taxa de absorção menor.

As amostras irradiadas com 0,426 Mrad apresentam-se subcuradas e por essa razão absorvem mais água.

Comparando as outras amostras analisadas percebe-se que a variação da taxa de absorção é menor entre elas, e que as curadas pela radiação com doses a partir de 1,632 Mrad apresentam uma absorção de água menor do que as preparadas com iniciador e aceleradores de reação químicos.

As espessuras das amostras permaneceram constantes ao longo da experiência, conforme foi verificado com medições depois de cada ensaio.

Aparentemente, a água não atacou as amostras que permaneceram inalteradas depois dos testes.

4.7.3 – Testes de Inflamabilidade

O laminado é extremamente inflamável. Sua queima se dá rapidamente mesmo sendo retirada a chama.

4.7.4 – Teste de Resistência à Temperatura

Esse teste foi realizado para conhecer o comportamento do laminado em temperaturas acima da temperatura ambiente.

Descrição do teste:

Foram utilizadas três amostras em cada experiência.

Primeiramente, as amostras foram pesadas e colocadas em uma mufla e deixadas a 50°C durante uma hora. As amostras então foram retiradas, colocadas em um dessecador por um período de aproximadamente 15 minutos. Depois de pesadas foram colocadas na mufla novamente e a experiência foi repetida até que se conseguiu peso constante.

O teste foi repetido do mesmo modo descrito acima para as seguintes temperaturas: 75°C, 100°C, 120°C, 150°C, 170°C, 200°C, 220°C, 250°C, 300°C, 350°C e 400°C.

Tabela II.a
Porcentagem em Peso de Absorção de Água

Condições de Ensaio:

- Amostras Curadas por Radiação Gama.
- Dose de Radiação = 0,426 Mrad.
- Temperatura: Ambiente.

<ul style="list-style-type: none"> - 24 horas de imersão - média = 5,43% em peso/horas de imersão 									
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% EM PESO	5,72	5,02	5,40	5,62	5,62	5,48	5,23	5,31	5,47
<ul style="list-style-type: none"> - 1 semana de imersão - média = 5,64% em peso/1 semana de imersão 									
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% EM PESO	5,85	5,37	5,68	5,83	5,78	5,63	5,46	5,55	5,61
<ul style="list-style-type: none"> - 2 semanas de imersão - média = 5,64% em peso/2 semanas de imersão. 									
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9
% EM PESO	5,83	5,36	5,69	5,82	5,78	5,63	5,46	5,55	5,63

Tabela II.b
Porcentagem em Peso de Absorção de Água

Condições de Ensaio:

- Amostras Curadas por Radiação Gama.
- Dose de Radiação = 1,632 Mrad.
- Temperatura: Ambiente.

- 24 horas de imersão												
- média = 2,17% em peso/24 horas de imersão												
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
% EM PESO	2,15	2,18	2,21	2,14	2,18	2,17	2,12	2,19	2,11	2,22	2,17	2,20
- 1 semana de imersão												
- média = 3,21% em peso/1 semana de imersão												
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
% EM PESO	2,98	3,43	2,82	2,53	3,35	3,54	2,85	3,13	3,72	3,51	3,24	3,42
- 2 semanas de imersão												
- média = 3,20% em peso/2 semanas de imersão												
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
% EM PESO	2,99	3,43	2,82	2,52	3,32	3,45	2,86	3,13	3,72	3,52	3,22	3,42

Tabela II.c
Porcentagem em Peso de Absorção de Água

Condições de Ensaio:

- Amostras Curadas com Radiação Gama.
- Dose de Radiação = 2,418 Mrad.
- Temperatura: Ambiente.

- 24 horas de imersão								
- média = 3,02%/24 horas de imersão								
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8
% EM PESO	2,85	3,06	3,06	3,63	2,74	3,01	3,31	2,58
- 1 semana de imersão								
- média = 3,16% em peso/1 semana de imersão								
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8
% EM PESO	2,98	3,15	3,16	3,72	2,78	3,17	3,44	2,93
- 2 semanas de imersão								
- média = 3,18% em peso/1 semana de imersão								
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8
% EM PESO	2,98	3,16	3,16	3,84	2,76	3,14	3,46	2,95

Tabela II.d
Porcentagem em Peso de Absorção de Água

Condições de Ensaio:

- Amostras Curadas com Iniciador e Acelerador Químicos
- Iniciador = Peróxido de Metil Etil Cetona
- Acelerador = Naftenato de Cobalto
- Tempo de Cura = 6 horas
- Temperatura: Ambiente

- 24 horas de imersão						
- média = 3,28% em peso/24 horas de imersão						
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6
% EM PESO	3,33	3,30	3,26	3,18	3,35	3,26
- 1 semana de imersão						
- média = 3,39% em peso/1 semana de imersão						
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6
% EM PESO	3,45	3,30	3,30	3,37	3,41	3,43
- 2 semanas de imersão						
- média = 3,38% em peso/semana de imersão						
AMOSTRA	1	2	3	4	5	6
% EM PESO	3,46	3,39	3,29	3,35	3,40	3,39

A temperatura de 50°C foi escolhida porque, um material exposto ao sol alcança temperaturas de 50°C a 70°C e, por esta razão, é muito importante observar o comportamento do laminado nesse intervalo, para verificar se perde suas propriedades gerais, empena ou amolece.

