POLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILA EM
MADEIRA DE *Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake (GUAPURUVU)
E *Pinus strobus* VAR. *chiapensis* Mart. ATRAVÉS DE RADIAÇÃO
GAMA E TEMPERATURA

MARIA GUIOMAR CARNEIRO

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
UNIVERSIDADE METODISTA DE PIRACICABA

Orientador: EPAMINONDAS S. DE BARROS FERRAZ

Dissertação apresentada à Escola
Superior de Agricultura "Luiz de
Queiroz", da Universidade de São
Paulo, para obtenção do título de
Mestre em Energia Nuclear na
Agricultura.

PIRACICABA
Estado de São Paulo - Brasil
Fevereiro, 1982

AGRADECIMENTOS

Prof. Dr. Epaminondas Sansigolo de Barros Ferraz

Prof. Dr. Antonio Paulo Mendes Galvão

João Eduardo Pilotto

Luiz Roberto Trovatti

Marialice Metzker Poggiani

José Osório Bertoli

Edivaldo Modesto de Abreu

Benedito M. da Silveira Leite Filho

Sérgio Rodrigues Salgueiro

Walter João Diehl

Comissão Nacional de Energia Nuclear (PLANFAP)

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior

Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico

Financiadora de Estudos e Projetos

AGRADECIMENTO ESPECIAL

Prof. Dr. Mario Tomazello Filho

ÍNDICE

	<u>Página</u>
1. INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO DE LITERATURA	3
2.1. Efeitos da radiação em monômeros, polímeros, celulose e madeira	3
2.2. O composto madeira-plástico	9
2.3. A influência da temperatura na polimerização por radiação	15
2.4. A polimerização por tratamento térmico	19
2.5. Propriedades do composto madeira-plástico	21
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	26
3.1. Estrutura dos polímeros	26
3.2. Polimerização	27
3.3. Reticulação e degradação	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS	35
4.1. Madeira	35
4.2. Monômero	37
4.3. Iniciador	38
4.4. Impregnação	38
4.5. Processos de cura	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
5.1. Ensaio 1	45
5.2. Ensaio 2	55
5.3. Ensaio 3	66
5.4. Ensaio 4	71
5.5. Ensaio 5	76
6. CONCLUSÕES	81
7. LITERATURA CITADA	83

LISTA DE TABELAS

<u>Tabela</u>	<u>Página</u>
1 - Relação de monômeros e respectivas doses de irradiação para polimerização completa	4
2 - Propriedades do monômero de metacrilato de metila (MMA) ..	37
3 - Dados gerais dos ensaios	40
4 - Taxas de dose e doses totais utilizadas nos ensaios de números 1, 2, 3 e 4	42
5 - Períodos de tempo para polimerização do metacrilato de metila	48
6 - Variáveis do processo de impregnação de monômeros, em função da espécie florestal	50

LISTA DE FIGURAS

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
1 - Degradação da celulose pela radiação gama de ^{60}Co a uma taxa de 1,3 MR/h (extraído de HUANG <i>et alii</i> , 1963)	7
2 - Degradação mecânica da madeira, causada por irradiação gama (extraído de SIAU <i>et alii</i> , 1965b)	8
3 - Polimerização de metacrilato de metila em madeira, em função da dose, a diferentes taxas de dose de radiação gama (extraído de SHIRAYEVA <i>et alii</i> , 1971)	9
4 - A polimerização exotérmica do metacrilato de metila em madeira (extraído de DAVIES <i>et alii</i> , 1969)	15
5 - Variação da temperatura durante a polimerização de metacrilato de metila em madeira por radiação gama, em função da taxa de exposição de radiação gama (extraído de SHIRAYEVA <i>et alii</i> , 1971)	16
6 - Doses necessárias para a polimerização em função do conteúdo de estireno na madeira, a diferentes temperaturas, durante a irradiação com raios gama de ^{60}Co (extraído de PESEK <i>et alii</i> , 1971)	17
7 - Polimerização de duas soluções de poliéster e estireno a diferentes temperaturas (extraído de AUTIO e MIETTINEN, 1970)	18
8 - Estrutura linear, ramificada e reticulada ("cross-linked")	

<u>Figura</u>	<u>Página</u>
ou "network"	26
9 Sistema para impregnação do metacrilato de metila	39
10 - Curva estimada da polimerização do metacrilato de metila, em função da dose de radiação	47
11 - Densidade do composto madeira de guapuruvu-polimetacrilato de metila, a diferentes taxas de dose de radiação gama de ^{60}Co	52
12 - Valores de densidade, obtidos por atenuação de radiação gama, ao longo das amostras de madeira de guapuruvu-polimetacrilato de metila, polimerizadas por radiação gama ..	54
13 - Polimerização de metacrilato de metila, a diferentes taxas de dose de radiação gama de ^{60}Co	56
14 - Densidade do composto madeira de guapuruvu-polimetacrilato de metila, a diferentes taxas de dose de radiação gama de ^{60}Co	57
15 - Valores de densidade, obtidos por atenuação de radiação gama, ao longo das amostras de madeira de guapuruvu-polimetacrilato de metila, polimerizadas por radiação gama	62
16 - Absorção de água pelo composto madeira de guapuruvu-polimetacrilato de metila, polimerizado à taxa de dose de 0,2 MR/h de radiação gama de ^{60}Co , em função do tempo de imersão	63

Figura

Página

17 - Absorção de água pelo composto madeira de guapuruvu-poli- metacrilato de metila, polimerizado à taxa de dose de 0,4 MR/h de radiação gama de ^{60}Co , em função do tempo de i- mersão	64
18 - Absorção de água pelo composto madeira de guapuruvu-poli- metacrilato de metila, polimerizado à taxa de dose de 0,8 MR/h de radiação gama de ^{60}Co , em função do tempo de i- mersão	65
19 - Polimerização de metacrilato de metila em madeira de gua- puruvu, a diferentes taxas de dose de radiação gama de ^{60}Co	68
20 - Densidade do composto madeira de guapuruvu-polimetacрила- to de metila, a diferentes taxas de dose de radiação gama de ^{60}Co	69
21 - Valores de densidade, obtidos por atenuação de radiação gama, ao longo das amostras de madeira de guapuruvu-poli- metacrilato de metila, polimerizadas por radiação gama ..	70
22 - Polimerização de metacrilato de metila em madeira <i>Pinus</i> , a diferentes taxas de dose de radiação gama de ^{60}Co	73
23 - Densidade do composto madeira de <i>Pinus</i> -polimetacrilato de metila, a diferentes taxas de dose de radiação gama	74

Figura

Página

24	- Valores de densidade obtidos por atenuação de radiação gamma, ao longo das amostras de madeira de <i>Pinus</i> -polimetacrilato de metila, polimerizadas por radiação gamma	75
25	- Variação da massa (g) de amostras de madeira de guapuruvu polimetacrilato de metila, polimerizadas por processo térmico, nas diversas fases do tratamento	79
26	- Valores de densidade, obtidos por atenuação de radiação gamma, ao longo das amostras de madeira de guapuruvu-polimetacrilato de metila, polimerizadas por processo térmico	80

POLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILA EM MADEIRA DE *Schizolobium parahyba*
(Vell.) Blake (GUAPURUVU) E *Pinus strobus* VAR. *chiapensis* Mart.
ATRAVÉS DE RADIAÇÃO GAMA E TEMPERATURA

Maria Guiomar Carneiro

Epaminondas S. de Barros Ferraz
Orientador

RESUMO

Amostras de madeira de guapuruvu (*Schizolobium parahyba*) foram impregnadas com o monômero metacrilato de metila e polimerizadas através da radiação gama de uma fonte de ^{60}Co , a várias taxas de exposição e exposição total. A polimerização total do metacrilato de metila foi obtida usando a taxa de dose de 0,8 MR/h e dose total de 2,0 MR, suficientemente baixa para não causar degradação da celulose.

No processo de impregnação vácuo-pressão atmosférica as densidades tornaram-se maiores 4,4 vezes (alburno) e 2,2 vezes (cerne), e com pressão adicional à atmosférica, 2,8 vezes (cerne), em relação às testemunhas.

O armazenamento das amostras de madeira impregnadas com o

monômero, mesmo envolvidas em papel alumínio e filme de polietileno, apresentaram perdas do monômero, recomendando-se irradiar as amostras imediatamente após a impregnação.

A quantidade de água absorvida foi 3 vezes maior para as amostras não tratadas em relação às tratadas com metacrilato de metila. Valores constantes de densidade ao longo da amostra, obtidos através da atenuação da radiação gama, indicaram que o guapuruvu admite impregnação e polimerização homogênea do metacrilato de metila.

No processo térmico, a maior polimerização foi verificada em amostras curadas a 68°C. A densidade da amostra, devida à retenção do polímero, tornou-se 2,8 vezes maior em relação à amostra não tratada. Verificou-se, entretanto, um escurecimento e uma fina camada de plástico recobrimdo superficialmente as amostras. Para amostras de madeira de *Pinus strobus* var. *chiapensis* a melhor porcentagem de polimerização foi obtida com dose de 2,0 MR de radiação gama. Verificou-se uma impregnação e polimerização uniforme, determinadas pelos valores de densidade no sentido longitudinal das amostras. A densidade tornou-se 2,6 vezes maior em relação à densidade das testemunhas.

POLIMERIZATION OF METHYL METACRYLATE IN *Schizolobium parahyba* (Vell.) Blake
AND *Pinus strobus* VAR. *chiapensis* Mart. WOOD THROUGH
GAMMA RADIATION AND TEMPERATURE

Maria Guiomar Carneiro

Epaminondas S. de Barros Ferraz
Adviser

SUMMARY

Guapuruvu (*Schizolobium parahyba*) wood samples were impregnated with the methyl metacrylate monomer and polymerized by the use of gamma rays from a ^{60}Co source at different dose exposure and total dose. The total polymerization of the methyl metacrylate was obtained by using the exposure rate of 0.8 MR/h and total exposure of 2.0 MR, low enough to cause no degradation of cellulose.

In the impregnation process by vacuum - atmospheric pressure the densities became 4.4 times higher (sapwood) and 2.2 times higher (heartwood) in relation to the control; with an additional pressure the increase was 2.8 times (heartwood) in relation to the control.

The storage of the impregnated wood samples showed losses of

the monomer, even when wrapped with aluminum foil and polyethylene film. It is recommend that the wood samples should be irradiated soon after impregnation.

The amount of absorbed water was 3 times higher for non treated samples in relation to the treated ones. The density values, obtained through attenuation of gamma radiation, were constant along the wood samples, indicating that guapuruvu can be used for homogeneous impregnation and polymerization with methyl metacrylate.

In the thermic process, the greatest polymerization was found on samples polymerized at 68°C. The sample density, due to the polymer absorption became 2.8 times higher in relation to the treated samples. It was found, however, a dark staining and a thin plastic layer covering the surface of the wood samples.

The best percentage of polymerization for wood samples of *Pinus strobus* var. *chiapensis* was obtained with the exposure of 2.0 MR of gamma radiation. It was found that the impregnation and polymerization, determined by the density values along the samples, were uniform. The density became 2.6 times higher in relation to the control samples.

1. INTRODUÇÃO

As pesquisas, visando a melhoria das propriedades da madeira, através da impregnação com resinas, foram iniciadas a partir de 1909 por Baekeland (BRYANT, 1966). A evolução nessa área foi grande e contribuições significativas foram proporcionadas em 1958 por Kenega, nos Estados Unidos e por Karpov na União Soviética. Esses pesquisadores desenvolveram simultânea e independentemente métodos de melhoria das propriedades físicas da madeira pela impregnação de monômeros da série vinílica e polimerização dos mesmos através de radiação gama (MIETTINEN e AUTIO, 1968). Após esses trabalhos iniciais, grupos de pesquisadores de vários países mostraram-se interessados nesta área, destacando-se os da Finlândia, Áustria, Hungria, Dinamarca, Alemanha e Japão (FIGUEIREDO, 1972).

Para as condições brasileiras, as perspectivas do emprego da polimerização de madeira são amplas, pela disponibilidade de madeiras de baixa densidade, produzidas por espécies de rápido crescimento. No momento, no Brasil, alguns impedimentos de ordem econômica restringem parcialmente o uso de madeira polimerizada, considerando-se que os monômeros utilizados na impregnação são derivados de petróleo.

Entretanto, nos países desenvolvidos, a madeira polimerizada de várias espécies florestais tem sido utilizada em inúmeras aplicações variando desde tacos de bilhar e hóquei, cabos e instrumentos de cutelaria, coronha de armas, lançadeiras para indústrias têxteis, utensílios de cozinha, restauração de obras de arte, instrumentos musicais, e até pisos de aeroportos, museus e escolas.

O presente trabalho tem como objetivos pesquisar a melhoria da qualidade da madeira de guapuruvu (*Schizolobium parahyba*) e *Pinus strobus* var. *chiapensis*, através da polimerização de metacrilato de metila por radiação gama de uma fonte de ^{60}Co . Procurou-se também definir, para várias taxas de dose, a dose total de radiação gama necessária para a polimerização completa do monômero. Foi também conduzida a polimerização do metacrilato de metila em madeira de guapuruvu, por tratamento térmico, visando comparar a retenção do polímero entre esse método e o da radiação gama.

