INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**Efeitos da radiação ionizante nas propriedades mecânicas, térmicas e de
mobilidade da blenda de DGEBA/EPDM**

ANDERSON DOS SANTOS MESQUITA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Aplicações**

**Orientador:
Prof. Dr. Leonardo Gondim de
Andrade e Silva**

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Efeitos da radiação ionizante nas propriedades mecânicas, térmicas e de mobilidade da blenda de DGEBA/EPDM

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

ANDERSON DOS SANTOS MESQUITA

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações

Orientador:
Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

São Paulo
2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

MESQUITA, A. D. S. ***Efeitos da radiação ionizante nas propriedades mecânicas, térmicas e de mobilidade da blenda de DGEBA/EPDM.*** 2019. 102 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Mesquita, Anderson Dos Santos

Efeitos da radiação ionizante nas propriedades mecânicas,
térmicas e de mobilidade da blenda de DGEBA/EPDM / Anderson
Dos Santos Mesquita; orientador Leonardo Gondim de Andrade e
Silva. -- São Paulo, 2019.
102 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia
Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e
Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Blendas. 2. Quimiluminescência. 3. Radiação ionizante.
4. Propriedades térmicas. I. Silva, Leonardo Gondim de Andrade
e , orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Anderson dos Santos Mesquita

Título: Efeitos da radiação ionizante nas propriedades mecânicas, térmicas e de mobilidade da blenda de DGEBA/EPDM.

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Data: 13/12/2019

Banca Examinadora

Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva

Instituição: IPEN-CNEN/SP

Julgamento: _____

Profa. Dra. Leila Figueiredo de Miranda

Instituição: Universidade Presbiteriana Mackenzie

Julgamento: _____

Prof. Dr. Fábio Éspér

Instituição: Universidade Estácio de Sá

Julgamento: _____

Prof. Dr. Nilson Casimiro Pereira

Instituição: IPEN/CNEN-SP

Julgamento: _____

A minha esposa Luciana e a minha filha Manuella, que são as colunas que me sustentam e sem a paciência delas esse trabalho não seria possível.

A minha mãe Dona Ivonete (*in memoriam*) que sempre me incentivou a ir além, mesmo quando eu fraquejava.

AGRADECIMENTOS

À Deus pelo dom da vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva que pavimentou a estrada do conhecimento para que eu pudesse chegar ao término dessa jornada.

Ao Prof. Dr. Traian Zaharescu que me conduziu com o tema a ser estudado, pelas contribuições e pela realização dos ensaios de quimiluminescência realizados no laboratório INCDIE ICPE CA em Bucareste na Romênia.

À minha eterna orientadora, Profa. Dra. Leila Figueiredo de Miranda da Universidade Presbiteriana Mackenzie pela participação na banca do seminário de área e pelas contribuições ao longo do trabalho.

As Indústrias Éssper e em especial ao Prof. Dr. Fábio Éssper pelas amostras cedidas de EPDM para a realização desse trabalho e pela participação na banca de qualificação desse trabalho.

Ao Prof. Dr. Nilson Casimiro Pereira pela participação na banca de qualificação e pelas contribuições feitas ao longo do trabalho.

À Universidade Presbiteriana Mackenzie e aos técnicos Abner Cabral Neto pela ajuda e suporte durante a confecção das amostras na prensa térmica e ao Mauro Cardoso pela realização do ensaio de morfologia no Microscópio Eletrônico de Varredura do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie.

Ao aluno de iniciação científica Ian Trolles pela ajuda na confecção das amostras e na realização dos ensaios mecânicos realizados no Centro de Tecnologia das Radiações (CETER) do IPEN-CNEN/SP.

À Universidade Federal do ABC (UFABC) e em especial ao Prof. Dr. Derval dos Santos Rosa e ao técnico Rogério Souza pelo suporte na confecção das amostras.

À Profa. Dra. Luci Diva Brocardo Machado, pela paciência e ensinamentos nas análises térmicas.

Ao Prof. M.Sc. Djalma Batista Dias, pelo suporte e apoio durante a utilização do laboratório de ensaios mecânicos realizados no Centro de Tecnologia das Radiações (CETER) do IPEN-CNEN/SP.

Ao técnico Eduardo de Moura, pelas análises de FTIR no Centro de Tecnologia das Radiações (CETER) do IPEN-CNEN/SP.

Aos professores das disciplinas que cursei durante o cumprimento dos créditos, pela ajuda e apoio durante as aulas ministradas.

E a minha família que sempre esteve ao meu lado durante essa longa jornada.

*“A sabedoria edificou para si uma morada,
e pôs-se a mesa. ”*

Prov.9:1,2

“O que sabemos é uma gota; o que ignoramos é um oceano. ”

Isaac Newton

RESUMO

MESQUITA, Anderson dos S., ***Efeitos da radiação ionizante nas propriedades mecânicas, térmicas e de mobilidade da blenda de DGEBA/EPDM***. 2019. 102 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

A busca pelo desenvolvimento de novos materiais é um assunto que atrai pesquisadores de diversas áreas do conhecimento. A possibilidade de criar ou descobrir uma nova blenda polimérica capaz de ser aplicada em determinadas situações específicas, é de grande importância para a sociedade moderna. A blenda de DGEBA/EPDM pode ser usada para revestir a superfície de outros materiais e protegê-los contra condições térmicas e mecânicas elevadas. O objetivo deste trabalho foi obter, caracterizar e irradiar as blendas de DGEBA/EPDM e comparar suas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de quimiluminescência com as blendas não-irradiadas. Foram obtidas blendas com 25 e 50% em massa da resina epóxi DGEBA. O processo de irradiação das blendas foi feito a uma taxa de dose de 22,41 kGy/s com doses de 30 e 60 kGy. Foram realizados ensaios mecânicos de tração e alongamento na ruptura, ensaios térmicos (DMA e TGA), quimiluminescência, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), intumescimento e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Concluiu-se que as blendas irradiadas de DGEBA/EPDM podem ser usadas para muitas aplicações devido à melhoria de suas propriedades mecânicas, térmicas e estruturais. Suas propriedades, após o processo de irradiação, foram satisfatórias para aplicações que necessitem de materiais de resistência elevada.

Palavras-chave: Blendas, quimiluminescência, radiação ionizante, propriedades térmicas.

ABSTRACT

MESQUITA, Anderson dos S., ***Efeitos da radiação ionizante nas propriedades mecânicas, térmicas e de mobilidade da blenda de DGEBA/EPDM***. 2019. 102 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo.

The search for the development of new materials is a subject that attracts researchers from various areas of knowledge. The possibility of creating or discovering a new polymeric blend that can be applied in certain specific situations is of high importance to modern society. DGEBA/EPDM blend can be used to coat the surface of other materials and protect them from high thermal and mechanical conditions. The aim of this work was to obtain, characterize and irradiate the DGEBA/EPDM blend and compare their thermal and mechanical properties with a non-irradiated DGEBA/EPDM blend. The blends were obtained with 25.0 and 50.0 wt.% of DGEBA. In addition, the blends were irradiated at 30 and 60 kGy at dose rate 22.41 kGy/s. Mechanical tensile and elongation tests at rupture, thermal tests (DMA and TGA), chemiluminescence, scanning electron microscopy (SEM), swelling and Fourier transform infrared absorption vibrational spectroscopy (FTIR) were performed. It was concluded that DGEBA/EPDM irradiated blends can be used for many applications due to the improvement of their mechanical, thermal and structural properties. Its properties after irradiation process, were satisfactory for applications requiring high strength materials.

Keywords: Blends, chemiluminescence, electron beam, thermal properties.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Energias de diferentes tipos de radiação.....	24
Tabela 2 - Interações da REM com a matéria e suas consequências.....	25
Tabela 3 - Aplicações industriais de materiais poliméricos após o processo de irradiação.....	30
Tabela 4 - Valores da G(X) e da G(S) para diferentes tipos de polímeros e processo predominante.....	33
Tabela 5 - Classificação dos polímeros de acordo com a característica do monômero.....	36
Tabela 6 - Diferentes tipos de resina epóxi.....	46
Tabela 7 - Amostras e porcentagens das matérias primas utilizadas.....	49
Tabela 8 - Condições do processo de irradiação.....	50
Tabela 9 - Ensaios realizados e as respectivas normas ASTM.....	51
Tabela 10 - Regiões distintas da espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	59
Tabela 11 - Propriedades mecânicas e temperatura de transição vítrea das amostras de DGEBA/EPDM.....	64
Tabela 12 – Resultados das análises termogravimétricas das amostras de DGEBA/EPDM.....	72
Tabela 13 – Resultados obtidos dos ensaios de quimiluminescência.....	75

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Comparação do poder de penetração entre a radiação UV e a radiação EB.....	26
Figura 2 - Processador típico de radiação ionizante.....	27
Figura 3 - Modificações químicas nos polímeros após processo de irradiação por feixe de elétrons.....	29
Figura 4 - Mecanismo simplificado dos processos de reticulação e degradação.....	31
Figura 5 - Mecanismo geral da reação de reticulação em uma cadeia polimérica.....	31
Figura 6 - Cisão heterolítica em uma cadeia polimérica após processo de irradiação.....	32
Figura 7 - Geração da quimiluminescência a partir das emissões (a) direta e (b) indireta.....	34
Figura 8 - Mecanismos diferentes de excitação dos grupos carbonila.....	34
Figura 9 - Representações de cadeias poliméricas (a) cadeia sem ramificações (b) cadeia com ramificações e (c) cadeia reticulada (d) estrutura molecular tridimensional.....	35
Figura 10 - Representações esquemáticas dos copolímeros (a) aleatório (b) alternado (c) em bloco (d) enxertado. Os dois tipos de unidades repetidas diferentes são representados por círculos pretos e vermelhos.....	37
Figura 11 - Fórmula estrutural do etileno-propileno-monômero-dieno (EPDM).....	40
Figura 12 - Dienos DCPD, ENB e 1,4 HD.....	40
Figura 13 - Esquema de funcionamento do viscosímetro <i>Mooney</i>	42
Figura 14 - Estruturas do óxido de etileno e do grupo glicidil.....	43
Figura 15 - Reação de síntese do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)	44
Figura 16 - Estrutura do Novolac (epóxi-fenol).....	45
Figura 17 - Reação de síntese do perácido.....	46
Figura 18 - Estrutura de uma resina de perácido típica. Nomenclatura IUPAC 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato.....	47
Figura 19 - Estrutura do tetraglicidil metileno dianilina.....	47
Figura 20 - Estrutura do Novolac sintetizado do bisfenol A.....	47
Figura 21 - Extrusora AXL16LD40 do CETER do IPEN-CNEN/SP.....	48
Figura 22 - Prensa térmica Jundiaí Ciola do DEM-UPM.....	49
Figura 23 - Acelerador de elétrons Dynamitron JOB188.....	50
Figura 24 - Máquina Universal de ensaios INSTRON Q-Test, modelo 5567.....	52
Figura 25 - Deformação sofrida por amostra viscoelástica quando submetida a uma tensão senoidal.....	54
Figura 26 - Analisador termomecânico dinâmico da INSTRUMENTS modelo DMA 8000.....	54
Figura 27 - Três modos de termogravimetria (a) dinâmica; (b) quasi-isotérmica; (c) isotérmica.....	55
Figura 28 - Termobalança modelo TGA-DSC SDT Q600 da TA Instruments.....	56
Figura 29 - Esquema de um lumiômetro típico usado para realização de ensaios de quimiluminescência.....	57

Figura 30 - Esquema óptico de um espectrômetro FTIR.....	58
Figura 31 - Equipamento modelo Spectrum One da Perkin Elmer, acoplado com o acessório ATR.....	59
Figura 32 - Esquema óptico de um acessório ATR.....	59
Figura 33 - Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura.....	60
Figura 34 - Representação esquemática do canhão de elétrons do tipo tríodo...	61
Figura 35 - Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JSM 6510 da JEOL.....	62
Figura 36 – Amostras das blendas DGEBA/EPDM.....	63
Figura 37 - Resistência à tração das amostras de DGEBA/EPDM.....	65
Figura 38 – Alongamento na ruptura das amostras de DGEBA/EPDM.....	65
Figura 39 – Módulo de elasticidade das amostras de DGEBA/EPDM.....	66
Figura 40 – Curvas de DMA das amostras de 100%EPDM – 0kGy.....	67
Figura 41 – Curvas de DMA das amostras de 100%EPDM – 30kGy.....	67
Figura 42 – Curvas de DMA das amostras de 100%EPDM – 60kGy.....	68
Figura 43 – Curvas de DMA das amostras de 25%DGEBA+75%EPDM – 0kGy..	68
Figura 44 – Curvas de DMA das amostras de 25%DGEBA+75%EPDM –30kGy..	69
Figura 45 – Curvas de DMA das amostras de 25%DGEBA+75%EPDM – 60kGy..	69
Figura 46 – Curvas de DMA das amostras de 50%DGEBA+50%EPDM – 0kGy..	70
Figura 47 – Curvas de DMA das amostras de 50%DGEBA+50%EPDM – 30kGy..	70
Figura 48 – Curvas de DMA das amostras de 50%DGEBA+50%EPDM – 60kGy..	71
Figura 49 - Curvas termogravimétricas das amostras de 100%EPDM.....	73
Figura 50 - Curvas termogravimétricas das amostras de 25%DGEBA+75%EPDM..	74
Figura 51 - Curvas termogravimétricas das amostras de 50%DGEBA+50%EPDM..	74
Figura 52 - Curvas isotérmicas de quimiluminescência para as amostras de 100%EPDM.....	76
Figura 53 - Curvas isotérmicas de quimiluminescência para as amostras de 25%DGEBA+75%EPDM.....	77
Figura 54 - Curvas isotérmicas de quimiluminescência para as amostras de 50%DGEBA+50%EPDM.....	77
Figura 55 - Curvas não isotérmicas de quimiluminescência para as amostras de 100%EPDM.....	78
Figura 56 - Curvas não isotérmicas de quimiluminescência para as amostras de 25%DGEBA+75%EPDM.....	78
Figura 57 - Curvas não-isotérmicas de quimiluminescência para as amostras de 50%DGEBA+50%EPDM.....	79
Figura 58 - Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C1 – 0 kGy.....	81
Figura 59 - Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C1 –30 kGy.....	81
Figura 60 - Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C1 – 60 kGy.....	82

Figura 61 - Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C2 – 0 kGy.....	82
Figura 62 - Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C2 – 30 kGy.....	83
Figura 63 - Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C2 – 60 kGy.....	83
Figura 64 - Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C3 – 0 kGy.....	84
Figura 65 - Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C3 – 30 kGy.....	84
Figura 66 - Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C3 – 60 kGy.....	85
Figura 67 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV, para a amostra de 100 %EPDM - 0 kGy. Ampliação de 330X.....	86
Figura 68 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV, para a amostra de 100 % EPDM - 60 kGy. Ampliação de 330X.....	86
Figura 69 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV, para a amostra de 50 % DGEBA - 0 kGy. Ampliação de 330X.....	87
Figura 70 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV, para a amostra de 50 % DGEBA – 60 kGy. Ampliação de 330X.....	87
Figura 71 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV, para a amostra de 25 % DGEBA – 0 kGy. Ampliação de 330X.....	88
Figura 72 - Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV, para a amostra de 25 % DGEBA – 60 kGy. Ampliação de 330X.....	88
Figura 73 – Comparativo entre as microestruturas das blendas obtidas por meio das micrografias.....	90

