INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE SOBRE AS
PROPRIEDADES DA POLIAMIDA 6 COM REFORÇO DE FIBRA DE VIDRO**

CLÓVIS PINTO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Aplicações.**

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

SÃO PAULO

2007

Dedico esta obra a minha esposa Elaine e a
minhas filhas Gláucia e Tábata.

Dedico também ao meu orientador Prof. Dr.
Leonardo Gondim de Andrade e Silva

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Leonardo Gondim de Andrade e Silva todo o meu agradecimento. Os seus preciosos conselhos e encorajamento foram de ajuda inestimável. Sem as suas sugestões, suas críticas pertinentes, seu conhecimento e sobretudo sua amizade, nada teria sido possível.

Ao apoio e carinho de minha esposa Elaine e de minhas filhas Gláucia e Tábata.

À Secretaria de Educação do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro.

À Radici Plastics Ltda que forneceu as amostras e disponibilizou seu laboratório para vários ensaios.

À Profa. Dra. Suzana Abreu de Oliveira Souza e ao Prof. Jessé Conrado da Costa pelo incentivo para iniciar o curso.

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

Clóvis Pinto

RESUMO

É cada vez maior a utilização de polímeros reforçados com fibra de vidro no mercado nacional. Entre eles utiliza-se a poliamida 6 que apresenta ótima resistência à tração, ao impacto e à absorção de umidade comparada à poliamida 6 sem reforço de fibra de vidro, sendo atualmente utilizada na indústria automobilística em peças sob o capô, em especial em carcaças de radiadores. Este trabalho foi realizado com o objetivo de estudar o efeito da radiação ionizante nas propriedades mecânicas (resistência à tração, à flexão e ao impacto Izod) e térmicas (resistência ao fio incandescente e temperatura de fusão) da poliamida 6 com reforço de fibra de vidro, submetida à diferentes doses de radiação (100 a 600 kGy). As amostras foram preparadas e irradiadas em um acelerador JOB 188 com feixe de elétrons de energia de 1,5 MeV em diferentes doses e uma taxa de dose de 22,61 kGy/h. Após a irradiação, as propriedades das amostras da poliamida 6 com reforço de fibra de vidro irradiada foram determinadas e comparadas com as amostras não irradiadas e constatou-se que as propriedades mecânicas de resistência à flexão e à tração aumentaram e a de resistência ao impacto diminuiu. Em relação à propriedade térmica de temperatura de fusão diminuiu de 224,4°C para 212,5°C mas a perda de massa diante do aumento constante da temperatura também diminuiu. Em relação à propriedade de resistência ao fio incandescente a poliamida 6 com reforço de fibra de vidro irradiada teve um bom desempenho. As imagens captadas por Microscopia Eletrônica de Varredura mostram que a irradiação provocou uma boa integração entre a fibra de vidro e o polímero o que foi responsável pelo bom desempenho na propriedade de resistência ao fio incandescente.

STUDY OF THE EFFECT OF IONIZING RADIATION ON PROPERTIES OF POLYAMIDE 6 WITH FIBREGLASS REINFORCEMENT

Clóvis Pinto

ABSTRACT

It is each time more common the use of polymers reinforced with fibreglass in the domestic market. Between them it is used polyamide 6 that it presents good tension resistance, to the impact and the humidity absorption compared with non-reinforced, being also at the present time used in the automobile industry in parts underneath the hood, especially in the radiator frames. The aim of this work is to study the effect of ionizing radiation on properties of polyamide 6 with fibreglass reinforcement, undergone to different radiation doses. Samples were prepared and irradiated on JOB 188 accelerator with an electron beam energy of 1.5 MeV in air with different doses (100 to 600 kGy) and a dose rate of 22.61 kGy/h. Afterward the irradiation, the properties of the samples of irradiated polyamide 6 with fibreglass reinforcement were evaluated and compared with the samples non-irradiated. It evidenced that the mechanical properties flexural resistance and tension resistance increased and the resistance to the impact decreased. Regarding the thermal properties of the temperature of fusing decreased of 224,4°C for 212,5°C but the loss of mass ahead of the constant increase of the temperature also decreased. In the property of resistance to the glow wire the polyamide 6 with fibreglass reinforcement had a good performance. The images caught for Scanning Electronic Microscopy show that the irradiation provoked a good integration enters the fibreglass and polymer what was responsible for the good performance in the property of resistance to the glow wire.

SUMÁRIO

	Página
1. INTRODUÇÃO	08
2. OBJETIVOS.....	12
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
3.1 Poliamida 6	13
3.2 Relação Estrutura e Propriedades	14
3.3 Fibra de Vidro	17
3.4 Vidro – Caracterização do Material	17
3.4.1 Tipos de Fibra de Vidro	19
3.5 Química das Radiações	20
3.5.1 Desenvolvimento da Química das Radiações	21
3.6 Fontes de Radiação	23
3.7 Tipos e Interações das Radiações	23
3.7.1 O Efeito Fotoelétrico	27
3.7.2 O efeito Compton	28
3.7.3 Produção de Pares	29
3.8 Acelerador de Elétrons	29
3.9 Radiólise de Polímeros	30
3.10 Formação de Espécies Radiolíticas	32
3.11 Reticulação	37
3.12 Cisão	39
3.13 Oxidação Radiolítica	40
3.14 Oxidação Pós-Irradiação	41
3.15 Estabilização Radiolítica	42
4 MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1 Matéria-prima	45
4.2 Preparação dos Corpos-de-prova	45
4.3 Irradiação das Amostras	46
4.4 Caracterização	46
4.5 Resistência ao Impacto Izod com Entalhe	47
4.6 Resistência à Tração	47
4.7 Resistência à Flexão	48
4.8 Resistência ao Fio Incandescente	48

4.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	49
4.10 Análise Termogravimétrica (TGA).....	49
4.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod com Entalhe	51
5.2 Ensaio de Resistência à Tração	52
5.3 Ensaio de Resistência à Flexão	54
5.4 Ensaio de Resistência ao Fio Incandescente	56
5.5 Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial	57
5.6 Análise Termogravimétrica (TGA).....	58
5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura	63
6 CONCLUSÕES	65
7 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1. INTRODUÇÃO

O plástico é uma das matérias-primas mais utilizadas no nosso dia-a-dia: está na embalagem do leite, nos brinquedos de nossos filhos, nos eletrodomésticos, nas aeronaves, equipa nosso carro, faz parte da estrutura de tubulação de nossas casas, entre outras utilizações. Se a indústria do plástico parar sua produção por um dia, a economia mundial entrará em colapso^[1].

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

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

As principais características da poliamida 6 são: alta resistência à tração, ao impacto repetido, elasticidade e tenacidade; boa resistência química e absorção de umidade alta^[1]. As poliamidas se destacam ainda por sua resistência ao tempo, baixo coeficiente de atrito, altas temperaturas de fusão, boa resistência à fadiga e massa específica baixa quando comparada aos metais. Elas também possuem uma ótima resistência a solventes orgânicos exceto a alguns como o ácido fórmico, m-cresol, entre outros^[4]. Estas propriedades mecânicas são mantidas mesmo à altas temperaturas e por isso, as poliamidas podem ser utilizadas em temperaturas até 200°C em aplicações de curto prazo^[5].

O consumo anual na América do Sul de poliamidas chega a 30.000 t/ano, despontando o Brasil como responsável pelo consumo de 24.000 t/ano^[6]. Nesta estimativa, não estão inclusos os consumos destinados à produção de fios têxteis e de carpetes que elevariam em muito essas cifras.

É fato também que o mercado consumidor está cada vez mais exigente e isso faz com que normas sejam elaboradas com o objetivo de aumentar significativamente a qualidade e a segurança dos produtos ofertados; sendo assim, novos materiais são desenvolvidos no intuito de atender essas exigências.

Concomitante à melhora da qualidade, a busca incessante pelo aumento da produtividade e a premente necessidade de racionalizar custos, fazem com que as indústrias busquem soluções alternativas para atingirem esses objetivos e não perderem mercado; dessa forma, a substituição de peças metálicas por plásticos de engenharia vem ganhando cada vez mais espaço^[6,7].

Novas aplicações utilizando a poliamida 6 estão sendo desenvolvidas principalmente para os setores automobilístico, elétrico e eletrônico onde a elevada resistência térmica, principalmente para peças e componentes que estejam em contato direto com fontes de calor e energia elétrica, é cada vez mais solicitada^[4,8].

Como principais termoplásticos de engenharia, em termos de volume de material consumido mundialmente para estas aplicações, as poliamidas 6 e 6.6 devem esta posição não apenas a excelente combinação de boas propriedades físicas e mecânicas, mas também ao seu custo relativamente competitivo devido a grande capacidade de produção mundial dos seus monômeros, fabricados principalmente para atender o grande consumo das fibras têxteis.

No setor automobilístico, componentes estruturais e de acabamento há muito tempo já fazem parte da lista de aplicações da poliamida, mas hoje ela também constitui material de referência para componentes do motor. Resistência às temperaturas elevadas, resistência química a óleos, graxas, ácidos e propriedades mecânicas boas fazem da poliamida a escolha ideal para circuitos de ar em motores, equipamentos periféricos e sistemas de ventilação, aquecimento e ar condicionado. Ao substituir materiais tradicionais como o alumínio e o aço, a poliamida contribui para reduzir o peso do veículo, baixando com isto o consumo de combustível e a poluição do ar. Além disso, a flexibilidade de processamento permite aos fabricantes integrar várias peças complexas numa só, resultando em soluções mais econômicas^[9].

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

No intuito de atender normas cada vez mais rígidas no item segurança, para peças e componentes que estejam em contato direto com fontes de calor e energia elétrica, os formuladores de compostos termoplásticos se utilizam de aditivos que eliminam ou retardam a propagação de fogo (tipicamente trióxido de antimônio e compostos orgânicos altamente halogenados)^[11]

O uso desses aditivos compromete as propriedades mecânicas, porém, melhoram as propriedades térmicas. Para compensar esta perda de propriedades mecânicas, são inseridos reforços à base de fibra de vidro^[11].

A poliamida reforçada com fibras de vidro (tratadas com silanos)^[5] tem alcançado resultados significativos na substituição, com vantagem, das peças metálicas^[12]. O composto apresenta ótima resistência hidrolítica, à tração e ao impacto, sendo atualmente também utilizada na indústria automobilística em peças sob o capô, em especial em carcaças de radiadores, pois oferece resistência ao envelhecimento térmico em soluções de MEG (metanol, etanol e gasolina), além de melhores propriedades mecânicas^[13].

Conforme dados de catálogo de empresa produtora de PA 6^[14], a resistência à tração de uma PA 6 com 30% de fibra de vidro (FV) quando comparada a mesma poliamida reforçada e com aditivo antichama, cai de 180 MPa para 110 MPa.

Na indústria elétrica, a PA 6 reforçada com fibra de vidro e aditivos antichama é empregada para a confecção das carcaças de ferramentas elétricas manuais, coberturas de interruptores, *plugs*, conectores e carcaças dos tambores de máquina de lavar automática^[15].

Em relação à irradiação de polímeros pode-se dizer que muitas vezes, os mesmos são irradiados para melhorar suas propriedades físico-químicas. A radiação ionizante, ao interagir com 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 predominância de um ou outro depende principalmente da dose de radiação com que foi tratado o material, do tipo do polímero e condições de irradiação^[16]. Durante as últimas décadas vem crescendo a utilização industrial da radiação ionizante para reticular termoplásticos com bons

resultados em vários setores^[17]. 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^[18].

Por meio de um controle rígido da dose e da taxa de dose, bem como da presença de outros componentes, a porcentagem de reticulação e degradação pode ser controlada com o objetivo de melhorar as propriedades dos polímeros irradiados. As modificações introduzidas nas moléculas poliméricas por radiação ionizante dependem do tipo e das características dos polímeros (massa molar, grau de cristalinidade e estrutura molecular) e das condições e do meio em que os polímeros foram irradiados (presença de oxigênio ou atmosfera inerte, solventes e aditivos)^[19-25].

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da radiação ionizante sobre as propriedades da poliamida 6 com reforço de fibra de vidro e compará-las com os de amostras não irradiadas.

As propriedades estudadas foram: resistência à tração, resistência à flexão, resistência ao impacto, temperatura de fusão e resistência ao fio incandescente.

Este trabalho está dando continuidade aos estudos realizados no Centro de Tecnologia da Radiação do IPEN dentro da linha de pesquisa "Processamento e modificação de polímeros por radiação". Vários estudos sobre o efeito da radiação em diferentes tipos de polímeros já foram executados por este grupo^[26-30].

Também foram realizados vários trabalhos sobre o efeito da radiação ionizante sobre a poliamida 6 reciclada^[16,18,31-35] e também sobre a poliamida 6.6 com e sem reforço de fibra de vidro^[15,36].

Não existe na literatura estudo referente à resistência ao fio incandescente da poliamida 6 com reforço de fibra de vidro submetida à radiação ionizante, que foi uma das propriedades estudadas neste trabalho.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi pesquisar a melhoria das propriedades térmicas da Poliamida 6 com 30% de Fibra de Vidro isenta de aditivo antichama, isenta de aditivos de proteção UV, antioxidantes ou termoestabilizantes, por meio da irradiação da mesma, com diferentes doses e testá-la de acordo com a norma do ensaio de resistência ao fio incandescente (NBR 6272/1980), visando uma possível utilização na indústria de componentes elétricos em substituição à Poliamida 6 com 30% de Fibra de Vidro que contém em sua composição aditivo antichama, que eleva o custo de produção e é agressivo ao meio ambiente.

Além disso, foi verificado o comportamento das propriedades mecânicas (resistência à tração, resistência à flexão e ao impacto) da Poliamida 6 com 30% de Fibra de Vidro isenta de aditivo antichama, isenta de aditivos de proteção UV, antioxidantes ou termoestabilizantes e também outra propriedade térmica (temperatura de fusão) das amostras irradiadas e não irradiadas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poliamida 6

A palavra *nylon* tem sido aceita como um termo genérico para as poliamidas. O grupo funcional amida (CONH) é característico para todas poliamidas, compõe as macromoléculas da PA 4.6; PA 6.6; PA 6; PA 6.9; PA 6.10; PA 6.12; PA 11 e PA 12. Essas macromoléculas são segmentos alifáticos lineares unidos por ligações amida/amida para formar cadeias de massa molar numérica média (M_n) entre 11.000 e 40.000 g/mol^[5,8].