2. REVISÃO DE LITERATURA

2.1. Efeitos da radiação em monômeros, polímeros, celulose e madeira

Na polimerização por irradiação, a ação de raios gama, raios X ou elétrons acelerados sobre o monômero, resulta na formação de radicais livres que iniciam a polimerização. As doses necessárias para uma polimerização completa variam conforme o monômero (RICHARDSON, 1958). Segundo esse autor, as doses típicas usadas para os monômeros mais comuns, à temperatura de 20°C, são as indicadas na Tabela 1.

HUANG *et alii* (1965) polimerizaram estireno com radiação gama de ^{60}Co . A reduzida eficiência de altas taxas de dose foi atribuída ao fato de que grande parte dos radicais livres formados reagem com as cadeias do polímero em crescimento, ao invés de iniciarem uma futura polimerização. Desse modo, o peso molecular do polímero resultante deve ser baixo para altas taxas de dose.

Um polímero, quando exposto à radiação ionizante, pode sofrer várias mudanças em suas propriedades químicas, mas, de uma maneira geral, os efeitos mais comuns e que apresentam maior interesse são a reticu-

TABELA 1 - Relação de monômeros e respectivas doses de irradiação para polimerização completa^(*).

Monômero	Dose (roentgens)	Polímero
etileno	1×10^9	polietileno
acetileno	8×10^8	-----
butadieno	6×10^8	polibutadieno
estireno	3×10^7	poliestireno
acrilamida	6×10^6	poliacrilamida
metacrilato de metila	2×10^6	polimetacrilato de metila
acrilonitrila	6×10^5	poliacrilonitrila
acrilato de metila	3×10^5	poliacrilato de metila
acetato de vinila	2×10^5	poliacetato de vinila

(*) extraído de RICHARDSON (1958)

lação (crosslinking) e a degradação (Kircher e Browman, 1964, citados por ROSA, 1978).

De acordo com RICHARDSON (1958), para doses acima de 10^9 R de radiação gama, quase todos os plásticos tornam-se descoloridos, quebradiços e alguns desintegram-se, tornando-se pó. Para algumas doses, entretanto, alguns efeitos benéficos podem ocorrer.

ARMSTRONG e RUTHERFORD (1962) estudaram as modificações nas propriedades de fibras têxteis pelo uso da radiação, induzindo a "graft" polimerização (polimerização em ramos). As fibras usadas foram acetato, polipropileno, nylon, algodão, rayon, poliéster, acrílico e os monômeros: metacrilato de metila e estireno. RIEKE (1962) estudou a "graft" polimerização de polietileno com uma solução de tolueno, xileno e ácido acrílico.

As informações obtidas com a "graft" copolimerização de compostos sintéticos não são úteis para compostos obtidos a partir da celulose. Enquanto que o primeiro caso é quase sempre acompanhado de um aumento nas propriedades mecânicas do copolímero, o segundo nem sempre. Uma justificativa é a degradação a que está sujeita a cadeia de celulose quando exposta à radiação (RAMALINGAM *et alii*, 1963).

Leavett (1960, 1961), citado por SIAU *et alii* (1965a), teve êxito na produção de "crosslinking" em celulose usando elétrons de alta energia, de um gerador Van de Graaff. O autor não encontrou "crosslinking" em amostras irradiadas com baixas taxas de dose, e concluiu que a tendência da formação do "crosslinking" é incitada pela mobilidade das moléculas. O trabalho foi executado com derivados de celulose solúveis em água, tais como metil ou hidroxietil-celulose em solução aquosa e pouco

"crosslinking" ocorreu para altas viscosidades devido ao decréscimo na mobilidade. Por outro lado, para baixa viscosidade, também houve pouca formação de "crosslinking" devido à baixa concentração do monômero na solução. Quando a irradiação excedeu 10 Mrad, o material degradou-se progressivamente até tornar-se novamente solúvel em água.

Segundo MATER(1957), uma dose de radiação γ de 0,1 MR tem pequeno efeito na celulose. Para doses acima de 1 MR grandes mudanças podem ocorrer. De acordo com a autora, a uma dose de 500 MR, a celulose é convertida em materiais solúveis em água. Para altas doses, há redução na cristalinidade da celulose e decomposição das regiões amorfas e cristalinas.

ARTHUR e BLOUIN (1962) fizeram uma investigação detalhada na irradiação de fibras de algodão com raios gama de ^{60}Co , elétrons acelerados de um gerador Van de Graaff de 2 MeV e elétrons de um acelerador linear de 7 MeV. A natureza cristalina e amorfa da celulose aparentemente não foi mudada pela irradiação. Isso foi confirmado pelo espectro de absorção do infra-vermelho e por espectroscopia de raio-X. Segundo os autores, a aparente perda de cristalinidade, notada em outros trabalhos, pode ser devida a mudanças químicas na celulose, mais propriamente do que na sua estrutura. Nenhuma mudança visível na estrutura da celulose foi notada até 1 MR. Acima desse valor, a natureza fibrosa do algodão foi progressivamente perdida.

De acordo com HUANG *et alii* (1965), a degradação da celulose, obtida de algodão, depende da dose total de irradiação, sendo independente da taxa de dose. Os dados obtidos pelos autores resultam numa relação quase linear quando plotados em um papel log-log (Figura 1).

FIGURA 1 - Degradação da celulose pela radiação gama de ^{60}Co a uma taxa de 1,3 MR/h (extraído de HUANG *et alii*, 1963).

Devido à heterogeneidade da madeira, o efeito da radiação sobre as suas propriedades é inteiramente diferente das modificações causadas na celulose. Isto é, provavelmente, devido à presença da lignina que é resistente à radiação e, por isso, reduz a quebra de cadeia da celulose (RAMALINGAM *et alii*, 1963). Todas as investigações dos efeitos de radiação ionizante em madeira mostram que o principal resultado de altas doses é a degradação da madeira. Na Figura 2, SIAU *et alii* (1965 b) mostram as porcentagens da perda de resistência à flexão da madeira em função da dose de irradiação gama recebida.

FIGURA 2 - Degradação mecânica da madeira, causada por irradiação gama (extraído de SIAU *et alii*, 1965 b).

Segundo SIAU e MEYER (1966), madeira de *Betula lutea* sofre um acréscimo na sua permeabilidade quando exposta a uma dose de 10 Mrad de radiação gama, provavelmente causada pela degradação de algumas substâncias da madeira. Com uma dose total de 3 Mrad, não houve diferença significativa na permeabilidade da madeira em relação à madeira não irradiada.

SHIRAYEVA *et alii* (1971) polimerizaram metacrilato de metila em madeira de *Betula* sp. e *Populus tremuloides*, a diferentes taxas de dose de radiação gama. Pode-se notar pela Figura 3, que quanto maior é a taxa de dose, maior é a dose total necessária para a polimerização completa.

FIGURA 3 - Polimerização de metacrilato de metila em madeira, em função da dose, a diferentes taxas de dose de radiação gama (extraído de (SHIRAYEVA *et alii*, 1971)).

2.2. 0 composto madeira-plástico

Inicialmente, serão apresentadas as características dos monômeros mais utilizados na fabricação de compostos madeira-plástico e, depois, as restrições na escolha da madeira.

2.2.1. A importância do monômero na composição madeira-plástico

A impregnação da madeira com soluções de materiais poliméricos é usualmente feita pelo método convencional de tratamento com preservativos. Há, entretanto, uma significativa diferença nas viscosidades dos monômeros e dos preservativos comumente usados. Os monômeros têm viscosidade bem menores que os preservativos (LOOS *et alii*, 1967). Geralmente, é

necessário diluir o monômero, pois, em geral, os monômeros vinila são agentes pobres de inchamento da madeira, com exceção do acrilonitrila (Siau, 1969; Loos e Robinson, 1969, citados por ELLWOOD *et alii*, 1972).

Segundo CAMPA *et alii* (1977), o metacrilato de metila é um dos monômeros mais empregados em compostos madeira-plástico, devido às suas excelentes propriedades mecânicas. O estireno apresenta como inconveniente a elevada dose requerida para a sua polimerização, podendo, com isso, prejudicar algumas propriedades mecânicas da madeira.

O acrilonitrila polimeriza-se rapidamente, mas resulta num produto descontínuo. Quanto ao acetato de vinila, é facilmente polimerizado por radiação, mas bastante sensível à presença de substâncias que, como as resinas naturais, podem inibir sua polimerização.

Ainda de acordo com os autores, copolimerizações podem ser obtidas a partir de misturas de monômeros, sendo uma das melhores a solução de estireno e acrilonitrila (60/40).

De acordo com BOWER e WELLONS (1974), para preservar a madeira ou reduzir sua tendência à combustão, somente o lúmen da célula precisa ser impregnado. Porém, para se obter estabilidade dimensional, as paredes das células precisam ser impregnadas.. Uma das difficultades de impregnação com líquidos é a parede da célula ser acessível somente a líquidos polares. Os compostos madeira-plástico preparados com monômeros são quase que exclusivamente com impregnação do lúmen; por isso esse processo é ineficaz quanto à estabilidade dimensional. Nesse trabalho, os autores mostram como trocar a água existente nas paredes das células por monômero. A água e os extrativos contidos nas paredes são troca-

dos por solventes polares, não polares e, finalmente, pelo monômero. Teoricamente, muitos espaços seriam criados pela saída da água mais extrativos e estes seriam preenchidos totalmente pelo monômero. Quando o último solvente é removido da madeira por calor, forças de tensão superficial provocam o colapso na parede da célula, resultando em uma contração volumétrica. Essa contração pode ser minimizada, mas não eliminada, pelo uso de um solvente polar de baixa tensão superficial. Portanto, nem todo o espaço ocupado pela água ou extrativos vai ser ocupado por monômero, devido à contração volumétrica e ao grande tamanho de suas moléculas. A maior absorção de estireno foi apresentada por amostras tratadas com metanol, dioxano e pentano.

RAMALINGAM *et alii* (1963) polimerizaram estireno em madeira de *Pinus resinosa*, usando radiação gama. Foram usados, para a impregnação, estireno puro e soluções de estireno-metanol-água e estireno-metanol-água-peróxido de benzoila. As amostras, depois de impregnadas e irradiadas com doses entre 4,5 a 18,9 Mrad e taxa de dose de 1 Mrad/h, foram colocadas em estufa à temperatura entre 85 e 105°C, por períodos de até 24 horas, para completar a polimerização. Depois de totalmente polimerizadas, foram colocadas em benzeno em um extrator "Soxhlet", até peso constante. A quantidade de polímero extraído das amostras deu uma indicação do tipo de polímero formado pela irradiação, pois o homopolímero é solúvel em benzeno, mas o "graft" copolímero não.

KENEGA *et alii* (1962) estudaram a estabilidade dimensional de amostras de madeira de *Pinus ponderosa*, impregnadas com solução de estireno, dioxano e água.

Este trabalho também inclui experimentos com soluções contendo etanol e acetona. As irradiações foram efetuadas com radiação gama de fontes de ^{60}Co de 10 kcurie, 18 kcurie e com elétrons acelerados de um gerador Van de Graaff, de 2 MeV, sendo que as taxas de dose variaram de 10^{-3} a 4×10^{-1} Mrad/h. As amostras, depois de irradiadas, foram lixiviadas com dioxano em um sistema "Soxhlet", por 24 horas. A quantidade de poliestireno retirada da madeira deu uma estimativa da quantidade de homopolímero existente. A melhor solução para a impregnação foi a solução aquosa de dioxano e estireno. Com a solução de estireno e etanol, houve muita homopolimerização, e com a solução aquosa de acetona e estireno, a retenção do poliestireno foi pequena.

A extração com tolueno em um equipamento de "Soxhlet" foi o método usado por SIAU *et alii* (1965b) para separar o homopolímero do "graft"-copolímero para, assim, calcular a retenção do copolímero pela amostra. O "graft"-copolímero (estireno + celulose) é insolúvel em tolueno. É evidente, porém, que nem todo o homopolímero é removido pela extração. Para testar essa afirmação, algumas amostras de madeira *Liriodendron tulipifera* foram impregnadas e polimerizadas por calor. Presume-se que todo o polímero resultante seja homopolímero, pois é pequena a probabilidade de formação de radicais livres na cadeia de celulose provocados pelo calor. O resultado encontrado foi que 79% do polímero formado na amostra foi removido pela extração, deixando 21% enredado na estrutura da madeira. Esse resultado indica, portanto, um erro no método, pois, pode-se estar considerando como copolímero, o homopolímero não extraído.

RAFF *et alii* (1965) impregnaram madeira de *Pinus strobus* com estireno puro, estireno + divinilbenzeno (95/5), estireno - metanol - água

(53/43/4) e estireno - divinilbenzeno-metanol-água (50/3/43/4). A maior quantidade de resina formada na madeira foi notada em amostras tratadas com estireno-divinilbenzeno-metanol e água.