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

ATR - Refletância Total Atenuada

BLN – Borracha líquida natural

CL - Quimiluminescência

CNEN – Comissão Nacional de Energia Nuclear

CETER - Centro de Tecnologia das Radiações

D – Dose absorvida

DCPD - Diciclopentadieno

dE – Energia média depositada

DEM-UPM – Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie

DGEBA – Diglicidil éter de bisfenol A

D_{gel} – Quantidade de energia absorvida do polímero não solúvel

DMA – Análise termomecânica dinâmica

DP – *Degree of polymerization*

EB – Radiação por feixe de elétrons

EEW – *Epoxy Equivalent Weight*

ENB – Etilideno Norborneno

EPDM - Etileno-propileno-monômero-dieno

FIR – Frequência na região longínqua

FTIR – Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho por Transformada de Fourier

G(X) – Taxa radioquímica de reticulação

G(S) – Taxa radioquímica de degradação

HD – 1,4-hexadieno

ICPE-CA - Departamento de Materiais Avançados do Instituto Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento para Engenharia Elétrica de Bucareste na Romênia

IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

IR – Espectro no infravermelho

IUPAC – *International Union and Pure and Applied Chemistry*

LET – Transferência de energia linear

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão
MIR – Frequência na região média
MO – Microscopia ótica
NIR – Frequência na região próxima
PCB – Placa de circuito impresso
PLR – Polímero Líquido Reativo
REM – Radiação eletromagnética ionizante
S – Fração insolúvel do polímero em determinado solvente
TETA – Trietilenotetramina
 T_m – Temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos
 T_g – Temperatura de transição vítrea
TGA – Análise termogravimétrica
UV – Radiação ultravioleta

LISTA DE SÍMBOLOS

% - Porcentagem

MGy – Megagray

α – Partícula energética do núcleo do átomo de hélio

β^- - Elétrons

β^+ - Pósitrons

nm – Nanômetro

eV – Elétron volt

Co – Elemento químico cobalto

MeV – Megaelétron volt

Z – Número atômico

A – Número de massa

Gy – Gray

J – Joule

kg – Quilograma

C-C – Ligação simples entre átomos de carbono

kJ/mol – Quilo joule por mol

$h\nu$ – Fótons de alta energia

e^- - Elétron

$M^{\bullet+}$ - Cátion radical

M^* - Macromolécula excitada

νi – Taxa de iniciação

M – Macromolécula

$\mathcal{K}i[M]$ - Taxa de formação de radicais

rad – *Radiation absorbed dose*

$\bar{M}$ – Massa molar média

N_A – Número de Avogadro

MM – Massa molar do monômero

U_2 – Grau de polimerização médio em massa

n – Grau de polimerização

Δ_{mix}^G = Energia livre de Gibbs da mistura

ϕ = Composição da mistura (fração em volume de um dos componentes)

α -epóxi - 1,2 epóxi
mPa.s – Milipascal segundo
g/Eq – Grama por equivalência
g/cm³ – Grama por centímetro cúbico
 μm – Micrômetro
p/p – Gramas de soluto em 100 g de solução
min – Minuto
°C – Grau Celsius
kGy/s – Quilogray por segundo
kGy – Quilogray
mA – Miliampère
m/min – Metro por minuto
mm/min – Milímetro por minuto
MPa – Megapascal
N₂ – Nitrogênio líquido
°C/min – Grau Celsius por minuto
Hz – Hertz
mm – Milímetro
mL/min – Mililitro por minuto
mg – Miligrama
cm⁻¹ – Centímetro elevado a menos um

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
1.1 Objetivos	22
1.1.1 Objetivo geral	22
1.1.2 Objetivos específicos	22
1.2 Justificativa	23
1.3 Originalidade	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1 Física das Radiações	24
2.2 Radiação Eletromagnética Ionizante (REM)	24
2.2.1 Dose absorvida (D)	25
2.3 Radiação por feixe de elétrons (EB)	26
2.4 Modificação radioquímica em polímeros	27
2.4.1 Reticulação e degradação	30
2.4.2 Quimiluminescência (CL)	33
2.5 Polímeros	35
2.5.1 Copolímeros	36
2.6 Blendas poliméricas	37
2.6.1 Miscibilidade e compatibilidade	38
2.7 Elastômero EPDM	39
2.7.1 Propriedades de processamento para obtenção do EPDM	41
2.8 Resina Epóxi	42
2.8.1 Tipos de resina epóxi	45
3 MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 Matérias-primas	48
3.2 Métodos	48
3.2.1 Preparação das blendas DGEBA/EPDM	48
3.2.2 Irradiação das amostras	50
3.2.3 Propriedades estudadas	51
3.2.3.1 Propriedades mecânicas	51
3.2.3.1.2 Resistência à tração e alongamento na ruptura	52
3.2.3.2 Propriedades térmicas	53
3.2.3.2.1 Análise termomecânica dinâmica (DMA)	53
3.2.3.2.2 Análise termogravimétrica	55
3.2.3.3 Ensaio de quimiluminescência	56
3.2.3.4 Ensaio de Intumescimento	57
3.2.3.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	58
3.2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.2 Ensaio mecânicos e temperatura de transição vítrea (Tg)	63
4.2 Análise termogravimétrica	72
4.3 Quimiluminescência	74
4.5 intumescimento	85
4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	85
5 CONCLUSÕES	91
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	93
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94
ANEXO A – Folha de dados para a matéria-prima DGEBA	99
ANEXO B – Folha de dados para a matéria-prima EPDM	101

1 INTRODUÇÃO

O epóxi pertence a uma classe de polímeros indispensável para a indústria moderna. Em razão das suas propriedades físicas e aplicações, o epóxi tem sido pesquisado por uma gama de especialistas, dentre eles químicos, físicos e engenheiros de materiais.

A resina epóxi é bastante usada como matriz para compósitos de fibras reforçadas e como adesivos. Quando curada, as resinas epóxi são amorfas e possuem um grau de reticulação alto das cadeias poliméricas. Essa microestrutura resulta em propriedades excelentes para aplicação em estruturas de engenharia que necessitem de grande performance para temperaturas altas (JOHNSEN et al., 2006).

A incorporação de um elastômero ou um termoplástico na resina epóxi pode aumentar sua flexibilidade (tenacidade). O diâmetro das partículas varia de 1 a 5 μm com um volume que varia de 5 a 20% (JOHNSEN et al., 2006).

Várias pesquisas demonstraram que a resina epóxi quando carregada com um elastômero, modifica suas propriedades mecânicas quando comparada a uma resina epóxi comum.

Os compostos de resina epóxi com etileno-propileno-monômero-dieno (EPDM), borracha líquida natural (BLN) e polímero líquido reativo (PLR) têm sido estudados por alguns autores, dentre eles podem-se destacar vários trabalhos citados a continuação.

SALEH et al. (2014) estudaram os efeitos da incorporação da borracha líquida natural (BLN) como modificadores da resina epóxi. Os ensaios mostraram que a temperatura de transição vítrea (T_g) diminuiu com o aumento da BLN e houve leve diminuição nos valores para os ensaios mecânicos de tração e flexão. Houve um aumento na resistência ao impacto e na deformação.

SCHÖBERLEITNER et al. (2013) apresentaram um estudo sobre três diferentes componentes para aumentar a flexibilidade da resina epóxi para uso em tubulações. Uma comparação com a resina epóxi pura mostrou que o módulo de elasticidade e resistência à flexão diminuiu. A aplicação como selante em tubulações de ferro fundido cinzento levou a uma redução da deformação em comparação com o teste comum de tração para os materiais puros.

Existem outras pesquisas com materiais que são adicionados à resina epóxi em busca de alterar suas propriedades mecânicas e alterar sua rigidez (GOPE e SINGH, 2011; WETZEL et al., 2006; TANG et al., 2011; RATNA et al., 2003; BALAKRISHNAN et al., 2005), porém, os estudos envolvendo resina epóxi carregada com o elastômero EPDM e a posterior análise das suas propriedades mecânicas, térmicas, microscópicas e de quimiluminescência e o efeito após a radiação ionizante por feixe de elétrons, não foram encontrados na literatura.

Em relação à irradiação de polímeros pode-se dizer que muitas vezes eles são irradiados para melhorar suas propriedades físico-químicas. A radiação ionizante, ao interagir com os polímeros, transfere energia aos átomos da cadeia polimérica, provocando modificações que podem ser permanentes na sua estrutura físico-química. Tais modificações podem resultar na reticulação ou na cisão das cadeias poliméricas, que são processos simultâneos e concorrentes, e cuja preponderância de um ou de outro depende principalmente da dose de radiação com que foi tratado o material, do tipo do polímero e das condições de irradiação (EVORA et al., 2002).

Durante as últimas décadas vem crescendo a utilização industrial da radiação ionizante para reticular termoplásticos com resultados bons em vários setores (ULANSKI et al., 2002).

Estes plásticos modificados por radiação ionizante não competem somente com os não modificados, mas também com os não termoplásticos, os termofixos, onde o fator custo da matéria-prima deixa de ser decisivo, dando lugar à viabilidade econômica do processo como um todo, desde o custo de produção do polímero, incluindo qualidade, armazenamento e transporte (EVORA, 2001).

Nos últimos anos, aceleradores de elétrons têm sido utilizados na indústria de cura de adesivos, tintas e vernizes, de reticulação de isolamento de cabos elétricos, espumas de polietileno, pré-vulcanização de componentes para pneus, na produção de tubos e embalagens termoretráteis para alimentos, materiais biomédicos, fitas adesivas, entre outros (SINGH e SILVERMAN, 1992).

Vários estudos sobre o efeito da radiação em diferentes tipos de polímeros já foram realizados no Centro de Tecnologia das Radiações (CETER) do IPEN dentro da linha de pesquisa “Processamento e modificação de polímeros por radiação”.

Muitos trabalhos já foram pesquisados dentro dessa linha de pesquisa (MOURA et al., 2002; ISOLDI et al., 2002; MESQUITA, 2002; MESQUITA, 2003; LANDI, 2003). O estudo do efeito da radiação em polímeros vem crescendo muito em razão das grandes possibilidades de modificação de suas propriedades pela radiação, sem a formação de resíduos. A interação da radiação ionizante com os polímeros produz principalmente cátions, ânions, espécies excitadas, radicais livres dentre outras.

VIGNOUD et al. (2001) avaliaram o efeito do processo de irradiação por elétrons nas propriedades mecânicas e na mobilidade da resina epóxi DGEBA/TETA. Os resultados mostraram que houve diminuição da temperatura de transição vítrea e do módulo elástico dentro da resina polimérica, mais especificamente na região borrachosa. As amostras foram irradiadas com doses de 2 MGy e 5 MGy. Quanto maior a dose de radiação, menor os valores encontrados para a temperatura de transição vítrea. Observou-se que o processo de irradiação acelerou a mobilidade molecular e diminuiu a temperatura de transição vítrea resultante do rompimento das cadeias poliméricas.

1.1 Objetivos

O objetivo geral e os objetivos específicos são apresentados nas seções terciárias 1.1.1 e 1.1.2 respectivamente.

1.1.1 Objetivo geral

Preparar o composto à base da resina epóxi diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) com EPDM, ambos em diferentes proporções para a obtenção de blendas de DGEBA/EPDM e estudar os efeitos da radiação ionizante a 30 e 60 kGy.

1.1.2 Objetivos específicos

Caracterizar as blendas obtidas realizando ensaios mecânicos de tração e alongamento na ruptura, ensaios térmicos (DMA e TGA), quimiluminescência, análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV), intumescimento e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Estudar os efeitos da radiação ionizante por feixe de elétrons, em diferentes doses, nas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas, intumescimento, espectroscopia por absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e de quimiluminescência das blendas.

Comparar os resultados das propriedades das blendas não irradiadas com as irradiadas.

1.2 Justificativa

Com este estudo pretende-se obter uma blenda polimérica com propriedades melhores do que a da resina epóxi pura. Sendo assim pode-se ter um melhor custo benefício com a utilização deste composto. Estas blendas, objeto deste estudo, podem ser usadas nas diferentes aplicações da resina epóxi, devido à melhoria apresentada nas suas propriedades quando submetida à radiação ionizante, podendo ser utilizadas em aplicações que necessitem de um material de resistência alta para aplicações industriais diversas.

1.3 Originalidade

A originalidade deste trabalho consiste na irradiação com feixe de elétrons da blenda de DGEBA/EPDM, o que não foi encontrado na literatura, e fazer um estudo de suas propriedades mecânicas, térmicas, morfológicas e de quimiluminescência. Assim sendo, estudou-se o efeito da radiação ionizante por feixe de elétrons sobre as propriedades da resina epóxi com o elastômero EPDM e comparar suas propriedades com as blendas não irradiadas e com o elastômero EPDM puro. A possibilidade de desenvolver um novo material a partir de outro preexistente melhorando suas propriedades, é de suma importância para aplicações que necessitem de materiais de grande resistência mecânica, química e térmica.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo foi realizado uma revisão bibliográfica sobre o assunto abordado neste trabalho.

2.1 Física das Radiações

Física das Radiações é o nome dado a uma área da Física que estuda a interação das radiações ionizantes com a matéria.

A radiação é uma forma de energia emitida por uma fonte. Essa radiação se propaga no ar, no vácuo ou em outros meios materiais por meio de partículas atômicas ou subatômicas energéticas como partículas α (núcleo do átomo de hélio), β^- (elétrons) e β^+ (pósitrons), prótons, nêutrons e as ondas eletromagnéticas (OKUNO e YOSHIMURA, 2010).

Na Tabela 1, apresenta-se as energias e os comprimentos de onda de diferentes tipos de radiação.

Tabela 1 – Energias de diferentes tipos de radiação

Radiação	Comprimento de onda (nm)	Energia (eV)
Visível	380-800	1,5-3,2
UV	10-380	3,2-124,0
Raios X	10^{-5} -10	10^2 - 10^8
Raios γ (Co^{60})	$1,06 \times 10^{-3}$ e $9,33 \times 10^{-4}$	$1,17 \times 10^6$ e $1,33 \times 10^6$
Feixe de elétrons	2×10^{-2} – 10^{-4}	50×10^3 - 10×10^6

Fonte: adaptado de ALLONAS et al., 2012.

2.2 Radiação Eletromagnética Ionizante (REM)

A radiação eletromagnética ionizante ou radiação ionizante é definida na maioria dos casos como um conjunto de partículas – os fótons. É qualquer radiação com ou sem massa de repouso que pode remover elétrons de átomos e moléculas por meio de transferência de energia e movimento. Pode-se compreender como radiações ionizantes a radiação eletromagnética (raios X, raios gama, fótons de aniquilação), partículas carregadas rápidas (alfa, beta, elétrons Auger e feixes produzidos em aceleradores de partículas como elétrons), pósitrons, prótons,

dêuterons, íons em geral e produtos de fissão nuclear além da radiação cósmica e os nêutrons livres com quaisquer energia cinética e origem (YOSHIMURA, 2009).

Na Tabela 2, apresentam-se as principais interações que ocorrem na matéria de acordo com a probabilidade, ou seja, em ordem de ocorrência em função da energia do fóton.

Tabela 2 – Interações da REM com a matéria e suas consequências

Interação	O que muda no meio	O que muda na radiação incidente	Radiação ionizante produzida	Energia do fóton
Espalhamento coerente (espalhamento da radiação pelo átomo)		Direção de propagação	REM espalhada de mesma energia	Baixa
Efeito Fotoelétrico (ejeção de elétron ligado)	Ionização e excitação do átomo, recuo do núcleo	Fóton é absorvido	Elétron rápido, raios X característicos, elétrons Auger	Baixa
Efeito Compton (espalhamento do fóton por um elétron)	Ionização do átomo	Fóton perde energia e muda de direção	Elétron rápido, fóton com menor energia, espalhado	Intermediária
Produção de Pares (energia do fóton é consumida na criação do par)	Recuo do núcleo; aniquilação do pósitron	Fóton é absorvido	Elétron e pósitrons rápidos, raios X de aniquilação	Limiar de energia mínimo do fóton (1,022 MeV)
Reação Fotonuclear (ejeção de nucleon ligado)	Núcleo modificado (Z ou A) e excitado	Fóton é absorvido	Partículas subnucleares, em geral nêutrons	Deve ser superior à energia de ligação de nucleons (em geral mais de 10 MeV)

Fonte: adaptado de YOSHIMURA, 2009.

