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

**ESTUDO DA SÍNTESE DE COPOLÍMERO OLEFÍNICO À BASE DE
POLITETRAFLUOROETILENO (PTFE) POR MEIO DA ENXERTIA
INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA.**

HÉLIO FERNANDO RODRIGUES FERRETO

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

Orientador:
Dr. Luis Filipe Carvalho Pedroso de Lima

São Paulo
2006

*A ciência é a procura da
verdade, não é um jogo no qual uma
pessoa tenta derrubar seus oponentes,
prejudicar outras pessoas...*

Linus Pauling

*Aos meus pais (in memoriam),
Aldo e Arlinda, pela formação.*

*A meus filhos, Rebecca, Giovana
e Leonardo, razão de tudo que faço.*

AGRADECIMENTOS

Ao *Dr. Filipe*, pela orientação e pelo apoio científico e pessoal.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa do seu Superintendente, *Dr. Cláudio Rodrigues*.

Ao *Dr. Lugão*, pela idéia do trabalho, pelo apoio e por oferecer todos os recursos para a execução.

À EMBRARAD S/A, pela irradiação de amostras.

À BRASKEN, pelo fornecimento das amostras dos polietilenos, LLDPE, LDPE e HDPE.

À WPC Polímeros Ltda., pelo fornecimento das amostras de PTFE recicladas.

Às amigas, *Ana Copat e Fátima* pelos incentivos e apoio nos momentos difíceis da vida.

À *Dra. Harumi e Dra. Adriana* pelo auxílio na realização dos ensaios de reologia.

À *Dra. Sonia e bacharel Sandra* do CCTM, pela realização das análises de FT-IR.

Aos colegas *Eleosmar e Nelson* pelo apoio na execução dos experimentos e nas análises térmicas.

Aos colegas *do Centro de Química e Meio Ambiente*, pelas sugestões apoio e amizade.

ESTUDO DA SÍNTESE DE COPOLÍMERO OLEFÍNICO À BASE DE POLITETRAFLUOROETILENO (PTFE) POR MEIO DA ENXERTIA INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA.

HÉLIO FERNANDO RODRIGUES FERRETO

RESUMO

A extrusão do polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) é limitada por um defeito de processamento conhecido como fratura do fundido, que é um defeito de superfície no polímero extrudado. Esta torna-se áspera, resultando na perda do lustro e em uma mudança de determinadas propriedades de superfície. O objetivo deste trabalho foi obter um copolímero do politetrafluoroetileno reciclado com uma olefina que possa melhorar o processo de extrusão do LLDPE. O copolímero é obtido por meio da irradiação do PTFE reciclado sob atmosfera inerte para obter os radicais livres e, posteriormente, adicionado o monômero olefínico visando a sua enxertia na matriz polimérica (PTFE). Após um tempo de contacto, faz-se um tratamento térmico para a recombinação e eliminação dos radicais, ambos sob atmosfera reativa e/ou inerte.

Foram utilizados três monômeros olefínicos, acetileno, etileno e 1,3-butadieno. O monômero 1,3-butadieno mostrou-se mais efetivo na enxertia. Os resultados foram caracterizados pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG). O copolímero obtido foi misturado nas concentrações de 0,2 a 2,0 % em massa com o LLDPE. As propriedades reológicas desta mistura foram determinadas com um reômetro de torque. Os resultados demonstram que o processo utilizado fornece um copolímero que, usado como aditivo ao LLDPE, melhora o processo de extrusão eliminando o defeito de processamento conhecido como fratura do fundido.

SYNTHESIS OF A GAMMA IRRADIATION GRAFTED POLYTETRAFLUOROETHYLENE (PTFE) BASED OLEFINIC COPOLYMER

HÉLIO FERNANDO RODRIGUES FERRETO

ABSTRACT

The extrusion of linear low density polyethylene (LLDPE) is limited by a process related defect known as 'melt fracture' or 'sharkskin', which is a surface defect of the extruded polymer. This defect results in a product with a rough surface that lacks luster and in alterations of specific surface properties. The aim of this study was to obtain a recycled polytetrafluoroethylene polymer with an olefin that could improve the extrudability of the LLDPE. The copolymer was obtained by irradiating recycled PTFE in an inert atmosphere followed by the addition of an olefinic monomer to graft the latter in the polymeric matrix (PTFE). After a certain time of contact, the copolymer was heat treated to permit recombination and elimination of the radicals, both in a reactive and/or inert atmosphere.

Three olefinic monomers were used, namely; acetylene, ethylene and 1,3-butadiene. The 1,3-butadiene monomer was found to be more effective with respect to grafting. The specimens were studied using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetry (DTG). 0.2-2.0 wt% of the copolymer that was obtained was mixed with LLDPE. The rheological properties of the mixture were determined with a torque rheometer. The results indicated that the process used rendered a copolymer which when added to LLDPE, improved the extrusion process and eliminated the defect 'melt fracture'.

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	8
4.1 Fontes de radiação.....	8
4.2 Tipos de radiação e interações com a matéria	9
4.2.1 Partículas α	10
4.2.2 Partículas β	10
4.2.3 Nêutrons	11
4.2.4 Radiação gama	12
4.2.4.1 Efeito fotoelétrico.....	15
4.2.4.2 Efeito Compton.....	16
4.2.4.3 Produção de pares	18
4.3 Irradiação de polímeros.....	18
4.4 Radiólise de polímeros	19
4.4.1 Espécies radiolíticas.....	20
4.4.2 Cisão	23
4.4.3 Reticulação.....	24
4.4.4 Oxidação Radiolítica	25
4.4.5 Esterilização	27
4.5 Enxertia	28
4.5.1 Método da irradiação simultânea	28
4.5.2 Método da pré-irradiação.	31
4.5.3 Método da irradiação por peroxidação.....	31
4.6 Reologia.....	33
4.6.1 Reometria	33
4.6.1.1 Reometria de Torque ³⁷	33
4.6.1.2 Reometria de placa paralelas ³⁷	34