LOOS e ROBINSON (1968) mediram as várias taxas de absorção de monômeros vinílicos pela madeira de *Pinus taeda*. O monômero que apresentou melhor absorção foi acrilonitrila, seguido de metacrilado de metila e, por último, estireno.

De acordo com LANGWING *et alii* (1969), o metacrilato de metila apresenta como desvantagem uma alta pressão de vapor (40mmHg a 25°C). Devido a isso, há grande perda de monômero por evaporação, especialmente na superfície da madeira. Uma outra desvantagem é sua pequena penetração nas paredes das células, não aumentando, portanto, a estabilidade dimensional da madeira. O objetivo da pesquisa conduzida por LANGWING *et alii* (1968) foi encontrar um monômero com baixa pressão de vapor, de baixa contração durante a polimerização e, se diluído por um solvente apropriado, se tornasse mais acessível às paredes das células. O monômero t-butil-estireno, desenvolvido pela Dow Chemical Company tem propriedades interessantes, como baixa pressão de vapor (0,84mmHg a 25°C) e pequena contração na polimerização. Diluído com álcool metílico (50-50), apresentou bons resultados.

2.2.2. A escolha da madeira para a composição

Além da solução empregada e do método de impregnação, um outro fator relacionado com a penetração do monômero é a espécie da madeira e a sua posição anterior na árvore.

YOUNG e MEYER (1968) estudaram a polimerização de metacrilato de metila em oito espécies de madeira, sete folhosas e uma conífera. As amostras para cada espécie foram retiradas de uma mesma tábua, tanto do cerne quanto do alburno. Desde que o volume de vazios para cada espécie é aproximadamente o mesmo para o cerne e alburno, esperava-se que a mesma quantidade de polímero ocupasse os vazios, mas isso não ocorreu. Das oito espécies tratadas, quase todas as amostras de alburno apresentaram maior retenção de polímero, com exceção das espécies *Acer saccharum* e *Tilia americana*, que tiveram aproximadamente a mesma retenção. Um outro resultado que se destacou foi o da espécie *Pinus resinosa*, que apresentou retenção seis a sete vezes maior do alburno em relação ao cerne.

Segundo BURILLO *et alii* (1975), os extrativos da madeira compreendem um grande número de substâncias químicas e a quantidade de cada um varia com a espécie. Uma grande parte dessas substâncias tem estrutura aromática (taninos, fenóis, esteróis, etc.) que são resistentes a radiação e inibidores da polimerização do monômero. Segundo esses autores, a pré-irradiação da madeira reduz ou elimina esse efeito inibidor do extrativo.

De acordo com AUTIO e MIETTINEN (1970), muitas coníferas não podem sofrer impregnação, pois a penetração do monômero é muito pequena. Algumas espécies não têm o cerne visivelmente separado do alburno, dificultando a sua separação. Outras apresentam uma estreita faixa de alburno, não compensando ser retirado. Apesar do alburno, de uma maneira geral, se prestar ao tratamento com monômero, existem espécies que nem mesmo o alburno apresenta penetração homogênea, não podendo ser utilizadas para compostos madeira-plástico.

2.3. A influência da temperatura na polimerização por radiação

DAVIES *et alii* (1969) observaram a natureza exotérmica da polimerização do metacrilato de metila, por radiação gama. Estudaram o aumento da temperatura de amostras de madeira de *Pinus resinosa*, impregnadas com radiação gama a diferentes taxas de dose. Um resultado típico desse processo exotérmico é mostrado na Figura 4.

FIGURA 4 - A polimerização exotérmica do metacrilato de metila em madeira (extraído de DAVIES *et alii*, 1969).

Na fase I, o inibidor contido no monômero é destruído e uma pequena polimerização ocorre. O rápido aumento da temperatura que a fase II indica é devido a maior ocorrência da polimerização. O decrê-

cimo da temperatura depois de atingido um valor máximo (pico) mostra que a polimerização foi completada. Com o conhecimento da taxa de dose e o tempo do pico de temperatura, a dose para a polimerização total pode ser determinada. A baixas taxas de dose, o aumento da temperatura durante a polimerização é menor que a altas taxas de dose. Esse resultado está de acordo com SHIRAYEVA *et alii* (1971). Os autores investigaram o aumento da temperatura no processo de polimerização de metacrilato de metila em madeira de *Betula* sp. e *Populus tremuloides* a diferentes taxas de dose (Figura 5).

FIGURA 5 - Variação da temperatura durante a polimerização de metacrilato de metila em madeira por radiação gama, em função da taxa de exposição de radiação gama (extraído de SHIRAYEVA *et alii*, 1971).

Segundo PESEK *et alii* (1971), para altas concentrações de estireno (acima de 40%), a dose de radiação necessária para a cura de madeira impregnada com monômero aumenta consideravelmente. De acordo com os autores, essa dose pode ser substancialmente reduzida pela irradiação

a elevadas temperaturas, especialmente quando a solução usada para a impregnação contém alta concentração de monômero. As doses de radiação, a taxa de 0,25 Mrad/h, necessárias para a cura das soluções impregnadas na madeira de *Fagus silvatica*, em dependência com o conteúdo de estireno, são mostradas na Figura 6.

FIGURA 6 - Doses necessárias para a polimerização em função do conteúdo de estireno na madeira, a diferentes temperaturas, durante a irradiação com raios gama de ^{60}Co (extraído de PESEK et alii, 1971).

Com o auxílio de uma fonte de ^{60}Co , irradiando madeira de *Populus tremuloides*, *Alnus glutinosa*, *Betula* sp. e *Pinus patula*, impreg-

nada com metacrilato de metila e solução de poliéster-estireno, AUTIO e MIETTINEN (1970) observaram que o processo de cura é extremamente dependente da temperatura. Para uma taxa de dose igual a 0,1 Mrad/h, os autores observaram que a polimerização não é completa para temperaturas abaixo de 60°C.

A Figura 7 mostra a dependência da concentração do estireno na amostra com a dose total requerida para a polimerização completa, variando a temperatura.

FIGURA 7 - Polimerização de duas soluções de poliéster e estireno a diferentes temperaturas (extraído de AUTIO e MIETTINEN, 1970).

BEALL (1967) determinaram os perfis de temperatura em função do tempo, durante a polimerização da madeira de *Populus* sp. e *Tilia*

sp. impregnada com monômeros vinila, contendo três tipos e duas concentrações de peróxidos orgânicos usados para iniciar a polimerização. Dois métodos de cura foram usados: banho em temperatura constante de 68°C e rádio-frequência proveniente de um gerador de 30 MHz. O pico exotérmico encontrado mostrou ser dependente da massa molecular do monômero e do tipo do peróxido e independente da concentração do peróxido. O tempo para obtenção do pico exotérmico no método de rádio-frequência foi de 30 minutos a menos que o requerido para o método de exposição direta ao calor.

2.4. A polimerização por tratamento térmico

Segundo ROSA (1978), na polimerização iniciada por processos térmicos, as variações de temperatura afetam a iniciação, a propagação e a terminação da polimerização. Um aumento na temperatura dará origem a um aumento no número de radicais primários presentes, e isso acarretará uma redução no peso molecular médio. 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.

LEPAGE (1979) estudou a produção de composto madeira-plástico empregando *Pinus elliottii* var. *elliottii*, metacrilato de metila e peróxido de benzoila, sendo que a temperatura de polimerização foi de 70°C. Os corpos de prova foram ensaiados quanto às suas propriedades biológicas e físico-mecânicas.

MEYER (1965) estudou a possibilidade de substituir a radiação por peróxido + calor na polimerização de monômeros em madeiras de *Pseudotsuga menziesii*. O autor utilizou peróxido de benzoila (0,2%), por ele ser solúvel em muitos monômeros vinílicos. As amostras, depois de impregnadas, foram curadas a 68°C, por um período de 24 horas.

JUNEJA e HODGINS (1970) utilizaram os monômeros estireno + acrilonitrila e soluções de cloreto de vinila com isobutileno, com acetato de vinila e com ciclohexano. Os iniciadores usados foram peróxido de benzoila e azobisisobutironitrila (Vazo). O cloreto de vinila mostrou-se inadequado para o tratamento. A madeira de *Pinus resinosa*, tratada com estireno + acrilonitrila + iniciador, apresentou características de madeiras polimerizadas com radiação. O iniciador Vazo é preferível ao peróxido devido à baixa concentração requerida e ao menor tempo de reação. Segundo os autores, há duas razões de pessimismo quanto à probabilidade de se produzir bons compostos madeira-plástico usando iniciadores: a reação de polimerização é altamente exotérmica, causando distorções e descoloração na madeira.

SIAU *et alii* (1978) trataram 22 espécies de folhosas com o objetivo de analisar a viabilidade do uso dessas madeiras em composição com plásticos. As amostras foram impregnadas com metacrilato de metila contendo 0,25% de azobisisobutironitrila (Vazo) e 5% de trimetacrilato de trimetilol propano como reticulador ("crosslinker"). O procedimento usado pelos autores para a impregnação e polimerização é descrito com detalhes por MEYER (1965).

Kenega (1970), citado por LEPAGE (1979), ensaiou oito adi-

tivos adicionados ao monômero com a finalidade de promover a formação de polímeros tridimensionais e concluiu que alguns deles proporcionam os melhores resultados quando adicionados na concentração de 10% em massa, como por exemplo o dimetacrilato de etileno glicol. Esses agentes de "cross linking" aumentam a velocidade de polimerização e diminuem a temperatura máxima.

Quando madeira é impregnada com metacrilato de metila e polimerizada por calor, distorções dimensionais e mudanças volumétricas têm sido observadas. É evidente que a distorção é maior para determinadas espécies de madeira (SIAU, 1969).

2.5. Propriedades do composto madeira-plástico

Segundo HUG (1967), o composto madeira-plástico compete em qualidade com plásticos puros e com madeiras de boa qualidade.

Czvikovszky e Alarcon (1972), citados por LEPAGE (1979), relatam que, em 1968, dez anos após o surgimento das primeiras patentes para a produção de compostos madeira-plástico, a produção nos Estados Unidos ultrapassou 1500 toneladas, com as mais variadas aplicações.

De acordo com LAN e ROSEN (1978), a produção de compostos madeira-plástico continua a aumentar por todo o mundo. Segundo os autores, o principal uso de compostos madeira-plástico é para assoalhos, pisos. Por esse fato, as propriedades de importância para madeiras destinadas a assoalhos foram examinadas, tais como: dureza, resistência ao desgaste e estabilidade dimensional. A madeira de *Acer saccharinum* foi im-

pregnada com metacrilato de metila e estireno contendo 3% de dimetacrilato de etileno glicol (reticulador) e 0,3% de Vazo (iniciador). Três graxas (parafina, "graxa japonesa" e polietileno glicol) foram misturadas ao estireno em concentrações acima de 40% do peso do monômero. Pelo fato da parafina e da "graxa japonesa" serem pouco solúveis em metacrilato de metila, para esse monômero só polietileno glicol foi adicionado. A adição de graxas diretamente ao monômero fez diminuir muitas das propriedades físicas do composto madeira-plástico.

Para DESAI e JUNEJA (1972), utilizando madeiras de *Betula lutea* e *Pinus strobus*, a maior desvantagem da madeira usada em exteriores é a sua reduzida resistência à luz e outros fatores ambientais, pois uma exposição prolongada resulta em descoloração e rachaduras. Os resultados encontrados pelos autores mostram que o composto madeira-plástico é mais resistente a fatores ambientais que a madeira não tratada. As amostras tratadas apresentaram menor número de rachaduras superficiais.

Sedziak *et alii* (1969), citado por DESAI e JUNEJA (1972), testaram a resistência à ação do tempo, de madeiras de *Pseudotsuga menziesii*, tratadas com metacrilato de metila e usadas em edificações experimentais (fundações e revestimentos exteriores). Os testes foram conduzidos durante quatro anos e a superfície da madeira tratada apresentou grande resistência a rachaduras. Em contraste, AUTIO e MIETTINEN (1970) chegaram a diferentes conclusões para as espécies *Populus tremuloides*, *Alnus glutinosa*, *Betula* sp. e *Pinus patula*. Testes conduzidos por eles mostram que a superfície de compostos madeira-plástico tornou-se desfiapada, áspera e cinza depois de alguns meses de exposição. Esses autores testaram diferentes aplicações do composto madeira-plástico. O elevado peso

da madeira tratada, a dificuldade de se fazer encaixes e de serem coladas, pois cola comum não tem efeitos duráveis, apresentam-se como sérias desvantagens ao uso de compostos madeira-plástico em construção de móveis. Quanto ao uso da madeira tratada em revestimentos, os testes mostraram-se favoráveis. Neste trabalho, são feitas comparações detalhadas das propriedades adquiridas por compostos madeira-plástico, curados por radiação gama e por calor. Segundo os autores, as propriedades mecânicas são aumentadas para os compostos tratados pelos dois métodos. Em alguns casos, a madeira tratada com radiação apresentou melhores resultados que a tratada com calor. A dureza do produto final obtido é visivelmente maior para compostos madeira-plástico polimerizados com iniciador + calor (SIAU, 1969).