As poliamidas são termoplásticos semicristalinos de fácil processabilidade, com boa resistência mecânica e química. Estas poliamidas são diferenciadas por números que indicam a quantidade de átomos de carbono nas unidades monoméricas originais. Os polímeros derivados de aminoácidos ou lactamas são designados por um único número, enquanto que os preparados pela reação de diaminas e ácidos dibásicos são designados por dois números, onde o primeiro representa a diamina^[5].

A PA 6, por exemplo é obtida a partir da caprolactama, um composto orgânico que possui 6 átomos de C na sua composição, conforme é mostrado na Figura 1.

FIGURA 1 – Composição química da poliamida 6

A pesquisa que levou à descoberta das poliamidas teve início em 1928 com Carothers que desenvolvia processos de polimerização de glicóis e ácidos dibásicos, obtendo grande número de poliéster de massa molar entre 2.500 a 5.000 g/mol. Também estudou-se polímeros de 2-aminoácidos, obtendo poliamidas com um grau de polimerização perto de 30. Estes materiais eram duros e insolúveis.

Analisando o equilíbrio envolvido na polimerização em etapas, Carothers e Hill introduziram um equipamento para remover a água liberada no processo de condensação, deslocando a reação na direção de maior massa molar. Desta maneira eles sintetizaram materiais com massa molar de até 24.000 g/mol. Estes produtos tinham

propriedades bem diferentes daqueles primeiros estudados e por isso foram chamados “super polímeros”^[5]. A segunda fase da pesquisa foi concentrar esforços para encontrar poliamidas que poderiam ser transformadas em fibras. Uma grande variedade de aminoácidos, diaminas e ácidos dibásicos foram estudados. Em 1935 a poliamida foi sintetizada usando-se hexametenodiamina e ácido adípico. Como as outras, foi possível obter fibras por estiramento a quente ou por meio de solução em fenol. As fibras podiam ser estiradas a frio para obter alta tenacidade e elasticidade. Elas fundiam a 265°C e eram insolúveis, em todos os solventes comuns. Esses polímeros foram selecionados para desenvolvimentos comerciais por causa do excelente balanço de propriedades e da facilidade de obtenção das matérias-primas para sua produção^[5].

3.2 Relação Estrutura e Propriedades

As poliamidas alifáticas apresentam cadeia carbônica acíclica (quando percorrida num sentido qualquer, sempre se chega a uma extremidade) ou alicíclica (é uma cadeia homocíclica, homogênea e cíclica, que não apresenta núcleo benzênico), com ou sem ramificação, tais como as poliamidas 6, 6.6, 6.10, 11 e 12. São polímeros lineares, e deste modo, termoplásticos. Elas contêm grupos amida polares (CONH) espaçados regularmente, e por isso cristalizam com alta atração intermolecular. Essas cadeias poliméricas também possuem segmentos de cadeia alifática que levam a uma certa flexibilidade na região amorfa. Deste modo, a combinação de alta atração intercadeias nas zonas cristalinas e flexibilidade nas zonas amorfas faz com que esses polímeros sejam tenazes acima de suas temperaturas de transição vítrea^[11,37].

A estrutura cristalina depende do arranjo das cadeias moleculares. Se o arranjo for altamente ordenado tridimensionalmente, o polímero é dito ter um alto grau de cristalinidade. A alta atração intermolecular gera polímeros com alta temperatura de fusão. De qualquer modo, acima da temperatura de fusão, a viscosidade do polímero é baixa devido à flexibilidade do polímero a tais temperaturas^[3].

A estrutura cristalina das poliamidas depende, em primeira instância, da concentração dos grupos amida e da simetria molecular. As unidades repetitivas mais curtas entre os grupos amida (CONH) permitem as cadeias poliméricas disporem numa conformação zig-zag planar compacta com ligação de hidrogênio entre elas (Figura 2).

FIGURA 2 - Estrutura zig-zag planar do *nylon*

As unidades repetitivas mais longas, isto é, maior distância entre os grupos repetitivos (CONH) tal como no caso da poliamida 11, diminuem a atração molecular (menor cristalinidade e menor ocorrência de ligação hidrogênio) e, conseqüentemente, reduzem a capacidade de cristalização e diminuem também a resistência mecânica e a térmica, porém, apresentam resistência superior à absorção de água. As poliamidas de unidades repetitivas mais curtas (maior número de ligação de hidrogênio), tal como no caso da PA 6 e PA 6.6, apresentam valores de absorção de água elevados em relação às PA 10, 11 e 12^[4].

A influência do grau de cristalinidade das poliamidas é marcante nas propriedades físicas do material. No entanto, o efeito da cristalinidade dificilmente pode ser discutido independentemente da absorção de água pelas poliamidas devido à natureza higroscópica das ligações hidrogênio que se transformam em hidroxilas.

A presença de água funciona como plastificante no polímero, separando as cadeias moleculares e diminuindo a cristalinidade e a temperatura de transição vítrea (T_g) do polímero de um valor da ordem de 50°C para 20°C.

Conseqüentemente, reduz-se por um lado a rigidez e a resistência à fluência das poliamidas e por outro lado aumenta-se a resistência ao impacto e a tenacidade das mesmas. A absorção de água interfere na cinética de cristalização das poliamidas. Como a T_g da PA 6.6, rigorosamente seca, é da ordem de 50°C e, com absorção normal de umidade, este valor é reduzido para aproximadamente abaixo da temperatura ambiente, isto influi na cinética de cristalização pós-moldagem que prossegue muito lentamente, resultando em efeitos de encolhimento pós-moldagem que irão estabilizar somente num período não inferior a dois anos. No caso de PA 6 este efeito negativo é menos marcante^[8,38,39].

Quanto mais cristalino o polímero, maior a sua rigidez mecânica e menor a sua tenacidade.

A interação entre o grau de cristalinidade e o teor de umidade do polímero é um fator crítico, uma vez que estes dois fatores apresentam efeitos opostos nas propriedades físicas, químicas e mecânicas da poliamida. De um lado, um grau maior de cristalinidade significa propriedades de resistência (tração, rigidez e fluência) superiores, alta dureza e resistência a abrasão, boa estabilidade dimensional (temperatura de termodistorção superior, absorção de umidade menor e pequeno encolhimento pós-moldagem). Por outro lado, um grau de cristalinidade menor aumenta a absorção de umidade e por consequência, deteriora as características do polímero mencionadas anteriormente, porém apresenta vantagens de tenacidade e resistência ao impacto superior^[15].

Uma vez que as PA 6 somente atinge a tenacidade ótima após estabilidade com 1 a 2% de umidade, seus produtos não podem ser colocados imediatamente em serviço^[15]. A alta densidade de energia coesiva e a estrutura cristalina das poliamidas resultam em boa resistência química, sendo que quanto maior o grau de cristalinidade, mais alta será a resistência das poliamidas ao ataque químico.

As resinas de poliamida não possuem uma perfeita estabilidade à oxidação quando submetidas ao calor e à radiação ultravioleta na presença de ar.

A sensibilidade à oxidação é muito alta quando o polímero está no estado de fusão. A exposição prolongada ao ar causa considerável amarelecimento acompanhado pelo fenômeno de degradação. Abaixo da temperatura de fusão essa sensibilidade diminui conforme diminui a temperatura. Entretanto, em temperaturas que excedem 70°C a superfície do produto pode tornar-se amarelada.

Em geral, sob condições de temperatura de trabalho, a variação de cor possui apenas um efeito superficial, não provocando mudanças significativas nas propriedades do produto acabado, especialmente se a espessura não for particularmente pequena.

Sabe-se que a radiação ultravioleta tem algum efeito nas poliamidas. Quando as poliamidas são utilizadas em aplicações que requeiram exposição à luz solar, deve-se utilizar na sua fórmula, aditivos específicos para essa aplicação.

As poliamidas têm boa resistência a hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, óleos vegetais, animais e minerais, gorduras, sais em soluções neutras ou alcalinas, cetonas, ésteres e álcoois orgânicos.

Possuem uma resistência limitada às soluções diluídas de ácidos inorgânicos e alguns hidrocarbonetos clorados. Ácido acético, ácido fórmico concentrado, fenóis e cresóis dissolvem o polímero.

A resistência química de materiais altamente cristalinos é, em geral, pouco maior do que os correspondentes produtos amorfos^[4,38].

3.3 Fibra de Vidro

A história das fibras de vidro começou em 1836, quando foi patenteado na Europa um método de tecer vidro maleável. Em 1839, tecidos de fibra de vidro foram então colocados pela primeira vez em uma exposição industrial e, por volta de 1840, essa mesma fábrica começou a receber seus primeiros pedidos. Levou praticamente um século até que esse material ressurgisse no mercado mundial para utilização em isolamento de cabos e condutores elétricos. A partir de 1940, o desenvolvimento das resinas sintéticas promoveu uma ampla utilização para esse tipo de fibra e suas aplicações abriram uma grande variedade de mercado.

As fibras de vidro são produzidas a partir do vidro em forma líquida, que é resfriado a alta velocidade. Por meio do controle de temperatura e velocidade de escoamento do vidro são produzidos vários tipos de filamentos com diâmetros variados. Os filamentos de diâmetro contínuo são tratados para melhorar a sua adesão e resistência à abrasão e umidade.

As fibras de vidro são produzidas em uma variedade de composições químicas, cada uma delas exibindo diferentes propriedades mecânicas e químicas, e designadas por uma letra do alfabeto. De toda essa variedade, as fibras de vidro do tipo E, C e S são as mais utilizadas. Em geral, grande parte da produção de laminados de fibra de vidro nas mais diversas aplicações é feita com vidro tipo E. A demanda da indústria aeronáutica e aeroespacial por fibras mais resistentes e que tivessem propriedades mecânicas melhores que aquelas do tipo E, introduziu o tipo de fibra que se conhece por tipo S, fabricada desde 1960 nos EUA, enquanto na Europa uma empresa francesa desenvolveu a versão tipo R. Em sua formulação química, os vidros do tipo R e S contêm uma maior proporção de alumínio e sílica, o que pode representar um aumento de 20% a 40% nas propriedades mecânicas, quando comparados ao vidro tipo E.

3.4 Vidro - Caracterização do Material

O vidro é uma substância inorgânica, amorfa e fisicamente homogênea, obtida por resfriamento de uma massa em fusão que endurece pelo aumento contínuo de viscosidade até atingir a condição de rigidez, mas sem sofrer cristalização.

Industrialmente pode-se restringir o conceito de vidro aos produtos resultantes da fusão, pelo calor, de óxidos ou de seus derivados e misturas, tendo em geral como constituinte principal a sílica ou o óxido de silício (SiO_2), que, pelo resfriamento, endurecem sem cristalizar.

As composições químicas dos vidros são muito variadas, pois pequenas alterações são feitas para proporcionar propriedades específicas, tais como índice de refração, cor, viscosidade, entre outras. O que é comum a todos os tipos de vidro é a sílica, que é a base do vidro.

Na Tabela 1 é apresentada a composição química de diferentes vidros, levando em conta os tipos mais comuns de vidro.

TABELA 1 - Composição química de diferentes tipos de vidros^[40]

Tipo	Componentes Majoritários %						Propriedades
	SiO_2		CaO	Na_2O	B_2O_3	MgO	
Sílica fundida	99						Dilatação térmica muito baixa, viscosidade muito alta
Borosilicato (pyrex)	81	2		4	12		Baixa expansão térmica, pequena troca de íons
Vasilhames	74	1	5	15		4	Fácil manipulação de trabalho, grande durabilidade

A fabricação de peças reforçadas por filamentos de vidro é um processo de duas etapas. A primeira etapa consiste em misturar a resina termoplástica pura com filamentos de vidro cortados (e outros aditivos, se necessário) de modo a obter os rolamentos termoplásticos reforçados. Estes rolamentos termoplásticos reforçados de filamentos de vidro são moldados por injeção para se obter diversos componentes, incluindo aqueles de desenho mais complexo que podem incorporar um grau maior de integração funcional. Estas peças são produzidas em alta escala para aplicações na indústria automotiva (tubos perfurados para entrada de ar, revestimento para assentos, módulos de refrigeração, entre outros), indústrias eletroeletrônicas (conectores) e de eletrodomésticos (cilindros de máquinas de lavar).

O processo de fabricação de polímeros reforçados com fibras de vidro é essencialmente o mesmo daquele utilizado para produzir polímeros não-reforçados. Extrusoras de dupla rosca são utilizadas geralmente para que a mistura seja mais completa

e envolva todo o produto (Figura 3). Neste caso, as fibras cortadas são introduzidas no meio fundido por meio de um alimentador lateral posicionado o mais baixo possível na extrusora de dupla rosca, de modo a aumentar a eficiência de alimentação e eliminar as variações de densidade do composto. A maior diferença entre a produção de termoplástico não-reforçado e de termoplástico reforçado é a manutenção da rosca para limitar seu desgaste. O perfil da rosca também é desenvolvido especialmente para compostos termoplásticos de fibra de vidro, particularmente para resistir às forças envolvidas na mistura após a introdução das fibras cortadas. A temperatura do canhão é aumentada de 10 a 30°C mais do que para compostos termoplásticos não-reforçados, devido à maior viscosidade da mistura. O processo de moldagem por injeção para os rolamentos reforçados de fibra de vidro é idêntico aos termoplásticos não-reforçados. Aqui, novamente, a principal diferença se dá no tratamento da rosca para limitar seu desgaste, e a temperatura do canhão 10 a 30°C maior que a dos compostos termoplásticos não-reforçados, devido à maior viscosidade da mistura.

FIGURA 3 - Produção da Poliamida 6 com reforço de 30% de Fibra de Vidro

3.4.1 Tipos de Fibra de Vidro

Em seguida são descritos os principais tipos de fibra de vidro utilizados para reforçar termoplásticos:

● **P 335** : são fios picados, fabricados com vidro tipo E, que recebem um tratamento químico específico para o reforço das resinas poliamidas. São destinados

principalmente à fabricação por extrusão, de granulados termoplásticos reforçados com fibra de vidro, usados para a produção de peças moldadas por injeção. O diâmetro nominal do filamento básico é 10 μm e o percentual de perda ao fogo é de 0,75 conforme ISO 1887 : 1980.