4.6.2 Reologia no processamento de polímeros ²⁸	35
4.6.2.1 Inchamento do extrudado	35
4.6.2.2 Fratura do fundido	36
4.6.2.3 Pele de cação	37
4.7 Politetrafluoroetileno^{38,39,41}	38
4.7.1 Estrutura do PTFE	39
4.7.2 Propriedades do PTFE	41
4.7.2.1 Propriedades mecânicas	41
4.7.2.2 Propriedades químicas	42
4.7.2.3 Propriedades elétricas	43
4.7.3 Compostos e compósitos de PTFE	43
4.7.4 Irradiação de PTFE	44
5 MATERIAIS E MÉTODOS	45
5.1 Materiais	45
5.1.1 Acetileno	45
5.1.2 Etileno	46
5.1.3 1,3-Butadieno	46
5.1.4 Nitrogênio	47
5.1.5 PTFE virgem	47
5.1.6 PTFE reciclado	48
5.1.7 Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)	51
5.2 Métodos	51
5.2.1 Recipiente para irradiação	53
5.2.2 Preparação de amostra para irradiação	54
5.2.3 Irradiador de Cobalto-60	55
5.2.4 Síntese do aditivo	56
5.2.5 Caracterização dos materiais	57
5.2.5.1 Caracterização físico-química	57
5.2.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	57
5.2.5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)	59
5.2.5.4 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) ^{59,60}	61
5.2.5.5 Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)	63
5.2.6 Avaliação do desempenho do LLDPE com aditivo (PTFE enxertado)	65
5.2.6.1 Reômetro de torque da Haake	65
5.2.6.2 Reômetro oscilatório	67

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.	69
6.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) ⁶²	69
6.2 Percentagem de Enxertia ²⁰	82
6.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC) ^{59,60}	86
6.4 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) ^{59,60}	104
6.5 Reometria de torque.	119
6.6 Inchamento na saída da matriz.	128
6.7 Propriedades reológicas.	129
6.8 Análise termodinâmico-mecânica ⁴⁶	131
7 CONCLUSÕES.....	134
APÊNDICE A - Medidas obtidas nas amostras de PTFE virgem e enxertado, pela técnica de DSC: temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), grau de cristalinidade (X_{DSC}), massa da amostra, temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e massa molecular numérica média ($\overline{M}_n$).	136
APÊNDICE B – Percentagem da decomposição das amostras de PTFE, virgem e enxertado e LLDPE em função da temperatura, nas curvas TG. ..	138
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	142

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - Esquema do fluxo PPA/PE (LLDPE) em uma matriz circular ¹⁵	7
FIGURA 2 - Espalhamento Compton.....	16
FIGURA 3 - Curva obtida em um reômetro de torque, utilizando um sistema misturador ³⁷	34
FIGURA 4 - Geometria dos reômetros de: a) placas planas; e b) placa superior cônica ³⁷	35
FIGURA 5 - Esquema do fenômeno do inchamento do extrudado ³⁷	36
FIGURA 6 - Exemplos de dois tipos de fratura do fundido ³⁷	37
FIGURA 7 - Alteração do perfil de velocidades ³⁷	37
FIGURA 8 - Cadeia química do PTFE	38
FIGURA 9 - Esquema das prováveis cisões do PTFE sob radiação γ	44
FIGURA 10 - PTFE virgem (A000v) fornecido pela DuPont.....	48
FIGURA 11 - Diagrama do processamento de PTFE; (a) granular e (b) pó fino...	49
FIGURA 12 - Aparas gerada na fabricação das peças de PTFE, (Tecnoflon-Brasflon Comércio e Indústria Ltda.).....	50
FIGURA 13 – Pó obtido pela micronização das aparas geradas na fabricação das peças de PTFE.	50
FIGURA 14 – Diagrama de processo proposto para melhoria do processamento de extrusão do LLDPE.....	52
FIGURA 15 - Recipiente em aço inoxidável para envio de amostra para irradiação.	53
FIGURA 16 - Saco plástico de nylon para envio de amostra para irradiação	54
FIGURA 17 - Irradiador industrial de cobalto 60 da empresa EMBRARAD - Empresa Brasileira de Radiações.....	55
FIGURA 18 - Representação gráfica do comportamento térmico dinâmico-mecânico com as curvas de E' e $\tan\delta$ ⁵⁹	64
FIGURA 19 - Reômetro de torque da Haake modelo Reomether PTW16/25D.....	66
FIGURA 20 – Molde para preparação das amostras poliméricas para análises reológicas.....	67
FIGURA 21 – Reômetro oscilatório modelo MCR 300, da Physica.....	68

FIGURA 22 - Espectros FT-IR do PTFE virgem e reciclado. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}	72
FIGURA 23 - Espectros FT-IR do PTFE virgem irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}	73
FIGURA 24 - Espectros FT-IR do PTFE virgem (A000V) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy ao qual foi adicionado o monômero 1,3-butadieno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}	74
FIGURA 25 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000I-1) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3 butadieno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}	75
FIGURA 26 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000I-1) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com acetileno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}	76
FIGURA 27 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000I-1) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com etileno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}	77
FIGURA 28 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000I-2) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3-butadieno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}	78
FIGURA 29 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000I-2) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com acetileno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}	79
FIGURA 30 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000I-2) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com etileno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}	80
FIGURA 31 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000R) e irradiado com dose de 100 kGy e enxertado com etileno, acetileno ou 1,3-butadieno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1}	81
FIGURA 32 - Comparação da porcentagem enxertada em relação à dose aplicada e aos monômeros utilizados.	84
FIGURA 33 – Porcentagem da massa enxertada (1,3-butadieno) em função do tempo para diferentes doses.....	85
FIGURA 34 - DSC dos polietilenos LDPE, LLDPE e HDPE. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de -60 a 150 $^{\circ}\text{C}$, a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$	90

FIGURA 35 – DSC do PTFE virgem (A000V) e reciclado (A000I-1, A000I-2 e A000R). Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min ⁻¹ .	91
FIGURA 36 - DSC do PTFE virgem (A000V) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min ⁻¹ .	92
FIGURA 37 - DSC do PTFE virgem (A000V) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3-Butadieno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min ⁻¹ .	93
FIGURA 38 – DSC do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3-butadieno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min ⁻¹ .	94
FIGURA 39 - DSC do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com acetileno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min ⁻¹ .	95
FIGURA 40 - DSC do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com etileno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min ⁻¹ .	96
FIGURA 41 – DSC do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3 butadieno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min ⁻¹ .	97
FIGURA 42 – DSC do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com acetileno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min ⁻¹ .	98
FIGURA 43 - DSC do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com etileno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min ⁻¹ .	99
FIGURA 44 - DSC do PTFE reciclado (A000R) e irradiado com dose de 100 kGy e enxertado com etileno, 1,3-butadieno ou acetileno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min ⁻¹ .	100
FIGURA 45 - Curvas de DSC de amostras de LLDPE extrudadas, puras e com adição de 0,2 e 2,0 % em massa de PTFE enxertado com 1,3-butadieno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min ⁻¹ .	101