SIAU e MEYER (1966) compararam as propriedades de combinações madeira-plástico curadas por calor e radiação. As amostras de madeira de *Betula lutea*, impregnadas com metacrilato de metila, foram polimerizadas por radiação gama de uma fonte de ^{60}Co , a uma taxa de 0,64 Mrad/h, com doses de 3 Mrad e 10 Mrad. Um outro lote de amostras foi impregnado com metacrilato de metila + 0,2% peróxido de benzoila e polimerizizado por calor a 68°C , por um período de 19,5 horas. Segundo os autores, as amostras irradiadas apresentaram a superfície mais escura que as curadas por calor, que, por sua vez, tinham uma aparência mais natural.

RAMALINGAM *et alii* (1963) impregnaram estireno em madeira de *Pinus resinosa* e polimerizaram com o emprego de radiação e calor. Os resultados obtidos mostraram que o copolímero formado na polimerização por radiação tem um brilho superficial mais uniforme que o homopolímero, formado na polimerização por calor e é insolúvel em solventes aromáticos.

MIETTINEN e AUTIO (1968) determinaram os efeitos da impregnação com vários plásticos nas propriedades físicas e mecânicas de *Betula* sp., *Alnus glutinosa*, *Populus tremuloides* e *Pinus silvestris*.

De uma maneira geral, as propriedades do composto madeira-plástico são superiores às da madeira pura. Os autores salientam a importância da espécie de madeira a ser impregnada, pois com o aumento da densidade da madeira a porcentagem de retenção de plástico decresce. Mostram também os efeitos nos resultados de uma impregnação não homogênea, onde os erros são maiores nos testes de dureza e resistência à tração.

BEALL *et alii* (1975) estudaram as propriedades físicas da madeira de *Populus* sp. impregnadas com metacrilato de metila contendo corante vermelho para indicar a penetração e polimerizadas com radiação gama de ^{60}Co . Foram notados aumentos na dureza, resistência à compressão, resistência ao desgaste e estabilidade dimensional.

ADAMS *et alii* (1970) estudaram a resistência à flexão de combinações madeira-plástico polimerizadas com radiação gama e concluíram que as amostras de madeira de *Pinus taeda* tratadas com metacrilato de metila têm maior resistência à flexão que as amostras não tratadas.

LOOS e KENT (1968) estudaram a resistência ao cisalhamento de combinações de madeira de *Liriodendron tulipifera* e metacrilato de metila e concluíram que a madeira tratada apresenta maior resistência em relação à madeira pura.

SPINDLER *et alii* (1973) fizeram uma investigação detalhada quanto à resistência dos compostos madeira-plástico a ataques químicos.

A resistência da madeira polimerizada é, geralmente, de duas a cinco vezes maior que a da madeira não tratada. Foram usadas madeiras de *Fraxinus* sp., *Betula* sp., *Ulmus* sp., *Acer* sp., *Tectona grandis*.

Segundo Hills (1972), citado por LEPAGE (1979), um outro tipo de utilização possível para a madeira polimerizada seria a construção de pisos industriais para fábricas de cloro, onde é exigida resistência química ao próprio cloro e ao mercúrio.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Estrutura dos Polímeros

O termo polímero é usado para caracterizar substâncias com alta massa molecular. As moléculas dos polímeros são chamadas macro-moléculas que, por sua vez, são compostas de idênticos grupos atômicos denominados unidades monoméricas. Um exemplo de macro-molécula é a celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o número de unidades monoméricas contidas na macro-molécula. Segundo STREPIKHEYEV (1971), as propriedades dos polímeros diferem de acordo com as várias maneiras que se ligam às unidades monoméricas, isto é, variam com a estrutura da macro-molécula. A Figura 8 traz uma representação esquemática de estrutura linear, ramificada e reticulada ("crosslinked").

FIGURA 8 - Estrutura linear (a), ramificada (b) e reticulada ("cross-linked" ou "network") (c,d,e).

A macro-molécula de estrutura linear (Figura 8 a) é formada por longas cadeias de alto grau de assimetria. Celulose, borracha natural, certas proteínas, amilose e grande número de compostos sintéticos são exemplos de alguns polímeros lineares. A macro-molécula de estrutura ramificada (Figura 8 b) é formada por cadeias com ramificações. Um grande número de polímeros ramificados (graft-copolímeros) pode ser obtido pela polimerização de um monômero na presença de um polímero. O copolímero resultante apresenta características de ambos. Os polímeros de estrutura reticulada (Figura 8 c, d, e) são compostos de cadeias de macro moléculas ligadas umas com as outras nas três direções. São chamados polímeros tridimensionais. Exemplos clássicos são o diamante e o quartzo. Polímeros reticulados de estrutura bi-dimensional (Figura 8 d) são chamados polímeros lamelar, sendo a grafite um exemplo.

3.2. Polimerização

Pequenas quantidades de radiação podem produzir grandes efeitos em monômeros e polímeros. A radiação produz íons e radicais que podem iniciar a polimerização e copolimerização em monômeros, e degradação e reticulação em polímeros.

Os processos de polimerização foram divididos por Flory (1971), citado por ROSA (1978), 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 cadeias, envolve reações nas quais a cadeia pode ser um íon ou uma substância reativa com um elétron não emparelhado (radical livre). 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 adiciona à cadeia em crescimento. Finalmente, dois radicais livres ligam-se entre si formando uma molécula polimérica.

De acordo com STREPIKHEYEV *et alii* (1971), a polimerização como uma reação em cadeia consiste em três estágios elementares: formação de centros ativos, propagação e término. Embora essas reações possam ser realizadas por diferentes métodos, toda polimerização se procede como o esquema geral:

onde A_1 é a molécula do monômero; A_1^* um centro ativo; $A_2^*, A_3^*, \dots, A_{n-1}^*$

radicais crescentes e A_n a molécula do polímero. Os centros ativos na polimerização podem ser radicais livres ou íons (cargas positivas ou negativas) com diferentes mecanismos e métodos de iniciação. Quando monômeros insaturados como etileno, estireno, metacrilato de metila ou acetato de vinila são irradiados, os radicais livres gerados pela passagem dos raios gama são os iniciadores para a reação de polimerização. Similarmente, quando a radiação gama passa através de madeira, um caminho contendo moléculas ionizadas e excitadas é deixado atrás. Os radicais livres gerados nas moléculas de celulose e lignina podem iniciar a polimerização se um monômero insaturado está presente. Os radicais livres na madeira podem recombinar-se e causar uma certa quantidade de reticulados ("cross-linking") ou causar degradação na madeira devido à quebra das cadeias de celulose e lignina (MEYER, 1965).

Os monômeros que polimerizam por reações de adição em cadeia podem ser polimerizados por radiação ou por iniciadores. De acordo com STREPKHEYEV *et alii* (1971), os iniciadores mais comumente usados são: peróxido de benzoila, peróxido acetil, peróxido de hidrogênio, persulfatos, hidro-peróxido isopropil, hidro-peróxido acetil, azobisisobutironitrila, dietil-azobisisobutironitrila, dietil-azobisisobutirato e diazomínobenzeno. Os iniciadores mais usados são os peróxidos e, dentre eles, o mais importante é o peróxido de benzoila. A quantidade de iniciador usada é muito pequena, estando entre 0,1 a 1% da massa do monômero. A polimerização iônica requer catalizadores ($AlCl_3$, BF_3 , $SnCl_4$, álcalis, ácidos e compostos organometálicos) e a reação é também chamada polimerização catalítica.

3.3. Copolimerização

De acordo com Henley e Johnson (1969), citados por ROSA (1978), um dos aspectos mais importantes da cura pela radiação é a copolimerização. A copolimerização pode resultar em:

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"-copolímero:

c) Formação de um copolímero em bloco:

Segundo DONNELL e SAN GSTER (1970), a "graft"-polimerização é particularmente usada para provocar mudanças nas propriedades da superfície do polímero sem alterar as características físicas e químicas do material. O desenvolvimento da "graft" copolimerização deve-se ao grande interesse industrial. Filmes e fibras sintéticas têm sido tratados, apresentando efeitos satisfatórios. Uma variedade de métodos de "graft"-copolimerização tem sido desenvolvida e todos dependem da formação de um centro ativo na cadeia do polímero. A irradiação do polímero é um método conveniente para se conseguir a copolimerização. Quatro técnicas têm si

do usadas:

1) o polímero é irradiado na presença do monômero, que pode estar presente como vapor, líquido ou em solução. Quantidades consideráveis de homopolímero são usualmente produzidas. Esse método é favorável para monômeros, tais como estireno, em que o rendimento G (número de radicais livres formados por 100 eV de energia absorvida) do monômero é baixa;

2) o polímero é irradiado e, em seguida, o monômero é adicionado. Isso reduz a formação de homopolímero;

3) o polímero é irradiado na presença do ar e, em seguida, aquecido com o monômero. Peróxidos são produzidos durante a irradiação e decompostos pelo calor;

4) dois polímeros são irradiados em uma íntima mistura. Isso produz "crosslinking" entre os dois tipos de cadeias.

A maioria das "graft"-copolimerizações tem sido feita com monômeros que polimerizam por mecanismos de radicais livres. Entretanto, em princípio, a "graft" copolimerização iônica é possível.

3.3. Reticulação ("crosslinking") e degradação

Segundo DONNELL e SANGSTER (1970), as duas reações que causam maiores alterações nas propriedades dos polímeros são cisão da cadeia principal (degradação) e ligações químicas entre diferentes moléculas do polímero ("crosslinking"). Os polímeros têm sido classificados em dois grupos distintos, de acordo com seu comportamento perante a irradiação:

os que reticulam ("crosslinking") e os que degradam.

Ainda de acordo com os autores, para os polímeros da série vinílica, a degradação usualmente ocorre em polímeros que apresentam duas ramificações ligadas a um único carbono e os que apresentam apenas uma ramificação ou nenhuma, reticulam. Por exemplo:

Desse modo, polimetacrilato de metila e poli-isobuteno degradam, mas polietileno sofre reticulações ("crosslinking"). Entretanto, existem muitas exceções para essa regra. Geralmente, degradação e "crosslinking" ocorrem durante a irradiação, sendo que a razão entre eles depende, entre outros fatores, da temperatura, cristalinidade e do ar.

Segundo DONNELL e SANGSTER (1970), os resultados de ligações "crosslinking", de estrutura tridimensional são insolubilidade, aumento de resistência mecânica e eliminação do ponto de fusão. Esses efeitos são de grande interesse industrial. O mecanismo da reticulação ("crosslinking") é assunto de consideráveis controvérsias e, provavelmente, varia entre diferentes polímeros. Três processos têm sido sugeridos:

1) clivagem da ligação C-H de uma cadeia do polímero para formar um átomo de hidrogênio, seguido pela separação de um segundo átomo

de hidrogênio de uma cadeia vizinha para produzir hidrogênio. Então, os dois radicais poliméricos adjacentes combinam-se para formar o "cross-link";

2) migração de radicais produzidos pela clivagem da ligação C-H ao longo da cadeia do polímero até que dois deles combinam-se para formar o "crosslink";

3) reações de grupos insaturados com átomos de hidrogênio para formar radicais poliméricos que podem se combinar.

Dependendo das condições, o oxigênio pode ser um iniciador ou um inibidor para o mesmo monômero.

Quando o oxigênio reage com um monômero, ele converte-o em um peróxido, que pode se decompor durante a polimerização, resultando em um radical peróxido. A reação do oxigênio com radicais presentes no sistema também resulta em radicais peróxidos. Se a atividade desses radicais é baixa, o oxigênio inibe a polimerização, mas se sua reatividade é alta e pode iniciar cadeias, o oxigênio age como um iniciador.

alguns tipos de polímeros que reticulam quando irradiados em uma atmosfera que não apresenta concentração de oxigênio muito alta são: polietileno, poliestireno, polipropileno, poliéster, poliacrilonitrila e borracha natural.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente, serão apresentadas características da madeira das espécies e do líquido impregnante utilizados no experimento, o método de impregnação e, depois, os processos de polimerização do monômero.

4.1. Madeira

4.1.1. *Schizolobium parahyba* (guapuruvu) (MAINIERI, 1965)

Características gerais: madeira de baixa densidade (0,20 a 0,30 g/cm³), cerne branco-palha, com nuances amareladas ou rosadas, e róseo-pálido em certas peças mais escuras; superfície sedosa, lisa ao tato, irregularmente lustrosa; cheiro e sabor ausentes; textura média, uniforme; grã de irregular para revessa.

Descrição macroscópica: parênquima distinto a olho nu, vasi cêntrico, presente ainda, terminal em finíssimas linhas; poros visíveis a olho nu, poucos, grandes vazios, solitários e múltiplos, predominando os primeiros; linhas vasculares muito distintas, afastadas, largas irregulares e mais escuras que o tecido fibroso; raios visíveis a olho nu, no topo,

e apenas notados na face tangencial, irregularmente dispostos; camadas de crescimento bem demarcadas, quer pelo parênquima terminal, quer pela coloração do tecido fibroso; canais intercelulares e máculas medulares não foram observados.