2.2.1 Dose absorvida (D)

É a energia média (dE) depositada pela radiação ionizante na matéria de massa dm , num ponto de interesse. A Equação 1 apresenta a relação da energia média depositada na matéria.

$$D = \frac{dE}{dm} \quad (1)$$

A unidade de medida utilizada para expressar a interação da REM com a matéria é o *Gray* (Gy), sendo que:

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/Kg}$$

Essa grandeza vale para qualquer meio, para qualquer tipo de radiação e qualquer geometria de irradiação.

2.3 Radiação por feixe de elétrons (EB)

A radiação por feixe de elétrons (EB) pode ser utilizada para provocar mudanças específicas em um material. A energia da radiação é próxima ou maior do que a energia das ligações químicas.

No processo de irradiação de um material por feixe de elétrons, as partículas ou fótons transferem sua energia para as moléculas, desencadeando um processo de ionização e a formação de componentes intermediários. Por exemplo, a radiação por feixe de elétrons é capaz de polymerizar materiais de espessura maior se comparado com a radiação ultravioleta (UV). Na Figura 1, é mostrado o poder de penetração da radiação por feixe de elétrons em comparação com a radiação ultravioleta ou luz visível (UV) (ALLONAS et al., 2012).

Figura 1 – Comparação do poder de penetração entre a radiação UV e a radiação EB

Fonte: adaptado de ALLONAS et al., 2012.

No processo de irradiação por feixe de elétrons é utilizado um processador de radiação ionizante.

O canhão de elétrons é colocado em uma câmara de vácuo e submetido a alta tensão, provocando emissão de elétrons cujo excesso de energia corresponde a carga do elétron pela aceleração da voltagem. Os elétrons saem da câmara de vácuo através de uma fina folha de titânio e penetram o material exposto. Posteriormente, eles são coletados por um prato de metal. A distância entre a fonte de elétrons e o material deve ser a mais curta possível. O canhão de elétrons é

mantido sob atmosfera de nitrogênio para que não ocorra a interação dos elétrons com o oxigênio presente no ar atmosférico.

Na Figura 2, é mostrado um processador típico de radiação ionizante.

Figura 2 – Processador típico de radiação ionizante

Fonte: adaptado de ALLONAS et al., 2012.

2.4 Modificação radioquímica em polímeros

A modificação de polímeros pelos processos de irradiação, teve início no começo da década de 1950 com experimentos sobre a reticulação de polietileno realizado por Charlesby e Dale.

A radiação ionizante provoca mudanças profundas na estrutura molecular do polímero. As mudanças provocadas pela dissipação de energia da radiação incidente, depende da transferência de energia linear (LET). A radiação gama tem baixa LET, enquanto a radiação por feixe de elétrons desprende energia alta por unidade de energia linear. Em determinadas situações, a EB é mais eficiente do que a exposição à radiação eletromagnética, isto porque a radiação eletromagnética possui um poder de penetração maior. É de grande importância a estabilidade radioquímica, a energia de ligação existente entre os átomos de carbono (C-C), muda de acordo com a classificação do átomo de carbono em uma cadeia molecular (carbono primário, secundário, terciário e quaternário). A energia

necessária para a cisão das ligações C-C nos carbonos primários, é de 348 kJ/mol, enquanto nos carbonos quaternários é necessário somente 327 kJ/mol. Quanto maior o nível de ramificações, mais baixa será a estabilidade radioquímica devido ao processo de transferência de energia. Quando o processo de irradiação se dá com uma fonte de energia alta, as cisões das cadeias poliméricas não são completamente aleatórias (ARNDT e LECHNER, 2013).

As modificações introduzidas nas moléculas poliméricas por radiação ionizante dependem também do tipo e das características dos polímeros (massa molar, grau de cristalinidade e estrutura molecular) e das condições e do meio em que os polímeros foram irradiados (presença de oxigênio ou atmosfera inerte, solventes e aditivos) (TIMUS et al., 2000).

O processo é iniciado com a ejeção de elétrons secundários com energia cinética necessária para induzir ionizações.

Esse processo resulta na formação de moléculas ionizadas e moléculas excitadas que posteriormente se recombinaem ou se dissociam para produzir radicais livres ou íons.

A formação de radicais livres é o processo mais importante da interação da radiação ionizante com os polímeros. Estes radicais livres têm uma participação importante nas reações químicas que ocorrem nos polímeros irradiados (TABATA, 1983).

Na Equação 2, é mostrado o mecanismo geral de ocorrência após a presença de radiação de alta energia na macromolécula, induzindo a ionização e a formação do radical livre, sendo:

$h\nu$ – Fótons de alta energia

e^- - Elétron

$M \bullet^+$ - Cátion radical

M^* - Macromolécula excitada

(2)

A formação de radicais livres é capaz de iniciar reações de polimerização ou outras reações envolvendo os radicais livres nas moléculas dos polímeros como reticulação, cisão das cadeias, ramificação e reações de oxidação.

Na Figura 3, são mostradas as modificações químicas ocorridas nos polímeros após processo de radiação por feixe de elétrons.

Figura 3 – Modificações químicas nos polímeros após processo de irradiação por feixe de elétrons

Fonte: ALLONAS et al., 2012.

ALLONAS et al. (2012) descreveram que a taxa de iniciação (ν_i) de reações de polimerização ou reações envolvendo radicais livres, depende da dose absorvida (D) e da taxa de formação de radicais ($\mathcal{K}i[M]$) (Equação 3).

Na Tabela 3, apresenta-se diferentes aplicações industriais para os materiais poliméricos submetidos ao processo de irradiação.

Tabela 3 - Aplicações industriais de materiais poliméricos após o processo de irradiação

APLICAÇÃO	DOSE (kGy)
Esterilização de embalagens para conservação de alimentos	1-25
Esterilização de materiais de uso na medicina	20-30
Reticulação	100-300
Ramificação	50-200
Revestimento	20-50
Reciclagem	100-300
Despolimerização	80-2000

Fonte: adaptado de ARNDT e LECHNER, 2013.

A atração Coulombiana produz cátions que desaparecem após a recombinação com os elétrons. Esse fenômeno produz uma macromolécula muito excitada. As macromoléculas que se encontram em estado excitado, decaem para o estado fundamental, emitindo fluorescência e fosforescência por meio da cisão heterolítica (DE PAOLI, 2008; FERRO, 2009).

Assim pode-se ter a recombinação de radicais livres adjacentes levando a reticulação ou ciclização de polímeros por meio da união de duas moléculas poliméricas formando estruturas tridimensionais interligadas. Também, pode-se ter a degradação que é a cisão da estrutura molecular do polímero, formando moléculas menores, oligômeros e monômeros.

2.4.1 Reticulação e degradação

As radiações de energia alta como raios X, raios gama e feixe de elétrons, resultam em processos que desencadeiam a reticulação e a degradação de materiais poliméricos.

Enquanto a reticulação cria ligações entre as cadeias moleculares adjacentes, aumentando sua massa molar devido a formação de estruturas tridimensionais melhorando suas propriedades mecânicas e químicas, a degradação diminui a massa molar dos polímeros e podem gerar produtos de oxidação (ARNDT e LECHNER, 2013).

Na Figura 4, é mostrado um mecanismo simplificado dos processos de reticulação e degradação. Durante o processo de degradação é desencadeado o processo de oxidação da cadeia polimérica. O processo de oxidação altera a massa

molar do polímero devido a formação de produtos como gás hidrogênio (H_2), gás carbônico (CO_2) e água (H_2O).

Figura 4 – Mecanismo simplificado dos processos de reticulação e degradação

Fonte: ALLONAS et al., 2012.

O mecanismo comum das reações de reticulação por radiação ionizante, envolve a abstração do hidrogênio irradiado da cadeia polimérica, criando assim um radical.

Na Figura 5, é mostrado o mecanismo geral da reação de reticulação que ocorre em uma cadeia polimérica após o processo de irradiação.

Figura 5 – Mecanismo geral da reação de reticulação em uma cadeia polimérica

Fonte: DE PAOLI, 2008.

No caso do mecanismo da degradação por radiação ionizante, ocorre a partir da quebra ou ruptura da ligação C-C induzida pela radiação.

Na Figura 6, é mostrado o mecanismo geral da reação de cisão heterolítica (o par de elétrons fica ligado somente a um dos fragmentos, formando

ânions) que ocorre em uma cadeia polimérica após a radiação ionizante, dando início a degradação.

Figura 6 – Cisão heterolítica em uma cadeia polimérica após o processo de irradiação

Fonte: DE PAOLI, 2008.

O equilíbrio entre as reações de reticulação (X) e as reações de degradação por meio da cisão de cadeias poliméricas (S), é dado pela quantidade de moléculas transformadas para cada 100 eV de energia absorvida $G(X)$ e $G(S)$ respectivamente. O primeiro corresponde aos polímeros que possuem uma taxa radioquímica de reticulação elevada $G(X)$, e a outra corresponde aos polímeros que possuem uma taxa radioquímica de degradação elevada $G(S)$. Essas categorias não são totalmente distintas devido ao fato de alguns polímeros possuírem valores próximos da $G(X)$ e a $G(S)$ (ARNDT e LECHNER, 2013).

Por meio de um controle rígido de taxa de dose, bem como da presença de outros componentes, a $G(X)$ e a $G(S)$, podem ser controladas com o objetivo de melhorar as propriedades dos polímeros irradiados.

Como comentado nessa seção, quando ocorrem reações de reticulação nos polímeros irradiados, há um aumento da massa molar e como consequência, uma elevação da temperatura de transição vítrea (T_g) do material. Como resultado, tem-se o aumento da fração insolúvel em um determinado solvente (S). Durante o processo de degradação, a porcentagem da fração insolúvel é menor se comparado ao processo de reticulação.

A quantidade de energia absorvida por um polímero não solúvel (D_{gel}) é medida em *radiation absorbed dose* (*rad*) e é expressa pela Equação 4:

$$D_{gel}(rad) = \frac{NA}{6,24 \cdot 10^{11} \cdot \bar{M}} \cdot \frac{1}{2G(X) - G(S)/2} \quad (4)$$

Em que:

$\bar{M}$ – Massa molar média

NA – número de Avogadro

Experimentalmente, pode-se determinar a relação entre a $G(S)$ e a $G(X)$ por unidade de dose (D) por monômero, medindo-se a fração de material insolúvel

em um determinado solvente por gravimetria, utilizando-se a equação de Charlesby e Pinner (Equação 5).

$$S + S^{\frac{1}{2}} = \frac{G(S)}{2G(X)} + \frac{100NA}{[U_2.G(X).MM.D]} \quad (5)$$

Em que:

MM – Massa molar do monômero

D – Dose de radiação

U_2 – grau de polimerização médio em massa

Na Tabela 4, apresenta-se os valores da $G(X)$ e da $G(S)$ calculados para diferentes tipos de polímeros determinados com a ajuda dos métodos citados nessa seção. Na Tabela 4, também é apresentado o processo predominante por efeito da radiação.

Tabela 4 – Valores da $G(X)$ e da $G(S)$ para diferentes tipos de polímeros e o processo predominante

POLÍMERO	G(X)	G(S)	PROCESSO PREDOMINANTE
Polietileno	300	90	Reticulação
Polipropileno	250	110	Reticulação
Polibutadieno	380	-x-	Reticulação
Poli(metil metacrilato)	-x-	120-350	Cisão
Poli(cloreto de vinila)	33	23	Reticulação
Poli(tetrafluoroetileno)	1,85	-x-	Reticulação
Poli(fluoreto de vinilideno)	1,7	1,3	Reticulação
Poliestireno	5	2	Reticulação

Fonte: adaptado de ALLONAS et al., 2012.

2.4.2 Quimiluminescência (CL)

A quimiluminescência (CL) é um método direto para o estudo dos processos de degradação em materiais orgânicos, especialmente polímeros.

Ao contrário dos processos fotoluminescentes¹, a CL baseia-se na emissão de luz a partir de uma espécie excitada gerada durante uma reação química.

¹Nos processos fotoluminescentes (fosforescência e fluorescência) a molécula emite luz após a absorção de fótons (SOTOMAYOR et al., 2008).

Durante o processo de quimiluminescência dois tipos de emissão são identificados, a emissão direta e a emissão indireta. Na emissão direta, a molécula excitada pode decair para o estado fundamental emitindo luz. Na emissão indireta, a molécula excitada transfere energia para um aceptor e a partir desse se origina a emissão.

Na Figura 7, é mostrado o mecanismo da geração de quimiluminescência a partir das emissões direta e indireta.

Figura 7 – Geração da quimiluminescência a partir das emissões (a) direta e (b) indireta.

Fonte: SOTOMAYOR et al., 2008.

A emissão de luz nas medições de quimiluminescência em materiais poliméricos significa a fosforescência dos grupos carbonila no estado tripleto que são formados durante a oxidação do substrato.

Segundo ARNDT e LECHNER (2013), diversos pesquisadores propuseram mecanismos diferentes para a excitação dos grupos carbonila no estado tripleto (Figura 8).

Figura 8 – Mecanismos diferentes de excitação dos grupos carbonila

Fonte: ARNDT e LECHNER, 2013.

2.5 Polímeros

A palavra polímero tem origem grega e foi criada por Berzelius em 1832 para designar compostos que possuem massas molares variadas e distinguir dos isômeros, que possuem a mesma massa molar (MANO e MENDES, 2004).

De acordo com a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), polímero é uma substância composta por macromoléculas. Uma macromolécula ou molécula polimérica, possuem unidades químicas que se repetem ao longo da cadeia chamados de monômeros ou meros. O número de meros em uma cadeia polimérica é chamado de grau de polimerização (n) ou *degree of polymerization (DP)*. Normalmente, um monômero é composto por mais de cinco e menos do que quinhentos átomos. O termo polímero é usado quando dez ou mais monômeros estão juntos e interligados. Quando a quantidade de monômeros é inferior, dá-se o nome de oligômeros (MANO e MENDES, 2004; ARNDT e LECHNER, 2013).

Na Figura 9, são mostradas as representações de cadeias poliméricas.

Figura 9 – Representações de cadeias poliméricas (a) cadeia sem ramificações (b) cadeia com ramificações e (c) cadeia reticulada (d) estrutura molecular tridimensional

Fonte: CALLISTER e RETHWISCH, 2013

Os polímeros possuem duas características fundamentais que são sua estrutura química e sua distribuição da massa molar. Na Tabela 5, é apresentada a classificação dos polímeros de acordo com a característica do monômero.

Tabela 5 – Classificação dos polímeros de acordo com a característica do monômero

Característica	Propriedade
Origem do polímero	Natural, sintético
Estrutura do monômero	Alifático, aromático, heterocíclico, organometálico
Encadeamento de um único monômero	Homopolímeros (linear, reticulada, ramificada e em rede)
Encadeamento de dois ou mais monômeros diferentes	Copolímeros
Processos de polimerização	Policondensação e poliadição
Isomeria geométrica	1,2; 1,4; cis, trans
Taticidade	Isotático, sindiotático e atático

Fonte: adaptado de ARNDT e LECHNER., 2013.

2.5.1 Copolímeros

Um copolímero é o encadeamento de dois ou mais monômeros diferentes ao longo de uma cadeia polimérica.