- FIGURA 46 - Gráficos da $\overline{M}_n$ versus dose (a) e X_{DSC} versus dose (b) da amostra A000V e irradiada com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertada com 1,3-butadieno e $\overline{M}_n$ versus monômeros (c) e X_{DSC} versus monômeros (d) da amostra A000R e irradiada com dose de 100 kGy, respectivamente. 102
- FIGURA 47 - Gráficos da $\overline{M}_n$ versus dose (a) e (c) e X_{DSC} versus dose (b) e (d) das amostras A000I-1 e A000I-2, irradiadas com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertadas com 1,3-butadieno, acetileno ou etileno, respectivamente..... 103
- FIGURA 48 – Curvas de TG e DTG em função da temperatura, dos polímeros LLDPE e PTFE (A000V). Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C com 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂. 108
- FIGURA 49 – Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE virgem e reciclado. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂. 109
- FIGURA 50 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE virgem e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂. 110
- FIGURA 51 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do polímero PTFE virgem e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3-butadieno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂. 111
- FIGURA 52 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3-butadieno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂. 112
- FIGURA 53 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com acetileno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂. 113
- FIGURA 54 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com etileno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂. 114

FIGURA 55 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3-butadieno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min ⁻¹ sob atmosfera de O ₂	115
FIGURA 56 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com acetileno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min ⁻¹ , sob atmosfera de O ₂	116
FIGURA 57 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com etileno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min ⁻¹ , sob atmosfera de O ₂	117
FIGURA 58 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com dose de 100 kGy e enxertado com etileno, 1,3-butadieno ou acetileno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min ⁻¹ , sob atmosfera de O ₂	118
FIGURA 59 - Amostra de material extrudado saindo do reômetro com dupla rosca, modelo PTW16/25 da marca Haake.	120
FIGURA 60 – Torque vs. tempo do LLDPE sem aditivo, perfil de temperatura nas zonas da rosca de 140/150/160/170°C e 170 °C na matriz , 4 mm de diâmetro da matriz e alimentação 8,0 g/min.	122
FIGURA 61 – Torque vs. tempo da mistura do LLDPE com A000V, perfil de temperatura nas zonas da rosca de 140/150/160/170°C e 170 °C na matriz, diâmetro da matriz de 4 mm e alimentação 8,0 g/min.	123
FIGURA 62 – Torque vs. tempo da mistura de LLDPE e PTFE irradiado (A000I-1). Perfil de temperatura nas zonas da rosca de 140/150/160/170°C e 170 °C na matriz , 4 mm de diâmetro da matriz e alimentação 8,0 g/min.....	123
FIGURA 63 – Torque vs. tempo da mistura de LLDPE e aditivo. Perfil de temperatura nas zonas da rosca de 140/150/160/170°C e 170 °C na matriz , 4 mm de diâmetro da matriz e alimentação 8,0 g/min.	124
FIGURA 64 – Torque vs. tempo da mistura de LLDPE e aditivo. Perfil de temperatura nas zonas da rosca de 140/150/160/170°C e 170 °C na matriz, 4 mm de diâmetro da matriz e alimentação 8,0 g/min.	125

FIGURA 65 - Amostra de material extrudado. a) mistura de PTFE virgem com LLDPE b) mistura de PTFE enxertado com LLDPE e c) LLDPE sem aditivo.	126
FIGURA 66 - Amostra de material extrudado. LLDPE sem aditivo (a) e (b); mistura de LLDPE com PTFE enxertado na proporção de 2,0 (c); 1,0 (d); 0,5 (e) e 0,2 % (f) em massa.	127
FIGURA 67 – Viscosidade complexa e módulos de cisalhamento em função da frequência. Propriedades reológicas em regime oscilatório em frequência a 180 °C entre o LLDPE sem aditivo e com aditivo.	130
FIGURA 68 - Viscosidade complexa em função da tensão de cisalhamento. Propriedades reológicas em regime oscilatório a 180 °C entre o LLDPE sem aditivo e com aditivo.	130
FIGURA 69 – Análise termodinâmico–mecânica (DMA) do LLDPE, LDPE e HDPE	132
FIGURA 70 – Análise termodinâmico–mecânica (DTMA) do LLDPE puro e LLDPE misturado com 0,2 % de PTFE enxertado, após a extrusão.	133

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Propriedades do polietileno ^{3,4,5,6}	2
TABELA 2 - Características de alguns isótopos artificiais emissores de radiação β e γ ²³	9
TABELA 3 - Características do PTFE	38
TABELA 4 - Propriedades físicas e mecânicas do PTFE.....	41
TABELA 5 - Propriedades obtidas no PTFE com a utilização de cargas e fibras.	43
TABELA 6 - Dados técnicos do acetileno fornecido pela White Martins ⁴⁰	45
TABELA 7 - Dados técnicos do etileno fornecido pela White Martins ⁴⁰	46
TABELA 8 - Dados técnicos do 1,3-butadieno fornecido pela White Martins ⁴⁰	46
TABELA 9 - Dados técnicos do nitrogênio fornecido pela White Martins ⁴⁰	47
TABELA 10 - Dados característicos do PTFE-R (A000I-1 e A000I-2) ⁴³	51
TABELA 11 - Especificações do LLDPE tipo LH-820/30AF ⁴⁴	51
TABELA 12 - Especificações da bolsa de nylon.	54
TABELA 13 - Quantidade e percentagem de monômero enxertado no PTFE virgem e reciclado.	83
TABELA 14 - Inchamento do LLDPE em relação à matriz de 4 mm (D_c), com o reômetro trabalhando com velocidade da rosca de 40 ou 60 rpm.	129

LISTA DE ABREVIações, ACRÔNIMOS E SÍMBOLOS.