4.1.2. *Pinus strobus* var. *chiapensis* (CRESP0, 1966)

Características gerais: madeira de densidade baixa a média (0,30 a 0,50 g/cm³); cerne castanho-claro, variando para o amarelo claro no alburno; superfície medianamente áspera ao tato e sem lustro; textura fina; grã direita; sabor indistinto; cheiro agradável, resinoso.

Descrição macroscópica: poros, linhas vasculares e parênquima ausentes, traqueídeos (fibras) apenas visíveis sob lente, raios finos no topo, indistintos a olho nu, salvo os associados aos canais secretores radiais; na face tangencial indistintos, algumas vezes são notados como pontos escuros, os associados a canais radiais; camadas de crescimento demarcadas, sendo diferenciados os tecidos de formação inicial ou tardia; canais secretores verticais são visíveis a olho nu e na face tangencial os radiais são pouco distintos, mesmo com lente.

4.1.3. Preparação das amostras

As amostras de madeira foram obtidas de peças de guapuruvu e *Pinus*, retiradas através do desdobramento de toras dessas espécies, ao longo da grã, e selecionadas de acordo com a uniformidade, evitando-se amostras de madeira com rachaduras, fungos, nós. O guapuruvu foi escolhido por se tratar de uma madeira de baixa densidade, de 0,2 a 0,3 g/cm³, e de

boa permeabilidade. O *Pinus* foi utilizado por apresentar características físico-anatômicas diferentes do guapuruvu. Todas as amostras foram cortadas com dimensões de 2 x 2 x 10 cm, com o maior comprimento na direção longitudinal, e separadas em grupos de 20, 50 e 52 amostras. Cada lote de amostras, numeradas ao acaso, foi inicialmente seco em estufa a 105°C, até peso constante. Imediatamente antes de serem colocadas no sistema de impregnação, as amostras tiveram suas massas determinadas.

4.2. Monômero

O monômero empregado foi metacrilato de metila (comercial), apresentando as propriedades especificadas na Tabela 2.

TABELA 2 - Propriedades do monômero de metacrilato de metila (MMA)*

Ponto de ebulição (°C, a 760 mm Hg)	100,5
Densidade (5°C, g/cm ³)	0,95
Índice de refração n ²⁰⁰	1,4148
Calor específico (cal/g °C)	0,49
Calor latente de vaporização (cal/g a 61°C)	88
(cal/g a 100,5°C)	77
Calor de polimerização (kcal/mol)	13
Viscosidade (centistokes, a 25°C)	0,57

* (extraído de LEPAGE, 1979).

4.3. Iniciador

O iniciador escolhido para a polimerização do metacrilato de metila, através de processo térmico, foi o peróxido de benzoila. Esse iniciador foi utilizado na concentração de 0,2%, em relação à massa de monômero.

4.4. Impregnação

Depois de secas, as amostras foram colocadas na câmara de impregnação do sistema esquematizado pela Figura 9.

As amostras ficaram sob vácuo de 650 mm Hg durante 17 horas, no sistema de impregnação, para a retirada do ar da madeira. Após esse período, a bomba de vácuo foi desligada, sendo o monômero adicionado através do funil, sem admitir-se a entrada de ar, em uma quantidade suficiente para encher o cilindro de impregnação, e ainda restar monômero no funil.

Esse cuidado foi tomado para que todas as amostras ficassem totalmente submersas. O experimento foi dividido em 5 ensaios, conforme esquema da Tabela 3.

Nos ensaios de nºs 1, 2, 4 e 5, a impregnação foi feita sob pressão atmosférica e no ensaio de nº 3, a pressão foi aumentada de 5500 mm Hg, injetando-se ar no cilindro. As amostras de madeira impregnadas foram envolvidas em papel alumínio e novamente numeradas.

O material do ensaio 1 foi irradiado logo após a impregnação, o que não foi possível fazer com as amostras dos ensaios 2, 3 e 4.

A: bomba de vácuo, modelo mecânico

B: reservatório de vácuo, com volume aproximado de 1000 litros

C: entrada do ar

D: manômetro - fundo de escala 12500 mm Hg

E: vacuômetro - fundo de escala 760 mm Hg

F: funil com capacidade aproximada de 10 litros

G: câmara de impregnação, forma cilíndrica, capacidade aproximada de 7 litros

H: saída do líquido impregnante

FIGURA 9 - Sistema para impregnação do metacrilato de metila.

As amostras do ensaio 5, após a impregnação, foram colocadas em estufas para serem polimerizadas por processo térmico. As amostras desses ensaios foram envolvidas em filme de polietileno para evitar absorção de água, e colocadas em geladeira para prevenir a perda de monômero até o instante da irradiação.

TABELA 3 - Dados gerais dos ensaios.

Ensaio	Madeira	Número de Amostras	Fluido Impregnante	Pressão Durante a Impregnação	Processos de Cura
1	guapuruvu	50	MMA	atmosférica	radiação γ
2	guapuruvu	20	MMA	atmosférica	radiação γ
3	guapuruvu	20	MMA	atmosférica + 5500 mm Hg	radiação γ
4	<i>Pinus</i>	20	MMA	atmosférica	radiação γ
5	guapuruvu	52	MMA+peróxido de benzoila	atmosférica	térmico

Para todos os ensaios, os períodos de vácuo (25°C e 650 mm Hg) e impregnação do monômero foram de 17 e 6 horas, respectivamente.

4.5. Processos de cura

Foram utilizados dois processos de polimerização do metacrilato de metila impregnado em madeira.

4.6. Cura por irradiação

A polimerização dos compostos madeira-monômero foi iniciada com raios gama de um irradiador Gammabeam 650, tipo IR31, fabricado pela "Atomic Energy of Canada Limited", equipado com uma fonte de ^{60}Co com

atividade média, no período do experimento, de 17200 curies. O ^{60}Co emite 2 raios gama por desintegração, com uma energia média de 1,25 MeV, e sua meia vida é de 5,27 anos.

Segundo ESCOBEDO *et alii* (1980), o irradiador é constituído de 12 tubos metálicos para exposições, contendo 36 cápsulas de ^{60}Co de igual atividade. Através de ar comprimido gerado por dois compressores localizados na base do irradiador, as 3 cápsulas de cada tubo são movidas internamente no tubo expositor da posição estoque dentro na blindagem à posição de exposição, na altura de 32 cm da plataforma de irradiação, onde as amostras podem ser irradiadas internas ao conjunto de tubos metálicos (cavidade interna).

As amostras de madeira impregnadas com o monômero foram dispostas horizontalmente umas sobre as outras, formando um cubo de base (8 x 10 cm) e altura variável, de acordo com o número de amostras e colocadas na câmara de maneira que o centro geométrico do cubo estivesse em todos os ensaios, a uma altura de 32 cm acima da plataforma de irradiação.

As diferentes taxas de exposição foram obtidas através da combinação entre a abertura do círculo formado pelos tubos (selecionada previamente através de um sistema eletro-mecânico de rotação desde 10 até 84 cm) e o número de tubos ativos para exposição.

Depois de definida a taxa de exposição, duas amostras de cada vez eram retiradas da câmara de irradiação, à medida que tinham completado a dose total de exposição, previamente determinada. Desta maneira, para uma mesma taxa, variando-se o tempo de exposição, várias doses totais foram conseguidas. As taxas de dose e os intervalos de variações das do-

ses totais utilizados estão esquematizados na Tabela 4, a seguir.

TABELA 4 - Taxas de dose e doses totais utilizadas nos ensaios de nºs 1, 2, 3 e 4.

Ensaio	Taxas de Dose (MR/h)	Doses Totais (MR)
1	0,20	0 - 1,6
	0,84	0 - 6,8
	1,61	0 - 10,0
2	0,20	0 - 2,0
	0,40	0 - 2,4
	0,80	0 - 2,4
3	0,80	0 - 2,8
	1,50	0 - 2,8
4	0,1	0 - 2,0
	0,2	0 - 2,0

Após serem irradiadas e desenroladas do papel alumínio, as a mostras foram pesadas e colocadas em estufa a vácuo, a uma temperatura em torno de 50°C, para completar a polimerização.

O uso de estufa a vácuo mostrou-se necessário devido à evaporação do excesso de monômero que não polimerizou, podendo causar danos ao equipamento. As amostras ficaram na estufa e foram pesadas periodicamente até adquirirem peso constante. A polimerização do monômero foi de-

finida pela equação (1), utilizada por DAVIES *et alii* (1969):

$$\text{Polimerização (\%)} = \frac{P_2 - P_o}{P_1 - P_o} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

onde: P_o = peso original da madeira (peso seco);

P_1 = peso da madeira + polímero + monômero (após a irradiação);

P_2 = peso da madeira + polímero (após irradiação e secagem).

Em todos os ensaios foram feitas determinações de densidade ao longo das amostras, pelo método de atenuação da radiação gama, onde um feixe colimado dessa radiação, proveniente de uma fonte de ^{241}Am (60 keV) é atenuado pela amostra de madeira e, posteriormente, detectado por um cristal cintilador de NaI(Tl) para ser contado no espectrofotômetro gama monocanal (FERRAZ, 1976).

Foram conduzidos testes de absorção de água com amostras do ensaio 2, tratadas e não tratadas. O material do ensaio ficou totalmente submerso em água destilada, em condições normais de pressão e temperatura, durante 86 dias, sendo pesadas periodicamente.

4.5.2. Cura por processo térmico

No ensaio 5, as peças de madeira de guapuruvu impregnadas com metacrilato de metila + peróxido de benzoila, envolvidas em papel alumínio, foram divididas em lotes de 11 amostras e colocadas no ambiente a 22°C e em estufas reguladas a diferentes temperaturas: 50°C , 68°C e 100°C . Após 24 horas, todas as amostras do ambiente e das estufas foram desenro-

ladas, pesadas e deixadas sob temperatura ambiente. Peridicamente foram feitas pesagens, até que as amostras atingissem peso constante.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

ENSAIO 1

Os resultados do Ensaio 1, referentes à polimerização de metacrilato de metila em madeira de guapuruvu, em função da dose de radiação, a diferentes taxas de dose, são apresentados na Figura 10. Verifica-se que, à medida que a taxa de dose decresce, aumenta a conversão do monômero por unidade de dose: na dose de 1,0 MR, a conversão do monômero para as taxas de dose de 1,61; 0,84 e 0,20 são 75, 83 e 88%, respectivamente. Não foi obtida a polimerização completa na taxa de dose de 0,20 MR/h, pois a dose total máxima de 1,6 MR foi insuficiente.

O ajustamento estatístico mais significativo para descrever a polimerização, em função da dose total de radiação, pode ser expresso pela equação:

$$y = \alpha e^{\beta \frac{1}{x}} \dots\dots\dots (2)$$

sendo que: y = % de polimerização; α , β = constantes; x = dose total de irradiação (MR).

Como

$$\ln y = \ln \alpha + \beta \frac{1}{x}$$

as constantes α e β são obtidas a partir de uma regressão linear simples.

Na Figura 10, são apresentadas as curvas estimadas, obtidas a partir da equação (2), para as três taxas de dose utilizadas no ensaio. Nota-se um ajuste satisfatório para a taxa de dose de 0,2 MR/h, o mesmo acontecendo para todas as curvas.

De acordo com o gráfico da Figura 10, para a taxa de dose de 0,2 MR/h, pode-se estimar que a completa polimerização do metacrilato de metila poderia ocorrer a doses em torno de 2,0 MR. No entanto, para essa taxa e dose seriam necessárias 10 horas de irradiação, com limitações técnicas pelo elevado período de irradiação. Sabe-se que no processo comercial de polimerização por radiação gama de monômeros vinílicos em madeira é conveniente utilizar períodos curtos de irradiação, com adequadas taxas de dose. Nesse ensaio, foram obtidos menores intervalos de tempo, aumentando-se a taxa de dose de 0,20 para 0,84 e 1,61 MR/h. Os períodos necessários para uma máxima polimerização e mínima dose total, a várias taxas de dose, são expressos na Tabela 3.

Verifica-se, portanto, que quanto maior é a taxa de dose, maior é a dose total necessária para se obter polimerizações completas. Resultados semelhantes foram encontrados por SHIRAYEVA *et alii* (1971, Figura 3) e por COLLINS *et alii* (1967).

FIGURA 10 - Curva estimada da polimerização do metacrilato de metila, em função da dose de radiação.

TABELA 5 - Períodos de tempo para polimerização do metacrilato de metila.