Os resultados do ensaio estão mostrados na Tabela III.

Tabela III

Porcentagem de Perda de Peso das Amostras com o Aumento da Temperatura

Condições de Ensaio:

- Amostras Irradiadas com Raios Gama.
- Dose de Radiação = 1,632 Mrad.

TEMPERATURA (°C)	AMOSTRA 1 % em peso	AMOSTRA 2 % em peso	AMOSTRA 3 % em peso
50	2,85	2,63	3,10
75	2,93	2,84	3,11
100	3,27	3,07	3,49
120	3,35	3,18	3,58
150	4,86	5,02	5,25
170	5,32	5,58	6,02
200	8,76	9,32	10,54
220	12,43	14,52	16,32

Resultados:

Analisando-se a Tabela III observa-se que até a temperatura de 120°C, a porcentagem de perda de peso das amostras pode ser atribuída à água presente no laminado.

A partir de 150°C, começou a liberação de gases provenientes da decomposição da resina de poliéster e do papel. Essa liberação de gases passou a ser bastante intensa no intervalo de 250 a 300°C, quando não se conseguiu mais obter peso constante do laminado. Até 220°C, mesmo percebendo-se a decomposição da resina de poliéster e do papel, depois de um certo tempo, o peso das amostras permanecia constante.

Depois de deixadas a 250°C por uma hora, as amostras ficaram totalmente pretas, empenadas e as camadas começaram a separar. Mas, a carbonização completa só se deu a 400°C. As amostras se esfarelaram sem uma combustão aparente.

No intervalo de 50 a 75°C as amostras mantiveram-se intactas.

4.7.5 – Ensaio Mecânico de Tração

Os ensaios de tração foram realizados em uma máquina de ensaios Instron, modelo 1125.

Para esses ensaios utilizaram-se amostras irradiadas a diferentes doses e amostras preparadas com iniciador e acelerador químicos.

Sabendo-se que no processo que utiliza reagentes químicos para reticular a resina de poliéster, as amostras ficam totalmente curadas depois de 6 horas, a comparação das respostas aos testes mecânicos dessas amostras com as preparadas por irradiação permite, então, conhecer a dose mínima necessária para curar totalmente a resina.

Amostras subcuradas não apresentam boas propriedades mecânicas.

Descrição dos Ensaio:

As amostras utilizadas para os ensaios foram preparadas com dimensões padronizadas seguindo a orientação das normas da A.S.T.M. (8).

Só foram testadas as amostras de espessura bem uniforme e que não apresentavam falhas aparentes na sua extensão.

Não houve necessidade de polir o material antes do teste.

Segundo Charlesby e Wycherley (5) que fizeram um estudo semelhante com a resina de poliéster reforçada com fibra de vidro, os ensaios de tração só devem ser realizados 48 horas após a irradiação. Esse tempo de espera é necessário para que os radicais presos reajam.

As amostras testadas por eles logo após a irradiação comparadas com aquelas ensaiadas após 48 horas de "descanso" apresentaram propriedades inferiores.

Por essa razão, todas as amostras foram testadas depois de transcorridas, no mínimo 48 horas depois da irradiação.

As medidas de comprimento, espessura e largura das amostras foram tomadas antes dos ensaios, com o auxílio de um paquímetro.

No ensaio de tração, as extremidades do corpo de prova são fixadas por garras acopladas a um mecanismo tracionador e a um dispositivo de medida de carga. A medida que se processa a aplicação da carga registram-se os dados: carga versus elongação. Continua-se o ensaio até a fratura. Juntando as duas partes separadas, pode medir-se o comprimento final das amostras.

Condições observadas nos ensaios:

Velocidade da máquina: $\dot{x} = 0,5 \text{ mm/min.}$

Velocidade do papel: $\dot{c} = 20 \text{ mm/min.}$

Fundo de Escala: 100 Kg.

As amostras foram irradiadas num intervalo de dose de 0,314 a 7,128 Mrad.