Os copolímeros são quimicamente heterogêneos e suas propriedades não dependem somente do tipo de monômero e da composição dos átomos que o compõem, mas também do rearranjo entre os monômeros no encadeamento da cadeia polimérica. A copolimerização é o processo de síntese do copolímero, com a intenção de modificar suas propriedades para necessidades específicas como modificação na T_g e na plasticidade interna, redução da cristalinidade, melhoria das propriedades mecânicas e aumento da solubilidade. Dependendo do processo de copolimerização e das proporções em massa utilizadas dos monômeros, podem ocorrer rearranjos distintos ao longo da cadeia polimérica denominados como copolímero aleatório, copolímero alternado, copolímero em bloco e copolímero enxertado (ARNDT e LECHNER, 2013; MANO e MENDES, 2004; CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

Do ponto de vista químico é importante ressaltar que o homopolímero linear possui somente carbonos secundários e o homopolímero ramificado e o copolímero ramificado possuem somente carbonos terciários em sua cadeia principal. No caso do copolímero, a ramificação possui composição química diferente da cadeia principal (DE PAOLI, 2008).

Na Figura 10, são mostradas as representações esquemáticas dos copolímeros.

Figura 10 – Representações esquemáticas dos copolímeros (a) aleatório (b) alternado (c) em bloco (d) enxertado. Os dois tipos de unidades repetidas diferentes são representados por círculos pretos e vermelhos.

Fonte: CALLISTER e RETHWISCH, 2013

2.6 Blendas poliméricas

Uma blenda polimérica é uma mistura homogênea de duas ou mais espécies de polímeros. Na maioria dos casos uma blenda polimérica é homogênea quando as escalas do comprimento de onda são muito maiores do que o comprimento de onda da luz visível. Termodinamicamente, uma blenda polimérica é a solução de um polímero em outro polímero (ARNDT e LECHNER, 2013).

O objetivo da produção de blendas poliméricas é criar novos materiais sem que haja a necessidade de investir no desenvolvimento de novos monômeros ou de novos processos de polimerização (DE PAOLI, 2008).

Os constituintes de uma blenda podem ser separados fisicamente, respeitando a miscibilidade da mistura polimérica.

2.6.1 Miscibilidade e compatibilidade

A miscibilidade de um polímero corresponde a capacidade da mistura polimérica em formar uma fase única em determinadas condições de temperatura, pressão e da composição dos homopolímeros. A miscibilidade é definida pelas condições termodinâmicas de acordo com a energia livre de Gibbs na composição. Termodinamicamente a grande maioria dos polímeros são imiscíveis (WORK et al, 2004; ARNDT e LECHNER, 2013).

A Equação 6, descreve a condição suficiente e necessária de equilíbrio para uma mistura homogênea de dois polímeros de fase única, sendo:

Δ_{mix}^G = energia livre de Gibbs da mistura.

ϕ = composição da mistura (fração em volume de um dos componentes).

O sistema é instável se o valor da equação for negativo. O limítrofe para determinar se o sistema é estável ou instável, é quando o valor da Equação 6 se iguala a zero.

$$\left(\frac{\partial^2 \Delta_{mix}^G}{\partial \phi^2} \right)_{T,p} > 0, \quad (6)$$

A formação de uma fase única depende de uma série de variáveis da mistura polimérica como a estrutura química, a distribuição da massa molar e da estrutura molecular dos polímeros misturados. Com isso, pode-se classificar as blendas poliméricas em blenda polimérica miscível (blenda polimérica homogênea) e blenda polimérica imiscível (blenda polimérica heterogênea).

A compatibilidade de um polímero está relacionada com o uso de agentes compatibilizantes para modificar as propriedades de uma blenda polimérica imiscível e melhorar a adesão superficial, auxiliando na formação de uma interfase entre os componentes da mistura polimérica. Além do uso de um agente compatibilizante que são moléculas de massa molar baixa ou copolímeros, a compatibilização de uma blenda polimérica pode ser alcançada por meio de processos físicos, como a irradiação ou tratamento térmico. Por meio de um desses processos, obtêm-se uma blenda polimérica compatível, que nada mais é do que uma mistura polimérica imiscível, sendo que macroscopicamente suas

propriedades físicas são uniformes por todo o volume do material (DE PAOLI, 2008; ARNDT e LECHNER, 2013).

2.7 Elastômero EPDM

Diferentes polímeros e copolímeros que possuem temperatura baixa de transição vítrea podem ser reticulados. O produto resultante que exhibe propriedades elásticas é chamado de elastômeros ou borrachas (ARNDT e LECHNER, 2013).

O processo de vulcanização da borracha foi descoberto por Charles Goodyer em 1839 que observou uma sensível mudança no estado físico da borracha natural quando misturado ao enxofre. Este processo se tornou viável no ano de 1888 e foi consolidado pela introdução de aceleradores orgânicos em 1906 por George Oenstager.

A história dos elastômeros de etileno-propileno data de 1951 quando foi descoberta uma nova classe de catalisadores à base de alumínio vanádio, pelo pesquisador Karl Ziegler. As primeiras produções do copolímero etileno-propileno em escala grande datam do início da década de 1960.

Para o desenvolvimento correto de uma borracha, deve-se levar em consideração suas funções, bem como a eficácia de cada reagente em sua composição.

O terpolímero (polímero que possui três monômeros) de etileno-propileno-monômero-dieno (EPDM) é uma borracha que tem como característica principal a resistência à degradação pelo calor, luz, oxigênio e ozônio. A borracha EPDM é derivada da copolimerização dos monômeros de etileno, propileno e um não conjugado dieno, ou seja, este último monômero está presente no copolímero em quantidade menor, porém, não participa da cadeia estrutural principal (MORTON, 1999).

Na Figura 11, é mostrada a estrutura do etileno-propileno-monômero-dieno (EPDM).

Figura 11 – Fórmula estrutural do etileno-propileno-monômero-dieno (EPDM)

Fonte: adaptado de LANXESS, 2019.

Usualmente, são utilizados para obtenção do elastômero EPDM três tipos diferentes de dieno, que são o dicitlopentadieno (DCPD), 1,4 hexadieno (HD) e o etilideno norborneno (ENB).

Na Figura 12, é mostrada a estrutura de cada um dos dienos citados.

Figura 12 – Dienos DCPD, ENB e 1,4 HD

Dicitlopentadieno

Etilideno norborneno

1,4 Hexadieno

Fonte: MORTON, 1999.

Os copolímeros de EPDM apresentam uma pequena insaturação (ligação dupla ou tripla entre os átomos de carbono) residual, encontrada

periféricamente à cadeia molecular principal e é esta insaturação pendente que conduz a vulcanização por meio de enxofre, mais aceleradores.

Durante o processamento para obtenção dos copolímeros de etileno-propileno, as propriedades principais que são controladas para a produção e vulcanização são: massa molar (viscosidade *Mooney*), proporção entre etileno e propileno, distribuição da massa molar, conteúdo e teor do dieno e polímero estendido em óleo ou não estendido.

2.7.1 Propriedades de processamento para obtenção do EPDM

As propriedades de processamento para obtenção do elastômero EPDM são modificadas de acordo com o tipo de dieno utilizado.

O processo de vulcanização por enxofre utilizando o dieno ENB, proporciona um aumento na densidade de reticulação, faz com que a velocidade de vulcanização seja rápida e promove a redução das ramificações na estrutura do composto. Por tais propriedades, o dieno ENB é o mais utilizado para fabricação do EPDM. Quando se utiliza como terceiro monômero o dieno DCPD, o processo de vulcanização é mais lento se comparado ao dieno ENB devido a estabilidade das duas ligações presentes no ENB. Devido a esse fato, obtêm-se elastômeros vulcanizados com ótima resistência ao envelhecimento. Se o EPDM for formulado usando como terceiro monômero o dieno 1,4 HD, a velocidade de vulcanização será intermediária se comparado aos processos de obtenção do EPDM que utilizam os dienos ENB e DCPD respectivamente (ELASTOTEC, 2019).

A proporção entre etileno e propileno no EPDM classifica-o como amorfo ou semicristalino.

Os copolímeros de EPDM com teor de etileno abaixo de 60%, são tecnicamente considerados como amorfos e possuem uma processabilidade alta. Apresentam elasticidade elevada, propriedades ótimas para isolamento elétrico, resistência a flexão muito boa a baixas temperaturas e sua temperatura de transição vítrea (T_g) é observada a -60°C . Os copolímeros de EPDM com teor de etileno maior do que 60%, são classificados como semicristalinos e apresentam termoplasticidade maior. Admitem maior uso de cargas e plastificantes na composição, possuem resistência à ruptura e dureza elevada e sua resistência à flexão é pequena em temperaturas baixas (ELASTOTEC, 2019 e MORTON, 1999).

Em relação a viscosidade *Mooney*, os fabricantes fornecem uma variedade que vai de 15 a 90 *Mooney*, (ML 1+4 a 125°C). Quanto maior o índice de viscosidade, melhor são as propriedades mecânicas, porém, o processamento será mais difícil.

Na Figura 13, é mostrado um esquema de funcionamento do viscosímetro *Mooney*.

Figura 13 – Esquema de funcionamento do viscosímetro *Mooney*

Fonte: EMILIANI, 2011.

Para facilitar o processamento, os fabricantes adicionam quantidades estequiométricas de óleos extensores aos copolímeros dando origem ao EPDM estendido em óleo.

O elastômero EPDM que possui viscosidade *Mooney* alta, teor elevado de etileno e teor elevado de dieno, dão origem a um EPDM de custo baixo, com propriedades mecânicas boas e com tempo de vulcanização baixo.

2.8 Resina Epóxi

Inicialmente o termo resina foi usado para caracterizar as gotas sólidas ou líquidos muito viscosos de coloração amarelada, cobreada, âmbar, transparentes encontradas no tronco de árvores quando esses sofrem algum tipo de lesão. Essas resinas são formadas por terpenos, compostos orgânicos, óleos e ácidos carboxílicos. São insolúveis em água, possuem massa molar intermediária e amolecem gradativamente quando submetidos a aquecimento. Devido a esse

fato, o termo também é utilizado para designar as resinas sintéticas por apresentarem comportamento semelhante (MANO e MENDES, 2004; ECYCLE, 2019).

O epóxi pertence a uma classe de polímeros indispensável para a indústria moderna. Em razão das suas propriedades físicas e aplicações, o epóxi tem sido pesquisado por uma gama de especialistas, dentre eles químicos, físicos e engenheiro de materiais.

As sínteses de compostos de epóxi foram descobertas no início da década de 1890, mas somente em 1934, Schlack da *IG Farbenindustrie AG* na Alemanha, encontrou viabilidade na preparação e obtenção dos compostos de epóxi, incluindo o composto a base de bisfenol A e epicloridrina. A resina epóxi possui uma gama de aplicações atualmente. É usada em grande escala na proteção e revestimentos de materiais diversos, podendo ser utilizada como matriz para compósitos de fibras reforçadas, como adesivos, em aplicações estruturais como placas de circuito impresso (PCB), encapsulamento de semicondutores, moldes de injeção e fundição, pisos e laminados. Recentemente tem crescido o uso em tintas litográficas e fotoresistores para a indústria eletrônica (PHAM e MARKS, 2012).

A resina epóxi mais comum é o éter diglicidil de bisfenol A (DGEBA) que corresponde a mais de 75% do volume total de vendas no mundo. Quimicamente, uma resina epóxi contém mais do que um grupo α -epóxi (1,2-epóxi) situado em uma molécula, e pode ser convertida em sólido por um conjunto de reações termofixas (*thermosetting reaction*). O óxido de etileno é o tipo mais simples de 1,2-epóxi. Outro grupo comum nesse tipo de resina é o grupo glicidil (DODIUK e GOODMAN, 2014).

Na Figura 14, são mostradas as estruturas do óxido de etileno e o grupo glicidil.

Figura 14 - Estruturas do óxido de etileno e do grupo glicidil

Óxido de etileno

Grupo glicidil

Fonte: DODIUK e GOODMAN, 2014.

A resina epóxi foi descoberta e sintetizada por meio da reação do bisfenol A com a epicloridrina, por dois pesquisadores diferentes na década de 1930. Pierre Castan em 1936 em Zurique e Sylvan Greenlee descobriram a mesma resina, porém, com massa molar alta. O resultado foi o diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) que se transformou na resina epóxi mais comumente comercializada.

Na Figura 15, é mostrada a reação de síntese do DGEBA.

Figura 15 - Reação de síntese do diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

Fonte: PHAM e MARKS, 2012.

O DGEBA puro é um sólido cristalino com temperatura de fusão a 43°C e com massa epóxi equivalente (*EEW*) de 170.

A *EEW* é a massa da resina necessária para obter um equivalente do grupo funcional epóxi. É bastante utilizada para calcular as razões estequiométricas dos reagentes para formação ou cura das resinas epóxi. Está relacionado ao teor do grupo epóxi formado na resina epóxi e é dada por meio da Equação 7:

$$EEW = \frac{43,05}{\% \text{ grupo epóxi}} \times 100 \quad (7)$$

Em que 43,05 é a massa molar do grupo epóxi – C₂H₃O.

Quando curada, as resinas epóxi são amorfas e possuem um grau de reticulação alto nas cadeias poliméricas. Essa microestrutura resulta em

propriedades excelentes para aplicação em estruturas de engenharia que necessitem de performance boa para temperaturas altas (JOHNSEN et al., 2006).

2.8.1 Tipos de resina epóxi

A resina epóxi comercialmente utilizada possui massa molar de 380 g/mol. As resinas epóxi com massa molar alta são produzidas para reduzir a quantidade de epicloridrina e melhorar o desempenho da reação em condições alcalinas. Alterações são feitas na resina base para atingir determinadas propriedades plásticas. Há um aumento na reatividade, na densidade de reticulação, e na resistência química quando são utilizados Novolac® e alguns tipos de perácidos de epóxi na reação de síntese (DODIUK e GOODMAN, 2014).

Novolacs são grupos epoxidados de fenol-formaldeído ou substituídos por resinas fenol-formaldeído. Na Figura 16, é mostrada a estrutura do Novolac® e na Tabela 6, são apresentados os diferentes tipos de resina epóxi.

Figura 16 – Estrutura do Novolac® (epóxifenol)

Fonte: DODIUK e GOODMAN, 2014.

Tabela 6 - Diferentes tipos de resina epóxi

Produto	Viscosidade (mPa.s a 25°C)	EEW (g/Eq)
D.E.N. 431 (Dow Chem. Co.)	1,1 - 1,7x10 ³	172 - 179
D.E.N. 438-EK85 (Dow Chem. Co.)	0,1 - 1,6x10 ³	176 - 181
D.E.N. 438 (Dow Chem. Co.)	3,1 - 4,0x10 ⁴	176 - 181
D.E.N. 438-A85 (Dow Chem. Co.)	0,5 - 1,2x10 ³	176 - 181
D.E.N. 438-MK75 (Dow Chem. Co.)	200 - 600	176 - 181
D.E.N. 439 (Dow Chem. Co.)	0,4 - 1,0x10 ⁴	191 - 210
D.E.N. 439-EK85 (Dow Chem. Co.)	0,4 - 1,0x10 ⁴	175 - 182
Araldite® EPN1138 (Ciba)	2,0 - 5,0x10 ⁴	175 - 182
Araldite® EPN1138 A-85 (Ciba)	0,5 - 1,2x10 ³	176 - 181
Araldite® EPN1139 (Ciba)	1,1 - 1,7x10 ³	172 - 179

Fonte: adaptado de DODIUK e GOODMAN, 2014.

Entre as resinas de perácido, as que apresentam cadeia cíclica possuem densidade de reticulação maior. Essas resinas possuem viscosidade menor e coloração diferente se comparadas com as resinas Novolac® e DGEBA. Na Figura 17, é mostrada a reação de síntese da resina do perácido e na Figura 18, é mostrada a estrutura típica de uma resina de perácido.