Taxa de Dose (MR / h)	Dose Total (MR)	Tempo de Irradiação (h)	Polimeri- zação (%)
0,20	1,6	8,0	94
0,84	2,0	2,4	100
1,61	3,6	2,2	100

Por outro lado, doses totais maiores que 2 MR (para a taxa de 0,84 MR/h) e 3,6 MR (para a taxa de 1,61 MR/h) também resultaram em polimerizações completas, apresentando, entretanto, o inconveniente de poderem causar a degradação das cadeias de celulose, conforme discutido por MATER (1957), Leavett (1960, 1961), citado por SIAU *et alii* (1965 a), ARTHUR e BLOUIN (1962) e HUANG *et alii*, 1965, Figura 1). Sabe-se que a degradação da madeira está diretamente relacionada com a dose total de radiação (SIAU *et alii*, 1965 b, Figura 2). Altas doses de radiação podem, também, induzir a formação de "crosslinking", detectado pelo decréscimo na solubilidade do polímero formado a determinados solventes orgânicos (KENEGA *et alii*, 1962). Em trabalho semelhante, RAMALINGAM *et alii* (1963), conseguiram extrair com benzeno, menores quantidades de polímero, à medida que a dose total de irradiação cresceu de 4 para 18,9 Mrad.

Considerando que, no presente ensaio, foram usadas doses altas de radiação gama para a polimerização do metacrilato de metila em madeira de guapuruvu, supõe-se que, com base nos trabalhos citados, houve

degradação parcial das cadeias de celulose e formação de "crosslinking". Essa degradação parcial não pode ser verificada visualmente, havendo necessidade de utilização de técnica de análise específica.

A formação de "crosslinking" pode também ser induzida, de acordo com LANGWIG *et alii* (1969), com o uso de determinados monômeros, como "Herman-Gulf", desenvolvido pelos "Gulf Research Laboratories", ou trimetacrilato de trimetilol propano, utilizado por SIAU *et alii* (1978).

Outros fatores que influenciam a penetração do monômero no interior da madeira podem ser considerados como importantes: o período de exclusão do ar da madeira, os valores de vácuo, pressão e tempo da impregnação. Considerando que esses fatores estão relacionados, entre outros, com as características físico-anatômicas da madeira, com o tipo de fluido impregnante e com a quantidade de monômero a ser infiltrada, procurou-se sintetizar as informações da literatura na Tabela 4.

Comparando-se o quadro com os tratamentos efetuados para a madeira de guapuruvu (17 horas de vácuo de 650 mm Hg e 6 horas de impregnação), pode-se afirmar que, provavelmente, a mesma impregnação do monômero seria obtida em menor tempo. Isto se deve ao fato da madeira de guapuruvu apresentar características físicas (densidade $\approx 0,2$ a $0,3 \text{ g/cm}^3$) e anatômicas altamente favoráveis para a utilização nos tratamentos de polimerização. Sob esse aspecto, no Brasil, a técnica de polimerização apresenta alta potencialidade pelo elevado número de espécies florestais de rápido crescimento produtoras de madeira de baixa densidade e com características anatômicas desejáveis, tais como o tamboril (*Enterolobium timbouva*), caixeta (*Tabebuia cassinioides*), etec. (MAINIERI, 1965; RIZZINI, 1971).

TABELA 6 - Variáveis do processo de impregnação de monômeros, em função da espécie florestal.

Espécie	Vácuo (mm Hg)	Período de vácuo (h)	Período de Impregnação (h)	Pressão Durante a Impregnação	Autor
<i>Pinus ponderosa</i>	5-6	1/2	2/3	pressão atmosférica	KENEGA et alii (1962)
<i>Pinus resinosa</i>	10^{-3}	12	36	pressão atmosférica + 1810 mm Hg	RAMALINGAM et alii (1963)
<i>Pseudotsuga menziesii</i>	1	24	24	pressão atmosférica	MEYER (1965)
<i>Bambusa</i> sp	-	-	4	pressão atmosférica	MAYAHÍ e MOFAN (1973)

Amostras com máxima retenção de polímero ficaram com uma densidade 4,4 vezes maior em relação à densidade inicial da madeira pura, indicando com isso (i) uma grande penetração de metacrilato de metila durante o processo de impregnação, e (ii) a eficiência do método de radiação gama.

Entretanto, além da quantidade de polímero formado no interior da madeira, é desejável que ocorra sua reação com os constituintes da parede celular. A análise desses processos químicos, resultantes da polimerização do metacrilato de metila, é importante para a orientação de futuras pesquisas.

Sabe-se que, a partir de informações obtidas para madeiras de *Betula* sp e *Populus tremuloides*, o metacrilato de metila tem pouca penetração nas paredes das células, formando, através da radiação um polímero (homopolímero) solúvel em solventes orgânicos (LANGWING *et alii*, 1969; SHIRAYEVA *et alii*, 1971). A penetração do metacrilato de metila e de outros monômeros vinílicos pode ser aumentada com a adição de agentes químicos, tais como o álcool etílico - 60/40 - (SHIRAYEVA *et alii*, 1971).

LEPAGE (1979) obteve resultados não favoráveis ao uso de álcool etílico ao metacrilato de metila, pois os corpos de prova apresentaram polimerização incompleta, mesmo quando submetidos a tratamento térmico a longo prazo.

A Figura 11 traz as variações das densidades do composto madeira de guapuruvu - polimetacrilato de metila, polimerizado a diferentes taxas de dose em função de doses totais crescentes de radiação gama de ^{60}Co . Há uma relação diretamente proporcional entre a densidade final do composto e a quantidade de polímero retido pela madeira.

FIGURA 11 - Densidade do composto madeira de guapuruvu - polimetacrilato de metila, a diferentes taxas de dose de radiação gama de ^{60}Co .

A Figura 12 representa os valores de densidade obtidos por atenuação de radiação gama, ao longo das seções medianas das amostras de madeira de guapuruvu - polimetacrilato de metila.

A amostra irradiada com 1,6 MR, à taxa de 0,2 MR/h (Figura 12 a), apresentou impregnação e polimerização homogênea do monômero, detectada pela constância dos valores de densidade. Essa densidade uniforme foi verificada em cerca de 68% das amostras tratadas com valores variando de 0,18 (para a testemunha) a 0,80 g/cm³ (Figura 12 a,c), de acordo com a dose de irradiação recebida.

Entretanto, das amostras polimerizadas, 32% apresentaram densidades menores no centro, conforme a amostra irradiada à taxa de 0,84 MR/h e dose de 3,6 MR (Figura 12 b), indicando com isso problemas quanto à impregnação e/ou polimerização do metacrilato de metila.

FIGURA 12 - Valores de densidade, obtidos por atenuação de radiação gama, ao longo das amostras de madeira de guapuruvu - polimetacrilato de metila, polimerizadas por radiação gama. ENSAIO 1. (a) amostra com impregnação e polimerização homogênea; (b) amostra com impregnação e polimerização heterogênea; (c) amostra testemunha, sem tratamento.

ENSAIO 2

A Figura 13, Ensaio 2, mostra a polimerização de metacrilato de metila a diferentes taxas de dose em função de doses totais crescentes de radiação gama de ^{60}Co .

De acordo com os resultados obtidos no Ensaio 1, onde para a completa polimerização não houve necessidade de doses totais elevadas, foi utilizada a dose total máxima de 2,4 MR e taxas de dose de 0,2; 0,4 e 0,8 MR/h.

Pela análise comparativa das figuras 9 e 13, verifica-se que para taxas de doses menores, maior é a polimerização por unidade de dose total. Para esse ensaio, ao contrário do anterior, não se conseguiram valores de 100% de polimerização.

Cabe destacar algumas diferenças observadas nos dois ensaios, relacionadas com o material e metodologia. As amostras de madeira de guapuruvu do Ensaio 2 apresentavam cor escura e densidade inicial maior do que as do Ensaio 1. No Ensaio 2, após a impregnação, as amostras foram mantidas em geladeira, à temperatura de 4°C , envolvidas em papel alumínio por um período de 2-7 dias, quando então foram irradiadas.

A densidade final das amostras do composto madeira-plástico no Ensaio 2 (Figura 14), foi 2,2 vezes maior do que a da madeira sem tratamento, enquanto no ensaio anterior, a densidade final foi de 4,4 vezes maior (Figura 11).

As diferenças na densidade final da madeira polimerizada foram resultantes da menor absorção do monômero pelas amostras. A coloração

FIGURA 13 - Polimerização de metacrilato de metila, a diferentes taxas de dose de radiação gama de ^{60}Co .

FIGURA 14 - Densidade do composto madeira de guapuruvu-polimetacrilato de metila, a diferentes taxas de dose de radiação gama de ⁶⁰Co.

mais escura da madeira (Ensaio 2) indica que foi retirada do cerne da tora, sendo que a variação de cor entre o cerne e o alburno ocorre para a grande maioria das madeiras das espécies florestais (MAINIERI, 1965). A maior retenção do monômero da madeira do alburno, em relação ao cerne, foi verificada para a madeira de oito espécies florestais por YOUNG e MEYER (1968). Para *Pinus resinosa*, a absorção do monômero foi 6-7 vezes maior no alburno em relação ao cerne. Essas diferenças são devidas aos depósitos orgânicos, presentes no cerne, que, obstruindo as células da madeira, impedem a maior penetração do monômero no seu interior. Além da obstrução mecânica das células, esses extrativos são inibidores da polimerização do monômero, por serem resistentes à radiação (BURILLO *et alii*, 1975).

Pode-se discutir o efeito do armazenamento inicial das amostras de guapuruvu impregnadas, em geladeira, de modo a mantê-las em temperatura inferior a do ambiente, no início do processo de radiação, com os resultados apresentados para *Betula* sp por DAVIES *et alii* (1969, Figura 4).

Segundo esses autores, com as amostras à temperatura em torno de 25°C, verificou-se um aumento da temperatura no início da radiação (fase I), atribuído à absorção gama que destrói o inibidor contido no monômero, sem haver significativa polimerização. Após a destruição do inibidor, segue a fase II, na qual ocorre a polimerização do monômero, elevando-se rapidamente a temperatura, por tratar-se de reação exotérmica. A fase III indica o término da polimerização, havendo um abaixamento da temperatura das amostras. O tempo necessário para atingir a temperatura máxima na polimerização (fase II) é função da taxa de radiação: quanto menor a taxa de dose, menores serão os valores de temperatura máxima e maiores os tempos para atingi-la (SHIRAYEVA *et alii*, 1971, Figura 5).

Como no Ensaio 2 a temperatura inicial das amostras de guapuruvu estava abaixo da temperatura ambiente, supõe-se que, durante o processo de radiação, o período de tempo necessário para a passagem da fase I para a fase II foi maior, não se atingindo a dose total para polimerização completa, ocorrendo perdas de 2-3% do monômero que não reagiu.

A temperatura da câmara de irradiação constitui outro relevante aspecto, influenciando na dose total para a completa polimerização do monômero. Quando o ambiente de irradiação apresenta temperatura em torno de 0°C, há necessidade de doses totais maiores do que 10 Mrad (taxa de dose de 0,1 Mrad/h) para que ocorra polimerização total do estireno, sendo que, com o aumento da temperatura, há necessidade de doses totais mais baixas (PESEK *et alii*, 1972, Figura 5; AUTIO e MIETTINEN, 1970, Figura 6).

Depreende-se que, se o material do Ensaio 2 estivesse à temperatura ambiente no início da irradiação ou se a câmara de irradiação estivesse à temperatura maior do que a do ambiente, a polimerização seria completa, com dose total menor e em menos tempo.

Outro inconveniente do emprego de altas taxas de dose é a temperatura atingida pelas amostras durante a polimerização, pois, de acordo com SHIRAYEVA *et alii* (1971), a uma taxa de 0,4 Mrad/h chega a atingir 85°C, podendo causar com isso, distorções e descolorações das peças de madeira (SIAU, 1969). Para evitar o emprego de altas doses, além do aumento da temperatura da câmara de irradiação, recomenda-se usar o inibidor em baixas concentrações, pois, diminuindo o tempo de irradiação para a destruição do inibidor (fase I), menor será a dose total (STREPIKHEYEV *et alii*, 1971; DAVIES *et alii*, 1969).

O gráfico da Figura 15 a, que representa a densidade ao longo de uma amostra irradiada com 2,4 MR, à taxa de dose de 0,8 MR/h, mostra um composto madeira-plástico homogêneo, sendo que, cerca de 65% das amostras tratadas apresentaram essa característica.

Densidades menores no centro e nas extremidades das amostras tratadas, conforme a Figura 15 b,c (amostras irradiadas com taxa de dose de 0,4 MR/h e doses totais de 1,2 e 0,8 MR), foram verificadas em 26% e 9% das amostras irradiadas, respectivamente.

As perdas de monômero na extremidade devem ter ocorrido durante o período de armazenamento das amostras em geladeira.

Os resultados do Ensaio 2, referentes à absorção de água pelas amostras de madeira de guapuruvu não polimerizadas e polimerizadas a diferentes doses e taxas de dose em função do tempo, são expressos pelas Figuras 16, 17 e 18. Verifica-se que, por estes gráficos, quanto maior a retenção do polímero pela amostra, menor foi a absorção de água, após um período de 86 dias.

As amostras irradiadas com taxa de 0,2 MR/h e dose total de 1,6 MR apresentaram uma menor absorção de água, em torno de 97%, enquanto que, para as testemunhas, a absorção foi de 272%. Esses resultados foram verificados para os tratamentos com taxas de 0,4 e 0,8 MR/h e doses totais de 2,4 MR.