● **P 955** : lançado na década de 90, surgiu para atender o avanço do mercado de poliamidas em peças sob o capô, em especial as carcaças de radiadores, pois oferece resistência ao envelhecimento térmico em soluções de MEG (metanol, etanol e gasolina), além de melhores propriedades mecânicas. Mas, não atende às todas as aplicações, sendo usado num universo mais restrito. Com o passar dos anos, o 955 também apresentou limitações devido aos avanços de processamento com extrusoras de alto torque e vazão, que surgiram no mercado.

● **P 968** : são fios picados, fabricados com vidro tipo E, que recebem um tratamento químico especialmente desenvolvido para obter ótimos resultados em homopolímeros. São destinados principalmente à fabricação por extrusão de granulados termoplásticos reforçados com fibra de vidro usados para produção de peças moldadas por injeção. O diâmetro nominal do filamento básico é de 13 μm e o percentual de perda ao fogo é de 0,75 conforme ISO 1887 : 1980.

P 983 : são fios picados, fabricados com vidro tipo E, em processo contínuo, com 4,5 mm de comprimento e 10 μm de diâmetro nominal, que recebem um tratamento químico especialmente desenvolvido para obter ótimos resultados no reforço das poliamidas. São destinados principalmente à fabricação por extrusão de granulados termoplásticos reforçados com fibras de vidros. Têm elevada integridade dos fios, pequena quantidade de fios finos, ótima fluidez, fácil dispersão e baixa absorção de torque na extrusora, garantindo vazão mais alta e menor viscosidade. Produz peças coloridas com menor influência do amarelo, ou seja, garante cores mais claras no produto final quando comparadas ao fio 955, porém, sem superar, neste aspecto, os resultados da fibra standard P 335. A fibra P 983 também não superou o acabamento superficial da fibra *standard* P 335. O percentual de perda ao fogo é de 0,65 conforme ISO 1887 : 1980.

A irradiação de vidro, mediante tecnologia adequada, leva à coloração.

3.5 Química das Radiações

Estuda os efeitos químicos produzidos pela radiação ionizante. Como a Física estuda a energia e suas transformações e a Química estuda a matéria e suas transformações,

a Química das Radiações estuda os efeitos ou mudanças químicas produzidas pela radiação de alta energia. Os transportadores de energia são as partículas e fótons com alta energia.

Apenas uma parte da energia da radiação pode ser transferida em uma interação e o processo não é seletivo. Existe suficiente energia disponível para quebrar qualquer ligação, mas na prática certas ligações podem ser quebradas preferencialmente. Os fótons ou partículas incidentes são capazes de produzir ionização na interação direta com a matéria e ionização secundária como consequência da interação de outras partículas formadas com excesso de energia. Assim, um fóton incidente pode interagir direta e indiretamente com milhões de moléculas ^[41].

3.5.1 Desenvolvimento da Química das Radiações^[42]

Pode-se dizer que a química das radiações teve sua origem com a descoberta dos raios X por Röntgen em 1885 e da radioatividade por Becquerel no ano seguinte. As descobertas resultaram das observações que tubos de descargas e sais de urânio respectivamente emitem raios penetrantes que podem passar através de materiais opacos e marcar emulsões fotográficas. Ao comparar a quantidade de ionização produzida por vários sais e minerais de urânio, Mme. Curie descobriu o polônio e o rádio em 1898. A descoberta destes elementos e a separação do rádio em quantidades apreciáveis foram importantes para o estudo da química das radiações já que tornou disponível a obtenção de uma fonte de radiação.

Uma das primeiras reações observadas e estudadas foi a ação da radiação do urânio na água. Mme. Curie e Debierne (1901) verificaram que um sal hidratado de rádio continuamente produz gás, e o Giesel (1902) observou a formação de gás em soluções aquosas de brometo de rádio. Ramsay e Soddy (1903) mostraram que o gás produzido era uma mistura de oxigênio e hidrogênio, que levou Cameron e Ramsay (1907) a sugerir que a ação da radiação deveria ser análoga a decomposição eletrolítica da água, ainda que a analogia não fosse válida em outros casos. Os dados comparativos da decomposição da água, reportados por Ramsay e Soddy, foram usados por Bragg (1907) ao realizar a primeira comparação entre a química e os efeitos ionizantes das partículas alfa. Bragg calculou que o número de moléculas de água decompostas era aproximadamente igual ao número de íons que deveriam ser produzidos pela radiação do ar. Três anos mais tarde Mme. Curie propôs que o efeito primário da radiação de alta energia em qualquer substância fosse a formação de íons, que são os precursores da ação química.

A relação entre ionização e ação química foi posta sobre bases sólidas por Lind, que estudou a formação de ozônio em oxigênio irradiado com partículas alfa, e foi capaz de medir pela primeira vez a ionização produzida e a quantidade de variações químicas no mesmo meio.

O desenvolvimento de equipamentos de raios X com aplicações industriais e médicas introduziu uma fonte intensa de radiação que era mais penetrante do que as partículas alfa. Ao mesmo tempo, o interesse nos efeitos biológicos dos raios X concentrou a atenção sobre os efeitos químicos produzidos na água e em soluções aquosas. Por exemplo, Fricke, nos Estados Unidos, usou raios X para irradiar uma variedade de soluções aquosas, incluindo soluções de compostos orgânicos simples, e verificou a ocorrência tanto de reações de oxidação quanto de redução. Em contraste com reações em sistemas gasosos, as reações observadas em soluções mostravam uma diferença marcante quando comparadas com reações fotoquímicas. Na fotoquímica a energia é absorvida apenas pelo soluto, enquanto que o solvente é inerte. Na química das radiações a energia é absorvida tanto pelo solvente quanto pelo soluto, exceto em soluções diluídas onde a energia é absorvida quase totalmente pelo solvente, e a ação direta da radiação nas moléculas do soluto não tem muita importância, mas o soluto de alguma forma é atacado quimicamente. Isto introduz o conceito de ação indireta da radiação, porque a energia da radiação ionizante é absorvida pelas moléculas de solvente, produzindo espécies radiolíticas que são capazes de reagir com o soluto. Esta ação indireta da radiação não foi imediatamente conhecida. Fricke verificou que a irradiação de soluções aquosas de sulfato ferroso, ácido fórmico e metanol, com luz com comprimentos de onda entre 2000 e 1850 Å, produziu oxidação similar àquela produzida pelos raios X, sugerindo que “água ativada” era água em estado excitado. Trabalhos posteriores levaram a conclusão que a irradiação da água fornecia átomos de hidrogênio (ou alguma espécie redutora equivalente) e radicais hidroxila, como sugerido por Debierne em 1914, e que as reações destes radicais eram responsáveis pela maioria dos resultados químicos observados. Contudo, moléculas de água altamente excitadas podem ser espécies intermediárias na formação destes radicais.

Até 1942 o número de pesquisadores que estudavam a química das radiações era limitado; porém naquele ano e nos anos posteriores grandes grupos foram formados para satisfazer as necessidades no campo dos programas de energia atômica. Com o desenvolvimento destes programas, uma diversidade de aceleradores de partículas tornou-se disponível e tem sido usado para produzir radiação de alta energia para várias aplicações. Alguns equipamentos, tais como o acelerador de Van de Graaff, são

particularmente adaptáveis as necessidades da química das radiações e são usados em estudos rotineiros. Provavelmente o maior benefício proveniente da química das radiações tem sido o aumento na disponibilidade de isótopos radioativos artificiais; por exemplo, ^{60}Co , ^{90}Sr e ^{137}Cs , que proporcionam fontes de radiação adaptáveis, intensas e relativamente baratas.

3.6 Fontes de Radiação^[42]

As fontes de radiação usadas nos estudos de química das radiações podem ser divididas em dois grupos, aquelas que empregam isótopos radioativos naturais ou artificiais, e aquelas que empregam algum tipo de acelerador de partículas. O primeiro grupo inclui as fontes clássicas de radiação, ^{226}Ra , ^{22}Rn , ^{60}Co , ^{137}Cs e ^{90}Sr . Uma das fontes do segundo grupo mais utilizada é o tubo de raios X, que foi desenvolvido na sua forma atual por Coolidge em 1913. Também inclusos neste grupo estão os aceleradores lineares e de Van de Graaf, o betatron, o ciclotron entre outros.

3.7 Tipos e Interações das Radiações^[42]

Algum conhecimento do processo pelo qual a radiação interage com a matéria é essencial para entender os fenômenos da química das radiações, já que os efeitos químicos são uma consequência direta da absorção de energia da radiação. Por isso, serão descritos brevemente cinco tipos de radiação e as principais interações com a matéria. Três radiações são partículas, com carga (α e β) e sem carga (n), e as outras duas são radiações eletromagnéticas, raios gama e raios X, similares à luz visível ou ultravioleta, mas com comprimentos de onda muito curtos e, portanto, os fótons transportam energias bem maiores.

Um importante conceito é o de transferência linear de energia, abreviado por L.E.T. (*Linear Energy Transfer*) e significa a energia que se perde por unidade de distância percorrida por uma partícula. É normalmente expresso por eV por Å. A LET é uma função da carga e da energia da partícula, como também da densidade do absorvedor. Varia da seguinte forma: a LET aumenta quando aumenta a densidade do absorvedor e a carga da partícula, e a LET diminui quando a energia da partícula aumenta.

- Partículas alfa – São núcleos de átomos de hélio que perderam ambos os elétrons apresentando, então dupla carga positiva, $^4\text{He}^{2+}$. São emitidas de núcleos

radioativos e apresentam energia discreta, característica da desintegração radioisotópica. O ^{210}Po , por exemplo, emite partículas α com energia de 5,304 MeV.

Ao passar através da matéria, as partículas α perdem energia principalmente por colisões inelásticas com elétrons orbitais, o que leva à excitação e a ionização de átomos e moléculas a que pertençam estes elétrons. A grande diferença em massa entre as partículas α e os elétrons significa que as partículas α perdem apenas uma pequena fração de sua energia e não são virtualmente desviadas como resultado da colisão. Como uma consequência as partículas α gradualmente diminuem a marcha como resultado de um grande número de pequenas perdas de energia, sem alterar a trajetória.

●Partículas Beta - São elétrons rápidos emitidos por um núcleo radioativo. Em contraste com as partículas α , as partículas β de um elemento radioativo em particular não são todas emitidas com a mesma energia e sim com energias variando a partir de zero até um valor máximo (E_β) que é característico do elemento. Estas diferenças são explicadas pelo fato de que no decaimento β a energia liberada é levada parcialmente pelas partículas β e parcialmente pelos neutrinos, com energia total (E_β), sendo dividida entre estas duas partículas. Neutrinos não apresentam nenhuma carga ou massa e produzem um efeito negligenciável ao passar pela matéria. Sua existência foi postulada para permitir a conservação da energia, do momento e do spin no decaimento β .

●Nêutrons - São partículas com massa e sem carga. São produzidos quando partículas positivas aceleradas são freadas ou quando radiação eletromagnética de alta energia interage com a matéria. Também podem ser emitidos de radioisótopos como o ^{252}Cf e o ^{235}U .

Já que os nêutrons não têm carga eles não produzem ionização direta na matéria, mas produzem ionização indiretamente. Interagem quase exclusivamente com o núcleo atômico, provocando reações nucleares. As principais são: espalhamento inelástico e elástico, captura e reação nuclear. Essas reações dependem basicamente da seção de choque e da energia do nêutron, os quais podem ser: nêutrons térmicos (~ 0.025 eV), nêutrons epitérmicos ($0,5 \text{ eV} < E_n < 10 \text{ MeV}$) e nêutrons relativísticos ($E_n > 10 \text{ MeV}$).

●Raios X - São produzidos quando um alvo é atingido por uma corrente de elétrons rápidos, tais como aqueles que são acelerados por um campo elétrico no vácuo. Quanto maior o número atômico do alvo, mais eficiente é a produção de raios X. A

radiação X tem uma energia continua de zero até um máximo, que é idêntico aquele do feixe de elétrons.

●Raios gama - São radiações eletromagnéticas de origem nuclear com comprimentos de ondas na região de 3×10^{-11} cm. A relação entre o comprimento de onda e energia é:

$$E = hc / \lambda \quad (1)$$

em que h é a constante de Planck (4.14×10^{-15} eV.s), c é a velocidade da luz (3×10^{10} cm/s), e λ é o comprimento de onda. Substituindo pelas constantes, tem-se :

$$E \text{ (eV)} = 1,24 \times 10^{-4} / \lambda \text{ (cm)} \quad (2)$$

Assim o intervalo de energia varia entre 40 keV e 4 MeV.

Os raios γ emitidos por isótopos radioativos são também monoenergéticos como, por exemplo, o ^{60}Co que apresenta quantidades iguais de fótons com energias de 1,332 MeV e 1,173 MeV.

Diferente das partículas α e β , que perdem suas energias gradualmente por meio de uma série de pequenas transferências de energia, os raios γ tendem a perder a maior parte de sua energia através de uma interação. O resultado é que, enquanto partículas α e elétrons tem sua marcha diminuída por absorvedores finos, uma parte dos raios incidentes são completamente absorvidos e a outra parte transmitida com a energia incidente. O número (N) de fótons transmitidos através de uma chapa de material absorvedor é dado por:

$$N = N_j e^{-\mu x} \quad (3)$$

em que N_j é o número de fótons incidentes, x é a espessura do absorvedor, e μ é o coeficiente da absorção total do absorvedor, que depende da energia dos raios gama. Pela equação 3 pode-se determinar a espessura do material de blindagem.

Uma das classificações dos diferentes tipos de radiação ionizante de alta energia pode ser de acordo com a distância de penetração através de um material. Radiações eletromagnéticas de alta energia, tais como raios gama de 1 MeV, e partículas

neutras, como os nêutrons, podem penetrar cerca de um metro em um sólido ou líquido. Por outro lado, partículas carregadas, como feixe de elétrons, partículas beta, feixe de prótons e partículas alfa, penetram não mais do que poucos milímetros em sólidos ou líquidos, ou alguns centímetros em gases. Raios X de equipamentos usuais (20-50 kV), ou raios gama de energia similar, penetram distâncias intermediárias. Exceto para nêutrons, a radiação interage com elétrons orbitais. Entretanto, a deposição da energia depende da densidade eletrônica, da qual a densidade de massa é uma boa aproximação.