A000I-1	PTFE reciclado micronizado
A000I-2	PTFE reciclado micronizado.
A000R	PTFE reciclado
A000V	PTFE virgem
Ac	Acetileno
B	1,3-butadieno
DMTA	Análise termodinâmico-mecânica.
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
DTG	Termogravimetria derivativa
E	Etileno
FTIR	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier
G'	Módulo de armazenamento de cisalhamento
G''	Módulo de perda de cisalhamento
HDPE	Polietileno de alta densidade
HFP	Hexafluor-propileno
LDPE	Polietileno de baixa densidade.
LET	Transferência linear de energia
LLDPE	Polietileno linear de baixa densidade
PE	Polietileno
PPA	Aditivo fluoropolímero de processamento
PTFE	Politetrafluoroetileno
RPE	Ressonância paramagnética eletrônica
rpm	Rotação por minuto

TFE	Tetrafluoroetileno
T_g	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise termogravimétrica
X_{DSC}	Grau de cristalinidade
$\overline{M}$	Massa molecular média
$\overline{M}_n$	Massa molecular numérica média
ω	Frequência angular
τ	Tensão de cisalhamento
$ \eta^* $	Viscosidade complexa
ΔH_c	Variação de entalpia de cristalização
ΔH_m	Variação de entalpia de fusão
Wg^{-1}	Fluxo de calor por unidade de massa
Å	Angström
Ton	tonelada

1 INTRODUÇÃO

A indústria de polímeros constitui hoje um dos pilares do estilo de vida contemporâneo. É enorme a quantidade de bens que nos cerca, constituída de material polimérico, uma vez que ele é utilizado em quase todas as áreas das atividades humanas, principalmente nas indústrias automobilística, de embalagens, de revestimentos e de vestuário, e se incorporou de forma permanente ao dia-a-dia de nossas vidas. Isso se deve, também, ao fato de que os materiais poliméricos vêm conquistando muitos mercados pela substituição de outros insumos, como papel, madeira e metais.

Com o aumento das atividades industriais e o uso dos polímeros em todos os setores industriais tem-se intensificado a preocupação ambiental, devido ao acúmulo destes materiais no meio ambiente. Com isso, há necessidade econômica de maximizar o uso de fontes naturais visando obter produtos com elevado potencial de reciclagem.

A demanda de polímeros nos países industrializados encontra-se num ciclo crescente, e o Brasil segue a mesma tendência^{1,2}. Devido à diversidade de tipos de polímeros e de suas aplicabilidades, este trabalho apresenta um estudo sobre o polietileno, polímero de custo baixo, de fácil moldagem e disponível numa extensa faixa de densidades e índices de fluidez, para uma ampla variedade de aplicações.

O polietileno é uma resina termoplástica e nas aplicações práticas, em geral, obedece à seqüência: aquecimento, tornando-se amolecido, deformação mecânica, resfriamento e, conseqüentemente, endurecimento. Pode-se dizer que esta seqüência é seguida para os processos de extrusão, na moldagem ou conformação por injeção, moldagem por compressão e moldagem por sopro de ar.

Como características relevantes dos polietilenos têm-se: a estabilidade ao ultravioleta ou vida ao ar livre, que é melhorada significativamente pela adição de pigmento ou estabilizador de ultravioleta; a excelente resistência química e a capacidade de ligação de encadeamento, que proporcionam o uso em tanques de armazenamento de produtos químicos, agrícolas e industriais e a elevada força dielétrica que os credencia para aplicações elétricas. Além disso, a maioria das resinas de polietileno encontra-se regulamentada pela FDA (Administração de Alimentos e Drogas dos Estados Unidos) para o uso com alimentos³.

A densidade e índice de fluidez (2,0-20,0 g/10 min.) são os principais critérios para selecionar um polietileno para uma aplicação particular. O polietileno é classificado por densidade, como apresentado na TAB. 1.

TABELA 1 - Propriedades do polietileno^{3,4,5,6}.

Tipo		LDPE [*]	HDPE ^{**}	LLDPE ^{***}
Produção:				
Pressão	(atm)	2000 ~ 3000	20 ~ 100	
Temperatura de processamento	(°C)	150 ~ 300	50 ~ 200	
Densidade (g/cm ³)		0,910 ~ 0,925	0,941 ~ 0,970	0,918 ~ 0,940
Cristalização (%)		45 ~ 55	65 ~ 85	50 ~ 60
Temperatura de fusão (°C)		107 ~ 120	120 ~ 140	122 ~ 124

(*) LDPE, Polietileno de baixa densidade.

(**) HDPE, Polietileno de alta densidade.

(***) LLDPE, Polietileno linear de baixa densidade.

O polietileno de baixa densidade (LDPE) é manufaturado pela polimerização radical, a alta temperatura e alta pressão, formando uma complicada estrutura molecular com cadeias ramificadas longas e curtas. A polimerização, numa faixa de pressão baixa ou média, na presença de um catalisador e um metal de transição, produz o polímero linear com alta densidade (HDPE). Usando o mesmo processo, etileno e alfa olefina são co-polimerizados com baixo grau de cristalinidade e baixa densidade, obtendo-se assim o polímero linear de baixa densidade (LLDPE), comparando-se com o método a alta pressão do LDPE⁷.

O LLDPE é um copolímero aleatório de etileno com butadieno-1 ou octeno-1. A estrutura da cadeia polimérica é linear, com ramificações curtas do tipo C_2 , C_4 ou C_6 , dependendo do co-monômero utilizado, distribuídas uniformemente por todo o comprimento da cadeia. Essa ordem parcial permite ao LLDPE apresentar propriedades físicas características (densidade, percentagem de cristalinidade, propriedades mecânicas e características de fluxo), diferentes dos outros dois polietilenos⁵. Devido a suas propriedades, tem um crescente aumento na produção mundial e vem substituindo os outros polietilenos em diversas aplicações.

Os principais processos/aplicações do LLDPE são:

1. Moldagem por sopro: substrato para laminar, filme agrícola, saco industrial, embalagem em geral;
2. Moldagem rotacional e por injeção: tubos, fios em camada.

A aplicação de tais processos, algumas vezes, é limitada em função das restrições técnicas e econômicas, como a necessidade de alta pressão e torque devido à viscosidade do fundido ser extremamente alta. Além disso, os filmes exibem distorção de superfície relacionada à fratura do fundido.

A capacidade de produção da indústria nacional é de 1.450.000 ton/ano, dados do ano de 2004, para as resinas de LLDPE e LDPE e, neste ano, a produção foi de 407.000 e 672.000 ton/ano, respectivamente. E desde a entrada do LLDPE no mercado nacional no início de 1990, o consumo interno vem crescendo vertiginosamente atingindo no ano de 2004 253.000 ton/ano, enquanto que neste período o consumo do LDPE cresceu em torno de 5%².