Figura 17 – Reação de síntese do perácido

Fonte: DODIUK e GOODMAN, 2014

Figura 18 – Estrutura de uma resina de perácido típica. Nomenclatura IUPAC 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato

Fonte: DODIUK e GOODMAN, 2014

Atualmente existem novos tipos de resina epóxi como o tetraglicidil metileno dianilina e o Novolac® (epóxifenol) sintetizados do bisfenol A. Nas Figuras 19 e 20, são mostradas respectivamente as estruturas químicas de cada uma dessas resinas epóxi.

Figura 19 – Estrutura do tetraglicidil metileno dianilina

Fonte: DODIUK e GOODMAN, 2014

Figura 20 – Estrutura do Novolac® (epóxifenol) sintetizado do bisfenol A

Fonte: DODIUK e GOODMAN, 2014

Para obter uma resina flexível, uma série de resinas epóxis são obtidas do glicerol e outros poliglicóis (polietileno e poliestireno) e óleo, como o da castanha de caju.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

3.1 Matérias-primas

Para execução deste trabalho foram utilizadas amostras extrudadas de compostos de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) fornecido pela Silaex Química Ltda., (ANEXO A) e o EPDM em frações de 25% e 50% em massa, cedido pelas Indústrias Éssper e produzido pela Lanxess (ANEXO B). As concentrações em massa de EPDM determinadas para a execução deste trabalho, foram feitas por base empírica devido ao ineditismo da blenda formada. O DGEBA possui de 195-215 *epoxy equivalent weight* (EEW) e sua densidade é de 1,12 g/cm³. O EPDM utilizado possui granulometria de 63-100 µm e dureza de 40 Shore A. A porcentagem em massa de etileno presente é de 70% e sua viscosidade *Mooney ML(1+4)* a 125°C está entre 50-59.

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das blendas DGEBA/EPDM

As blendas foram obtidas pela mistura em uma extrusora dupla rosca modelo AX16LD40 da AX Plásticos Máquinas Técnicas Ltda., localizada no Centro de Tecnologia das Radiações (CETER) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP).

Na Figura 21, é mostrada a extrusora utilizada para a obtenção das blendas de DGEBA/EPDM.

Figura 21 – Extrusora AX16LD40 do CETER do IPEN-CNEN/SP

Fonte: autor da tese.

As amostras foram preparadas de acordo com as porcentagens das matérias-primas apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Amostras e porcentagens das matérias-primas utilizadas

AMOSTRAS	MATÉRIAS- PRIMAS
Composto 1 – C1	100% EPDM
Composto 2 – C2	25% DGEBA+75% EPDM
Composto 3 – C3	50% DGEBA+50% EPDM

Fonte: autor da tese.

Para 25% de porcentagem em massa (p/p) de DGEBA, uma quantidade de 75% p/p de EPDM e para 50% p/p de DGEBA, uma quantidade de 50% p/p de EPDM foram misturados na extrusora do CETER (Figura 21). Após os materiais terem sido extrudados, os compostos foram colocados um a um em uma prensa térmica modelo Jundiaí Ciola presente no laboratório do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie (DEM-UPM) a uma temperatura controlada de 80°C por 10 min. Essa temperatura controlada permitiu alcançar a completa cura e obter a blenda de DGEBA/EPDM termicamente estável com espessura de aproximadamente 1 mm.

Na Figura 22, é mostrada a prensa térmica Jundiaí Ciola utilizada para obtenção e cura das blendas de DGEBA/EPDM localizada no DEM-UPM.

Figura 22 – Prensa térmica Jundiaí Ciola do DEM-UPM

Fonte: autor da tese.

3.2.2 Irradiação das amostras

Após a preparação das blendas de DGEBA/EPDM usando a prensa térmica, as amostras das blendas de DGEBA/EPDM foram irradiadas com doses de 30 e 60 kGy e taxas de dose de 22,37 e 22,41 kGy/s no acelerador de elétrons Dynamitron JOB188 do Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN-CNEN/SP.

Na Figura 23, é mostrado o acelerador de elétrons Dynamitron JOB188 do Centro de Tecnologia das Radiações (CETER) do IPEN-CNEN/SP.

Figura 23 – Acelerador de elétrons Dynamitron JOB188

Fonte: autor da tese.

As amostras foram irradiadas com doses de 30 e 60 kGy, devido ao processo de degradação do EPDM que se encontra nos valores entre 50 a 100 kGy (ARNDT e LECHNER, 2013; SCAGLIUSI et al., 2016).

Na Tabela 8, são apresentadas as condições do processo de irradiação das amostras.

Tabela 8 – Condições do processo de irradiação

Amostras	Dose total (kGy)	Dose por passada (kGy)	Densidade da amostra (g/cm ³)	Energia (MeV)	Corrente do feixe (mA)	Velocidade da bandeja (m/min)	Taxa de dose (kGy/s)
C1	60	5	0,51	0,645	3,45	6,72	22,41
C2 / C3	60	5	0,25	0,550	3,21	6,72	22,37

Fonte: autor da tese.

Posteriormente as amostras foram submetidas aos mesmos processos de caracterização realizados para as blendas não irradiadas.

3.2.3 Propriedades estudadas

Após o processo de irradiação, as blendas irradiadas e não irradiadas foram submetidas aos ensaios mecânicos para determinação das suas propriedades mecânicas (tração e alongamento na ruptura), térmicas (análise termomecânica dinâmica – DMA e análise termogravimétrica – TGA). Foram realizados ensaios de quimiluminescência, intumescimento e espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Também foi realizada a caracterização estrutural por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Todas as caracterizações foram feitas com as amostras irradiadas com as doses de 30 e 60 kGy e posteriormente os resultados foram comparados com as amostras não irradiadas.

Na Tabela 9, são apresentados os ensaios realizados e as respectivas normas da *American Society for Testing and Materials* (ASTM) utilizadas para estudo das propriedades das blendas.

Tabela 9 – Ensaios realizados e as respectivas normas ASTM utilizadas

Ensaios realizados	ASTM
Resistência à tração	D-638
Análise termomecânica dinâmica - DMA	D-4092
Análise termogravimétrica - TGA	E-1131
Quimiluminescência	-
Intumescimento	D-570
Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier - FTIR	E-1252
Microscopia eletrônica de varredura - MEV	-

Fonte: autor da tese.

3.2.3.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas de um material polimérico são de suma importância para determinar se o polímero atende às especificações necessárias para determinada aplicação ou servir como base de comparação com outros

polímeros ou outros materiais que ele possa vir a substituir. As propriedades mecânicas são caracterizadas pelas respostas dos polímeros às solicitações mecânicas aplicadas. Associadas as propriedades mecânicas estão as propriedades físicas e estruturais dos materiais poliméricos, ou seja, não há alteração estrutural do polímero em nível molecular.

As propriedades físicas e estruturais dos materiais poliméricos dependem da estrutura química, temperatura, tempo e da história de processamento do polímero (CANEVAROLO, 2002).

3.2.3.1.2 Resistência à tração e alongamento na ruptura

No ensaio de resistência à tração, uma amostra é deformada até a sua fratura, por meio de uma carga ou tensão de tração a velocidade constante, que tende a puxá-la uniaxialmente ao longo do eixo de maior comprimento da amostra até a ruptura do material ou alcance até um valor pré-estabelecido. O alongamento na ruptura é o incremento da distância a um determinado ponto de extensão em relação ao comprimento original até a ruptura. A resposta obtida é uma tensão de tração.

Os ensaios de tração e alongamento na ruptura foram realizados no laboratório de análises mecânicas do CETER do IPEN-CNEN/SP. O equipamento utilizado foi a Máquina Universal de Ensaio INSTRON Q-Test, 5567 (Figura 24).

Figura 24 – Máquina Universal de ensaios INSTRON Q-Test, modelo 5567

Fonte: autor da tese.

Durante os ensaios de tração e alongamento na ruptura, foram utilizados 10 corpos de prova de cada blenda. A velocidade de deslocamento da travessa para as blendas foi de 5,00 mm/min.

Posteriormente foram analisados os resultados de alongamento na ruptura (%) e a resistência à tração (MPa) das amostras estudadas.

3.2.3.2 Propriedades térmicas

Os ensaios térmicos são testes realizados para avaliar as propriedades físicas dos polímeros. A mobilidade dos átomos nas cadeias poliméricas é diretamente proporcional à temperatura. O conhecimento das características físico-químicas de um polímero é fundamental para a compreensão de seu desempenho termomecânico (CANEVAROLO, 2002).

As amostras das blendas foram caracterizadas por meio dos ensaios de análise termomecânica dinâmica (DMA) e análise termogravimétrica (TGA).

3.2.3.2.1 Análise termomecânica dinâmica (DMA)

A análise termomecânica dinâmica (DMA) tem como um dos principais objetivos relacionar as propriedades macroscópicas, tais como as propriedades mecânicas, às relaxações moleculares associadas as mudanças conformacionais e as deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares da estrutura dos materiais poliméricos. Uma das utilizações mais comuns da técnica DMA é a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) além da temperatura de fusão cristalina dos polímeros semicristalinos (T_m) (MENDIETA-TABOADA et al., 2008; CANEVAROLO, 2004).

A análise termomecânica consiste, de modo geral, em se aplicar uma tensão cíclica, normalmente senoidal, a um material polimérico que apresenta comportamento elástico e plástico (viscoelasticidade) quando deformado. O atraso que ocorre ao tempo de resposta dessa solicitação (ângulo δ), refere-se ao tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares (CASSU e FELISBERTI, 2005; CANEVAROLO, 2004).

Na Figura 25, é mostrada a deformação sofrida por uma amostra viscoelástica quando submetida a uma tensão senoidal.

Figura 25 – Deformação sofrida por amostra viscoelástica quando submetida a uma tensão senoidal

Fonte: CASSU e FELISBERTI, 2005.

Os ensaios da DMA foram realizados no laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie (DEM-UPM). As amostras foram colocadas em nitrogênio líquido (N_2) e posteriormente submetidas a uma taxa de aquecimento de $2^\circ C/min$, frequência de 1 Hz e a um deslocamento de 0,050 mm.

As propriedades termomecânicas dinâmicas foram determinadas em um equipamento da INSTRUMENTS, modelo DMA 8000 (Figura 26).

Figura 26 - Analisador termomecânico dinâmico da INSTRUMENTS modelo DMA 8000

Fonte: autor da tese.

3.2.3.2.2 Análise termogravimétrica

A termogravimetria é uma técnica para determinar a variação de massa de um material em função da temperatura e ou tempo. Por meio dessa técnica é possível identificar quais são as modificações pela qual um material sofre com a variação da temperatura. É possível estabelecer a faixa de temperatura em que ocorrem as transformações de decomposição, combustão, desidratação e oxidação. Pode-se ainda determinar as composições química, fixa, definida e constante de uma amostra de material (CANEVAROLO, 2004).

Na Figura 27, são mostrados os três modos de termogravimetria comumente usados.

Figura 27 – Três modos de termogravimetria (a) dinâmica; (b) quasi-isotérmica; (c) isotérmica

Fonte: autor da tese.

As análises de termogravimetria foram realizadas no Laboratório de Análises Térmicas localizado no CETER do IPEN-CNEN/SP. O equipamento utilizado foi a termobalança modelo TGA-DSC SDT Q600 da TA *Instruments* (Figura 28).

Figura 28 - Termobalança modelo TGA-DSC SDT Q600 da TA *Instruments*

Fonte: autor da tese

Durante o ensaio de termogravimetria, as amostras foram ensaiadas a uma faixa de temperatura entre 20 e 600°C, sob atmosfera dinâmica de ar comprimido com vazão de 100 mL/min, razão de aquecimento de 20°C/min, colocadas em cadinho de platina com massa de amostra de aproximadamente 10 mg.

3.2.3.3 Ensaio de quimiluminescência

Nos materiais poliméricos a quimiluminescência estuda os efeitos dos agentes de degradação durante a obtenção e uso desses materiais e possíveis explicações para as mudanças nas configurações estruturais das macromoléculas. O objetivo principal é identificar a durabilidade dos materiais poliméricos em relação a sua capacidade de preservar suas características iniciais (ARNDT e LECHNER, 2013).

Os ensaios de quimiluminescência foram realizados no Departamento de Materiais Avançados do Instituto Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento para Engenharia Elétrica (ICPE-CA) em Bucareste na Romênia.

Na Figura 29, é mostrado o esquema de um lumiômetro típico usado para realização dos ensaios de quimiluminescência.

Figura 29 – Esquema de um lumiômetro típico usado para realização de ensaios de quimiluminescência

Fonte: SOTOMAYOR et al., 2008.

3.2.3.4 Ensaio de Intumescimento

O intumescimento é a capacidade que um polímero possui em aumentar seu volume quando este está imerso em um determinado solvente. O mecanismo de absorção dependerá diretamente do coeficiente de difusão do solvente penetrante e da estabilidade do polímero (DE ANGELIS et al., 2001).

O ensaio de intumescimento em materiais poliméricos é de grande importância para determinar a taxa de reticulação de uma amostra. Como comentado na seção 2.4.1, quando ocorrem reações de reticulação nos polímeros irradiados, tem-se o aumento da fração insolúvel em um determinado solvente (S). Portanto, o ensaio de intumescimento em polímeros é importante para determinar a relação entre a taxa radioquímica de reticulação $G(X)$, e a taxa radioquímica de degradação $G(S)$.

Os ensaios de intumescimento foram realizados no Laboratório de Química do CETER do IPEN-CNEN/SP. A escolha da água como solvente deu-se ao fato da mesma ser solvente universal e estar presente em sistemas orgânicos.

3.2.3.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é feita em um equipamento denominado espectrômetro de Michelson, que é constituído por uma fonte de radiação, um interferômetro, compartimento da amostra e um detector da radiação infravermelho (Figura 30).

Figura 30 – Esquema óptico de um espectrômetro FTIR

Fonte: CANEVAROLO, 2004.

A absorção no infravermelho ocorre pela interação da radiação eletromagnética com a matéria. Devido a essa interação, observa-se um movimento vibracional que ocorre na molécula, formando um espectro na região do infravermelho relacionado ao número de bandas vibracionais observados. Usando a teoria de grupo, conceitos de simetria das moléculas e a quantidade de bandas observadas no espectro infravermelho (IR), é possível determinar os grupos funcionais presentes em uma molécula.

A espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho por transformada de Fourier é dividida em três regiões distintas conforme apresentado na Tabela 10.

Tabela 10 – Regiões distintas da espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Número de ondas (cm^{-1})	Regiões
10 a 400	IR longínquo (FIR)
400 a 4000	IR médio (MIR)
4000 a 12820	IR próximo (NIR)

Fonte: adaptado de CANEVAROLO, 2004.

A FTIR foi realizada no equipamento modelo *Spectrum One* da Perkin Elmer, acoplado com o acessório de refletância total atenuada (ATR), no modo de transmitância com frequência na região média (MIR) e resolução de 2 cm^{-1} , localizado no Laboratório de Análises do CETER do IPEN-CNEN/SP (Figura 31).

Figura 31 - Equipamento modelo *Spectrum One* da Perkin Elmer, acoplado com o acessório ATR

Fonte: autor da tese.

O acessório ATR é usado para obter espectros de boa qualidade em polímeros. Na Figura 32, é mostrado o esquema óptico de um acessório ATR.

Figura 32 – Esquema óptico de um acessório ATR

Fonte: CANEVAROLO, 2004.

3.2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um tipo de microscópio eletrônico capaz de produzir imagens de resolução alta da superfície de um material. É um instrumento capaz de gerar imagens para análise microestrutural de materiais sólidos.

A morfologia de um material polimérico depende das partículas que o compõem, podendo ter formas e tamanhos diferentes que podem levar a vários tipos de análises e conclusões. As condições de processamento podem alterar a orientação e a dispersão de determinado polímero.