Nem todos os fótons incidentes interagem com qualquer espessura limitada de matéria, e aqueles que não interagem não sofrem mudanças e são transmitidos com suas direções e energias originais. O efeito do material absorvedor é, portanto reduzir o número de fótons transmitidos, e assim reduzir a intensidade da radiação que passa através dele. Intensidade é a energia da radiação (o número de fótons multiplicado por sua energia média) por unidade da área transversal de uma esfera, por unidade de tempo, no ponto de interesse. A unidade de intensidade é geralmente ergs por centímetro quadrado por segundo ($\text{erg.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) ou Watt por centímetro quadrado (Watt.cm^{-2}). A redução da intensidade de radiação eletromagnética (dI) ao passar através de um absorvedor de espessura infinitesimal (dx) é dada por:

$$dI = - I_j \mu dx \quad (4)$$

em que I_j é a intensidade da radiação incidente e μ é o coeficiente de absorção linear (cm^{-1}) do material.

O coeficiente de absorção linear é a fração de fótons incidentes absorvidos por unidade de espessura do absorvedor: é uma constante para um dado material e para a radiação de uma dada energia, mas varia de material para material e para fótons de diferentes energias. A equação anterior somente é aplicada quando dI e dx são muito pequenos. Integrando-se, tem-se:

$$I = I_j e^{-\mu x} \quad (5)$$

em que I é a intensidade da radiação transmitida através de uma espessura X do absorvedor.

Se o coeficiente de absorção linear é dividido pela densidade (ρ) obtém-se o coeficiente de absorção de massa (μ/ρ), e a unidade é $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, que não depende da densidade e do estado físico do material.

O coeficiente de absorção atômico, simbolizado por μ_a ($\text{cm}^2 \cdot \text{átomo}^{-1}$), e o coeficiente de absorção eletrônico, cujo símbolo é μ_e ($\text{cm}^2 \cdot \text{elétron}^{-1}$), estão relacionados com os coeficientes de absorção linear e de massa da seguinte maneira:

$$\mu_a = \mu A / \rho N_o \quad (\text{cm}^2 \cdot \text{átomo}^{-1}) \quad (6)$$

$$\mu_e = \mu A / \rho N_o Z \quad (\text{cm}^2 \cdot \text{elétron}^{-1}) \quad (7)$$

em que ρ é a densidade, A é o peso atômico e Z é o número atômico do absorvedor e N_o é o número de Avogadro.

O coeficiente de absorção eletrônico varia de elemento para elemento e aproximadamente equivale a Z^3 , e para um dado elemento decai rapidamente com o aumento da energia do fóton.

O coeficiente de absorção total é a soma de todos os coeficientes de absorção linear correspondentes a processos diferentes de absorção. Estes processos são o efeito fotoelétrico, o efeito Compton, produção de pares, espalhamento coerente e reações fotonucleares. Em seguida serão descritos os 3 mais importantes.

3.7.1 Efeito Fotoelétrico

Fótons de baixa energia são absorvidos principalmente pelo efeito fotoelétrico. Neste tipo de interação a energia total do fóton (E_o) é transferida para um elétron atômico simples, que é ejetado de um átomo com uma energia igual a diferença entre a energia do fóton e o potencial de ionização do elétron no átomo (E_s).

$$E_e = E_o - E_s \quad (8)$$

Por meio de fótons de baixa energia a maioria dos elétrons é ejetada perpendicularmente à direção dos fótons incidentes, mas quando a energia aumenta, a distribuição varia de modo crescente. Energia e momento devem ser conservados e isto é

possível pelo recuo do átomo, por isso que a interação fotoelétrica não é possível com elétrons livres.

A vacância criada pela perda de um elétron de uma camada atômica interna será ocupada por um elétron de uma camada externa, com a emissão de radiação X característica (radiação fluorescente) ou de elétrons Auger de baixa energia.

O efeito fotoelétrico é mais provável para materiais de alto número atômico e para fótons de baixa energia.

3.7.2 Efeito Compton

No efeito Compton um fóton interage com um elétron, que pode estar fracamente ligado ao átomo ou estar livre, como os elétrons secundários. Uma parte da energia do fóton incidente é transmitida ao elétron que é acelerado e a outra parte é utilizada na criação de outro fóton com energia menor que a do incidente. A energia do elétron é dada por:

$$E_e = E_o - E_\gamma \quad (9)$$

em que E_o e E_γ são respectivamente, a energia do fóton incidente e a do fóton formado.

A energia e o momento do fóton incidente são repartidos entre o fóton formado e o elétron acelerado.

Equações de conservação da energia e do momento permitem relacionar três das quatro variáveis: θ , que é o ângulo entre a direção do fóton incidente e o formado, ϕ que é o ângulo de espalhamento do elétron e, E_γ (Equação 10) que é a energia do fóton criado, onde $m_o c^2$ é a energia do elétron.

$$E_\gamma = \frac{E_o}{1 + (E_o/m_o c^2)(1 - \cos\theta)} \quad (10)$$

Esta equação mostra que quando o ângulo θ é pequeno o fóton é criado com energia próxima da do fóton incidente. O aumento de θ implica em uma maior diferença entre as energias de ambos os fótons. A energia do elétron espalhado, E_o , pode assumir valores entre zero e um valor máximo.

Interações Compton são predominantes para fótons com energias entre 1 e 5 MeV e em materiais com número atômico alto.

3.7.3 Produção de Pares

A produção de pares envolve a absorção completa de um fóton na vizinhança de um núcleo atômico com a produção de duas partículas, um elétron e um pósitron. A energia do fóton incidente (E_o) menos a energia gasta na formação das duas partículas é dividida entre a energia cinética do elétron (E_o) e a do pósitron (E_p), isto é,

$$E_o = E_o E_p + 2 m_o c^2 \quad (11)$$

Após serem formados, ambos perdem a sua energia cinética de forma que o pósitron se recombina com o elétron e são transformados em radiação de aniquilação, que consiste na emissão de dois raios gama de 0,51 MeV em direções opostas.

O efeito fotoelétrico ocorre com fótons de baixa energia, até por volta de 0,1 MeV; a produção de pares ocorre para fótons com energia superior a 10 MeV; enquanto que o efeito Compton ocorre predominantemente com fótons de média energia (entre 0,5 a 3,5 MeV)^[42].

3.8 Acelerador de Elétrons

Neste trabalho as irradiações das amostras foram realizadas com feixe de elétrons proveniente de um acelerador linear de elétrons.

A irradiação com feixe de elétrons começou a ser utilizada na década de 50, mas somente nos últimos 10 anos vem se desenvolvendo com mais ênfase.

A utilização de acelerador de elétrons como fonte de radiação oferece vantagens em relação a fontes de radioisótopos. Estas vantagens podem ser resumidas no custo operacional baixo e na produção de feixe de energia alta (permitindo que filmes e outros materiais de espessura fina sejam processados em alta velocidade). A segurança que um acelerador de elétrons oferece é uma vantagem adicional, quando a máquina aceleradora de elétrons esta desligada não há radiação residual.

Os aceleradores de elétrons são muito utilizados no processamento industrial para modificação de polímeros (contração de tubos e filmes, radiação de fios e cabos, vulcanização de borracha), polimerização de superfície (cura de resinas, adesivos e tintas) e esterilização (área médica e de alimentos)^[15].

Os aceleradores utilizados em processos industriais produzem elétrons na faixa de energia de 0,5 a 10 MeV e este feixe de elétrons pode ser obtido pelo processo direto ou indireto.

A produção de feixe de elétrons pelo processo direto é obtida por um filamento de tungstênio que fornece elétrons para um tubo de aceleração a vácuo. Esse tubo é formado por uma série de eletrodos polarizados com tensões contínuas, fazendo os elétrons adquirirem energia cinética e atingirem a câmara de varredura que os dispersa formando, assim, um feixe de elétrons.

No processo indireto, os elétrons provenientes de um emissor termoiônico são injetados em pequenos pulsos por meio de cavidades ressonantes a vácuo, que servem como guia de onda, produzindo uma radiação eletromagnética interna de radiofrequência (RF). Os elétrons absorvem a energia do campo eletromagnético oscilante na cavidade. Este tipo de equipamento fornece elétrons com energias entre 10 e 30 MeV^[43].

De um modo geral, em todos os tipos de aceleradores, os elétrons são produzidos em um cátodo aquecido mantido em uma região de potencial mais elevado. Esses elétrons são acelerados então, por uma diferença de potencial aplicada entre o cátodo e o ânodo. Assim, os elétrons adquirem energia suficiente para atravessar a janela de saída que, em geral, é constituída de uma folha fina de titânio com espessuras entre 20 a 40 μm . Esse material apresenta resistência mecânica suficiente para suportar a pressão atmosférica do exterior. Toda a região de produção e aceleração dos elétrons deve ser mantida em alto vácuo para permitir que a focalização e a aceleração do feixe em direção a janela sejam adequadas^[43].

Na irradiação com feixe de elétrons, os elétrons acelerados em energias baixas ($E < 8 \text{ MeV}$), depois de penetrarem na matéria, interagem eletrostaticamente com elétrons e núcleos atômicos, sofrendo atração e repulsão. Muitos elétrons são removidos do feixe na interação com elétrons orbitais provocando excitação e ionização dos átomos do meio. Os elétrons que passam perto do núcleo podem sofrer espalhamento elástico e inelástico, neste segundo caso, com emissão de radiação eletromagnética de freamento (fótons de “Bremsstrahlung”). Em energias mais altas ($E > 8 \text{ MeV}$) ao interagirem com o núcleo de algumas substâncias, os fótons podem promover reações nucleares. A maior parte da energia absorvida pela matéria é convertida em calor, levando a um aquecimento do material quando submetido à radiação^[44].

3.9 Radiólise de Polímeros

Polímeros são materiais orgânicos formados por unidades monoméricas repetidas (meros) que apresentam alta massa molar. Podem ser sintéticos ou naturais. Como exemplos de polímeros naturais, temos a celulose e o colágeno, e são exemplos de polímeros sintéticos o polipropileno (PP), Poli Cloreto de Vinila (PVC), poliamida (PA), entre outros. São freqüentemente classificados em 3 tipos: termoplásticos, termofixos e elastômeros^[45]

Termoplásticos são polímeros que ao serem aquecidos, amolecem podendo assim serem moldados ou extrudados. São polímeros lineares e ramificados, podendo ou não ser cristalinos. Como exemplos de termoplásticos, temos: PP, PA, polietileno (PE), PVC, poliestireno (PS), entre outros. Termofixos são polímeros de rede tridimensional irregular, altamente reticulados, que por aquecimento não amolecem, são exemplos de termofixos, epóxidos, poliésteres e poliuretanas. Elastômeros possuem o alto grau de elasticidade da borracha, podendo ser esticados algumas vezes o seu comprimento original, e, no entanto retornar à sua forma original. Suas longas cadeias se alinham quando se distende o material e quando se remove a força distensora, as cadeias regressam à conformação aleatória original. São exemplos de elastômeros, borracha natural, silicone e neoprene^[45].

Os polímeros comerciais contêm aditivos que têm a função de evitar a oxidação durante o processamento, estocagem e utilização, os quais também protegem parcialmente contra a degradação radiolítica^[46].

A radiação é utilizada para modificar polímeros por meio da reticulação, da cisão da cadeia polimérica e da enxertia; para a produção de polímeros enxertados; para a cura de certos sistemas poliméricos e ainda para causar degradação intencional. Além desses efeitos a radiação provoca a oxidação, o aparecimento de cor, a produção de gases, a formação e saturação de duplas ligações, entre outros^[47]. O aparecimento de cor é devido à formação de grupos cromóforos provenientes do polímero ou de aditivos. Dependendo do uso isto é indesejável, mesmo que seja apenas um amarelecimento ou quando ocorre um alto grau de opacidade^[48].

Durante a irradiação de polímeros pode ocorrer a formação de produtos gasosos. Assim, por exemplo, na irradiação de polietileno ocorre a liberação de hidrogênio molecular e de hidrocarbonetos de baixa massa molar, como CH₄. A quantidade e a composição dos gases dependem da natureza do polímero. Polímeros reticulados liberam principalmente hidrogênio molecular. No caso de polímeros irradiados que degradam, os produtos gasosos consistem em uma grande quantidade de moléculas formadas como

resultado da cisão de grupos laterais de um átomo de carbono quaternário. A produção de gases é consideravelmente afetada pelos seguintes parâmetros; o estado físico do polímero, sua permeabilidade aos gases, temperatura de irradiação, entre outros^[49].

3.10 Formação de Espécies Radiolíticas

Os estudos dos efeitos da radiação de alta energia em materiais poliméricos se iniciaram em 1930 e foram motivados pela possibilidade da vulcanização da borracha. Grandes mudanças produzidas nas propriedades de plásticos e elastômeros estimularam investigações mais cuidadosas.

A radiação ionizante pode ser definida como aquela que tem energia suficiente para converter, pelo menos um átomo eletricamente neutro ou uma molécula em um par de íons. A energia depositada por estas radiações é tão localizada e alta, que uma espécie molecular pode ser adequada e, possivelmente reconfigurada, depois de um intervalo de tempo. Esta é a base físico-química do uso de radiação ionizante em pesquisas com polímeros. Quando a interação ocorre com os elétrons orbitais, o elétron primário cede parte de sua energia para estes elétrons, capacitando-os a deixar suas órbitas para outra de energia maior (excitação) ou para que eles se desliguem dos átomos (ionização).

Nos materiais poliméricos predomina o efeito Compton. As moléculas poliméricas quando são irradiadas, liberam elétrons de energia alta e provocam ionização da molécula^[50].

A reação primária da interação da radiação com a molécula polimérica irá formar íons ou uma molécula excitada^[51]:

A próxima etapa do processo é a captura do elétron termalizado pelo íon positivo:

ou a captura do elétron termalizado pela molécula neutra, com a formação de um ânion:

A formação de radicais e de produtos estáveis ocorre pela decomposição da molécula excitada:

Ocorrem ainda reações de decomposição do íon positivo:

e de decomposição do íon negativo:

Ocorrerão ainda outras reações secundárias, de transferência de carga:

e de transferência de energia:

A presença de radicais em polímeros irradiados tem sido demonstrada experimentalmente pelo método de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Em 1951, Schneider, Day e Stein^[49] obtiveram pela primeira vez espectros de RPE de um polímero irradiado com raios X, o poli(metacrilato de metila).