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver um aditivo que melhore as características de extrusão do polímero LLDPE, reduzindo fratura de fundido, pressão de cabeça, inchamento e aumentando o poder de extrusão.

O processo proposto compreende a preparação e caracterização das aparas de politetrafluoroetileno (PTFE reciclado), das olefinas (monômeros gasosos de etileno, 1,3-butadieno e acetileno) e do aditivo, como também, avaliar o desempenho da mistura de LLDPE e aditivo no processo de extrusão.

Este trabalho propõe como contribuição original, o uso de aparas de politetrafluoroetileno (PTFE reciclado) como matriz polimérica e a utilização da técnica de enxertia após irradiação na preparação do aditivo. O PTFE reciclado sofre degradação radiolítica fornecendo radicais livres que favorecem a copolimerização com o monômero. O aditivo será uma mistura contendo PTFE reciclado, PTFE enxertado e olefina.

A mistura do PTFE com os copolímeros, oriundos da enxertia, torna-se apropriada para utilização como aditivo ao LLDPE em extrusoras. Isto se deve às suas propriedades diferentes das da matriz original. A mistura de PTFE e olefinas obtida torna-se uma matriz para a preparação de vários aditivos que serão analisados conforme o grupo funcional ou substância agregada.

O trabalho proposto vem ao encontro dos objetivos do Centro de Tecnologia Química e Ambiental, cuja missão é ampliar sua atuação, direcionando suas competências em ciência e engenharia para pesquisas de atividades nucleares e não nucleares.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Dentre os diversos processos e compostos para obter uma maior extrudabilidade podemos citar vários trabalhos da literatura.

Hedberg et al⁸, apresentam um procedimento em que utilizaram uma composição que inclui 2-3 % em massa de negro de fumo, 25-1000 ppm de um elastômero fluorado, preferivelmente 75-250 ppm, e o polietileno de resto. O elastômero fluorado previne a formação de uma estampa durante a extrusão da composição que se acredita ser causada pela umidade associada ao negro de fumo. Alternativamente, a estampa pode ser condicionada pela extrusão do polietileno contendo 0,5-5 % em massa do elastômero fluorado e então, o polietileno contendo o negro de fumo sem o elastômero fluorado pode ser extrudado durante um período substancial antes que a estampa comece a se formar.

Shaw-Chang Chu e Belle Mead⁹ mostraram um processo para melhorar a extrudabilidade de polímeros lineares de etileno, como copolímeros de baixa densidade de etileno e olefina de C₄-C₁₀ (LLDPE) em filmes finos, adicionando pequenas quantidades, por exemplo, 250 a 1000 ppm de cada polímero fluorocarbono, por exemplo, poli(fluoreto de vinilideno), e de um poli-alquila-siloxano, por exemplo, poli(metil-octilo-siloxano), para reduzir, a fratura de fundido, a força de extrusão e a pressão na cabeça.

Shaw-Chang Chu e Richard G. Shaw¹⁰, apresentam outras características que são melhoradas no processo da extrudabilidade de polímeros lineares de etileno, como copolímeros de baixa densidade de etileno e olefina de C₄-C₁₀ (LLDPE), em filmes finos adicionando pequenas quantidades, por exemplo, de 0,02 a 2 % em massa de poli(fluoreto de vinilideno) para reduzir, a fratura de fundição, a pressão de cabeça e obter filmes com excelentes características de antibloqueio.

Chapman et al^{11,12}, apresentam uma composição, que tem características excelentes de extrusão, de um polímero com dificuldade de processabilidade do fundido ao qual se adiciona 0,002 a 0,5 % em massa de um ou mais polímeros fluorados para ajudar o processo. O polímero fluorado terá um flúor por carbono e a relação deverá ser menor que 1:2. Este material vai para a parede da matriz do molde de filme nas condições prevalecentes de temperatura e pressão de extrusão, e contém uma efetiva quantidade de grupos funcionais polares, -W, no fim de cadeia polimérica, onde -W é selecionado de -COF, -SO₂F, -SO₃M, -OSO₃M, -COOR e -COOM, e R é um alquilo de C₁-C₃ e M pode ser um hidrogênio, um cátion de metal, preferivelmente um álcali ou cátion de alcalino-terroso, ou um cátion de amônio quaternário.

Chapman et al¹³, apresentam uma descoberta na utilização dos copolímeros de tetrafluoroetileno (TFE) e hexafluor-propileno (HFP) usando uma alta quantidade de HFP e temperatura fim-de-fundido, $T_{m(fim)}$, abaixo de 200 °C. O desempenho excepcional se deve ao fato de ter $T_{m(fim)}$ dos copolímeros de TFE/HFP perto da temperatura de processo da poliolefina. Estes copolímeros são solúveis em solventes fluorados cíclicos. Os sistemas de copolímeros (copolímeros/solvente) até uma concentração significativa no solvente selecionado são fluidos e estáveis às temperaturas do recipiente. Este sistema melhora extraordinariamente o processo de extrusão de poliolefinas, inclusive as que incorporam agentes antibloqueio.

Donnan E. Priester¹⁴, em seu trabalho conseguiu uma melhoria do processo por meio de uma composição do sistema que contém polímero fluorado e polímero poli(oxi-alquilenos). Assim há um aumento na extrusão de poliolefinas, pela localização de um grupo polar nas paredes de extrusão jusante.

Kharchenko et al¹⁵, apresentam um estudo em que um polímero fluorado misturado com LLDPE facilitou o processo de extrusão. A mistura, ao passar pela matriz da extrusora, o polímero fluorado migra em direção às paredes da matriz, revestindo-as e, com isso, diminuindo as tensões entre o LLDPE e a matriz, conforme o esquema apresentado na FIG. 1.

Os processos apresentados têm como finalidade obter misturas e parâmetros de processos para melhoria da processabilidade do polímero fundido na extrusão. Neste trabalho estarão sendo estudados procedimentos para o LLDPE facilitando assim sua utilização industrial.

A fim de obter estas misturas poliméricas, vários procedimentos têm sido pesquisados para se modificar as propriedades das misturas obtendo composição idêntica, mas com diferente estrutura molecular. Buscam-se nestas misturas propriedades físicas como hidrofiliicidade, resistência a solventes, resistência ao calor e algumas outras^{16,17,18}.