Esse efeito foi observado por RAFF *et alii* (1965), o qual obteve valores de 60% de absorção de água para amostras de *Pinus strobus* impregnadas com estireno-divinil-benzeno, e acima de 200% para amostras não

polimerizadas. Entretanto, conforme afirmam os autores, a menor absorção de água pelas amostras pode ser devida somente ao preenchimento das células da madeira, não implicando necessariamente em uma maior estabilidade dimensional.

É preciso reconhecer que esse preenchimento dos espaços vazios com homopolímero reduz a velocidade de difusão do vapor d'água para a parede celular, mas sem impedir, no entanto, que com um tempo de contato suficiente, esse vapor possa eventualmente atingi-la e provocar mudanças dimensionais (LEPAGE, 1979).

JUNEJA e HODGINS (1970) não observaram estabilidade dimensional em amostras de *Pinus resinosa* impregnada com estireno-peróxido de benzoila e estireno-Vazo e polimerizadas por processo térmico, embora apresentassem redução na absorção de água.

A reação do polímero no interior da parede celular dá origem à formação de graft-copolímero. Cabe frisar que amostras de madeira podem ter a mesma quantidade de graft-copolímero e apresentarem estabilidades dimensionais diferentes em função do local de formação desse polímero. O "graft"-copolímero formado com os lados externos das paredes das células praticamente não influem na estabilidade dimensional.

FIGURA 15 - Valores de densidade, obtidos por atenuação de radiação gama, ao longo das amostras de madeira de guapuruvu - polimetacrilato de metila, polimerizadas por radiação gama. ENSAIO 2. (a) amostra com impregnação e polimerização homogênea; (b), (c) amostra com impregnação e polimerização heterogênea.

FIGURA 16 - Absorção de água pelo composto madeira de guapuruvu - polimetacrilato de metila, polimerizado à taxa de dose de 0,2 MR/h de radiação gama de ^{60}Co , em função do tempo de imersão.

FIGURA 17 - Absor\u00e7\u00e3o de \u00e1gua pelo composto madeira de guapuruvu - polimetacrilato de metila, polimerizado \u00e0 taxa de dose de 0,4 MR/h. de radia\u00e7\u00e3o gama de ^{60}Co , em fun\u00e7\u00e3o do tempo de imers\u00e3o.

FIGURA 18 - Absor\c{c}\~ao de \c{a}gua pelo composto madeira de guapuruvu - polimetacrilato de metila, polimerizado \c{a} taxa de dose de 0,8 MR/h de radia\c{c}\~ao gama de ^{60}Co , em fun\c{c}\~ao do tempo de imers\c{a}\~o.

ENSAIO 3

Os resultados do Ensaio 3 (Figura 19) são análogos aos dos ensaios anteriores, ou seja, a porcentagem de dose total decresce com o aumento da taxa de dose.

Considerando que as amostras de madeira apresentaram as mesmas características de cor e densidade, procurou-se, em função da pouca absorção do monômero das amostras do Ensaio 2, utilizar uma pressão adicional à atmosférica de 5500 mm Hg durante o processo de impregnação.

O uso da pressão adicional mostrou resultados positivos, visualizados através das Figuras 14, 15, 20 e 21. Através das Figuras 14 e 20, observou-se que a relação densidade final/densidade inicial foi de 2,2 e 2,8 para os Ensaios 2 e 3, respectivamente.

Amostras de madeira-plástico, com valores constantes de densidade, foram obtidas usando-se pressão adicional à atmosférica durante a impregnação (Figura 21 a, taxa de 1,5 MR/h e dose de 2,0 MR), ao contrário do verificado no ensaio anterior, quando houve redução da densidade na porção mediana da amostra (Figura 15 b). Foram verificadas somente perdas do monômero pelas extremidades de 16% das amostras polimerizadas (Figura 21 b, taxa de 0,8 MR/h e dose de 1,2 MR).

Recomenda-se, com base nesses resultados, conduzir a irradiação logo após a impregnação, pois, o armazenamento em geladeira não possibilita uma total retenção do monômero.

Portanto, recomenda-se a utilização de pressão adicional para as madeiras retiradas da região do cerne e para espécies de madeira

de menor permeabilidade, a qual constitui, segundo MEYER (1965) e LOOS *et alii* (1967), uma das importantes variáveis que influenciam na impregnação. Esse processo vácuo-pressão tem sido utilizado com bons resultados para diferentes madeiras (SIAU, 1969; LEPAGE, 1979), injetando-se ar ou nitrogênio na câmara de polimerização para forçar a entrada do monômero no interior da madeira (RAMALINGAM *et alii*, 1963; ERICKSON e BALATINECZ, 1964 e DAVIES *et alii*, 1969).

Entretanto, apesar da impregnação ter sido maior nas doses consideradas suficientes para a polimerização total, houve perdas de 3-4% de monômero que não reagiu durante o período de irradiação. Essas perdas podem ser devidas, conforme discutido no Ensaio 2, ao fato de que as amostras foram retiradas do cerne e que sua temperatura no início da irradiação estava abaixo da ambiente.

FIGURA 19 - Polimerização de metacrilato de metila em madeira de guapuruvu, a diferentes taxas de dose de radiação gama de ^{60}Co .

FIGURA 20 - Densidade do composto madeira de guapuruvu - polimetaacrilato de metila, a diferentes taxas de dose de radiação gama de ^{60}Co .

FIGURA 21 - Valores de densidade, obtidos por atenuação de radiação gama, ao longo das amostras de madeira de guapuruvu - polimetacrilato de metila, polimerizadas por radiação gama. (a) amostra com impregnação e polimerização homogênea; (b) amostra com impregnação e polimerização heterogênea; (c) amostra testemunha, sem tratamento.

ENSAIO 4

Os resultados da polimerização do metacrilato de metila (Ensaio 4) em amostras de madeira de *pinus*, a duas taxas de dose, em função das doses totais crescentes de radiação gama, são apresentadas na Figura 22.

Procurou-se, nesse ensaio, estudar sob taxas baixas de radiação (0,1 e 0,2 MR/h) e doses totais de 0,4 a 2,0 MR, a polimerização do monômero não, sendo observadas diferenças significativas entre elas.

Entretanto, para atingir a dose total de 2,0 MR à taxa de 0,1 e 0,2 MR/h foram necessárias 20 e 10 horas de irradiação, respectivamente.

Em função do tempo de irradiação, recomenda-se o uso de taxas de dose iguais ou maiores do que 0,2 MR/h.

Pela comparação dos resultados, Figuras 13 e 22, com madeira de guapuruvu e *pinus* irradiadas à taxa de dose de 0,2 MR/h e dose total de 2,0 MR, observa-se que a polimerização foi pouco menor para a madeira de *pinus*. Esses resultados indicam que a polimerização do metacrilato de metila em *pinus* ocorre para dose de 2,0 MR ou pouco acima desse valor.

As Figuras 23 e 24 trazem as densidades do composto *pinus*-polimetacrilato de metila das amostras e ao longo de sua seção mediana. A madeira de *pinus*, após a polimerização, teve aumentada em média de 2,6 vezes a sua densidade inicial (Figuras 23 e 24 a,c).

Cerca de 70% das amostras tratadas sofreram impregnação e polimerização uniforme, como a amostra representada na Figura 24 a (taxa

de 0,1 MR/h, dose de 2,0 MR) e 30% apresentaram densidade menores nas bordas, conforme a Figura 24 b (taxa de 0,2 MR/h e dose de 0,4 MR). As perdas de monômero pelas extremidades da amostra foram discutidas nos ensaios anteriores.

Esses resultados indicam que a madeira de *pinus* admite impregnação uniforme que, segundo AUTIO e MIETTINEN (1970), é o fator decisivo na escolha da madeira para a produção de compostos madeira-plástico.

A polimerização de monômeros impregnados em madeira de *pinus*, através do processo de radiação, tem sido obtida com sucesso para diversas espécies de *pinus* e outras coníferas por RAMALINGAM *et alii* (1963), RAFF *et alii* (1965) e SIAU *et alii* (1965).

FIGURA 22 - Polimerização de metacrilato de metila em madeira *Pinus*, a diferentes taxas de dose de radiação gama de ^{60}Co .

FIGURA 23 - Densidade do composto madeira de pinus-polimetacrilato de metila, a diferentes taxas de dose de radiação gama.

FIGURA 24 - Valores de densidade, obtidos por atenuação de radiação gama, ao longo das amostras de madeira de *Pinus* - polimetacrilato de metila, polimerizadas por radiação gama. ENSAIO 4. (a) amostra com impregnação e polimerização homogênea; (b) amostra com impregnação e polimerização heterogênea; (c) amostra testemunha, sem tratamento.

ENSAIO 5

Os resultados do Ensaio 5, referentes a variações de massa de amostras de guapuruvu impregnadas com metacrilato de metila + peróxido de benzoila (0,2%) e polimerizadas por processo térmico, a várias temperaturas, nas diversas fases do tratamento, são mostradas na Figura 25.

A maior polimerização foi verificada em amostras curadas a 68°C (Figuras 25 e 26 a). Esses resultados são coincidentes com os obtidos por SIAU e MEYER (1966), os quais conseguiram boa polimerização de metacrilato de metila + peróxido de benzoila (0,2%) em amostras de *Betula lutea*, curadas a 68°C por um período de 19,5 horas.

A retenção de polímero nessa temperatura propiciou um aumento na densidade da amostra de 2,8 vezes. Entretanto, verificou-se um escurecimento e uma fina camada de plástico recobrindo a superfície das amostras, em consequência da polimerização.

Essa plastificação é formada pela migração do monômero do interior para a superfície da amostra, com sua posterior polimerização.

SIAU e MEYER (1966) encontraram densidades menores nas amostras de madeira polimerizadas por processo térmico em relação a polimerizadas por radiação, provavelmente devido à alta evaporação do monômero ocorrida na polimerização por calor. Os gradientes longitudinais de densidades mostraram um decréscimo mais acentuado da densidade nas extremidades das amostras tratadas por processo térmico. No interior das amostras curadas por radiação e calor os valores de densidade foram praticamente os mesmos.

Pela análise das Figuras 25 e 26 d, nota-se que amostras im

pregnadas e deixadas em temperatura ambiente, retornam, depois de vários dias, à sua massa inicial, indicando ausência de polimerização, pois todo o metacrilato de metila se evapora.

De acordo com LEPAGE (1979), para temperaturas inferiores a 65°C , o tempo de meia vida para o peróxido de benzoila torna-se muito grande.

Amostras tratadas a 100°C apresentaram polimerizações e densidades menores que as tratadas a 68°C (Figuras 25, 26 a,b). Os problemas, discutidos anteriormente, alterações na cor da madeira e formação da camada de plástico, ocorreram de forma acentuada.

De acordo com SIAU (1968), citado por LEPAGE (1979), a temperaturas superiores a 70°C , a polimerização em massa do metacrilato de metila conduzia a um polímero com aspecto esponjoso.

Segundo SIAU e MEYER (1966), não houve diferenças significativas entre amostras de madeira de *Betula* sp - metacrilato de metila, polimerizadas por calor e radiação quando testadas quanto à compressão perpendicular à grã, permeabilidade, coeficiente de difusão e cisalhamento. A dureza da superfície do material polimerizado por radiação foi cerca de 25% maior que para o composto polimerizado por calor.

Determinadas doses de radiação, além de induzir a "graft"-copolimerização (RAMALINGAM *et alii*, 1963), não deixam resíduos indesejáveis na madeira pelo fato de não requerer iniciador (RAFF *et alii*, 1965) e não alteram a sua cor natural.

Como uma adicional vantagem do processo de polimerização por

radiação, o excesso de monômero não utilizado na impregnação pode ser guardado à temperatura ambiente e novamente usado sem correr o risco de se polimerizar.

FIGURA 25 - Variação da massa (g) de amostras de madeira de guapuruvu-polimetacrilato de metila, polimerizadas por processo térmico, nas diversas fases do tratamento.

FIGURA 26 - Valores de densidade, obtidos por atenuação de radiação gama, ao longo das amostras de madeira de guapuruvu-polimetacrilato de metila, polimerizadas por processo térmico. ENSAIO 5. (a) amostra tratada a 100°C ; (b) amostra tratada a 68°C ; (c) amostra tratada a 51°C ; (d) amostra tratada à temperatura ambiente (22°C).