A formação de radicais livres na irradiação de polímeros é também confirmada por trocas isotópicas entre deutério gasoso e vários polímeros irradiados. Este efeito estudado por Ya. M. Vashavskii e co-autores^[52]. Estes autores mostraram que uma grande quantidade de deutério tinha penetrado no interior do polietileno. Para polibutadieno e poliestireno a troca isotópica acontece mais vagarosamente. A penetração do deutério

aconteceu como resultado da reação entre os radicais poliméricos, formados pela irradiação do polímero, e molécula de deutério:

As seguintes reações de radicais livres podem acontecer durante a irradiação de um polímero^[47]:

Formação de hidrogênio molecular:

Formação de duplas ligações:

Saturação da dupla ligação:

Recombinação dos radicais livres, que pode resultar na formação de ligações laterais, moléculas ramificadas e moléculas maiores:

Reações de transferência entre cadeias:

Migração do radical através da cadeia principal:

Os dois efeitos principais em um polímero submetido à radiação, são:

- Reticulação (crosslinking) que resulta na formação de varias ligações cruzadas tridimensionais, com o aumento da massa molar.

- Cisão da cadeia polimérica ocorrendo como um rompimento aleatório (randômico) das ligações, o qual reduz a massa molar do polímero.

A cisão e a reticulação na molécula do polímero com formação de pequenas moléculas e modificação na sua estrutura química, respectivamente, são responsáveis pelas mudanças nas propriedades do material. O entendimento dessas mudanças na estrutura do polímero em relação às doses de radiação aplicadas a ele é de fundamental importância para aplicações práticas.

Normalmente, os polímeros com carbono tetra na unidade de repetição, sofrem predominantemente ruptura na cadeia principal, indicando um decréscimo na massa molar com o aumento da dose absorvida.

A quantidade de energia absorvida pela matéria em virtude da interação com a radiação ionizante pode ser medida diretamente e o rendimento da química das radiações é expresso em termos de um valor G (o valor de G designa o número de ligações quebradas e novamente formadas, intermolecularmente, na cadeia principal por 100 eV de energia absorvida).

A determinação da radiação química produzida na cisão G(S) e reticulação G(X) da cadeia principal é relativamente fácil, se a distribuição da massa molar (MWD) inicial for do tipo mais provável.

Os polímeros sintéticos, normalmente consistem de uma mistura de macromoléculas quimicamente idênticas de diferentes tamanhos. O tamanho molecular e a

distribuição da massa molar (MWD), são importantes propriedades que caracterizam um polímero. Frequentemente o MWD é alterado com a ruptura ou reticulação da cadeia principal.

Neste caso, o grau médio da massa molar de polimerização u_1 e u_2 , respectivamente, depende da dose absorvida D (em eV/g) de acordo com as equações 12 e 13:

$$\frac{1}{u_1} = \frac{1}{u_{1,0}} + [G(S) - G(X)] \frac{D}{1} \frac{1}{N_A} \quad (12)$$

$$\frac{1}{u_2} = \frac{1}{u_{2,0}} + \left[\frac{G(S)}{2} - 2G(X) \right] \frac{D}{1} \frac{1}{N_A} \quad (13)$$

em que, N_A = número de Avogadro; m = massa molar da estrutura da unidade de repetição. Deve-se notar que a equação 12 pode ser aplicada para qualquer MWD inicial.

Os valores $G(S)$ e $G(X)$ podem ser determinados pelos valores de u_1 e u_2 em função da dose absorvida. Se predominar a reticulação, o polímero se torna insolúvel e $D > D_{gel}$. $G(S)$ e $G(X)$ também podem ser determinados com a ajuda da equação 14 de Charlesb-Pinner:

$$S + S^{1/2} = \frac{G(S)}{2G(X)} + \frac{1}{u_{2,0}} \frac{N_A}{G(X)m} \quad (14)$$

em que, S representa a fração insolúvel. Esta equação é aplicada somente para reticulação e cisão aleatória da cadeia principal para a mais provável MWD inicial.

Na Tabela 2 são apresentados os valores de $G(S)$ e $G(X)$ determinados com a ajuda dos métodos descritos anteriormente e o processo predominante por efeito da radiação em diferentes tipos de polímeros.

TABELA 2. Polímeros submetidos a radiação química com cisão e reticulação da cadeia principal, irradiados com baixo LET (Transferência Linear de Energia), a temperatura ambiente, sob vácuo ou na presença de gás inerte^[51].

Polímero	G(S)	G(X)	Processo Predominante
Polietileno	-x-	2,0	Reticulação
Poliisobuteno	1,5-5,0	<0,05	Cisão
Poliestireno	0,02	0,03	Reticulação
Poli(metacrilato de metila)	1,2-2,6	-x-	Cisão
Politetrafluoroetileno	0,1-0,2	-x-	Cisão
Celulose	3,3-6,8	-x-	Cisão

Uma das propriedades básicas desta estrutura molecular intercruzada é o decréscimo da solubilidade. O grau de reticulação é proporcional á dose absorvida, taxa de dose e independente da intensidade da radiação. Os pontos de formação de ligações cruzadas induzidos por radiação ionizante são aleatórios.

Quando os materiais poliméricos são irradiados na presença de oxigênio, o grau e a natureza da degradação podem estar fortemente influenciados pela taxa de dose em que o material foi irradiado.

Para se ter uma relação entre causa e efeito, é necessário definir uma quantidade denominada de dose absorvida, conforme a equação 15.

$$D = dE / dm \quad (15)$$

em que dE é a energia média depositada no material absorvedor de massa dm ^[18].

3.11 - Reticulação

Reticulação é um processo por meio do qual duas cadeias poliméricas tornam-se unidas por meio de uma ligação covalente de uma molécula simples, resultando em um acréscimo na massa molar média de um polímero. O processo de reticulação introduz

ligações cruzadas, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com massa molar (M_n) alta. Com o aumento da reticulação, aumenta o intercruzamento entre as moléculas e a estrutura do polímero se torna mais rígida. As propriedades dos polímeros após a reticulação dependem muito pouco da estrutura química mas se tornam função da densidade de reticulação na estrutura molecular. Uma das propriedades básicas desta estrutura molecular intercruzada é o decréscimo da solubilidade. As reações seguintes exemplificam como ocorre a reticulação, onde P representa uma cadeia polimérica qualquer.

Outras possíveis reações que podem resultar em reticulação são as seguintes:

* Reações envolvendo duplas ligações:

* Reações de ciclização:

A reticulação geralmente resulta em um aumento da resistência à tração, ao passo que decai a resistência ao impacto, e o polímero torna-se quebradiço com o aumento da dose. Outras alterações de propriedades incluem o aumento de viscosidade, diminuição da solubilidade em solventes, e aumento do ponto de fusão. Assim polietileno não irradiado amolece em um intervalo de 70 - 90°C e funde a um líquido viscoso entre cerca de 115 – 125°C; após irradiação de 2×10^4 Gy o polímero pode suportar até 250°C sem perda de sua forma^[42].

Estudos feitos por Deeley, Woodward e Sauer cujo trabalho foi citado por Kircher e Bowman^[53], mostraram que a reticulação da poliamida quando irradiada, não é proporcional a dose. A grandeza “dose absorvida” abrange todos os tipos de radiação ionizante e é válida para qualquer tipo de material absorvedor. A dose absorvida é definida como a quantidade de energia depositada (transferida) pela radiação ionizante na matéria num determinado volume, dividida pela massa contida nesse volume, segundo a equação 15.

Em estudos realizados por Little, citado no trabalho de Kircher e Bowman^[53], foi constatado que a fibra de poliamida rapidamente perde resistência quando irradiada na presença de ar, entretanto, esse problema pode ser contornado aditivando o polímero com antioxidante. As propriedades dos materiais poliméricos são afetadas pela radiação como resultado das mudanças químicas na molécula do polímero, provocando mudanças na massa e na estrutura do material.

A degradação do polímero é freqüentemente relacionada com a redução da massa molar, ou no decréscimo de algumas propriedades desejadas, mas estas não são definições necessariamente fechadas, pois um aumento na reticulação pode ser benéfico em uma aplicação, mas se acompanhada de um decréscimo na resistência à ruptura pode ser uma desvantagem em outra aplicação. Portanto, é apropriado considerar que a degradação é alguma mudança molecular, na morfologia ou nas propriedades do material do polímero irradiado^[51,53].

3.12 Cisão

A cisão de ligações na cadeia principal não é o mesmo que despolimerização e pode ser considerado um processo que ocorre ao acaso. Como resultado da irradiação em alguns polímeros ocorre preferencialmente a cisão à reticulação. O efeito da cisão é o

decréscimo da massa molar e a formação de produtos com massa molar baixa gerados pela fragmentação da cadeia, neste caso nenhum monômero é formado^[51,53].

Na cisão de um polímero ocorre a formação de gases, com a perda das propriedades mecânicas^[42]. O número de cisões é diretamente proporcional à dose.

Em eventos de dissociação envolvendo cisão da cadeia principal, a baixa mobilidade dos pares macromoleculares resultantes favorece a recombinação geminada. Reações entre radicais não geminados são mais prováveis de ocorrerem quando a cisão homolítica da ligação C-C envolve grupos laterais, por que esses radicais apresentam baixa massa molar comparando com o polímero original, por isso podem se difundir facilmente em direção oposta a do radical de origem.

Se um par de radicais se recombina não ocorrem efeitos químicos. Se um radical de baixa massa molar, por exemplo H, Cl, CH₃, se difunde por uma distância curta antes de reagir com a cadeia principal, poderia originar uma reação de terminação (reticulação). Se estes radicais se difundem por uma distância suficientemente grande antes da reação de reticulação ocorrer, então possuem uma vida longa o suficiente para participar, por exemplo, de reações oxidativas^[54].

Polímeros contendo anéis aromáticos, por via de regra, são muito mais resistentes à cisão radiolítica do que os polímeros com cadeias puramente alifáticas, quer o grupo aromático esteja ou não ligado à cadeia principal. Deste modo, tanto o poliestireno com um grupo aromático ligado à cadeia principal, quanto poliamidas onde o grupo aromático faz parte da cadeia principal, são relativamente resistentes às altas doses de irradiação (10⁷ - 10⁸ Gy)^[48].

3.13 - Oxidação Radiolítica

Normalmente o oxigênio afeta o processo de reticulação e cisão. Charlesby^[46] notou, por espectroscopia na região do infravermelho, que quando filmes finos de polietileno são irradiados na presença de ar, são formados éster, grupos carbonila e hidroxila. Estes grupos funcionais não se formam se a irradiação é realizada na ausência de ar. Tem sido mostrado que a dose necessária para a ocorrência da reticulação é muito maior na presença de oxigênio do que no vácuo.

O efeito do oxigênio pode ser explicado por suas reações com os radicais poliméricos e, como resultado, são formados radicais peroxídicos. Radicais peroxídicos se decompõem resultando em decréscimo da taxa de reticulação ou promovendo a oxidação das moléculas poliméricas.

Tem sido proposto o seguinte esquema básico para o mecanismo, por radicais livres, da cisão oxidativa da cadeia principal de polímeros lineares.

Em que $\text{R}\bullet$ é o radical livre gerado pela decomposição do polímero ou de um aditivo; e PH representa a molécula polimérica.

Na reação de iniciação as moléculas poliméricas são atacadas por radicais livres de baixa massa molar. Grupos hidroperóxidos são formados na etapa de propagação. Em sólidos poliméricos, sucessivas etapas de propagação são prováveis de acontecer intramolecularmente. Com respeito às reações de terminação, deve ser notado que reações de recombinação envolvendo radicais peróxidos ocorrem à temperatura ambiente^[51].

A irradiação de um polímero na presença de oxigênio provavelmente irá produzir peróxidos, que podem, subsequente, levar a degradação da cadeia polimérica.

3.14 Oxidação Pós-Irradiação

Outro importante fator na resistência de polímeros é a cisão oxidativa após a irradiação. Ela ocorre quando espécies reativas formadas no processo da irradiação, particularmente radicais aprisionados ou peróxidos, continuam reagindo com o oxigênio atmosférico que é difundido no interior da matriz após o termino da irradiação.

Os efeitos pós-irradiação alteram significativamente as propriedades físicas. E em alguns casos um material irradiado pode apresentar pequenas alterações aparentes, imediatamente após exposições a radiação, contudo, vagarosamente estas propriedades físicas tendem a diminuir após um período de tempo que pode variar de semanas, meses, ou alguns anos. Por exemplo, Horng e Klemchuk, noticiaram que PP irradiado a uma dose de $2,5 \times 10^4$ Gy sofreu um decréscimo imediato no ângulo de ruptura, em um ensaio de

flexão, de 90° para 70°. Após subsequente estocagem na presença de ar por seis meses, o material tornou-se altamente quebradiço, com o ângulo de ruptura de ar reduzindo para menos de 20°. A influência da oxidação pós-irradiação é altamente dependente do material. É favorecida em polímeros que apresentam regiões cristalinas, e/ou não estão bem estabilizados por meio de antioxidantes^[54].

A temperatura ambiente pode ter efeitos significantes no grau de oxidação induzido pela radiação, podendo afetar, tanto durante a irradiação (sendo isto as vezes apontado como um efeito sinérgico) quando no processo de oxidação pós-irradiação. Os efeitos pós-irradiação dependentes da temperatura têm sido atribuídos á decomposição do peróxido^[54].

3.15 - Estabilização Radiolítica

O método mais amplamente estudado para a resistência radiolítica é pela incorporação de certos aditivos, os quais são adicionados ao processamento. Os aditivos são normalmente moléculas pequenas que são utilizadas como antioxidantes, estabilizantes para luz ultravioleta, plastificantes, espessantes, auxiliares de processamento, entre outras. Os aditivos melhoram algumas propriedades poliméricas e podem até promover o aparecimento de outras propriedades. São adicionados em baixas concentrações (<1%), embora determinados espessantes e plastificantes possam ser adicionados em quantidades maiores (entre 20 a 40%).