Um dos métodos para obter estas misturas poliméricas é a enxertia, que consiste em introduzir uma cadeia de um monômero ou copolímero em uma matriz polimérica. Gera-se assim uma estrutura composta do esqueleto da matriz com ramificações poliméricas. Quando é usada a radiação, o polímero pode ser uniformemente ativado para a copolimerização a nível que não é alcançado por métodos químicos^{19,20,21}.

FIGURA 1 - Esquema do fluxo PPA/PE (LLDPE) em uma matriz circular¹⁵.

4 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

4.1 Fontes de radiação

As fontes de radiação, usadas nos estudos da química das radiações e nos processos de aplicação da radiação, podem ser divididas em dois grupos, os que utilizam isótopos radioativos naturais ou artificiais e os que empregam alguma forma de acelerar partículas. O primeiro grupo consiste das fontes de radiação clássicas (radônio e rádio) e alguns radioisótopos artificiais como ^{60}Co , ^{90}Sr e o ^{137}Cs . O segundo grupo inclui os geradores de raios-X, os aceleradores lineares, os aceleradores de Van de Graaff e os cíclotrons, que são usados para gerar feixes de íons positivos. Os reatores nucleares também têm sido usados como fontes de radiação, geralmente como fontes de nêutrons²³. As fontes de radiação mais usadas são ^{60}Co (radiação gama) e os aceleradores (feixes de elétrons). A escolha de uma determinada fonte de radiação depende da natureza e do tipo de objeto a ser irradiado. Materiais gasosos podem ser irradiados com sucesso usando-se qualquer tipo de radiação ionizante, mas a irradiação de massas líquidas ou amostras sólidas requer uma radiação mais penetrante como a radiação gama ou o feixe de elétrons energéticos. As radiações menos penetrantes como α , β ou elétrons de baixa energia, podem ser usadas se se pretende irradiar a camada superficial da amostra. Em algumas circunstâncias, a perda de energia, ao atravessar o meio, é importante e influenciará na seleção da fonte de radiação. A taxa de perda de energia é descrita pela transferência linear de energia (LET) da radiação e os valores de LET estão incluídos nos manuais das fontes²².

A TAB. 2 apresenta alguns radioisótopos freqüentemente utilizados em fontes radioativas. Esses radioisótopos são empregados de acordo com a energia da radiação a ser utilizada.

TABELA 2 - Características de alguns isótopos artificiais emissores de radiação β e γ ²².

ISÓTOPO	MEIA-VIDA	ENERGIA DA RADIAÇÃO EMITIDA (MeV)		MÉTODO DE PRODUÇÃO
		β	γ	
³ H	12 anos	0,018	----	⁶ Li (n, α) ³ H
¹⁴ C	6400 anos	0,156	----	¹⁴ N (n, p) ¹⁴ C
⁶⁰ Co	5,3 anos	0,314	1,17 1,33	⁵⁹ Co (n, γ) ⁶⁰ Co
⁹⁰ Sr	19 anos	0,61	----	Fissão ²³⁵ U
⁹⁰ Y	61 horas	2,18	----	⁹⁰ Sr $\xrightarrow{\beta}$ ⁹⁰ Y
¹³⁴ Cs	2,3 anos	0,685 (75%) 0,09 (25%)	0,561 até 0,794	¹³³ Cs(n, γ) ¹³⁴ Cs
¹³⁷ Cs	33 anos	0,53 (95%) 1,19 (5%)	----- -----	Fissão ²³⁵ U
¹³⁷ Ba	2,6 minutos	----	0,67	¹³⁷ Cs $\xrightarrow{\beta}$ ¹³⁷ Ba
¹⁸² Ta	111 dias	0,525	0,066 1,223	¹⁸¹ Ta (n, γ) ¹⁸² Ta
¹⁹² Ir	74,5 dias	----	0,15 até 0,65	¹⁹¹ Ir (n, γ) ¹⁹² Ir

4.2 Tipos de radiação e interações com a matéria

A seguir serão abordados alguns conceitos sobre as radiações, α e β , que possuem carga, nêutrons, que não possuem carga, e sobre as radiações eletromagnéticas, para que se possa ter uma melhor compreensão dos processos pelos quais a radiação interage com a matéria, promovendo as alterações químicas decorrentes desta interação.

4.2.1 Partículas α

As partículas α são núcleos de hélio, ${}^4_2\text{He}^{2+}$, emitidas por núcleos radioativos com energias discretas, que são características do decaimento de radioisótopos. O ${}^{210}\text{Po}$, por exemplo, emite partículas α com energia de 5,304 MeV.

As partículas α perdem energia rapidamente ao atravessar materiais líquidos ou sólidos e têm um alcance muito limitado em sistemas condensados. Nos gases a penetração é maior, porém a pressão atmosférica limita a penetração a alguns centímetros. O alcance da partícula depende da densidade do meio e da pressão do gás.

A perda de energia ocorre principalmente por meio de colisões com elétrons que se encontram no caminho das partículas α , que têm uma massa muito maior que a do elétron. Estas colisões provocam a perda de uma pequena fração de sua energia, fazendo com que as partículas sejam gradativamente freadas, sem que haja alteração de suas trajetórias.

As alterações químicas nas amostras expostas à radiação ionizante são o resultado da transferência de energia da radiação para a amostra. Os efeitos químicos dependem da LET e da radiação. A LET pode ser obtida dividindo-se a energia inicial de uma partícula por seu alcance médio²³.

4.2.2 Partículas β

As partículas β são elétrons rápidos, emitidos por núcleos radioativos. Ao contrário das partículas α , as partículas β de um mesmo elemento radioativo não são todas emitidas com a mesma energia, mas com energias diferentes que variam de zero até um valor máximo que é característico do elemento. A energia máxima das partículas β (E_β), determina o maior alcance que esta partícula terá no material.

Ao passarem através da matéria, as partículas β perdem energia, devido a colisões inelásticas com elétrons, de modo semelhante ao das partículas α . Entretanto, como as partículas β têm a mesma massa dos elétrons, perdem mais da metade da sua energia em uma única colisão e podem ser defletidas em grandes ângulos. A deflexão também pode ocorrer quando a partícula passa próxima a um núcleo atômico, devido à diferença de cargas. As partículas β não têm um alcance fixo nos materiais, mas apresentam uma distância máxima de penetração ou alcance máximo. Este alcance é determinado, geralmente, usando-se absorvedores de alumínio²³.