Resultados:

Pelo aspecto da curva pode avaliar-se a fragilidade do material. Os materiais frágeis possuem uma zona plástica muito pequena. Os dois tipos de amostras testadas, as preparadas por irradiação e aquelas curadas com iniciador e acelerador químicos, apresentaram uma zona plástica muito pequena. As amostras subcuradas, isto é, que receberam uma dose de radiação muito menor do que a necessária para a cura total da resina apresentaram uma zona plástica bem maior.

As propriedades mecânicas determinadas pelos ensaios de tração foram: módulo de elasticidade ou módulo de Young, limite de resistência e percentagem de elongação.

O módulo de elasticidade foi calculado pela equação (3.4). Foi traçada a curva módulo de elasticidade versus dose de radiação, segundo mostra o gráfico número 5. Cada ponto da curva é a média dos valores encontrados em 4 ensaios.

O limite de resistência foi calculado pela equação (3.6) e, com os valores obtidos traçou-se a curva do gráfico número 6. Aqui também, cada ponto da curva representa a média dos valores encontrados em 4 ensaios.

A percentagem de elongação foi determinada pela equação (3.5), e os valores resultantes foram plotados no gráfico número 7.

Analisando os gráficos número 5, 6 e 7, observa-se que as amostras irradiadas com dose acima de 1,5 Mrad já se apresentam totalmente curadas, porque suas propriedades mecânicas são semelhantes às daquelas preparadas com iniciador e acelerador químicos.

As amostras obtidas com doses superiores a 5Mrad começam a apresentar um deterioro das propriedades mecânicas, porque a degradação das fibras do papel é acentuada. A resina de poliéster, segundo Charlesby e Wycheby⁽⁵⁾ resiste a doses de até cerca de 10 Mrad sem apresentar degradação.

4.7.6 - Ensaios de Dureza

As amostras antes de serem submetidas aos ensaios de microdureza Vickers sofreram um polimento mecânico. Foram previamente polidas com lixas de CS (Buehler) de granas de 320 - 400 e 600, depois com pasta de diamante de 6 microns.

Como o laminado não reflete a luz, foi necessário depositar na sua superfície uma camada bem fina de prata. Em seguida, as amostras foram novamente polidas com lixa 4/0.