Devido ao custo e facilidade de processamento, a maioria dos aditivos é de baixa massa molar. Neste caso, outras considerações além da eficiência da captura de energia ou de radical são de importância prática maior na determinação da eficiência de um dado composto. Por exemplo, o grau de solubilidade de um aditivo em um determinado polímero é importante, já que isto irá limitar a quantidade de estabilizantes que pode ser dispersa na matriz polimérica. A vitalidade de um composto é também importante. Já que aditivos podem ser perdidos na matriz, por evaporação. Sistemas que apresentam aditivos estabilizantes ligados covalentemente ao polímero têm um número de vantagens inerentes; em particular, considerações sobre volatilidade e solubilidade são eliminadas.

Deve ser dito que aditivos usados para aumentar a resistência à radiação podem apresentar efeitos prejudiciais sobre outras propriedades do material; por exemplo, compostos fenólicos geralmente produzem produtos de reações altamente coloridos quando irradiados, e isso pode ser inaceitável para determinadas aplicações.

Os dois mecanismos primários pelos quais tais moléculas agem são:

- capturando a energia das moléculas poliméricas excitadas, e
- capturando os radicais livres.

Alterando a cristalinidade ou rigidez da matriz polimérica por vários processos pode haver também uma importante influência sobre a resistência do material à degradação induzida pela radiação^[54].

Moléculas capturadoras de energia são tipicamente compostos aromáticos. Já que a energia de excitação depositada no interior de um polímero pela absorção da radiação de alta energia pode migrar, compostos aromáticos agem como armadilhas localizadas. Os compostos aromáticos convertem energia de excitação em calor ou luz luminescente. O resultado é um menor rendimento de radicais livres.

Capturadores de radicais livres são moléculas que agem rapidamente com os radicais formados na radiólise, freqüentemente pela reação de abstração de hidrogênio. Pela interrupção da reação em cadeia envolvendo radicais que ocorrem no interior da matriz polimérica, os aditivos capturadores de radicais podem efetivamente reduzir o rendimento das reações químicas que ocorrem na matriz polimérica. Fenóis estericamente impedidos e aminas têm sido mais amplamente avaliados, e tem provado sua eficiência em numerosos casos.

Nechitailo et al., citados no trabalho de Clough, Gillen e Dole^[54], irradiaram PP sob condições oxidantes, e monitoraram mudanças na absorção de OH pela espectroscopia na região do IV bem como mudanças na viscosidade de soluções. Eles mostraram que quantidades pequenas (concentração de 0,001 g) de uma série de derivados de hidroquinona e pirocatecol retardaram significativamente a degradação por oxidação induzida por radiação.

Kiryshkin e Shiyapnikov, citados no trabalho de Clough, Gillen e Dole^[54], monitoraram grupos hidroperóxidos e carbonila em filmes de PP, irradiados com raios gama na presença de ar, contendo um composto fenólico estericamente impedido. Mudando a concentração do aditivo de 0,002 para 0,001 g a taxa de formação daqueles produtos de oxidação diminui por um fator de 4 ou 5 vezes. A dose na qual 75% de fenol foi consumido, como monitorado por espectroscopia na região de UV, foi $1,5 \times 10^4$ Gy para a concentração inicial mais baixa (0,002), e $7,5 \times 10^4$ Gy para a concentração inicial mais alta. Em altas concentrações de aditivos não foi alcançada redução adicional na

taxa de oxidação; cada aditivo obteve um diferente grau de estabilização máximo característico.

Decker e Mayo, citados no trabalho de Clough, Gillen e Dole^[54], monitoraram o consumo de oxidação de amostras de PP irradiadas com raios gama, contendo varias quantidades de 2,6 – di – terc – butil – 4 - metifenol. O máximo de proteção foi alcançado em concentrações de 0,005 - 0,01 $\mu\text{mol/g}$, onde a taxa de consumo de ~~oxida~~ ^{oxigênio} foi reduzida para cerca de 5% da taxa de consumo do oxigênio quando o material não foi estabilizado.

Voigt e Wilski, citados no trabalho de Clough, Gillen e Dole^[54], irradiaram com raios gama, amostras de PE de alta densidade e PP, com taxa de dose baixa (25 Gy/h) na presença de ar, e compararam a eficácia de numerosos aditivos na redução da degradação radiolítica. Foram empregadas concentrações de estabilizantes relativamente baixas, da ordem de 0,5% para o PP. Os compostos fenólicos foram altamente eficazes, compostos de aminas e de enxofre apresentaram moderadas eficiência e fosfitos tiveram pouco efeito.

Vários estudos têm estabelecidos que alterações na cristalinidade e/ou na morfologia podem afetar em alto grau a resistência do material a degradação oxidativa induzida por radiação.

Kagiya et al., citados no trabalho de Clough, Gillen e Dole^[54], irradiaram com raios gama amostras de PP que apresentavam graus de cristalinidade bem diferentes (44% e 26%), e mostraram que o material com cristalinidade mais baixa resistia a doses absorvidas três vezes mais altas antes de ter suas propriedades mecânicas destruídas.

A oxidação radiolítica de materiais parcialmente cristalinos tem sido freqüentemente discutida em termos de migração dos radicais das regiões cristalinas para as regiões amorfas, onde podem então reagir com o oxigênio.

Nishimoto et al., citados no trabalho de Clough, Gillen e Dole^[54], propuseram que a deterioração das propriedades mecânicas do PP irradiados é principalmente o resultado de reações na interface das reações cristalinas–amorfa, envolvendo quebras de cadeias que ligam os cristalitos às regiões amorfas.

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Matéria-prima

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

Os ensaios foram realizados em duas etapas:

1- Primeiramente foi feita a caracterização dos polímeros, determinando as propriedades mecânicas e térmicas dos mesmos sem irradiação.

2- Posteriormente foram irradiados os corpos-de-prova com doses de 100, 200, 300, 400, 500 e 600 kGy a uma taxa de dose de 22,61 kGy/s no acelerador de elétrons. Posteriormente determinaram-se as propriedades mecânicas e térmicas dos polímeros irradiados :

- Resistência ao impacto Izod com entalhe seguindo a norma ASTM D 256^[55].
- Resistência à tração seguindo a norma ASTM D 638^[56].
- Resistência à flexão seguindo a norma ASTM D 790^[57].
- Resistência térmica ao fio incandescente de acordo com a norma NBR 6272/1980 (850°C) com corpos-de-prova de 3,00 mm de espessura^[58].
- Temperatura de fusão por DSC seguindo a norma ASTM D 3417 ^[59,60].
- Análise Termogravimétrica (TGA) ou Termogravimetria(TG) seguindo a norma ASTM D 6370^[61].
- Microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4.2 Preparação dos Corpos-de-prova

Neste trabalho foi utilizada a poliamida com 30% reforço de fibra de vidro com índice de fluidez do fundido de 19,3 g / 10 min.

A matéria-prima de poliamida 6 com 30% de fibra de vidro foi secada por 4 horas a uma temperatura de 100°C. Esta resina seca foi extrudada por três vezes consecutivas, tendo em vista maior homogenização da mistura. A extrusora utilizada foi do

tipo cascata 90/110 minirosca tipo universal. A temperatura de trabalho variou de 250 a 260°C.

4.3 Irradiação das Amostras

Neste trabalho as irradiações das amostras foram realizadas com feixe de elétrons proveniente de um acelerador linear de elétrons tipo JOB 188 de energia de 0,5 a 1,5 MeV e corrente de 0,1 a 25 mA, do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR/IPEN), com doses de radiação de 100 a 600 kGy e taxa de 22,61 kGy/s.

4.4 Caracterização

A caracterização das amostras de poliamida 6 com reforço de 30% de fibra de vidro tem a finalidade de verificar mudanças na estrutura molecular polimérica quando submetidas à radiação ionizante, que podem afetar as propriedades físico-químicas, térmicas, mecânicas, elétricas e ópticas das moléculas poliméricas.

Os ensaios de resistência à tração e de resistência à flexão foram executados na máquina universal de ensaios e célula de carga da marca Emic com escala de 0,01 kgf e faixa de operação de 0,0 a 2000,0 kgf. Os corpos-de-prova irradiados e não irradiados para ambos os ensaios foram preparados de acordo com as normas que os regem e os testes feitos em estado de injeção, ou seja, com teor de umidade de 0,20% máximo. O controle dessa umidade foi feito por pesagem dos corpos-de-prova assim que eles saíram da injeção sem umidade. Nos corpos-de-prova em que o teor de umidade estava acima do máximo permitido, os mesmos foram colocados em estufa a 80°C até que fosse alcançada a umidade desejada.

O ensaio de resistência ao impacto Izod com entalhe foi executado em aparelho de impacto da marca Emic com escala de 0,02 J e faixa de operação de 0,02 a 2,70 J. Os corpos-de-prova irradiados e não irradiados foram preparados de acordo com a norma ASTM D 256 e os testes feitos em estado de injeção como nos testes de tração e flexão.

O ensaio de resistência ao fio incandescente foi realizado em equipamento fabricado pela própria Radici Plastics seguindo as especificações regidas pela norma NBR 6272.

A temperatura de fusão dos materiais irradiados e não irradiados foram determinados por DSC em equipamento da marca Mettler-Toledo TA 4000 System. Nos ensaios utilizou-se massa de amostra da ordem de 2 mg, cápsula de alumínio, atmosfera de ar (vazão de 50 ml/min e β de 2,5; 5; 10; 20 e 40°C/min. O equipamento foi previamente

calibrado utilizando como padrões os metais índio e zinco, ambos de pureza 99,99%. A partir das medidas de ponto fusão desses metais foi feita a calibração de temperatura.

O ensaio de termogravimetria (TG) foi realizado no laboratório de análise térmica do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) no IPEN utilizando equipamentos Shimadzu TGA-50, em atmosfera dinâmica de ar, com um fluxo de 50 ml/min. Utilizou-se taxa de aquecimento de 10°C/min e as massas das amostras foram de aproximadamente 6 mg. Os ensaios de análise térmica foram realizados de acordo com a norma ASTM D3418-82.

Foram obtidas imagens ampliadas das amostras por meio do Microscópio de Varredura Eletrônica Philips XL30 com ampliação de até 300.000 x do Centro de Ciências e Engenharia de Materiais (CCTM) no IPEN.

4.5 Resistência ao Impacto Izod com Entalhe

As propriedades de impacto dos materiais poliméricos estão diretamente relacionadas com a tenacidade dos materiais. Tenacidade é definida como a capacidade do polímero absorver a energia aplicada. Resistência ao impacto é uma medida de tenacidade. Quanto maior a resistência ao impacto de um material, maior é a sua tenacidade e vice-versa.

A resistência ao impacto é a capacidade de um material resistir à quebra quando submetido ao choque de um peso, ou, a capacidade de resistir à fratura quando submetido a uma força aplicada em alta velocidade.

A flexibilidade molecular tem um importante papel em determinar a relativa fragilidade ou tenacidade do material. Por exemplo, em um polímero rígido como o poliestireno e o poli(metacrilato de metila), os segmentos moleculares são incapazes de se distenderem e responder à rápida aplicação de uma força mecânica e o impacto produz uma fragilidade na estrutura molecular.

Em contraste, polímeros flexíveis como os vinílicos plastificados, possuem alta resistência ao impacto devido à capacidade dos grandes segmentos moleculares se distenderem e responder rapidamente às forças mecânicas aplicadas^[62,63].

4.6 Resistência à Tração

A resistência à tração, de um modo geral, é a medida da capacidade de um material resistir às forças que tendem a separá-lo em duas partes e determinar o quanto ele estende antes da ruptura.

A resistência à tração é avaliada pela carga aplicada ao material, por unidade de área, no momento da ruptura^[63,64].

Os ensaios à tração determinam as deformações reversíveis e irreversíveis.

A resistência á tração é uma propriedade muito importante nos polímeros cristalinos. A fase cristalina é uma região relativamente inelástica e muito rápida e é responsável pelas propriedades mecânicas de um polímero^[65].

O equipamento utilizado em ensaios de tração é um dinamômetro, que consiste em 4 partes principais: célula de carga, travessão móvel, garras e registrador. A célula de carga, a velocidade do travessão, a velocidade do papel e da pena no registrador variam de acordo com o tipo de material estudado. O corpo-de-prova é preso nas garras e o movimento vertical do travessão estica o corpo-de-prova com força adequada conforme a célula de carga.

Esta é uma das mais importantes indicações de resistência em um material e é a propriedade mais usualmente especificada para materiais plásticos.

4.7 Resistência à Flexão

Neste ensaio determina-se a resistência à flexão em corpos-de-prova moldados a partir de compostos plásticos. A resistência à flexão é a capacidade de um material resistir à forças aplicadas longitudinalmente e perpendicularmente ao seu eixo.

Muitos polímeros não quebram quando submetidos às forças de flexão mesmo depois de uma grande deflexão, o que faz com que seja impraticável a medida da ruptura à flexão desses polímeros. Nestes casos, a prática usual, é medir as forças de flexão até que a tensão máxima nas fibras da superfície externa do corpo-de-prova tenha alcançado 5%.

Para materiais poliméricos que rompem facilmente sob forças de flexão, a espécie é submetida à deflexão até ocorrer a ruptura das fibras externas^[60,61].

4.8 Resistência ao Fio Incandescente

Neste ensaio determina-se a resistência ao calor anormal. Este ensaio simula a resistência do material plástico em uma situação de curto circuito elétrico à temperatura de 850°C^[46].

Esse ensaio consiste em introduzir 7 mm de um fio aquecido eletricamente, no material isolante, durante 30 segundos; em seguida é retirado o fio incandescente e se houver chama a mesma deve extinguir-se nos 30 segundos subseqüentes. Eventuais gotas de material derretido não devem inflamar um papel de seda posto a 20 cm abaixo do fio e

nem chamuscar uma tábua de pinho posta abaixo do papel. O fio é aquecido a 850°C para ensaiar as partes que suportam elementos que transportam corrente.

4.9 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica usada para determinar mudanças físicas ou químicas que são acompanhadas de ganho ou perda de calor.

Esta técnica mede a absorção de energia na forma de calor (processo endotérmico) ou a evolução (processo exotérmico) por uma amostra, em calorías, e a sua mudança de temperatura.