A vantagem que a MEV possui sobre a microscopia ótica (MO) é sua resolução alta, na ordem de 2 a 5 nm enquanto a MO é da ordem de 0,5 μm . Comparado com a microscopia eletrônica de transmissão (MET), a vantagem está na preparação das amostras. Em razão da elevada profundidade de foco, as imagens têm uma aparência tridimensional característica e são úteis para avaliar a estrutura superficial de uma dada amostra. A possibilidade de combinar a análise microestrutural e correlacioná-la com a microanálise química, faz dessa técnica ampla e eficaz na análise das propriedades e defeitos dos materiais sólidos (LENG, 2008). Na Figura 33, é mostrada uma representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura.

Figura 33 – Representação esquemática dos componentes do microscópio eletrônico de varredura

Fonte: MALISKA, 2019.

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons que é degmanificado (redução do diâmetro do feixe eletrônico) por várias lentes eletromagnéticas com a finalidade de focar em uma região pequena da amostra sólida.

Na Figura 34, é mostrado o modelo de canhão de elétrons mais comum, formado por três componentes (tríodo): um filamento de tungstênio (cátodo), o cilindro de Wehnelt e o ânodo.

Figura 34 – Representação esquemática do canhão de elétrons do tipo tríodo

Fonte: MALISKA, 2019.

Na Figura 35, é mostrado o microscópio eletrônico de varredura modelo JSM 6510 da JEOL, do Laboratório de Caracterização de Materiais do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Presbiteriana Mackenzie (DEM-UPM) utilizado na obtenção das micrografias.

Figura 35 - Microscópio Eletrônico de Varredura modelo JSM 6510 da JEOL

Fonte: autor da tese.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise visual

As amostras obtidas apresentaram-se com estrutura uniforme, acabamento superficial bom e dispersão boa das matérias-primas utilizadas. Na Figura 36, são mostradas as amostras das blendas após o processo utilizando a prensa térmica.

Figura 36 – Amostras das blendas de DGEBA/EPDM

Fonte: autor da tese.

4.2 Ensaios mecânicos e temperatura de transição vítrea (T_g)

Os resultados das propriedades mecânicas das blendas de DGEBA/EPDM são apresentados na Tabela 11 e mostrados nas Figuras 37 a 39. Pode-se observar na Figura 37 que a amostra C3 – 60 kGy possui o maior valor de resistência à tração (8,94 MPa) e na Figura 39 pode-se observar o maior valor para o módulo de elasticidade (2,79 MPa). Comparando os valores de resistência à tração da amostra C1 irradiada a 30 kGy e 60 kGy, verificou-se que a variação nos valores é muito pequena e a amostra C1 - 60 kGy tem o maior valor (6,32 MPa), provavelmente o aumento da dose de radiação por feixe de elétrons, promoveu a reticulação das cadeias moleculares dificultando a mobilidade das mesmas e tornando o composto mais rígido, portanto, diminuindo o alongamento na ruptura em 774,98% (Figura 38) e aumentando o módulo de elasticidade para 2,24 MPa (Figura 39).

Tabela 11 - Propriedades mecânicas e temperatura de transição vítrea das amostras de DGEBA/EPDM

Amostras – Doses (kGy)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Módulo de elasticidade (MPa)	Temperatura de transição vítrea (T _g)
C1 – 0	6,22±0,54	1114,67±207	1,06±0,11	-34,9
C1 – 30	6,17±0,99	890,63±106	1,83±0,37	-31,0
C1 – 60	6,32±1,75	774,98±80	2,24±0,61	-36,6
C2 – 0	4,41±0,83	1037,70±187	1,70±0,58	-38,4 / -11,9
C2 – 30	4,88±0,70	800,68±101	1,91±0,55	-37,5
C2 – 60	6,18±1,25	900,62±74	2,33±0,77	-38,9
C3 – 0	4,56±0,53	1152,32±64	1,16±0,20	-39,5 / 8,0
C3 – 30	7,37±0,76	1082,57±36	2,65±0,52	-38,9
C3 – 60	8,94±1,90	1025,80±50	2,79±0,82	-40,6

Fonte: autor da tese.

Nas amostras C2, o maior valor de resistência à tração é da amostra C2 – 60 kGy (6,18 MPa), tornando esse material mais rígido e com uma pequena redução no alongamento na ruptura (900,62%) comparando-se com a amostra C2 – 30 kGy (800,68%), é observado também o aumento do módulo de elasticidade entre as amostras com o aumento da dose de radiação.

Nas amostras C3, o maior valor de resistência à tração é da amostra C3 – 60 kGy (8,94 MPa), tornando esse material mais rígido e com o menor valor de alongamento na ruptura (1025,80%) e com o maior valor de módulo de elasticidade (2,79 MPa).

Provavelmente, o processo de irradiação por feixe de elétrons diminuiu a mobilidade das moléculas das blendas de DGEBA/EPDM pelo aumento da cristalinidade das amostras com a reticulação das cadeias moleculares.

Figura 37 – Resistência à tração das amostras de DGEBA/EPDM

Fonte: autor da tese.

Figura 38 – Alongamento na ruptura das amostras de DGEBA/EPDM

Fonte: autor da tese.

Figura 39 – Módulo de elasticidade das amostras de DGEBA/EPDM

Fonte: autor da tese.

Os resultados da temperatura de transição vítrea (T_g) das amostras são apresentados na Tabela 11 e as curvas de DMA das amostras são mostradas nas Figuras 40 a 48. A mobilidade dos átomos nas moléculas é diretamente proporcional a T_g , portanto, o conhecimento das características físico-química do polímero é fundamental para a compreensão da sua performance termomecânica (CANEVAROLO, 2002).

Figura 40 – Curvas de DMA das amostras de 100% EPDM – 0 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 41 – Curvas de DMA das amostras de 100% EPDM – 30 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 42 – Curvas de DMA das amostras de 100% EPDM – 60 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 43 – Curvas de DMA das amostras de 25%DGEBA+75%EPDM – 0 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 44 – Curvas de DMA das amostras de 25%DGEBA+75%EPDM – 30 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 45 – Curvas de DMA das amostras de 25%DGEBA+75%EPDM – 60 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 46 – Curvas de DMA das amostras de 50%DGEBA+50%EPDM – 0 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 47 – Curvas de DMA das amostras de 50%DGEBA+50%EPDM – 30 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 48 – Curvas de DMA das amostras de 50%DGEBA+50%EPDM – 60 kGy

Fonte: autor da tese.

Nas amostras C1, observa-se variações baixas nos valores da T_g , assim há pequenas variações na mobilidade dos átomos na molécula. As diferentes doses de radiação mudaram somente 5,6°C comparando com as amostras C1 – 30 kGy e C1 – 60 kGy.

Nas amostras C2, uma variação muito pequena da T_g é observada nas amostras irradiadas (0,9°C). Na amostra C2 não irradiada, é identificado dois valores da T_g (-38,4°C e -11,9°C) o que caracteriza a imiscibilidade da blenda (MENARD, 2008). Comparando-se o resultado da amostra não irradiada com as amostras irradiadas, pode-se dizer que o processo de irradiação favoreceu a miscibilidade das amostras e a uma dose de 60 kGy (- 38,9°C), pode-se dizer que houve um favorecimento da mobilidade molecular. Comparando-se os resultados da T_g com os valores das propriedades mecânicas da mesma amostra e sob as mesmas condições de irradiação, é observado uma diminuição nos valores de resistência à tração e módulo de elasticidade e um aumento nos valores de alongamento na ruptura da amostra C2 não irradiada.

Nas amostras C3, uma variação pequena da T_g é observada nas amostras irradiadas (1,7°C). Na amostra C3 não irradiada, é identificado dois valores da T_g (-39,5°C e 8,0°C) o que caracteriza a imiscibilidade da blenda

(MENARD, 2008). Comparando-se o resultado da amostra não irradiada com as amostras irradiadas, pode-se dizer que o processo de irradiação favoreceu a miscibilidade das amostras e a uma dose de 60 kGy (- 40,6°C), pode-se dizer que houve um favorecimento da mobilidade molecular. Comparando-se os resultados da T_g com os valores das propriedades mecânicas da mesma amostra e sob as mesmas condições de irradiação, é observado uma diminuição nos valores de resistência à tração e módulo de elasticidade e um aumento nos valores de alongamento na ruptura da amostra C3 não irradiada.

O processo de irradiação destas blendas diminuiu a mobilidade das cadeias poliméricas a 30 kGy e reduziu suas propriedades elásticas.

De acordo com a literatura, com doses maiores do que 50 kGy é iniciado o processo de degradação do EPDM (ARNDT e LECHNER, 2013; SCAGLIUSI et al., 2016).

4.2 Análise termogravimétrica

Os resultados das análises termogravimétricas são apresentados na Tabela 12 e mostrados nas Figuras 49, 50 e 51. A sobreposição das curvas das blendas de DGEBA/EPDM a diferentes doses de radiação, mostraram que as blendas são termicamente estáveis durante o aquecimento.

Tabela 12 – Resultados das análises termogravimétricas das amostras de DGEBA/EPDM

Amostras	Início da decomposição térmica (°C)	Término da decomposição térmica (°C)
C1	262,11	575,48
C2	183,87	568,30
C3	173,19	573,61

Fonte: autor da tese.

As amostras C1 são termicamente estáveis até a temperatura de 262,11°C, a partir desta temperatura iniciou-se o processo de decomposição térmica do material com o desprendimento de substâncias voláteis presentes no EPDM. Pode-se notar que a 575,48°C ocorreu o término da decomposição térmica e a partir desta temperatura, as amostras tornaram-se termicamente estáveis.

Observou-se que as amostras C2 eram termicamente estáveis e idênticas até a temperatura de 183,87°C, a partir desta temperatura, o processo de

decomposição térmica iniciou-se com o desprendimento de substâncias voláteis presentes nas amostras, principalmente da resina de DGEBA presente. As amostras não irradiadas perderam massa durante o aquecimento a uma temperatura mais baixa se comparado com as amostras C2 – 30 kGy e C2 – 60 kGy. Observou-se que a temperatura de 568,30°C, corresponde a decomposição térmica e a partir desta temperatura ocorreu a estabilidade térmica.

As amostras C3 iniciaram o aquecimento idênticos e estáveis termicamente até a temperatura de 173,19°C, a partir desta temperatura ocorreu o processo de decomposição térmica começando com o desprendimento de substâncias voláteis presentes nas amostras, principalmente da resina de DGEBA. A amostra C3 – 30 kGy, perdeu massa durante o aquecimento a uma temperatura mais baixa se comparado com a amostra C3 não irradiada e com a amostra C3 – 60 kGy. Observou-se que na temperatura de 573,61°C ocorreu o término da decomposição térmica e a partir desta temperatura a amostra tornou-se estável termicamente.

Figura 49 – Curvas termogravimétricas das amostras de 100%EPDM

Fonte: autor da tese.

Figura 50 – Curvas termogravimétricas das amostras de 25%DGEBA+75%EPDM

Fonte: autor da tese.

Figura 51 – Curvas termogravimétricas das amostras de 50%DGEBA+50%EPDM

Fonte: autor da tese.

4.3 Quimiluminescência

Os resultados obtidos dos ensaios de quimiluminescência (CL) das amostras são apresentados na Tabela 13 e mostrados nas Figuras 52 a 57. As

curvas isotérmicas exibem a intensidade da emissão de quimiluminescência em função do tempo a uma temperatura de 160°C. As curvas não isotérmicas exibem a intensidade da emissão de quimiluminescência em função da temperatura.

Tabela 13 – Resultados obtidos dos ensaios de quimiluminescência

Amostras – Doses (kGy)	Isotérmicas		Não isotérmicas	
	Início (min)	Ápice (min)	Oxidação - início (°C)	Oxidação - Pico de emissão (°C)
C1 – 0	200	670		
C1 – 30	0	145	180	250
C1 – 60	0	100		
C2 – 0	200	900		
C2 – 30	0	130	160	250
C2 – 60	0	100		
C3 – 0	200	700		
C3 – 30	0	135	180	250
C3 – 60	0	100		

Fonte: autor da tese.

Na curva isotérmica das amostras C1 observou-se que o material não irradiado iniciou o processo de oxidação a partir de 200 min atingindo o seu ápice de oxidação a 670 min. Na amostra C1 – 60 kGy a oxidação iniciou-se logo nos primeiros minutos e atingiu o seu ápice aos 100 min e na amostra C1 – 30 kGy, a oxidação iniciou-se também logo nos primeiros minutos e atingiu seu ápice aos 145 min. Na curva não isotérmica observou-se que a oxidação iniciou-se simultaneamente para as três amostras a 180°C, havendo uma variação na intensidade da CL entre 200 e 250°C, porém, o pico de emissão de CL para as três amostras ocorreu a 250°C.

Na curva isotérmica das amostras C2 a amostra não irradiada também iniciou o processo de oxidação a partir de 200 min atingindo o seu ápice de oxidação a 900 min. Na amostra C2 – 30 kGy, a oxidação iniciou-se logo nos primeiros minutos e atingiu o seu ápice aos 130 min e na amostra C2 – 60 kGy, a oxidação iniciou-se também logo nos primeiros minutos e atingiu seu ápice aos 100 min. Na curva não isotérmica observou-se que a oxidação iniciou-se simultaneamente para as três amostras a 160°C, havendo uma variação na

intensidade da CL entre 185 e 250°C, porém, o pico de emissão de CL para os três materiais ocorreu a 250°C.

Na curva isotérmica das amostras C3, observou-se que a amostra não irradiada iniciou o processo de oxidação a partir de 200 min atingindo o seu ápice de oxidação e emissão da CL a 700 min. Na amostra C3 – 60 kGy a oxidação iniciou-se logo nos primeiros minutos e atingiu o seu ápice aos 100 min. Na amostra C3 – 30 kGy a oxidação iniciou-se também logo nos primeiros minutos e atingiu seu ápice de emissão da CL aos 135 min. Na curva não isotérmica observou-se que a oxidação e emissão da CL iniciou-se simultaneamente para as três amostras a 180°C, havendo uma variação na intensidade da CL entre 180 e 250°C, porém, o pico da emissão de CL para os três materiais ocorreu a 250°C.

Figura 52 – Curvas isotérmicas de quimiluminescência para as amostras de 100%EPDM

Fonte: autor da tese.

Figura 53 – Curvas isotérmicas de quimiluminescência para as amostras de 25%DGEBA+75%EPDM

Fonte: autor da tese.

Figura 54 – Curvas isotérmicas de quimiluminescência para as amostras de 50%DGEBA+50%EPDM

Fonte: autor da tese.

Figura 55 – Curvas não-isotérmicas de quimiluminescência para as amostras de 100%EPDM

Fonte: autor da tese.

Figura 56 – Curvas não isotérmicas de quimiluminescência para as amostras de 25%DGEBA+75%EPDM

Fonte: autor da tese.

Figura 57 – Curvas não isotérmicas de quimiluminescência para as amostras de 50%DGEBA+50%EPDM

Fonte: autor da tese.

4.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier estão mostrados nas Figuras 58 a 66.

Nas amostras C1 (Figuras 58, 59 e 60), observou-se picos de absorção no estiramento das ligações C-H na faixa entre 3000 a 2800 cm^{-1} , geralmente característico nos alcanos. Os hidrocarbonetos saturados que possuem grupos metil, estão presentes na região entre 2962 a 2872 cm^{-1} . Nessa região, podem ocorrer estiramentos assimétrico e simétrico respectivamente dos grupos metil. Os picos de vibração simétricos (I) dos grupos metil ocorrem próximos a 1375 cm^{-1} e os picos de vibração assimétricos (II) próximos a 1450 cm^{-1} (SILVERSTEIN, 2005).