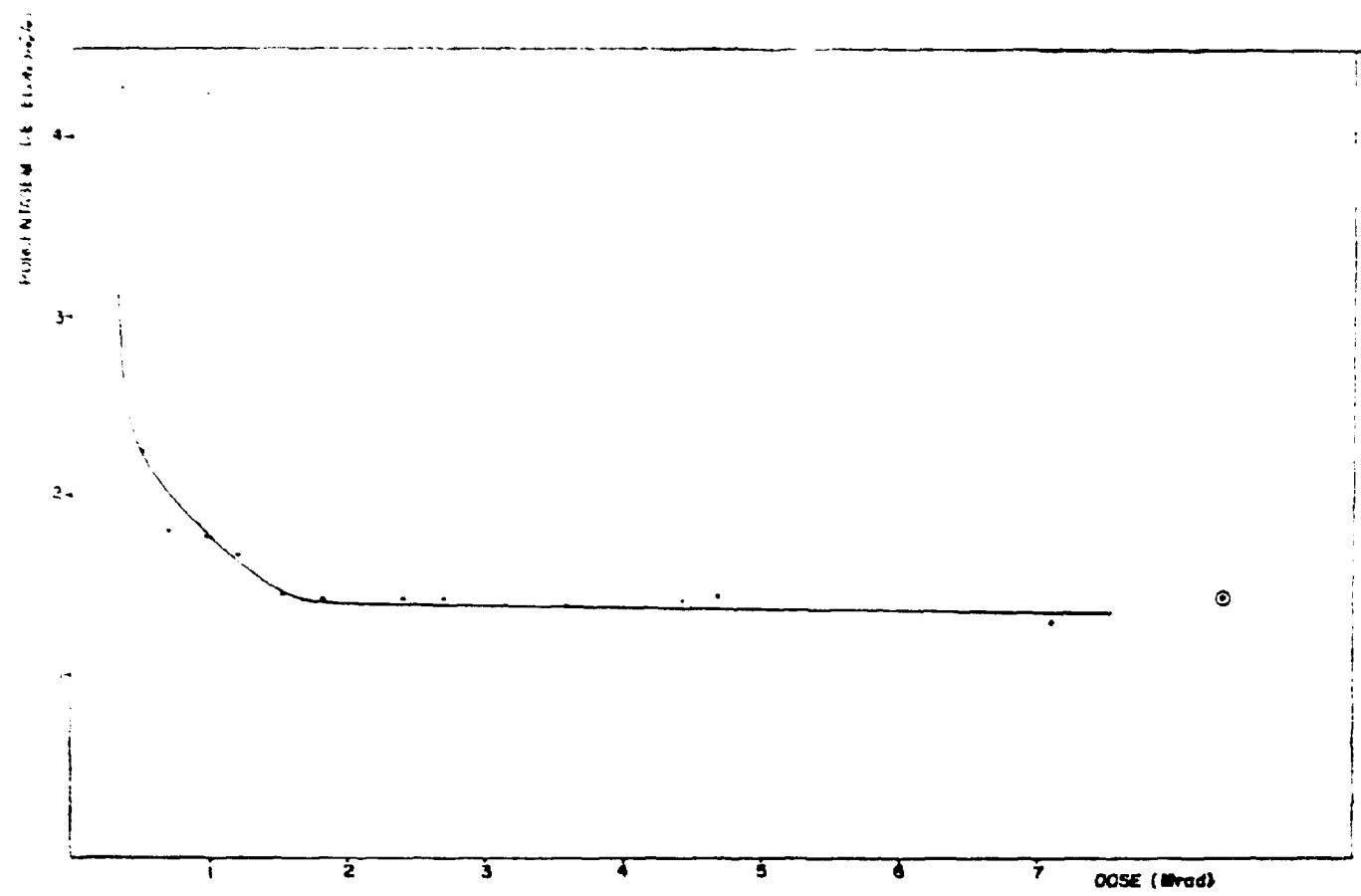


Gráfico 5 - Variação da % de Elongação do Laminado em Função da Dose de Radiação. • Amostras Irradiadas. ⊕ Amostras Curadas pelo Processo Clássico.