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, foram extraídas as seguintes conclusões:

(a) para a polimerização total do metacrilato de metila em madeira de guapuruvu, sob temperatura ambiente, o uso de taxa de dose de 0,8 MR/h e dose total de 2 MR de radiação gama é o mais recomendado, devido ao tempo curto de radiação e dose total suficientemente baixa para não causar degradação da celulose;

(b) o processo de polimerização de monômero em madeira promove significativos aumentos de densidade. Para madeira de guapuruvu, esses aumentos foram da ordem de 4,4 vezes (alburno) e 2,2 vezes (cerne), quando, no processo de impregnação, usou-se vácuo-pressão atmosférica; e de 2,8 vezes (cerne), com vácuo-pressão adicional à atmosférica;

(c) a temperatura da amostra impregnada, durante a irradiação, tem influência na porcentagem de polimerização. O armazenamento das amostras impregnadas, em geladeira, diminuiu, mas não evitou a evaporação do monômero. Por outro lado, com as amostras no início da irradiação, a tem-

peraturas abaixo da ambiente, o processo de polimerização foi retardado;

(d) compostos madeira-plástico, obtidos com a polimerização do monômero por radiação gama, têm diminuídas as quantidades de água absorvida. Para as amostras de guapuruvu tratadas e não tratadas, as porcentagens de absorção de água foram de 97% e 272%, respectivamente;

(e) a melhor polimerização de metacrilato de metila em *Pinus strobus* var. *chiapensis* com radiação gama foi obtida com dose de 2,0 MR. Houve um aumento na densidade da madeira polimerizada da ordem de 2,6 vezes;

(f) na polimerização de metacrilato de metila em madeira de guapuruvu, por cura térmica (temperatura de 68°C), a densidade tornou-se 2,8 vezes maior. No entanto, esse processo provoca formação de placas de plástico na superfície das amostras e escurecimento da madeira. Valores idênticos de densidades finais foram obtidos pela polimerização por irradiação sem haver escurecimento das amostras de madeira;

(g) as madeiras de guapuruvu e *pinus* admitem impregnação e polimerização homogênea de metacrilato de metila, sendo, portanto, indicadas para compostos madeira-plástico.

7. LITERATURA CITADA

- ADAMS, D.G.; E.T. CHOONG e R.C. MCLLHENNY, 1970. Bending strength of radiation produced southern pine wood-plastic combinations. *Forest Products Journal*, Madison, 20(4): 25-28.
- ARMSTRONG, A.A. e H.A. RUTHERFORD, 1962. Modification of textile fiber properties by radiation-induced graft polymerization. I. The application of vinyl monomers by a vapor-phase technique. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION AND GRAFT COPOLYMERIZATION*, November, 29-30, 1962. p. 268-230.
- ARTHUR, J.C. e F.A. BLOVIN, 1962. Radiation-induced graft polymers of cellulose. *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION AND GRAFT COPOLYMERIZATION*, November, 29-30, 1962. p. 319-335.
- AUTIO, T. e J.K. MIETTINEN, 1970. Experiments in Finland on properties of wood polymers combinations. *Forest Products Journal*, Madison, 20(3): 36-42.
- BEALL, F.C., 1967. Direct and radio-frequency heat-curing of wood plastic composites. *Forest Products Journal*, Madison, 17(12): 59.

- BEALL, F.C.; W.J. YOUNG e A.E. WITT, 1975. Improvment of physical properties of aspen flakeboard by polymer introduction. *Wood Science*, Madison, 7(3): 213-218.
- BOWER, R.K. e J.D. WELLONS, 1974. Sorption of styrene and acrylonitrile by wood aerogels. *Wood Science*, Madison, 7(2): 123-129.
- BURILLO, V.G.; V.M. LOYOLA; G. ALBARRAN e J. CANDELAS, 1975. The influence of wood extractives in the polymerization of methyl methacrylate by gamma radiation. *Journal of Radiation Curing*, México, 2: 1-6.
- BRYANT, B.S., 1966. The chemical modification of wood from the point of view of wood science and economics. *Forest Products Journal*, Madison, 16(2): 20-27.
- CAMPA, J.P.; R.V.A. GABARAIN; C. TRAMONTINI e E. MELIA, 1977. Obtencion de materiales madera-polimero por irradiacion. In: WORLD FOREST CONGRESS, 7º, Buenos Aires, 1977. *Proceedings*, v. 5, p. 6415-6419.
- COLLINS, C.H.; C.C. THOMAS; C.M. HYCHE e J.A. SONDEL, 1967. Rates of polymerization of monomers in maple and birch using a variable dose rate gamma source. *Forest Products Journal*, Madison, 17(10): 52-56.
- CRESPO, J.H., 1976. Anatomia de la madera de 12 especies de coniferas mexicanas. Boletim Técnico nº 51. Instituto Nacional de Investigaciones Forestales. México. 56 p.
- DAVIES, A.G.; B.H. ASBURY e C.G. SMITH, 1969. Radiation polymerization kinetics in wood polymer preparation. *Wood Science*, Madison, 2(2): 91-99.
- DESAI, R.L. e S.C. JUNEVA, 1972. Weather-ometer studies on wood-plastic

- composites. *Forest Products Journal*, Madison, 22(9): 100-103.
- DONELL, J.H.O. e D.F. SANGSTER, 1970. *Principles of radiation chemistry*. American Elsevier Publ. Co., New York. 175 p.
- ELWOOD, E.L.; R.C. GILMORE e A.J. STAMM, 1972. Dimensional stabilization of wood with vinyl monomers. *Wood Science*, Madison, 4(3): 137-141.
- ERICKSON, H.D. e J.J. BALATINECZ, 1964. Liquid flow pathy into wood using polymerization techniques - douglas - fir and styrene. *Forest Products Journal*, Madison, 14(7): 293-299.
- ESCOBEDO, J.F.; F.N. NASCIMENTO Fº e E.S.B. FERRAZ, 1980. Dosimetria de um irradiador de ^{60}Co Gammabeam 650 - I. Características básicas do irradiador e calibração do ponto central da cavidade interna. *Energia Nuclear e Agricultura*, Piracicaba, 2(1): 24-37.
- FERRAZ, E.S.B., 1976. Determinação da densidade de madeiras por atenuação de radiação gama de baixa energia. *IPEF*, Piracicaba, 12: 61-68.
- FIGUEIREDO, A.M., 1972. Madeira impregnada com polímeros - resumo de pesquisa bibliográfica. São Carlos, UFSCAR, 4p. (apostilado).
- HUANG, R.Y.M.; B. IMMERGUT; E.H. IMMERGUT e W.H. RAPSON, 1965. Grafting vinyl-polymers onto cellulose by high energy radiation. I. High energy radiation induced graft-copolymerization of styrene onto cellulose. In: ATOMIC ENERGY OF CANADA. *Gamma Irradiation in Canada*, Ottawa, p. 24-37.
- HUANG, R.Y.M. e W.H. RAPSON, 1965. Grafting polymers onto cellulose by high energy radiation. II. Effect of swelling agents on the gamma-ray induced direct radiation grafting of styrene onto cellulose. In: ATOMIC ENERGY OF CANADA. *Gamma Irradiation in Canada*, Ottawa, p. 38-58.

- HUG, R.E., 1967. Wood preservation: past, present and future. *Forest Products Journal*, Madison, 17(2): 16-18.
- JUNEJA, S.C. e J.W. HODGINS, 1970. The properties of thermo-catalytically prepared wood-polymer composites. *Forest Products Journal*, Madison, 20(12): 24-28.
- KENEGA, D.L. e E.G. COWLING, 1959. Effect of gamma radiation on ponderosa pine: hygroscopicity, swelling and decay susceptibility. *Forest Products Journal*, Madison, 9(3): 112-116.
- KENEGA, D.L.; J.P. FENNESSEY e V.T. STANPETT, 1962. Radiation grafting of vinyl monomers to wood. *Forest Products Journal*, Madison, 12(4): 161-168.
- LAN, S.T. e H.N. ROSEN, 1978. Effect on the addition of water to wood-polymer composite. *Forest Products Journal*, Madison, 28(2): 36-39.
- LANGWIG, J.E.; J.A. MEYER e R.W. DAVIDSON, 1969. New monomers used in making wood-plastics. *Forest Products Journal*, Madison, 19(11): 57-61.
- LEPAGE, E.S., 1979. Compostos madeira-plástico à base de madeira de *Pinus elliottii* e monômero de metacrilato de metila. São Paulo, Escola Politécnica/USP, 161 p. (Tese de Doutorado).
- LOOS, W.E.; R.E. WALTERS e J.A. KENT, 1967. Impregnation of wood with vinyl monomers. *Forest Products Journal*, Madison, 17(5): 40-48.
- LOSS, W.E. e J.A. KENT, 1968. Shear strenght of radiation produced wood-plastic combinations. *Wood Science*, Madison, 1(1): 23-28.
- LOSS, W.E. e G.L. ROBINSON, 1968. Rates of swelling of wood in vinyl monomers.

Forest Products Journal, Madison, 18(9): 109-111.

MAINIERI, C., 1965. Madeiras do Brasil - sua caracterização macroscópica, usos comuns e índices qualitativos físicos e mecânicos. *Anuário Brasileiro de Economia Florestal*, Rio de Janeiro, nº 17. 282 p.

MATER, J., 1957. Chemical effects of high energy irradiation of wood. *Forest Products Journal*, Madison, 7(6): 208-209.

MAYAH, M.F. e A.A. MOFAN, 1973. Polymerization of methyl metacrylate in bamboo and date palm leaves with gamma radiation. *Journal Indian Chemical Society*, New Delhi, 50: 219-220.

MEYER, J.A., 1965. Treatment of wood-polymer systems using catalyst-heat techniques. *Forest Products Journal*, Madison, 15(9): 362-364.

MIETTINEN, J.M.; T. AUTIO; F.E. SIIMES e T. OLLILA, 1968. Mechanical properties of wood-plastic combinates made of four finnish wood species by impregnation with methyl-metacrylate or polyester and gamma polymerization. Helsinki, Institute for Technical Research, p. 5-56.

PESEK, M.; J. JARKOVSKY e F. PULTAR, 1971. Wood plastic combinations on the basis of unsaturated polyester resins. In: SYMPOSIUM ON RADIATION CHEMISTRY, Budapest, May 10-15. *Proceedings*. Iihany, International Atomic Energy Agency, 1971, p. 807-817.

RAFF, R.A.V.; I.W. HERRICK e M.F. ADAMS, 1965. Polymerization of styrene and styrene-divinylbenzene in wood. *Forest Products Journal*, Madison, 15(7): 260-262.

RAMALINGAM, K.V.; G.N. WEREZAK e J.W. HODGINS, 1963. Radiation-induced

- graft-polymerization of styrene in wood. *Journal of Polymer Science Part C*, 2: 153-167.
- RICHARDSON, R.J., 1958. Atomic radiation - a newcomer to the plastic industry. In: ATOMIC ENERGY OF CANADA. *Canadian plastics*. Ottawa, p. 3-7.
- RIEKE, J.K. e C.C. KENNEDY, 1962. Graft copolymers of polyethylene and acrylic acid. In: SYMPOSIUM ON RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION AND GRAFT-COPOLYMERIZATION, Washington, November, 29-30. *Proceedings*. International Atomic Energy Agency, p. 398-413.
- RIZZINI, C.T., 1971. *Árvores e madeiras úteis do Brasil - Manual de Dendrologia Brasileira*. São Paulo, EDUSP. 294 p.
- ROSA, M.C.F., 1978. Preparação de compostos plásticos celulósicos utilizando radiação gama de alta energia. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 47 p. (Dissertação de Mestrado).
- SHIRAYEVA, C.V.; N.D. PRISHCHEPA; V.I. GLUHOV; V.T. LEBEDEV e V.L. KARPOV, 1971. Radiation chemical process of modification of wood by polymers. In: SYMPOSIUM ON RADIATION CHEMISTRY, Budapest, May, 10-15. *Proceedings*. Tihany, International Atomic Energy Agency, 1971, p. 783-794.
- SIAU, J.F.; J.A. MEYER e C. SKAAR, 1965a. A review of developments in dimensional stabilization of wood using radiation techniques. *Forest Products Journal*, Madison, 15(4): 162-165.
- SIAU, J.F.; J.A. MEYER e C. SKAAR, 1965b. Wood-polymer combinations using radiations techniques. *Forest Products Journal*, Madison, 15(10): 426-434.

- SIAU, J.F. e J.A. MEYER, 1966. Comparison of the properties of heat and radiation cured wood-polymer combinations. *Forest Products Journal*, Madison, 16(8): 47-56.
- SIAU, J.F., 1969. The swelling of basswood by vinyl monomers. *Wood Science*, Madison, 1(14): 250-253.
- SIAU, J.F.; W.B. SMITH e J.A. MEYER, 1978. Wood-polymer composites from southern hardwoods. *Wood Science*, Madison, 10(3): 158-164.
- SPINDLER, M.W.; R. PATEMAN e P.R. HILLS, 1973. Polymer impregnated fibrous materials: the resistance of polymer-wood composites to chemical corrosion. *Composites*, London, 2(7): 246-253.
- STREPIKHEYEV, A.; V. DEREVITSKAYA e G. SLONIMSKY, 1971. *A first course in polymer chemistry*. Moscow, Mir Publ. 437 p.
- TIMMONS, T.K.; J.A. MEYER e W.A. CÔTÉ JR., 1971. Polymer location in the wood-polymer composite. *Wood Science*, Madison, 4(1): 13-24.
- UPDYKE, L.J., 1967. Mechanical properties of some wood-plastic combinations prepared by a radiation process. *Forest Products Journal*, Madison, 17(12): 59.
- YOUNG, R.A. e J.A. MEYER, 1968. Heartwood and sapwood impregnations with vinyl monomers. *Forest Products Journal*, Madison, 18(4): 66-68.