Na análise dos espectros das blendas C2 (Figuras 61, 62 e 63), observou-se picos de absorção maiores nas blendas submetidas a radiação ionizante. A blenda C2 – 60 kGy apresenta bandas de absorção maiores do que as blendas C2 – 0 kGy e C2 – 30 kGy. Nas Figuras 61 a 63, são observados picos vibracionais do estiramento das ligações C-H do grupo aromático a 3000 cm^{-1} para as três amostras. Nas amostras das blendas C2 – 30 kGy e C2 – 60 kGy, nota-se um pico vibracional mais forte a 2800 cm^{-1} característico do estiramento das ligações C-H do radical metil. Praticamente não há alteração nos picos nas bandas

de absorção entre 1500 a 1605 cm^{-1} que caracteriza o estiramento da ligação insaturada do anel aromático. Nos picos a 1250 cm^{-1} observou-se um pico de absorção característico do estiramento assimétrico das ligações C-O-C. A 1050 cm^{-1} o pico vibracional é característico do estiramento simétrico das ligações C-O-C. No pico de absorção a 810 cm^{-1} é atribuído o estiramento assimétrico do anel aromático em que a ligação C-C sofre estiramento durante a contração da ligação C-O (SILVERSTEIN, 2005).

Na amostra C3 – 0 kGy (Figura 64), observou-se picos baixos nas bandas de absorção entre 3000 e 2900 cm^{-1} , que abrange o estiramento da ligação C-H do radical metil a 2950 cm^{-1} e o estiramento da ligação C-H no anel aromático a 3000 cm^{-1} . Para as amostras irradiadas a 30 e 60 kGy para a mesma blenda, os picos vibracionais nessa região foram mais intensos. O pico vibracional para a amostra C3 – 0 kGy é maior nas bandas de absorção entre 1500 a 1605 cm^{-1} que caracteriza o estiramento da ligação insaturada do anel aromático em relação as blendas irradiadas a 30 e 60 kGy respectivamente. Na amostra C3 – 60 kGy (Figura 66) os picos de absorção são menores em relação as blendas C3 – 0 kGy e C3 – 30 kGy (Figura 65). Nos picos a 1250 cm^{-1} observa-se um pico de absorção característico do estiramento assimétrico das ligações C-O-C. A 1050 cm^{-1} o pico vibracional é característico do estiramento simétrico das ligações C-O-C. No pico de absorção a 810 cm^{-1} é atribuído ao estiramento assimétrico do anel aromático em que a ligação C-C sofre estiramento durante a contração da ligação C-O. Da mesma forma que na banda de absorção anterior entre 1500 a 1605 cm^{-1} , os picos vibracionais 1250, 1050 e 810 cm^{-1} , são menores para a amostra C3 – 60 kGy (SILVERSTEIN, 2005).

Figura 58 - Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C1 – 0 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 59 – Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C1 – 30 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 60 – Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C1 – 60 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 61 – Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C2 – 0 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 62 – Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C2 – 30 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 63 – Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C2 – 60 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 64 – Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C3 – 0 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 65 – Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C3 – 30 kGy

Fonte: autor da tese.

Figura 66 – Espectro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier para a amostra C3 – 60 kGy

Fonte: autor da tese.

4.5 Intumescimento

O ensaio de intumescimento foi realizado para todas as amostras de DGEBA/EPDM, tanto para as amostras irradiadas a 30 e 60 kGy bem como para as amostras não irradiadas. De acordo com os resultados obtidos observou-se que não houve absorção de água para nenhuma das amostras estudadas, indicando que não houve intumescimento das amostras.

O resultado obtido está de acordo com a literatura consultada (BANDRUP et al., 1999).

Devido a esse fato, não foi possível calcular as taxas de reticulação e degradação respectivamente.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A morfologia dos compostos foi estudada a partir das superfícies obtidas por meio da fratura dos corpos de prova após a imersão em nitrogênio líquido em razão das amostras apresentarem baixa absorção ao impacto.

Nas Figuras 67 a 72, são apresentadas as micrografias obtidas para as diferentes blendas estudadas.

Figura 67 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV para a amostra de 100 %EPDM - 0 kGy. Ampliação de 330X

Fonte: autor da tese.

Figura 68 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV, para a amostra de 100 % EPDM - 60 kGy. Ampliação de 330X

Fonte: autor da tese.

Figura 69 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV, para a amostra de 50 % DGEBA - 0 kGy. Ampliação de 330X

Fonte: autor da tese.

Figura 70 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV, para a amostra de 50 % DGEBA – 60 kGy. Ampliação de 330X

Fonte: autor da tese.

Figura 71 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV, para a amostra de 25 % DGEBA – 0 kGy. Ampliação de 330X

Fonte: autor da tese.

Figura 72 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura – MEV, para a amostra de 25 % DGEBA – 60 kGy. Ampliação de 330X

Fonte: autor da tese.

Por meio das micrografias obtidas pôde-se observar que houve uma boa dispersão do DGEBA nas amostras obtidas a base de EPDM. Notou-se uma uniformidade na morfologia da blenda de 25% DGEBA – 60 kGy.

Na Figura 71 observaram-se pontos mais escuros de tamanho e distribuição uniformes. Estes pontos mais escuros são os espaços vazios deixados pelas partículas de DGEBA destacadas após a fratura da amostra.

Quanto maior a concentração de DGEBA maior o tamanho dos espaços vazios deixados pelas partículas de DGEBA destacadas após a fratura da amostra, mostrando que quanto maior a concentração de DGEBA maior a dificuldade da dispersão das partículas de DGEBA na matriz polimérica;

As blendas de DGEBA/EPDM irradiadas apresentaram superfícies mais uniformes que as apresentadas pelas blendas de DGEBA/EPDM não irradiadas, com exceção observada na Figura 70.

Na Figura 73, é mostrado um quadro comparativo entre as microestruturas das blendas irradiadas e não irradiadas, obtidas por meio das micrografias com aumentos de 95, 330 e 650 vezes.

Figura 73 – Comparativo entre as microestruturas das blendas obtidas por meio das micrografias. Os índices (A) correspondem ao composto 50% DGEBA – 0 kGy, os índices (B) correspondem ao composto 50% DGEBA – 30 kGy, os índices (C) correspondem ao composto 50% DGEBA – 60 kGy, os índices (D) correspondem ao composto 25% DGEBA – 0 kGy e os índices (E) correspondem ao composto 25% DGEBA – 60 kGy. Os índices (1) correspondem ao aumento de 95 vezes, os índices (2) correspondem ao aumento de 330 vezes e os índices (3) correspondem ao aumento de 650 vezes

Fonte: autor da tese.

5 CONCLUSÕES

Foi possível obter as blendas de DGEBA/EPDM nas condições de estudo. As amostras apresentaram-se com aspecto visual bom, com dispersão superficial boa das matérias-primas utilizadas e com espessura de aproximadamente 1 mm.

A radiação ionizante utilizando feixe de elétrons mudou as propriedades mecânicas das amostras de DGEBA/EPDM e aumentou em 96,05% a resistência à tração e em 141% o módulo de elasticidade, isso foi observado principalmente na amostra C3 (50% DGEBA+50% EPDM) irradiada com 60 kGy comparando-se a amostra C3 não irradiada. Houve um decréscimo de 12,33% no alongamento na ruptura da mesma amostra analisada.

Na análise termogravimétrica concluiu-se que a radiação ionizante não mudou significativamente o formato padrão das curvas. O aumento da concentração da resina de DGEBA na amostra diminuiu a temperatura do início do processo de degradação das amostras de DGEBA/EPDM.

A análise da temperatura de transição vítrea mostrou que os efeitos da radiação ionizante nas amostras de DGEBA/EPDM são pequenos. Os dois valores encontrados de T_g para as amostras não irradiadas C2 (25% DGEBA+75% EPDM) e C3 (50% DGEBA+50% EPDM), denotaram que as blendas de DGEBA/EPDM são imiscíveis e que o processo de radiação favoreceu a miscibilidade das blendas. Observou-se um acréscimo nos valores de T_g para as amostras irradiadas com 30 kGy, dificultando a mobilidade das cadeias moleculares. Nas amostras irradiadas com 60 kGy houve um decréscimo da T_g facilitando a mobilidade das cadeias moleculares. Foi observada uma variação do módulo nas curvas de DMA para as amostras irradiadas, caracterizando um aumento do módulo, que pôde ser observado também nas propriedades mecânicas. O aumento do módulo indicou um aumento na rigidez do material que favoreceu um aumento da cristalinidade das blendas obtidas.

A análise de quimiluminescência demonstrou que o processo de irradiação nas blendas de DGEBA/EPDM, diminuiu o tempo de cisão das cadeias no processo de oxidação. O processo de irradiação aumentou a oxidação e consequentemente a degradação das amostras, certamente devido a reticulação e enrijecimento da mobilidade das cadeias moleculares.

A análise da espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier indicou que o processo de irradiação para as amostras C1 (100% EPDM) não alterou os picos de absorção das blendas de DGEBA/EPDM. As mudanças foram observadas para as amostras C2 que sofreram aumento nos picos vibracionais de absorção para as blendas C2 irradiadas com 30 kGy e C2 irradiadas com 60 kGy devido a excitação das moléculas irradiadas. Para as amostras das blendas C3, observou-se uma mudança de comportamento nos espectros. A amostra C3 com dose de 60 kGy sofreu diminuição na absorção dos picos, um aumento foi observado somente na região de 2900 cm^{-1} característico do estiramento da ligação C-H do radical metil. Como houve baixa alteração nos espectros da FTIR, não houve a formação de novos radicais após o processo de irradiação.

Durante o ensaio de intumescimento, não houve absorção de água pelas amostras e não foi possível calcular as taxas de degradação e reticulação respectivamente.

Assim sendo, concluiu-se que as blendas irradiadas de DGEBA/EPDM podem ser usadas em aplicações específicas de acordo com a temperatura de degradação das blendas.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Estudar os efeitos do intumescimento utilizando outro solvente que não seja a água.
- ✓ Calcular as taxas de degradação e reticulação das blendas.
- ✓ Analisar a compatibilidade dos materiais utilizados nas blendas por meio do ensaio morfológico de microscopia eletrônica de transmissão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLONAS, X.; CROUTXE´-BARGHORN, C.; BO´GL, K. W.; HELLE, N.; SCHREIBER, G.A. Ullmann's Encyclopedia Industrial of Chemistry. ***Radiation Chemistry***, v.31, p.1-31, 2012. Disponível em:<http://dx.doi.org/10.1002/14356007.a22_471.pub2>. Acesso em: 10 de julho, 2019.
- ARNDT, K.-F.; LECHNER, M. D. (Ed.) ***Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology: Polymers***. 1ª ed. Springer, 2013.
- BANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.; GRULKE, E. A. (Ed.) ***Polymer handbook***. 4ª ed. John Wiley & Sons Inc, 1999.
- BALAKRISHNAN, S.; START, P. R.; RAGHAVAN, D.; HUDSON, S. D. The influence of clay and elastomer concentration on the morphology and fracture energy of preformed acrylic rubber dispersed clay filled epoxy nanocomposites. ***Polymer***, v. 46, p. 11255-11262, 2005.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. ***Ciência e engenharia de materiais: uma introdução***. 8ª ed. Rio de janeiro: Ed. LTC., 2013.
- CANEVAROLO, S. V. ***Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros***. 1ª ed. São Paulo: Ed. Artliber., 2002.
- CANEVAROLO, S. V. ***Técnicas de caracterização de polímeros***. 1ª ed. São Paulo: Ed. Artliber., 2004.
- CASSU, S. N.; FELISBERTI, M. I. Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas, ***Química Nova***, v. 28, n. 2, p. 255-263, 2005.
- DE ANGELIS, C. D.; SEGRE, A.; CRESCENZI, V. Water in hydrogels: an NMR study of water/polymer interactions in lightly cross-linked chitosan networks. ***Polymer Preparation***, v. 42, p. 45-46, 2001.
- DE PAOLI, M. A. ***Degradação e estabilização de polímeros***. 2ª versão on-line., 2008.
- DODIUK, H.; GOODMAN, S. H. (Ed.) ***Handbook of thermoset plastics***. 3ª ed. PDL handbook series, 2014.
- ECYCLE. ***Resinas: conheça diferentes tipos, composição e história milenar***, 2019. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/component/content/article/67-dia-a-dia/5835-resinas-conheasa-diferentes-tipos-composiasao-e-sua-historia-milenar.html>>. Acesso em: 26 de maio, 2019.

ELASTOTEC. **Borracha etileno propileno: Características, compostos e aplicações**, 2019. Disponível em: <http://www.elastotec.com.br/publicacoes_tecnicas/ELASTOTEC_EPDM.pdf>. Acesso em: 07 de setembro, 2019.

EMILIANI, L. J. **Introdução à Tecnologia da borracha**. Conselho Regional de Química – IV Região (SP), 2011. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/sms/files/file/Introducao_a_tecnologia_da_borracha_site.pdf>. Acesso em: 07 de setembro de 2019.

EVORA, M. C. C. **Estudo do Efeito da Radiação sobre a Poliamida-6 Reciclada**. 2001. 108 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

EVORA, M. C. C.; GONÇALEZ, O. L.; DUTRA, R.; C. L.; DINIZ, M. F.; WIEBECK, H.; ANDRADE E SILVA, L.G. Comparação de Técnicas FTIR de Transmissão, Reflexão e Fotoacústica na Análise de Poliamida-6, Reciclada e Irradiada. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v. 12, n. 1, p. 60-68, 2002.

FERRO, W. P. **Utilização da cinza da casca de arroz como carga em matriz de poliamida 6 submetida à radiação ionizante**. 2009. 85 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

GOPE, P. C.; SINGH, V. K. Effect of filler addition and strain rate on the compressive strength of silica styrene-butadiene rubber-filled epoxy composites. **Polymer Engineering and Science**, v. 51, p. 1130-1136, 2011.

ISOLDI, A. B. G.; ROSÁRIO, S. C.; ANDRADE E SILVA, L. G. Estudo do efeito da dose de radioesterilização sobre as propriedades do poli (tereftalato de etileno) - PET reciclado. In: INAC 2002 INTERNATIONAL ATLANTIC COFERENCE -VI MEETING ON NUCLEAR APPLICATIONS, August 11-16, 2002, Rio de Janeiro - RJ -Brazil. **Proceedings...** São Paulo: ABEN, 2002. 1 CD-ROM.

JOHNSEN, B. B.; KINLOCH, A. J.; MOHAMMED, R. D.; TAYLOR, A. C.; SPRENGER, S. Toughening mechanisms of nanoparticle-modified epoxy polymers, **Polymer**, v. 48, p. 530-541, 2006.

LANDI, T. R. L. **Estudo do efeito da radiação ionizante por feixe de elétrons sobre o Terpolímero Acrilonitrila Butadieno Estireno - ABS**. 2003. 110 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

LANXESS. **Keltan® EP(D)M – Your general purpose specialty elastomer**, 2019. Disponível em: <https://lanxess.com/uploads/tx_lxsmatrix/hpe001_1612.pdf>. Acesso em: 07 de setembro, 2019.

LENG, Y. **Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd, 2008. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470823002>>. Acesso em: 15 jul. 2019.

MALISKA, A. M. **Microscopia eletrônica de varredura: Apostila do laboratório de caracterização microestrutural e análise de imagens**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2019.

MANO, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a polímeros**. 2ª ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher., 2004.

MENARD, K. P. **Dynamic mechanical analysis: A practical introduction**. 2ª ed. CRC Press, 2008.

MENDIETA-TABOADA, O.; SOBRAL, P. J. A.; CARVALHO, R, A. Análise dinâmico-mecânica: Aplicações em filmes comestíveis, **Química Nova**, v. 31, n. 2, p. 384-393, 2008.