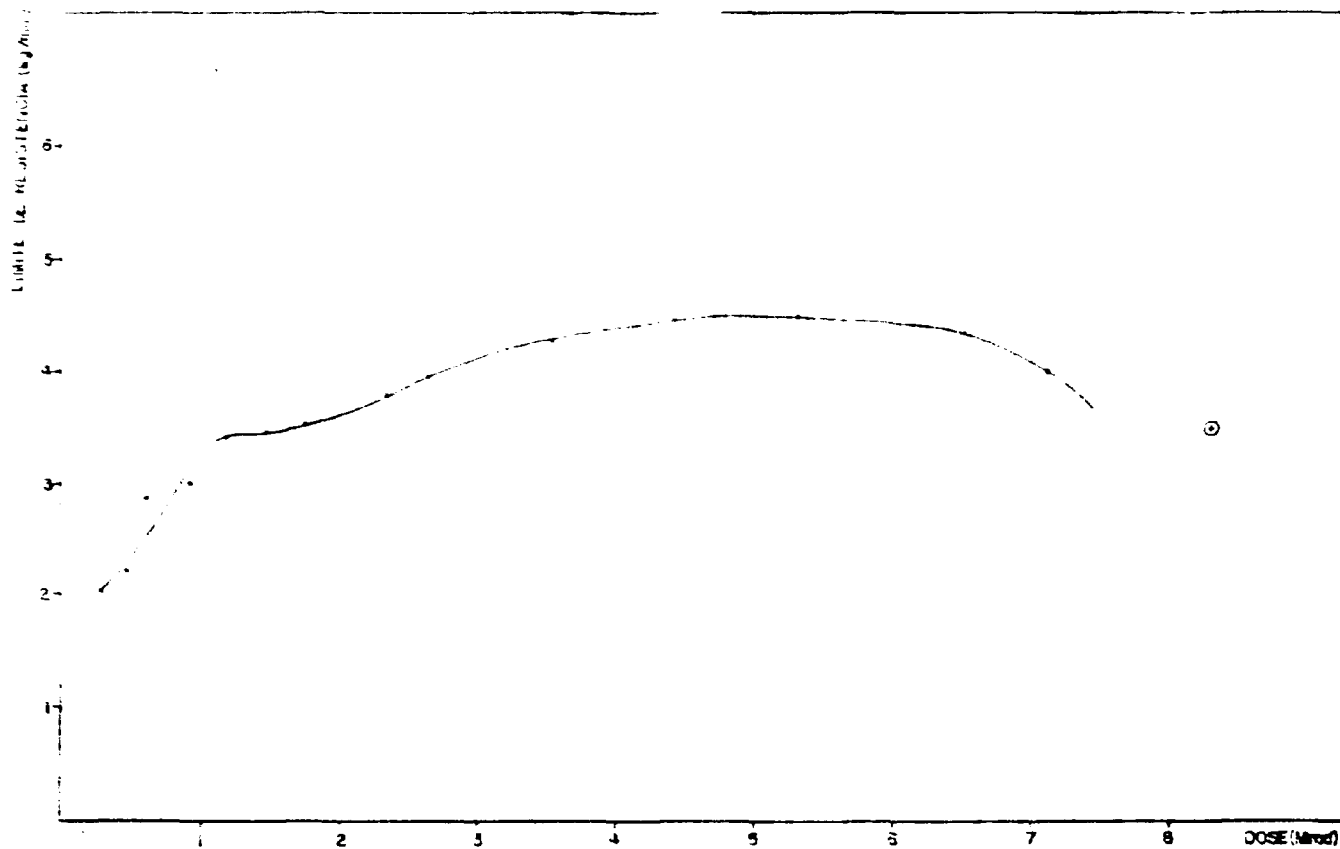


Gráfico 6 — Variação do Limite de Resistência do Laminado em Função da Dose de Radiação. • Amostras Irradiadas. ⊕ Amostras Curadas pelo Processo Clássico.

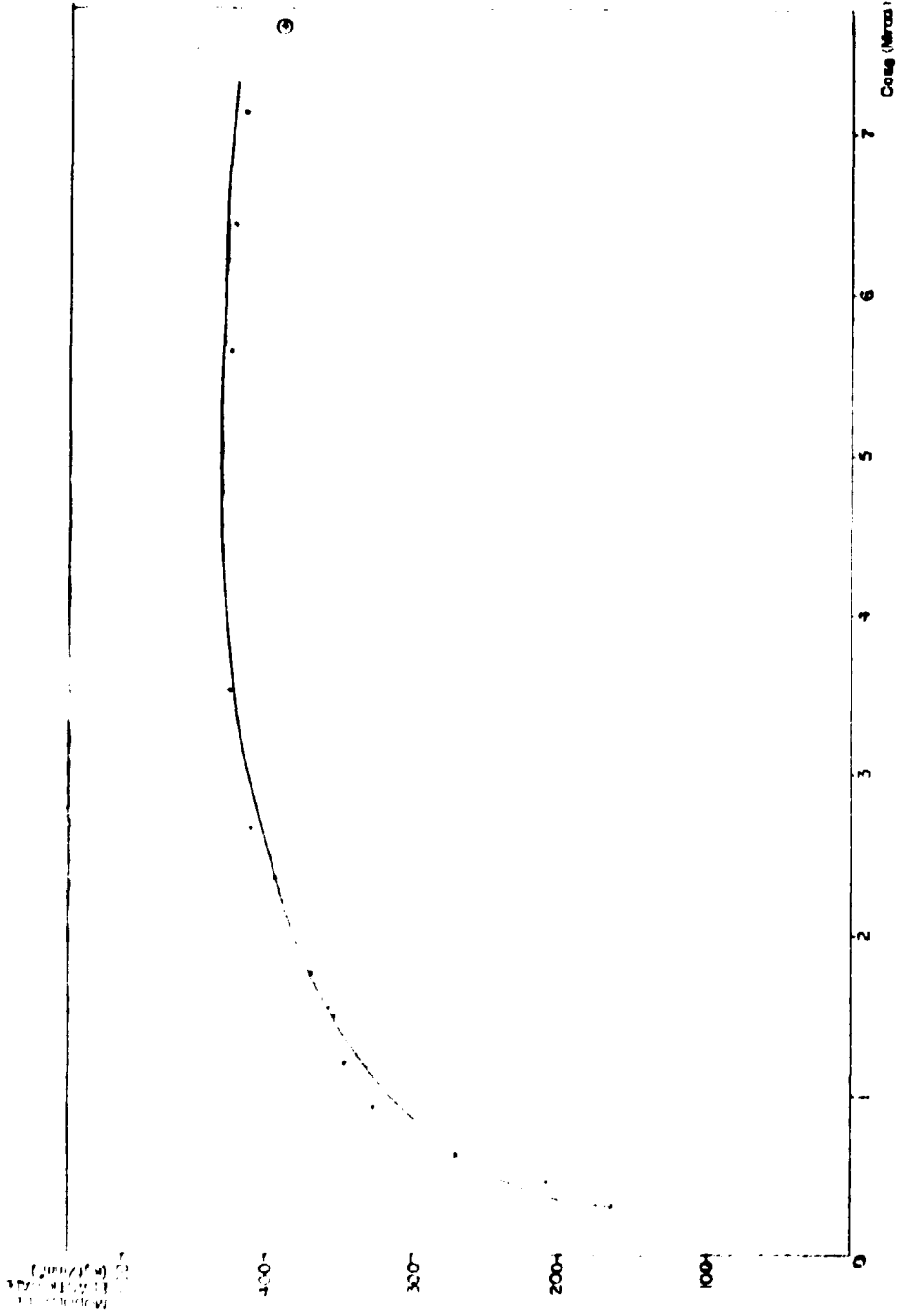


Gráfico 7 — Variação do Módulo de Elasticidade em Função da Dose — • Amostras Irradiadas. ⊕ Amostras Curadas com Peróxido de Metil Etil Cetona 2% em Volume. Nafthenato de Cobalto ≈ 1% em Volume.