4.2.3 Nêutrons

Como não possuem carga, eles não produzem ionização direta na matéria, mas interagem quase que exclusivamente com o núcleo atômico. Entretanto, os produtos da interação com nêutrons muitas vezes, produzem ionização e, então, promovem as alterações típicas da química das radiações. As principais espécies são, prótons ou íons positivos pesados, e os efeitos químicos da irradiação com nêutrons são semelhantes aos produzidos por essas partículas. Porém, os nêutrons podem penetrar materiais de espessura muito maior, por isso a consequência é que a irradiação com nêutrons não é limitada às regiões superficiais do absorvedor.

As principais reações pelas quais os nêutrons e os núcleos interagem são captura eletrônica, espalhamento elástico e inelástico, e reações nucleares. O espalhamento elástico, no qual a energia do nêutron incidente é dividida entre o recuo do nêutron e o núcleo, ocorre com nêutrons de energia entre 0,5 keV e 10 MeV. O espalhamento elástico é mais eficiente com núcleos que possuam número atômico baixo, tecidos biológicos e outros materiais que contenham uma porção grande de hidrogênio. Os prótons são responsáveis pela excitação e ionização produzidas²³.

4.2.4 Radiação gama

Os raios gama são radiações eletromagnéticas de origem nuclear, sem carga e sem massa, com comprimentos de onda na região entre 3×10^{-9} cm a 3×10^{-11} cm. A relação entre o comprimento de onda e a energia é dada por²³:

$$E = hc/\lambda \quad \text{Equação 1}$$

na qual h é a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda. Substituindo-se os valores das constantes na Equação 1, tem-se:

$$E \text{ (eV)} = (12,4/10^5 \lambda) \text{ (cm)}^{-1} \quad \text{Equação 2}$$

Para os comprimentos de onda entre 3×10^{-9} cm e 3×10^{-11} cm tem-se energias entre 40 keV e 4 MeV.

Os raios gama emitidos por isótopos radioativos são monoenergéticos ou têm um pequeno número de energias discretas. O ^{60}Co , por exemplo, fornece fótons de energia igual a 1,332 e 1,173 MeV. O ^{60}Co e o ^{137}Cs são dois radioisótopos artificiais, utilizados atualmente como fontes de raios gama.

O ^{60}Co é produzido pela irradiação do ^{59}Co em reatores nucleares, enquanto que o ^{137}Cs é separado do combustível nuclear consumido no reator. O ^{60}Co fornece radiação gama de alta energia, que é mais penetrante, enquanto que o ^{137}Cs tem a vantagem de ter uma meia-vida maior e, conseqüentemente, uma menor frequência de reposição da fonte.

Ao contrário das partículas α e β , que perdem energia por meio de pequenas transferências de energia, os fótons γ tendem a perder a maior parte de sua energia por meio de interações únicas. O resultado é que, enquanto as partículas α e os elétrons são freadas por absorvedores finos, uma fração dos fótons γ , na mesma situação, são completamente absorvidos, mas os restantes

são transmitidos com sua energia inicial total. O número de fótons transmitidos (N) através de uma lâmina de material absorvedor é dado por:

$$N = N_i \cdot e^{-\mu \cdot x} \quad \text{Equação 3}$$

na qual N_i é o número de fótons incidentes, x a espessura do absorvedor e μ o coeficiente de atenuação do material para raios gama de energia apropriada²³.

Como os raios gama não têm um alcance definido na matéria, usa-se o termo valor de espessura média para relatar o número de fótons transmitidos sem perda de energia para a espessura do material absorvedor. O valor de espessura média corresponde à espessura do absorvedor que é necessária para reduzir a intensidade da radiação gama à metade, e pode ser calculado pela Equação 4, se μ for conhecido. O valor da espessura média é igual a $0,693/\mu$ ²³.

O efeito do material absorvedor é o de reduzir o número de fótons transmitidos e a intensidade da radiação. A intensidade da radiação é o produto do número de fótons pela energia média.

A redução na intensidade da radiação (dl), ao passar por uma espessura pequena (dx) do material, é dada por²³:

$$dl = - I_i \cdot \mu \cdot dx \quad \text{Equação 4}$$

na qual I_i , é a intensidade da radiação incidente e μ o coeficiente de atenuação linear total do material, em m^{-1} ou cm^{-1} . O coeficiente de atenuação linear total é a fração do feixe incidente desviado por unidade de espessura do absorvedor, que é constante para um dado material e uma radiação de determinada energia, mas que varia segundo o material e energia dos fótons de energias diferentes. A Equação 4 pode ser aplicada somente quando dl e dx forem muito pequenos, mas a integração desta equação fornece uma expressão que não se restringe a estes fatos.

$$I = I_0 e^{-\mu x}$$

Equação 5

na qual I é a intensidade da radiação transmitida através da espessura x do absorvedor.

Dividindo o coeficiente de atenuação linear pela densidade (ρ) do material absorvedor, obtém-se o coeficiente de atenuação de massa (μ/ρ), que independe da densidade e do estado físico do material.

Também se usa o coeficiente de atenuação atômico (${}_a\mu$) e o coeficiente de atenuação eletrônico (${}_e\mu$), que são os coeficientes de atenuação por átomo e por elétron, respectivamente. Os coeficientes de atenuação atômico e eletrônico são descritos como coeficientes de atenuação linear e de massa²³.

$${}_a\mu = \frac{\mu}{\rho} \frac{A}{N_0} \quad \text{cm}^2 / \text{átomo}$$

Equação 6

$${}_e\mu = \frac{\mu}{\rho} \frac{A}{N_0 Z} \quad \text{cm}^2 / \text{eletron}$$

Equação 7

nas quais ρ é a densidade (g.cm^{-3}), A a massa atômica, Z o número atômico do material absorvedor e N_0 o número de Avogadro. Os coeficientes atômico e eletrônico têm unidades de área e referem-se à secção transversal²³.

O coeficiente de atenuação total é o produto dos coeficientes parciais que representam vários processos de atenuação, ou seja, o efeito fotoelétrico, o efeito Compton, a produção de pares, o espalhamento coerente e as reações fotonucleares²³. Os três primeiros processos são os mais importantes, sendo que a importância relativa de cada processo depende da energia do fóton e do número atômico do absorvedor.