MESQUITA, A. C. **Estudo da polimerização do acetato de vinila utilizando radiação ionizante**. 2002. 115 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

MESQUITA, A. C.; MORI, M. N.; VIEIRA, J. M.; ANDRADE E SILVA, L. G. Vynil acetate polymerization by ionizing radiation. **Radiation Physical Chemistry**, v. 63, n. 3-6, p. 465-468, 2003.

MORTON, M. (Ed.) **Rubber technology**. 3ª ed. Springer-science business media, B.V., 1999.

MOURA, E. A. B.; ORTIZ, A. V.; WIEBECK, H.; ANDRADE E SILVA, L. G. Efeito da radiação gama sobre as propriedades mecânicas de materiais de embalagens plásticas flexíveis. XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, November, 9-13, 2002. Natal - Rio Grande do Norte - Brazil. **Proceedings**... Natal: ABM, 2002. 1 CD-ROM.

OKUNO, E.; YOSHIMURA, E. **Física das radiações**. 2ª ed. São Paulo: Ed. Oficina de textos., 2010.

PHAM, H. Q.; MARKS, J. M. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. **Epoxy Resins**, v. 13, p. 156-244, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/0471440264.pst119>>. Acesso em: 10 de julho, 2019.

RATNA, D.; BECKER, O.; KRISHNAMURTHY, R.; SIMON, G. P.; VARLEY, R. J. Nanocomposites based on a combination of epoxy resin, hyper branched epoxy and a layered silicate, **Polymer**, v. 44, p. 7449-7457, 2003.

SALEH, A. B.; ISHAK, Z. A.; HASHIM, A. S.; KAMIL, W. A.; ISHIAKU, U. S. Synthesis and characterization of liquid natural rubber as impact modifier for epoxy resin. **Physics Procedia**, v. 55, p. 129-137, 2014.

SCAGLIUSI, S. R.; CARDOSO, E. V. L.; ZAHARESCU, T.; LUGÃO, A. B. Influence of gamma radiation on EPDM compounds properties for use in nuclear plants. **American Institute of Physics**, p. 80015-1-80015-5, 2016.

SCHÖBERLEITNER, C.; ARCHODOULAKI, V. M.; KOCH, T.; LUFTL, S.; WERDERITSCH, M.; KUSCHNING, G. Developing a sealing material: Effect of epoxy modification on specific physical and mechanical properties, **Materials**, v. 6, p. 5490-5501, 2013.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7^a ed. John Wiley & Sons, INC., 2005.

SINGH, A.; SILVERMAN, J. Radiation Processing on Overview - in Singh, A. & Silverman, J. Editors. **Radiation Processing of Polymers**, Ch.1 New York: Oxford University Press, 1992.

SOTOMAYOR, M. D. P. T.; LANZA, M. R. V.; DIAS, I. L.T.; MOREIRA, A. B.; KUBOTA, L. T. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas, **Química Nova**, v. 31, p.1755-1774, 2008.

TABATA, T. Review of the work at the radiation center of Osaka prefecture on the passage of electrons through matter, **Acta Radiologica-Supplementum**, v. 364, p. 4-21, 1983.

TANG, L. C.; ZHANG, H.; SPRENGER, S.; YE, L.; ZHANG, Z. Fracture mechanisms of epoxy-based ternary composites filled with rigid-soft particles, **Composites Science and Technology**, v. 72, p. 558-565, 2011.

TIMUS, D. M.; CINCU, C.; BRANDLEY, D. A.; CRACIUN, G.; MATEESCU, E. Modification of some properties of polyamide 6 by electron beam induced grafting. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 53, p. 937-944, 2000.

ULANSKI, P.; JANIK I.; KADLUBOWSKI, S.; KOZICKI, M.; KUJAWA, P.; PIETRZAK, M.; STASICA, P.; ROSIAK, J, M. Polymeric Biomaterials Synthesized by Radiation Techniques - Current Studies at IARC, Poland. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 13, p. 951-959, 2002.

VIGNOUD, L.; DAVID, L.; SIXOU, B.; VIGIER, G. Influence of electron irradiation on the mobility and on the mechanical properties of DGEBA/TETA epoxy resins, **Polymer**, v. 42, p. 4657-4665, 2001.

WETZEL, B.; ROSSO, P.; HAUPERT, F.; FRIEDRICH, K. Epoxy nanocomposites – fracture and toughening, **Engineering Fracture Mechanics**, v. 73, p. 2375-2398, 2006.

WORK, W. J.; HORIE, K.; HESS, M.; STEPTO, R. F. T. Definitions of terms related to polymer blends, composites, and multiphase polymeric materials, ***Pure Applied Chemistry***, v. 76, p. 1985-2007, 2004.

YOSHIMURA, E. M. Física das Radiações: interação da radiação com a matéria, ***Revista Brasileira de Física Médica***, v. 3, p. 57-67, 2009.

ANEXO A – Folha de dados para a matéria-prima DGEBA

SILAEX® QUÍMICA LTDA.

Rua Santa Ubaldesca, nº 191 - Jaguaré - 05323-050 - São Paulo - SP
Tel. (PABX): 11- 3766-7202
www.silaex.com.br e-mail: silaex@silae.com.br

SQ 2004 e SQ 3131 **SISTEMA DE RESINA EPOXÍDICA**

APRESENTAÇÃO

Este sistema epoxídico foi especialmente desenvolvido para atender às necessidades de colagem, reparos de emergência e revestimentos em plástico reforçado em espessuras inferiores a 03 mm por vez, metais, cimento, concreto ou fibrocimento. Também pode ser usado na fabricação de peças ou onde se necessite um material com baixa viscosidade em laminações e com uma boa resistência química e mecânica.

VANTAGENS

- Facilidade de Processamento
- Contração mínima. Não libera subprodutos.
- Excelentes propriedades dielétricas com alta isolamento.
- Resistência química elevada, especialmente ao intemperismo e umidade.
- Estabilidade aos ciclos térmicos, impactos e ações mecânicas.
- Boa adesão. Alta dureza e resistência à abrasão
- Fácil impregnação na aplicação em laminação.

CARACTERÍSTICAS DOS COMPONENTES

	Resina SQ 2004	Endurecedor SQ 3131
Aparência	líquido incolor viscoso	líquido âmbar
Viscosidade, 20°C, cPs	500 a 800	3.000 +/- 1000
Peso Específico, 20°C, g/cm ³	1,12 +/- 0,01	1,10 +/- 0,05
Peso epóxi equivalente (EEW)	195 – 215	

PROPRIEDADES DO SISTEMA NÃO CURADO

Proporção de mistura (Resina: Endurecedor)	100:23 partes em peso.
Temperatura de manipulação (°C)	18 - 30.
Tempo de utilização da mistura 100g (gel time) a 25°C	15 a 20 min.
Tempo de endurecimento da mistura (100g , 20°C)	2 a 4 horas.
Cura total a 20°C	48 a 72 horas.

RESINA BASE

A resina epoxídica base do sistema é um produto líquido, resultante da reação da Epicloridrina com o Bisfenol A, modificada com extensores reativos alifáticos.

ENDURECEDOR

O endurecedor à base de poliamina modificado promove a melhor adesão com boa resistência térmica, química e mecânica com baixa exotermia, possuindo boa solubilização na resina com proporções não críticas, permitindo cura homogênea com boa velocidade e propriedades finais bastante controláveis.

ARMAZENAGEM

Resinas epoxídicas são estáveis por um longo período de tempo à temperatura ambiente. Devem ser armazenados em locais seco e ventilado entre 18º a 30º C preferencialmente nas embalagens originais.

Vida útil: Dentro das especificações de armazenagem, as embalagens não abertas tem vida útil garantida de no mínimo 12 (doze) meses, todavia o material pode resistir vários meses mais.

SILAEX® QUÍMICA LTDA.

Rua Santa Ubaldesca, nº 191 - Jaguaré - 05323-050 - São Paulo - SP
Tel.(PABX): 11- 3766-7202
www.silaex.com.br e-mail: silaex@silae.com.br

TOXICOLOGIA

- ❖ Riscos a serem observados no manuseio da resina

Pele: A resina epóxi é essencialmente não irritante a pele, todavia pode causar sensibilidade.

A susceptibilidade a irritações de pele ou sua sensibilidade varia de pessoa para pessoa.

Inalação: Inalação de vapores de não é considerada um problema, a não ser que a resina esteja aquecida quando poderá causar leve irritação das vias aéreas superiores se a exposição for prolongada.

Ingestão: A resina apresenta baixa toxicidade oral.

Contato com os olhos: O contato com os olhos pode resultar somente em uma leve irritação temporária.

- ❖ **Riscos a serem observados no manuseio do endurecedor**

O endurecedor é potencialmente capaz de causar irritações de pele e dos olhos, às vezes queimaduras, dependendo da severidade do contato. Usar EPI adequado.

PRECAUÇÕES NO MANUSEIO DO SISTEMA

- ⇒ Instruções contínuas ao pessoal envolvido no manuseio dos compostos químicos deverão ser dadas no que tange às consequências do contato com a pele, olhos e inalação, tanto quanto as precauções necessárias para a operação segura.
- ⇒ Resinas epoxídicas e seus endurecedores podem causar intoxicações e portanto devem ser manuseadas com segurança, seguindo três princípios básicos:
 - EVITE CONTATO COM A PELE OU COM OS OLHOS
 - EVITE INALAR VAPORES
 - EVITE A INGESTÃO
- ⇒ Vestimenta apropriada e EPI's são desejáveis para evitar o contato. O tipo específico de vestimenta depende da operação a ser realizada. Vestimenta improvisada aumenta o risco de acidentes..
- ⇒ A contaminação da área de trabalho deve ser minimizada pelo emprego de recursos capazes de evitar esta contaminação, tais como mesas e aparelhos para processamento limpos e dispostos com segurança. O local de aplicação deve ser isolado de outras áreas de trabalho afim de evitar a exposição de pessoas e equipamentos de áreas adjacentes.
- ⇒ O contato com o material pode ser evitado pelo uso de luvas ou papel absorvente em caso de derramamento.
- ⇒ A inalação de vapores pode ser prevenida com suficiente ventilação.

OBSERVAÇÕES

As informações e dados contidos neste boletim, correspondem aos nossos conhecimentos atuais corrigidos por pessoal técnico capacitado e confiável. Devem ser tomados como orientação, e indicações de uso não são sugestões para se infringir qualquer patente ou legislação. O usuário deverá testar o desempenho em suas condições específicas, contando com informações que possamos fornecer. Nossa responsabilidade restringe-se a qualidade do nosso material e a reposição do que comprovadamente esteja fora de nossos parâmetros, uma vez que não temos controle sobre os processos e usos por parte de terceiros.

ANEXO B – Folha de dados para a matéria-prima EPDM

VERSATILITY ENERGIZED BY

LANXESS
Energizing Chemistry

Keltan® EP(D)M – your general purpose specialty elastomer.
www.keltan.com www.trp.lanxess.com

X Keltan®

Edition: 2012-01

The Keltan® portfolio consists of a broad range of global grades with a diversity of properties that offer freedom in recipe formulations, product design and processing windows. This, in turn, allows our customers to optimize between product performance and cost efficiency.

Keltan® Global Grade Portfolio

New grade name	Former grade name	Viscosity		Monomer content			Other properties		
		test conditions	Values MU g/ 10 min.	Ethylene content wt. %	Third monomer type -	content wt. %	Oil content wt. %	MAH content wt. %	MWD -
Keltan® 2070P	Buna® EP G 2070PVP	ML(1+4) 125°C	25	73	-				M
Keltan® 2450	Buna® EP G 3440	ML(1+4) 125°C	28	48	ENB	4,1			N
Keltan® 2470	Buna® EP G 2470	ML(1+4) 125°C	24	69	ENB	4,2			N
Keltan® 2470L	Buna® EP G 2470 LM	ML(1+4) 125°C	22	69	ENB	4,2			CLOB
Keltan® 2650	Keltan® 2340A	ML(1+4) 125°C	25	53	ENB	6,0			CLOB
Keltan® 2750	Buna® EP G 3850	ML(1+4) 125°C	28	48	ENB	7,8			N
Keltan® 3050	Keltan® 3200A	ML(1+4) 100°C	51	49	-				N
Keltan® 3960Q	Buna® EPT 3950	ML(1+8) 100°C	54	56	ENB	11,4			N
Keltan® 3973	Buna® EP G 3963	ML(1+4) 125°C	34	66	ENB	9,0	23,1		N
Keltan® 4450	Buna® EP G 5450	ML(1+4) 125°C	46	52	ENB	4,3			N
Keltan® 4455	Buna® EP G 5455	ML(1+4) 125°C	46	55	ENB	4,3	33,3		M
Keltan® 4577	Buna® EP G 5567	ML(1+4) 125°C	46	66	ENB	5,1	42,9		N
Keltan® 4869	Keltan® 4551A	ML(1+4) 125°C	48	64	ENB	8,7	50,0*)		M
Keltan® 5170P	Buna® EP G 6170P	ML(1+4) 125°C	59	71	ENB	1,5			N
Keltan® 5260Q	Buna® EPT 6250	ML(1+4) 125°C	55	62	ENB	2,3			N
Keltan® 5465Q	Buna® EPT 6465 CLVP	ML(1+8) 150°C	37	64	ENB	4,0	33,3*)		N
Keltan® 5469	Keltan® 5531A	ML(1+4) 125°C	52	63	ENB	4,5	50,0*)		N
Keltan® 5469Q	Buna® EPT 5459 OL	ML(1+8) 150°C	38	59	ENB	4,0	50,0*)		N
Keltan® 5470	Keltan® 5508	ML(1+4) 125°C	55	70	ENB	4,6			N
Keltan® 5470P	Buna® EP G 6470P	ML(1+4) 125°C	55	70	ENB	4,6			N
Keltan® 5470Q	Buna® EPT 6470	ML(1+4) 125°C	57	68	ENB	4,7			N
Keltan® 6160D	Keltan® 740	ML(1+4) 125°C	63	64	DOPD	1,2			M
Keltan® 6471	Keltan® 6531A	ML(1+4) 125°C	65	67	ENB	4,7	13,0*)		N
Keltan® 6750	Buna® EP G 6850	ML(1+4) 125°C	60	51	ENB	7,7			M
Keltan® 6950	Keltan® 4703	ML(1+4) 125°C	65	48	ENB	9,0			M
Keltan® 6951	Keltan® 6251A	ML(1+4) 125°C	63	48	ENB	9,0	13,0*)		CLOB
Keltan® 7450	Buna® EP G 8450	ML(1+4) 125°C	76	53	ENB	4,3			N
Keltan® 7752	Keltan® 7341A	ML(1+8) 150°C	53	53	ENB	7,5	16,7*)		CLOB
Keltan® 8550	Keltan® 8340A	ML(1+4) 125°C	80	55	ENB	5,5			CLOB
Keltan® 8570	Keltan® 8642A	ML(1+4) 125°C	80	70	ENB	5,0			CLOB
Keltan® 9650Q	Buna® EPT 9650	ML(1+8) 150°C	60	53	ENB	6,5			N
Keltan® 0500R	Keltan® 1200A	MFI 190°C/2.16 kg	11,0	49	-				N
Keltan® 1500R	PA1305	MFI 190°C/2.16 kg	2,6	49	-				N
Keltan® 2708R	Buna® EPXT 2708	MFI 230°C/10 kg	8,0	73	-			0,8	M

ENB = Ethylidene norbornene
DOPD = Dicyclopentadiene

MAH = maleic anhydride grafted
MWD = Molecular Weight Distribution
M = Medium
N = Narrow
CLOB = Controlled Long Chain Branching
*) Clear / colourless oil

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento,
associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e
administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.**