As medidas de microdureza foram realizadas em dois tipos de amostras:

- 1) Amostras irradiadas com dose de 1,602 Mrad
- 2) Amostras curadas pelo processo clássico

As condições dos testes foram as seguintes:

- Carga: 50 g
- Tempo de indentação: 60 segundos

Esse tempo de 60 segundos foi escolhido segundo Charlesby e Wycherley⁽⁵⁾.

Os resultados obtidos são os seguintes:

Para a amostra nº 1, a média dos valores encontrados foi:

$$H_v = 8,6 \text{ Kg/mm}^2$$

Para a amostra nº 2, a média dos valores encontrados foi:

$$H_v = 9,0 \text{ Kg/mm}^2$$

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

Os monômeros líquidos podem ser empregados em processos de impregnação só quando as taxas de dose de radiação utilizadas são suficientemente altas; isto porque, sendo elas muito voláteis, a perda por evaporação durante o processo pode resultar na formação de um produto final não uniforme. Em alguns casos, como na impregnação de papel, a quantidade de monômero que permanece absorvido no papel e que polimeriza é muito pequena, comparada com a necessária para a obtenção de um produto aceitável.

Além do problema da alta volatilidade, foi observado também que os monômeros apresentam um outro inconveniente que é sua baixa viscosidade. Como eles são pouco viscosos, durante a impregnação acontece a migração do excesso de monômero para as bordas das folhas e no final obtém-se um material curado só nas extremidades e subcurado no centro.

Esse problema já não aparece quando se utiliza uma combinação monômero – polímero, onde a volatilidade é menor e a viscosidade da mistura pode ser controlada.

Para a preparação de um laminado há necessidade de que a combinação monômero – polímero reticule sob irradiação. Isto, porque a reticulação fornece um material termofixo que é mais resistente à temperatura e também, por ser insolúvel, ao ataque de agentes químicos.

Dentre todas as combinações monômeros - polímero estudadas, escolheu-se a resina de poliéster comercial fornecida pela Alba Indústrias Químicas S/A, por satisfazer as exigências técnicas e econômicas da aplicação industrial pretendida para estes laminados.

No princípio pensava-se que o laminado exibiria melhores características, se fosse preparado com um papel mais resistente como o do tipo Kraft. Mas observou-se que, para a obtenção de um produto bom, o papel deve, em primeiro lugar, absorver bem a resina de poliéster. Foi por esse motivo que escolheu-se então o papel de filtro que, apesar de ter baixa resistência mecânica, absorve muito bem a resina fornecendo laminados de qualidade satisfatória.

Preparando amostras com diferentes doses de irradiação, determinou-se a dose mínima necessária para conseguir laminado consistente. Observou-se que amostras irradiadas com dose de 0,314 Mrad já resultavam num laminado, embora extremamente mole. A dureza do material aumenta com a dose de radiação até aproximadamente 1 Mrad.

Examinando os laminados produzidos com moldes mostrados nas Figuras 1 e 2, observou-se que aqueles preparados com 10 folhas de papel de filtro e 20 ml de resina de poliéster comercial e irradiadas com doses superiores a 1 Mrad, apresentavam espessura uniforme em toda a sua extensão e que a variação de espessura de uma amostra para a outra era pequena.

Os laminados obtidos por meio da radiação gama, nas condições descritas acima, foram comparadas com outros onde a cura da resina de poliéster foi conseguida utilizando-se como iniciador e acelerador da reação o peróxido de metil etil cetona e o nãftenato de cobalto, respectivamente.

As concentrações ideais de iniciador e acelerador foram determinadas com base nos estudos do tempo de formação do gel e do tempo necessário para a cura completa da resina. Encontrou-se que a composição ideal para a preparação do laminado a dose de 2^o em volume de peróxido de metil etil cetona a 1% em volume de nãftenato de cobalto, porque esta mistura proporciona um tempo de formação do gel entre 28 e 32 minutos à temperatura ambiente de 20°C à 25°C, o qual é suficiente para a preparação das amostras. O tempo gasto para uma cura total da resina e do fibroso.