A temperatura de fusão de um polímero depende do grau de cristalinidade e do tipo da estrutura cristalina. A temperatura de fusão cristalina (T_m) é, teoricamente, a temperatura mais alta na qual os cristais poliméricos podem existir^[62].

A definição dessa temperatura só tem significado para materiais altamente cristalinos, como as poliamidas, e é obtida com a decomposição da estrutura cristalina^[62].

No caso de polímero com baixo grau de cristalinidade, o processo de fusão se estende sobre uma estreita faixa de temperatura. Nesse caso não se tem a temperatura de fusão, mas sim, uma “faixa” ou “intervalo” de fusão.

A poliamida 6 por ser alifático linear e por ter grupos amidas polares (CONH) espaçados regularmente, cristaliza com alta atração intermolecular^[6,62].

A alta atração intermolecular gera polímeros com alta temperatura de fusão. Há, portanto, alterações na estrutura da molécula e é de se esperar alterações na sua temperatura de fusão.

A caracterização de polímero pela técnica de DSC é empregada na determinação qualitativa e quantitativa de transições de fase, como a temperatura de transição vítrea, temperaturas de fusão e de cristalização, estudo da cinética de polimerização, de decomposição, de cura, porcentagem de aditivos em polímeros, estabilidade térmica e oxidativa e grau de reticulação.

A temperatura de transição vítrea (T_g) de materiais semicristalinos ou com alto grau de cristalinidade é imperceptível por esta técnica^[59,64,66].

4.10 Análise Termogravimétrica (TGA)

A termogravimetria é a técnica que mede, por meio de uma termobalança, as variações de massa, sofridas pela amostra, em função da temperatura, quando esta é submetida a uma programação controlada de temperatura. Um sistema polimérico

submetido a um programa de aquecimento, numa determinada velocidade, sofre completa degradação (o material perde massa) com evolução de produtos voláteis.

Por meio das curvas TG consegue-se acompanhar o ganho ou perda de massa em função da temperatura. Estas informações permitem investigar a estabilidade térmica dos polímeros, sua composição (aditivos, pigmentos, cargas e cinzas) e a cinética de decomposição^[18].

4.11 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura que foi utilizado é um equipamento de marca Philips XL30 do Centro de Ciências e Engenharia de Materiais (CCTM) no IPEN capaz de produzir imagens de alta ampliação (até 300.000 x) e resolução.

As imagens fornecidas pelo MEV possuem um caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons, ao contrário da radiação de luz a qual estamos habitualmente acostumados.

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixe de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio de Resistência ao Impacto Izod com Entalhe

Na Tabela 3 são apresentados os resultados obtidos nos ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe, da PA 6 com 30% de fibra de vidro a diferentes doses. Os resultados correspondem à média aritmética de três determinações de acordo com a norma que rege esse ensaio.

TABELA 3 - Resultados obtidos nos ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe das amostras de PA 6 com 30% de fibra de vidro em função da dose de irradiação.

Dose de radiação (kGy)	Resistência ao Impacto Izod (kJ.m ⁻²)
0	101,09 ± 6,32
100	86,41 ± 8,00
200	69,67 ± 7,74
300	68,12 ± 3,61
400	65,94 ± 6,71
500	65,12 ± 2,58
600	74,31 ± 5,16

Na Figura 4 é mostrada a curva de tendência da resistência ao impacto Izod com entalhe, da PA 6 com 30% de fibra de vidro onde se pode notar a queda da resistência ao impacto em função do aumento da dose absorvida pelo polímero até 500 kGy e para 600 kGy observa-se um pequeno aumento.

FIGURA 4 - Resistência ao impacto Izod com entalhe, da PA 6 com 30% de fibra de vidro em função da dose

O aumento na fragilidade das amostras irradiadas indica um enrijecimento e conseqüente perda na tenacidade do material sugerindo que a PA 6 poderá estar apresentando reticulação nas cadeias poliméricas.

5.2 Ensaio de Resistência à Tração

Na Figura 6 são mostrados os corpos-de-prova utilizados nos ensaios de resistência à tração da PA 6 com 30% de fibra de vidro não-irradiados e irradiados à diferentes doses. O primeiro da esquerda para direita não foi irradiado, o segundo foi irradiado com dose de 100 kGy, o terceiro com dose de 200 kGy, o quarto com dose de 300 kGy, o quinto com dose de 400 kGy, o sexto com dose de 500 kGy e o sétimo com dose de 600 kGy.

Nota-se uma variação de cor do quase transparente ao marrom escuro a medida que a dose de irradiação aumenta.

FIGURA 6 - Corpos-de-prova do ensaio de resistência à tração da PA 6 com 30% de fibra de vidro não-irradiado e irradiados com dose de 100 a 600 kGy.

Na Tabela 4 são apresentados os resultados dos ensaios de resistência à tração da PA 6 com 30% de fibra de vidro a diferentes doses. Os resultados correspondem à média aritmética de cinco determinações de acordo com a norma que rege esse ensaio.

TABELA 4 - Resultados dos ensaios de resistência à tração da PA 6 com 30% de fibra de vidro a diferentes doses.

Dose de Radiação (kGy)	Resistência à tração (MPa)
0	$154,27 \pm 0,85$
100	$154,75 \pm 2,57$
200	$154,52 \pm 1,17$
300	$157,10 \pm 2,34$
400	$159,06 \pm 2,93$
500	$159,59 \pm 0,97$
600	$159,49 \pm 1,17$

Na Figura 5 é mostrada a curva de tendência da resistência à tração, da PA 6 com 30% de fibra de vidro onde se pode notar um pequeno aumento dessa propriedade em função da dose absorvida.

FIGURA 5 - Resistência à tração, da PA 6 com 30% de fibra de vidro em função da dose absorvida.

A ocorrência de quebras de estrutura presentes nas amostras de poliamida 6 pode ter criado sítios que favoreceram a formação de ligações cruzadas, levando ao aumento da resistência à tração na ruptura.

Apesar de ser mostrado na Tabela 2 um aumento na resistência à tração da poliamida 6 reforçada com 30 % de fibra de vidro, esse aumento foi pequeno, 3,4 % de variação em relação à medida mais baixa e a mais alta. Esta variação está dentro das tolerâncias estabelecidas pelas indústrias de polimerização para materiais sem aditivos especiais.

5.3 Ensaio de Resistência à Flexão

Na Tabela 5 são apresentados os resultados dos ensaios de resistência a flexão da PA 6.6 com 30% de fibra de vidro a diferentes doses^[15] e os resultados dos ensaios de resistência a flexão da PA 6 com 30% de fibra de vidro a diferentes doses do presente trabalho. Os resultados de ambos os ensaios correspondem à média aritmética de cinco determinações de acordo com a norma que rege esse ensaio.

TABELA 5 – Comparação entre os resultados dos ensaios de resistência a flexão da PA 6.6 com 30% de fibra de vidro a diferentes doses^[15] com os resultados dos ensaios de resistência a flexão da PA 6 com 30% de fibra de vidro a diferentes doses do presente trabalho.

Dose de Radiação (kGy)	Resistência à Flexão PA 6.6 (MPa)	Resistência à flexão PA 6 (MPa)
0	195,1	303,83 ± 13,75
100	-----	320,98 ± 8,22
200	201,2	396,53 ± 8,26
300	200,9	389,57 ± 6,14
400	198,0	348,87 ± 2,85
500	198,5	350,99 ± 5,31
600	197,2	357,40 ± 6,19

Na Figura 7 é mostrada a curva de tendência da resistência à flexão da PA 6 com 30% de fibra de vidro onde se pode notar o aumento da resistência até 200 kGy e posterior diminuição

FIGURA 7 – Resistência à flexão da PA 6 com 30% de fibra de vidro em função da dose.

Ao comparar os resultados obtidos no ensaio de resistência à flexão entre a PA 6 com 30% fibra de vidro e a PA 6.6 com 30 % de fibra de vidro verifica-se que a PA 6 tem resultados significativamente maiores possivelmente devido à disposição das grupos amida.

Quanto à variação na resistência a flexão da poliamida 6 reforçada com 30% fibra de vidro foi cerca de 30%.

Os resultados obtidos nos ensaios mecânicos para PA 6 reforçada com 30% de fibra de vidro irradiada, podem ser considerados bons principalmente quando comparados com a mesma classe de material sem irradiar mas com aditivos antichama, que têm suas propriedades de resistência mecânica comprometidas.

Normalmente, em condições de trabalho, existe uma mudança de cor (amarelecimento) na PA provocada por um aquecimento excessivo ou pela exposição à radiação ultravioleta (intempéries), as mudanças estruturais são parecidas com as obtidas pela radiação por elétrons, ou seja, há uma queda na tenacidade do polímero aumentando a sua fragilidade, que pode ser associada à degradação do polímero. A irradiação das amostras também provoca uma forte mudança na cor da PA^[11,38,51].

5.4 Ensaios de Resistência ao Fio Incandescente

Na Tabela 7 são apresentados os resultados dos ensaios de Fio Incandescente da PA 6 com 30% de fibra de vidro a diferentes doses.

TABELA 7 - Resultados dos ensaios de Fio Incandescente da PA 6 com 30% de fibra de vidro a diferentes doses.

Dose de Radiação (kGy)	Fio Incandescente (850 °C)
0	Reprovado
100	Reprovado
200	Aprovado
300	Aprovado
400	Aprovado
500	Aprovado
600	Aprovado

No ensaio de fio incandescente, de um modo geral, foi possível constatar que a irradiação da PA 6 com 30% de fibra de vidro aumenta a resistência térmica, o que nos leva a acreditar que, além do processo de reticulação do polímero, de alguma forma a radiação interage com a fibra de vidro, ou possivelmente com o agente de acoplagem (silanização) da fibra (processo que as fibras de vidro sofrem para ter melhor adesão no polímero)^[5].

Este aumento na resistência ao fio incandescente da PA 6 com 30% de fibra de vidro merece reflexão porque foi mencionado que nos processos químicos convencionais também há perdas significativas de propriedades mecânicas^[11], além de ser muito difícil conseguir esta resistência térmica, obrigando aos formuladores lançarem mão de aditivos que entram em quantidade elevadas na sua formulação, sendo muito caros e geralmente agressivos ao meio ambiente, o que acarreta um valor agregado muito alto ao produto.

5.5 Ensaios de Calorimetria Exploratória Diferencial

Por meio dessa técnica foi determinada a temperatura de fusão da PA 6 reforçada com 30% de fibra de vidro irradiada e sem irradiar conforme Tabela 5, obtidas nos ensaios de DSC.

Na Tabela 8 são apresentados os resultados da temperatura de fusão da PA 6 com 30 % de fibra de vidro não irradiada e irradiada a diferentes doses.

TABELA 8 - Resultados da temperatura de fusão da PA 6 com 30% de fibra de vidro não irradiada e irradiada a diferentes doses.

Dose de radiação (kGy)	Temperatura de fusão (°C)
0	224,4
100	221,9
200	218,4
300	213,6
400	213,8
500	212,5
600	212,5

Na Figura 8 é mostrada a curva de tendência dos resultados obtidos nos ensaios de DSC da PA 6 com 30% de fibra de vidro não irradiada e irradiada a diferentes doses.

FIGURA 8 – Curva de tendência da temperatura de fusão da PA 6 com 30% de fibra de vidro não irradiada e irradiada a diferentes doses.

A análise do DSC mostrou que a poliamida 6 com reforço de 30% de fibra de vidro apresentou um decréscimo na temperatura de fusão cristalina (T_m) com o aumento da dose de radiação. Isto demonstra que a exposição da poliamida 6 com reforço de 30% de fibra de vidro à irradiação com feixe de elétrons causa modificações nas regiões cristalinas do polímero, fenômeno comum em polímeros expostos à radiação^[44].

5.6 Análise Termogravimétrica (TGA)

Por meio desta técnica observou-se que as amostras de poliamida 6 irradiadas ou não, apresentam estágios de perda de massa. O primeiro estágio de perda de massa para as amostras ocorre em torno de 420°C. Estas informações foram tiradas das curvas de TGA para as amostras de poliamida 6, submetidas à radiação a diferentes doses mostradas nas Figuras 9, 10, 11, 12, 13, 14 e 15.

Figura 9 – Curva DSC da amostra de PA 6 com 30% de Fibra de Vidro não-irradiada.

Figura 10 – Curva DSC da amostra de PA 6 com 30% de Fibra de Vidro irradiada com dose de 100 kGy.

Figura 11 – Curva DSC da amostra de PA 6 com 30% de Fibra de Vidro irradiada com dose de 200 kGy.

Figura 12 – Curva DSC da amostra de PA 6 com 30% de Fibra de Vidro irradiada com dose de 300 kGy.

Figura 13 – Curva DSC da amostra de PA 6 com 30% de Fibra de Vidro irradiada com dose de 400 kGy.

Figura 15 – Curva DSC da amostra de PA 6 com 30% de Fibra de Vidro irradiada com dose de 500 kGy.

Figura 16 – Curva DSC da amostra de PA 6 com 30% de Fibra de Vidro irradiada com dose de 600 kGy.

Na Tabela 9 são apresentadas as temperaturas do primeiro estágio de perda de massa obtidas por TGA de amostras não irradiadas e irradiadas a diferentes doses.

TABELA 9 - Perda de massa obtidas por TGA de amostras não irradiadas e irradiadas a diferentes doses.

Dose (k Gy)	1º estágio de perda de massa		
	T inicial (°C)	T final (°C)	Perda de massa %
0	426	478	63
100	428	471	52
200	423	477	51
300	416	473	51
400	421	473	53

Na Figura 17 é mostrada a curva de tendência da perda de massa em percentual da PA 6 com 30% de fibra de vidro não irradiada e irradiada a diferentes doses.

FIGURA 17 – Curva de tendência da perda de massa (%) da PA 6 com 30% de fibra de vidro não irradiada e irradiada a diferentes doses.

Nota-se, portanto, que a irradiação da Poliamida 6 reforçada com 30% de fibra de vidro faz com que a ela tenha uma resistência térmica maior pois a mesma não irradiada perde 63% de massa em um intervalo de 52°C (entre 426°C e 478°C) e a partir do momento que é irradiada, praticamente no mesmo intervalo e a partir da mesma temperatura (ou um pouco menor) a perda se reduz a 52% em média.