Os laminados preparados utilizando a radiação para provocar a cura da resina, mostraram-se bastante semelhante àquelas onde a resina foi curada pelo processo que utiliza iniciador e acelerador químicos. Porém, existe uma diferença bastante marcante no tempo gasto para obtenção dos laminados em um e outro processo. Substituindo a fonte de ⁶⁰Co por um acelerador industrial de elétrons, onde pode alcançar-se uma taxa de dose aproximadamente 12 vezes maior⁽³¹⁾, essa diferença de tempo será bastante significativa pensando-se em termos comerciais.

Os laminados preparados pelos dois diferentes processos foram igualmente atacados pelo ácido sulfúrico, pelo ácido clorídrico e pelo ácido nítrico. Esses três ácidos provocam tanto a degradação do polímero como a das fibras de celulose. As outras substâncias ensaiadas não atacaram as amostras.

Quanto aos testes para encontrar a taxa de absorção de água do laminado, observa-se que as amostras curadas com doses a partir de 1,5 Mrad apresentam uma taxa de absorção menor do que aquelas curadas pelo processo clássico. Essa diferença de comportamento pode ser atribuída ao fato de que quando se utiliza a radiação a cura da resina se dá de uma maneira seguramente homogênea, enquanto que no processo clássico, a cura da resina não resulta tão uniforme. A absorção de água é maior nas submatadas, como pode-se ver analisando a Tabela IIa, onde a dose de radiação utilizada não foi suficiente para a cura total das amostras.

O laminado é extremamente inflamável e por essa razão, sua utilização oferece limitações. Mas, podem adicionarse à resina, previamente fabricada, ácidos ou sais metálicos, como por exemplo, trióxido de antimônio, para torná-la incombustível⁽³²⁾, e aumentar assim seu campo de aplicação. Já existem à venda vários tipos de resinas de poliéster incombustíveis.

O comportamento das amostras nos testes de resistência à temperatura, demonstra que o laminado pode ser exposto continuamente ao sol sem perda de suas características. Até 100°C mantém suas propriedades e a partir de 150°C começa a perder peso pela decomposição da resina e do papel. A sua carbonização total se dá a 400°C, sem que ocorra autocombustão.

Comparando as respostas dos laminados aos ensaios de tração, observa-se que as amostras preparadas com doses de radiação de 1,5 Mrad estão totalmente curadas, porque seus valores de porcentagem de alongação, limite de resistência e módulo de elasticidade são semelhantes àqueles obtidos com amostras curadas pelo processo clássico.

Com o incremento da dose, observa-se que os valores de limite de resistência e módulo de elasticidade aumentam e que a porcentagem de alongação permanece quase constante até cerca de 5 Mrad. A partir dessa dose, a irradiação provoca a degradação das fibras do papel e, por essa razão, os valores de porcentagem de alongação, limite de resistência e módulo de elasticidade, caem.

As amostras irradiadas com doses menores que 1,5 Mrad, por não estarem totalmente curadas, não seguem um comportamento constante.

Os resultados deste trabalho permitem concluir que existem algumas vantagens na utilização da radiação para induzir o curado de resinas, na fabricação de laminados.

A primeira dessas vantagens, e a mais evidente, é a redução do tempo gasto para a cura total, com relação aos processos químicos. Com a utilização de aceleradores de elétrons de características adequadas, processos de fabricação de laminados, atualmente descontinuos, poder-se-iam transformar em processos contínuos. Além da radiação provocar a cura da resina num período de tempo muito menor (o que para a fabricação em escala industrial é economicamente muito importante) ela leva a um produto final mais uniforme, porque a radiação age por igual em todo o volume da resina.

Os laminados obtidos pelo processo estudado poderiam ser utilizados como revestimentos decorativos ou de proteção em vários materiais como por exemplo, madeira, metais etc.

Em princípio, também seriam utilizáveis em revestimentos de materiais que devem ficar expostos à intempérie, porque não amolecem, não empenam e não perdem suas características gerais quando expostos ao sol e em contato com a água.

Outra possível aplicação seria no campo dos isolantes elétricos. Porém, o laminado não pode ser usado para revestir materiais expostos a altas temperaturas ou em contato com ácidos.

Espera-se, finalmente, que os conhecimentos ganhos neste trabalho possam ser utilizados posteriormente, no desenvolvimento de novos processos de fabricação de compostos laminados e, também, na diversificação de suas aplicações.

ABSTRACT

The use of high intensity sources of ionizing radiation for inducing polymer cross-linking was studied and the feasibility of its application in making plastic and cellulose combined compounds, particularly plates formed by paper sheets impregnated with polyester resin, was analyzed.

Several types of paper capable of being used in the plate composition were tested. It was verified that with the preparation technique used in this work the ordinary filter paper gave the best results.

By different material testing techniques it was found that the chemical and mechanical properties of plates cured with radiation doses of about 1.5 Mrad are favorably compared with those exhibited by plates of equal composition, cured by the classic method (lacking chemical initiator and accelerator).

Considering that in this case the dose of 1.5 Mrad necessary to cure the resin can be achieved in an almost instantaneous way with a 1.5 MeV 25mA electron accelerator (similar to the one existing at the "I.E.A - CARREI") it can be concluded that the use of radiation will allow to transform the present batch process for laminate manufacturing in continuous process.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BILLMEYER JR., F. W. *Textbook of polymer science*. 2.ed. New York, Wiley, 1971.
2. BOVEY, F. A. *The effects of ionizing radiation on natural and synthetic high polymers*. New York, Interscience, 1958.
3. CASTAGNET, A. G. C.; SZULAK, C.; NAKAHIRA, S. *Projeto da câmara de irradiação para um acelerador industrial de elétrons de 1,5 MeV e 25mA*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, Mar. 1974. (IEA-Inf 28).
4. CHARLESBY, A. Curing of unsaturated polyester resins. In: _____, *Atomic radiation and polymers*. Oxford, Pergamon, 1960. p.412-25. (International series on monographs on radiation effects in materials, 1).
5. _____ & WYCHERLEY, V. The irradiation of unsaturated polyester resins. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 2:26-34, 1957.
6. CHEMICAL resistance of thermosetting resins used in glass fiber reinforced structures. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. *1975 Annual book of ASTM standards, Part 35: Plastics: general test methods; nomenclature*. Philadelphia, 1975. p.15-20 (ASTM-C581-74).
7. DENARO, A. R. & JAYSON, G. G. *Fundamentals of radiation chemistry*. London, Butterworths, 1972.
8. FLEXURAL properties of plastics. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. *1975 Annual book of ASTM standards, Part 35: Plastics: general test methods; nomenclature*. Philadelphia, 1975. p.285-94. (ASTN-D790-71).
9. HARMER, D. E. & BALLANTINE, D. S. Radiation processing. *Chem. Engng. (Albany)*, 78(9):98-116, Apr. 1971.
10. HFNLEY, E. J. & JOHNSON, E. R. *The chemistry and physics of high energy reactions*. Washington, D. C., University Press, 1969.
11. KINSTLE, J. F. What is radiation curing? *Metal Finish.*, 73(7):30-40, Jul. 1975.
12. KIRCHER, J. F. & BOWMAN, R. E., eds. *Effects of radiation on materials and components*. New York, Reinhold, 1964.
13. MILES, D. C. & BRISTON, J. H. *Tecnologia dos polímeros*. São Paulo, Polígono, 1975.
14. MOSEHER, R. H. & DAVIS, D. S. *Industrial and specialty papers, v.1: Technology*. New York, Chemical Publishing Company, 1968.
15. GODWINFEL, J. H. & SANGSTER, D. F. *Principles of radiation chemistry*. London, Edward Arnold, 1970.

16. POLI, D. de C. R. *Característica dosimétrica do polimetacrilato de metila (PMMA), de nome comercial clarex, para doses entre 10 krad a 10 Mrad*. São Paulo, 1978 (Dissertação de Mestrado a ser apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).
17. POLIÉSTER: a expansão no mercado. [Separata da revista Plásticos e Embalagem. dez. 1973].
18. POLYESTER handbook, Northamptonshire, Scott Bader, 1961.
19. SOUZA, S. A. de. *Ensaio mecânicos de materiais metálicos*. São Paulo, Edgard Blücher, 1974.
20. SUBBARAO, E. C.; CHAKRAVORTY, D.; MERRIAM, M. F.; RAGHAVAN, V.; SINGHAL, L. K. *Experiências de ciência dos materiais*. São Paulo, Edgard Blücher, 1973.
21. SWALLOW, A. J. *Radiation chemistry of organic compounds*. Oxford, Pergamon, 1960. (International series of monographs on radiation effects in materials, 2).
22. THERMOSET polyester molding compounds. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. *1975 Annual book of ASTM standards, Part 35: Plastic: materials, film, reinforced and cellular plastics; fiber composites*. Philadelphia, 1975. p.65-7. (ASTM-D1201-62 (Reapproved 1969)).
23. WALSH, W. K. & RITTENCOURT, E. Radiation processes for textiles. *Radiat. Phys. Chem.*, 9(1-3):289-305, 1977.
24. WATER absorption of plastics. In: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Philadelphia. *1975 Annual book of ASTM standards, Part 35: Plastics: general test methods; nomenclature*. Philadelphia, 1975. p.171-4. (ASTM-D570-63).



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IEATOMICA
Telex – 011-23592 IENA BR