5.7 Microscopia Eletrônica de Varredura

Nas Figuras 18, 19 e 20 são mostradas as micrografias das amostras da poliamida 6 com reforço de 30% de fibra de vidro, não irradiada, irradiada a 300 kGy e irradiada a 400 kGy, respectivamente.

FIGURA 18 – Microscopia da poliamida 6 com 30% de fibra de vidro não irradiada.

FIGURA 19 – Microscopia da poliamida 6 com 30% de fibra de vidro irradiada com dose de 300 kGy.

FIGURA 20 – Microscopia da poliamida 6 com 30% de fibra de vidro irradiada com dose de 400 kGy.

Pode-se verificar que existe uma boa interação entre a fibra de vidro e o polímero que é responsável pelo aumento da resistência ao fio incandescente.

6. CONCLUSÕES

A poliamida 6 reforçada com 30% de fibra de vidro após a irradiação teve, no geral, suas propriedades mecânicas aumentadas (resistência à flexão e à tração) apesar da resistência ao impacto diminuir. A temperatura de fusão diminuiu (224,4°C para 212,5°C) mas a perda de massa diante do aumento constante da temperatura também diminuiu devido à reticulação.

Mesmo sem a utilização de aditivo antichama, houve um bom desempenho na resistência ao fio incandescente sugerindo que a radiação, além de reticular as cadeias poliméricas da poliamida 6, de alguma forma pode ter interagido com a fibra de vidro ou possivelmente com o agente de acoplamento (silanização) da fibra.

A faixa de dose mais adequada para irradiar a poliamida 6 reforçada com 30% de fibra de vidro é de 300 a 500 kGy.

7. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudo da resistência da PA 6 com 30% FV, submetida a diferentes doses de radiação, a diversos solventes após irradiação.
- Estudo da resistência da resistência à hidrólise da PA 6 com 30% FV, submetida a diferentes doses de radiação.
- Cálculo de Densidade, Viscosidade e Resistividade Volumétrica da PA 6 com 30% FV, submetida a diferentes doses de radiação.
- Irradiar os grãos de PA 6 reforçada com 30% de fibra de vidro e verificar o seu desempenho no seu processamento por injeção e medir as suas propriedades mecânicas.
- Estudo do comportamento da poliamida 6 reforçada com 30% de fibra de vidro submetida à diferentes doses de radiação quando submetida ao envelhecimento natural e acelerado.
- Comparar as propriedades mecânicas e térmicas da PA 6 com 30% FV, submetida a diferentes doses de radiação, sem aditivo antichama, com as propriedades mecânicas e térmicas da PA 6 com 30% FV, não irradiada, com aditivo antichama.

REFERÊNCIAS :

- 1 CACHUM, M. O Setor do Plástico quer crescer, mas ..., *Revista Plástico Moderno*, n. 350, 2003.
- 2 GORNI, A. A. A evolução dos materiais poliméricos ao longo do tempo. Disponível em: http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html. Acesso em Novembro de 2006.
- 3 MANO, E. B. *Polímeros como materiais de engenharia*. São Paulo, S.P., Editora Edgard Blucher Ltda, 1991.
- 4 Polyamides, Properties and Resistance to Chemicals Agents, *Radici Novacips*, Bergamo, Italy, 2001.
- 5 WIEBECK, H.; HARADA, J.; SANTOS, P.; OLIVEIRA, K. S. *PMT-5848 Plásticos de Engenharia*, São Paulo, S.P., 2001.
- 6 Artigo Especial “Panela de Pressão”, *Revista do Plástico*, Editora Definição Ltda., n. 450, 2000.
- 7 Dana Amplia Produção de Autopeças em Termoplásticos no Brasil, *Plástico Industrial*, Aranda Editora Técnica Cultural Ltda., ano II, n. 18, 2000.
- 8 KOHAN, M. I. *Nylon Plastics*, New York, N.Y.: Willey Interscience, 1973.
- 9 Rhodia Engineering Plastics disponível em : http://www.rhodiaep.com.br/mercado/mercado_automotivo.htm. Acesso em Novembro de 2006.
- 10 Rhodia lança nova geração de poliamida (nylon) revolucionária, *Jornal de Plásticos*, junho de 2000. Disponível em, <http://www.jorplast.com.br/jpjun00/jun008.html>. Acesso em Novembro de 2006.
- 11 ASCIUTTI, S. S. *Poliamida 6 e 6.6, Produção e Transformação*, apostila, Petronyl, 1997.
- 12 HORSKY, J.; KOLARIK, J. Polycaprolactam filled with short glass fibres and microbeads. Elastic and ultimate properties of composites prepared by the anionic adiabatic polymerization, *Acta Polymerica*, v. 36, n. 4, p. 225-230, Published Online: 11 Mar. 2003. Disponível em : <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/104061457/abstract>. Acesso em Novembro de 2006.
- 13 FERRO, S. Nova fibra de vidro reforça poliamidas, *Revista Plástico Moderno*, n. 323, Agosto de 2001 <http://www.plastico.com.br/revista/pm323/noticias.htm>. Acesso em Novembro de 2006.
- 14 Range of Materials, *Radici Novacips*, Bergamo, Italy, 2001.
- 15 FERRO, W. P. *Estudo do efeito da radiação ionizante nas propriedades da poliamida 6.6 com e sem reforço fibra de vidro*. 2003. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- 16 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, nº 1, p. 60-68, 2002.
- 17 DOMB, A. J.; SLAGER, J. *Polymers for Advanced Technologies* , v. 13, n. 10-12 , p. 951-959 Special Issue: Proceedings of Pat 2001, Eilat . Published Online: 6 Jan 2003. Disponível em : <http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/abstract/102522600/abstract>. Acesso em Novembro de 2006.
- 18 EVORA, M. C. C. *Estudo do Efeito da Radiação sobre a Poliamida-6 Reciclada*, 2001, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

- 19 TIMUS, D.M.; CINCU, C.; BRANDLEY, D. A.; CRACIUN, G.; MATEESCU, E.; Modification of some properties of polyamide 6 by electron beam induced grafting. *Appl. Radiat. Isot.* v. 53, p. 937-944, 2000.
- 20 PATENT SPECIFICATION, *Process for crosslinking polymers*, 1,054,137. 3 april 1964.
- 21 CANADIAN PATENT OFFICE. Donald A. Guthrie, *Irradiation of polymeric compounds*, 611,281. 27 dez. 1960.
- 22 UNITED STATES PATEN OFFICE. John Rehner, *Irradiation of polymeric materials*, 2,936,271. 10 may 1960.
- 23 UNITED STATES PATEN OFFICE. Gaetano F. D'Alelio. *Irradiated polymers*, 3,074,866. 22 jan. 1963.
- 24 UNITED STATES PATEN OFFICE. Arthur Charlesby. *Process for improving the properties of a polymer by crosslinking in the presence of radiation*, 3,372,100. 5 mar. 1968.
- 25 UNITED STATES PATEN OFFICE. E. J. Lawton. *Electron Irradiation of preformed polyamide resin*, 2,858,259. 28 out. 1958.
- 26 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. In: XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, November 9-13, 2002. Natal - Rio Grande do Norte - Brazil. *Proceedings...* Natal; ABM, CD-ROM, (2002).
- 27 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, *Rev. Bras. Pesq. Des.*, v. 4, n. 3, p. 1665-1668, (2002).
- 28 MESQUITA, A. C.; MORI, M. N.; VIERA, J. M.; ANDRADE E SILVA, L. G. Vynil acetate polymerization by ionizing radiation. *Rad. Phys. Chem.*, v. 63, n. 3-6, p. 465-468, (2003).
- 29 MESQUITA, A. C. *Estudo da polimerização do acetato de vinila utilizando radiação ionizante*. 2002. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, (2002).
- 30 LANDI, T. R. L. *Estudo do efeito da radiação ionizante por feixe de elétrons sobre o terpolímero. Acrilonitrila, Butadieno, Estireno - ABS*, Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, (2003).
31. EVORA, M. C. C.; ROSSINI, E. L.; WIEBECK, H.; ANDRADE E SILVA, L. G. Estudo da degradação por envelhecimento artificial da poliamida 6 reciclada irradiada com feixe de elétrons. In : XV CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, November 9-13, 2002, Natal - Rio Grande do Norte - Brazil. *Proceedings..* Natal; ABM, CD-ROM, (2002).
- 32 EVORA, M. C. C.; MACHADO, L. D. B.; LOURENÇO, V. L.; LOPÉRGOLLO, L. C.; WIEBECK, H.; ANDRADE E SILVA, L. G. Caracterização da poliamida 6 reciclada irradiada por feixe de elétrons. *Rev. Bras. Pesq. Des.*, v. 4, n. 3, p. 703-708, (2002).
- 33 EVORA, M. C. C.; MACHADO, L. D. B.; LOURENÇO, V. L.; GONÇALEZ, O.; WIEBECK, H.; ANDRADE E SILVA, L. G. Thermal analysis of ionizing radiation effects on recycled polyamide 6. *Therm. Anal. Cal.*, v. 67, n. 1-6, p. 327-333, (2003).
- 34 EVORA, M. C. C.; ANDRADE E SILVA, L. G. Electron beam radiation effects on recycled polyamid. In : INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON UTILIZATIONS OF ACCELERATORS, November 26-30, 2001, São Paulo - S.P. - Brazil, *Book of extended Synopses...* Viena: IAEA, p. 111-112, (2001).
- 35 EVORA, M. C. C.; ANDRADE E SILVA, L. G. Avaliação dos efeitos da radiação ionizante sobre as propriedades mecânicas da poliamida 6 reciclada. In: 6º

- CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM, November 11-15, 2001, Gramado - Rio Grande do Sul - Brazil. *Proceedings...* São Paulo: ABPOL, pp. 1760-1762, CD-ROM, (2001).
- 36 FERRO, W. P.; ANDRADE E SILVA, L. G. Estudo do efeito da radiação nas propriedades mecânicas, de flamabilidade e de fio incandescente da poliamida 6.6 com e sem reforço de fibra de vidro. *Rev. Bras. Pesq. Des.*, v. 4, n. 3, p. 1652-1655, (2002).
 - 37 NELSON, W.E. *Nylon Plastic Technology*. London: The Plastics and Rubber Institute, 1976.
 - 38 SAECHTLING, H. *Manuale delle Materie Plastiche, Tecniche Nuove*, Edizione Italiana, Milano, 1996.
 - 39 AIGREY, T.; GURNEE, E. F. *Polímeros Organicos*, Brasil, Editora Edgard Blucher Ltda, 1971.
 - 40 VAN VLACK, L. H. *Elements of Materials Science and Engineering*, Ed. Prentice Hall, New York, 1989.
 - 41 O'DONNELL, J. H.; SANGSTER, D.F. *Principles of radiation chemistry*. Edward Arnold Ltd, 1970.
 - 42 SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J. *An introduction to radiation chemistry*, John Wiley & Sons, 1964.
 - 43 MIRANDA, L. F. *Estudo de parâmetros de processo para síntese de membranas hidrofílicas a base de poli (N-Vinil-2- Pirrolidona)*. 1999. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
 - 44 CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A. *Irradiation Effects on Polymers*. London: Elsevier Applied Science (Publishers), 1991.
 - 45 MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. *Química Orgânica*. Lisboa; Fundação Calouste Gulbenkian, 8, ed., p.545-548, 1986.
 - 46 CHARLESBY, A. Radiation processing of polymers. *Progress in Rubber and Plastics Technology*. Silver Spring., v. 1 (2), p.51-63, 1985.
 - 47 MANWEL, Z. Sixth Pacific Basic Nuclear Conference, Beijing. P.845-852, 1987
 - 48 SCHNABEL, W. *Polymer degradation – Principles and practical application*. Hanser International, 1981.
 - 49 SCHNEIDER, DAY, STEIN, apud VERESHCHINSKII, I. V.; PIKAEV, A. K. *Introduction to radiation chemistry*, 1964
 - 50 CLOUGH, R. L.; SHALABY, S. W. *Radiation Effects on Polymers*, Washington, D. C., American Chemical Society, 1991.
 - 51 SKIENS, W. E. Sterilizing radiation effects on selected polymers. *Rad. Phys. Chem.*, v.15, p.47-57, 1980.
 - 52 VASHAVSKII, Ya. M. apud VERESHCHINSKII, I. V.; PIKAEV, A. K. *Introduction to radiation chemistry*, 1964.
 - 53 KIRCHER, J.; BOWMAN, R.E.; *Effects of Radiation on Materials and Components*, USA, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1964.
 - 54 CLOUGH, R. L.; GILLEN, K. T.; DOLE, M. Radiation resistance and composites. in : CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A. *Irradiation Effects on polymers*. London: Elsevier Applied Science (Publishers), 1991.
 - 55 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *Standard test for impact properties of plastics*, (ASTM D 256).
 - 56 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *Standard test for tensile properties of plastics*, (ASTM D 638).

- 57 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *Standard test for tensile properties of plastics*, (ASTM D 790).
- 58 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – NBR 6272, *Determinação da Resistência ao Calor Anormal, ao Fogo e à Corrente de Fuga*, Brasil, 1980.
- 59 KAMPF, G. *Characterization of Plastics by Physical Methods*, USA, Macmillan Publishing Company Inc., 1986.
- 60 KRAUSE, A.; LANGE, A.; EZRIN, M. *Plastics Analysis Guide*, USA, Macmillan Publishing Company Inc., 1983.
- 61 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, *Standard Test Method for Rubber-Compositional Analysis by Thermogravimetry (TGA)*, (ASTM D 6370).
- 62 KOHAN, M. I. *Engineered materials handbook*, New York, ASM International, 1988
- 63 SHAH, V. *Handbook of Plastics Testing Technology*, USA, A Wiley-Interscience publication, 1988.
- 64 SHULTZ, J. *Polymer Materials Science*, New Jersey, Prentice – Hall, Inc., 1974.
- 65 MARK, J. E.; EISENBERG, A. *Physical Properties of Polymers*. Washington D.C. ACS Professional Reference Book, 1993.
- 66 FELISBERTI, M. I. *Caracterização de Blendas Poliméricas através de Análise Térmica e Termomecânica*, Unicamp/IQ – São Paulo, Associação Brasileira de Polímeros, 1998.