4.2.4.1 Efeito fotoelétrico

Fótons de baixa energia interagem principalmente por meio do efeito fotoelétrico. Neste tipo de interação a energia total do fóton (E_0) é transferida a um único elétron, o qual é ejetado do átomo com uma energia (E_e) igual à diferença entre a energia do fóton e a energia de ligação do elétron ao átomo (E_s)²³ (Equação 8).

$$E_e = E_0 - E_s \quad \text{Equação 8}$$

Para fótons de baixa energia os elétrons são ejetados perpendicularmente em direção ao fóton incidente, mas quando a energia aumenta a distribuição varia enormemente. A energia e o momento são conservados pelo recuo do átomo.

Quando o fóton incidente tem energia suficiente, o elétron ejetado do átomo é geralmente da camada K (número quântico principal igual a 1). As interações com elétrons K correspondem a cerca de 80% dos processos fotoelétricos, gerados por fótons com energia superior à energia de ligação da camada K. As interações restantes ocorrem com elétrons da camada L (número quântico principal igual a 2). A vacância criada pela perda de um elétron de um orbital interno, será ocupada por outro elétron de um orbital menos energético, com a emissão de raios-X característicos (radiação fluorescente), ou de elétrons Auger.

Nos materiais de baixo número atômico, a energia de ligação dos elétrons internos é relativamente pequena (por exemplo na água, da ordem de 500 eV) e os raios-X e os elétrons secundários terão baixas energias e serão absorvidos na vizinhança da interação original²³.

Por outro lado, materiais de alto número atômico podem fornecer radiação secundária, moderadamente energética. Os raios-X secundários, para o tungstênio, por exemplo, têm energias acima de 70 keV, podendo percorrer certa

distância, a partir da interação original, antes de serem completamente absorvidos²³.

As interações fotoelétricas são mais prováveis para materiais de número atômico alto e para fótons de baixa energia. O coeficiente de atenuação eletrônica varia de elemento para elemento, aproximadamente com Z^3 e, para um determinado elemento, diminui rapidamente com o aumento da energia do fóton²³.

4.2.4.2 Efeito Compton

O espalhamento Compton ocorre quando um fóton interage com um elétron, que pode estar fracamente ligado ou livre, de tal modo que o elétron é acelerado e o fóton espalhado com energia menor. A energia e o momento do fóton incidente são divididos entre o fóton espalhado e o elétron recuado. O termo espalhamento incoerente pode ser aplicado ao efeito Compton²³.

Das equações de conservação de energia e de momento é possível calcular três das quatro variáveis, que são θ , ϕ , E_γ , e E_e (FIG. 2)²³.

Figura 1 - Espalhamento Compton

FIGURA 2 - Espalhamento Compton

Por exemplo, a energia do fóton espalhado, refere-se ao ângulo θ , sendo²³:

$$E_{\gamma} = \frac{E_0}{1 + (E_0/m_e c^2)(1 - \cos \theta)}$$

Equação 9

na qual, E_0 e E_{γ} são as energias do fóton incidente e do fóton espalhado, respectivamente, e $m_e c^2$ é a energia restante do elétron. A Equação 9 mostra que, quando o ângulo θ é pequeno, o fóton espalhado tem pequena redução na energia e que, um grande desvio de θ , implica em fótons de baixa energia.

A energia do elétron recuado é igual à diferença entre as energias dos fótons incidente e espalhado.

$$E_e = E_0 - E_{\gamma}$$

Equação 10

O coeficiente de atenuação de absorção Compton, $_{\text{e}}\sigma$, fornece a fração dos fótons de energia E_0 que interagem pelo processo Compton, em elétrons/cm².

Uma parte considerável da energia destes fótons é conservada pelos fótons espalhados. A fração de energia do fóton incidente, que os fótons espalhados mantêm, é dada pelo coeficiente de espalhamento Compton, $_{\text{e}}\sigma_s$, em elétrons/cm². A fração da energia do fóton incidente, que é transferida para o elétron recuado (elétrons/cm²), é dada pelo coeficiente de absorção Compton sendo²³:

$$_{\text{e}}\sigma_a = _{\text{e}}\sigma - _{\text{e}}\sigma_s$$

Equação 11

As interações Compton predominam para fótons de energias entre 1 e 5 MeV, em materiais de número atômico alto, e podem ter um alcance de energia ampliado para materiais de número atômico baixo. Por exemplo, na água, o espalhamento Compton que predomina varia de 30 keV a 20 MeV ²³.

No presente trabalho, predomina o efeito Compton pelas características da radiação e do PTFE.

4.2.4.3 Produção de pares

A produção de pares envolve a absorção completa de um fóton na vizinhança de um núcleo atômico ou, com menor frequência, de um elétron com a formação de duas partículas, um elétron e um pósitron. A energia do fóton menos as energias de repouso das duas partículas (cada m_0c^2) é dividida entre a energia cinética do elétron e do pósitron, isto é²³:

$$E_o = E_e + E_p + 2 m_e c^2 \quad \text{Equação 12}$$

A recombinação entre o elétron e o pósitron consiste na emissão de raios gama de 0,51 MeV, em direções opostas e é chamada radiação de aniquilação.

4.3 Irradiação de polímeros.

O termo radiação de alta energia compreende todos os tipos de radiação eletromagnética ou corpuscular com energia, quântica ou cinética, apreciavelmente maior que as energias de ligação das moléculas^{24, 25}.

Segundo Chapiro²⁴, o termo radiação ionizante ou radiação de alta energia, cobre um grande número de tipos de radiação, muitos dos quais são feixes de partículas carregadas que ionizam diretamente as moléculas do meio irradiado. O mesmo termo também pode ser utilizado para designar outros tipos de radiação, tais como fótons ou partículas sem carga. Estas não produzem ionização diretamente, mas são capazes de transferir sua energia a outras partículas ejetadas das moléculas absorventes que criam um trajeto ionizante secundário. Este segundo tipo de radiação compreende as ondas eletromagnéticas de alta energia, ou seja, raios X, raios γ e, também, nêutrons²⁶.

Raios γ são ondas eletromagnéticas de alta energia da mesma natureza da luz visível ou ultravioleta, porém de menor comprimento de onda (λ). São gerados por núcleos de isótopos radioativos naturais ou artificiais, sendo que o mais usado é o ^{60}Co . Devido à sua longa meia-vida de 5,3 anos, e facilidade de

preparação²⁴, este radioisótopo é obtido em reator nuclear e apresenta a seguinte reação de formação:

e o seguinte esquema de decaimento:

sendo β com energia de 0,314 MeV e γ com energias de 1,173 e 1,332 MeV²⁴.

A fonte de ^{60}Co emite raios γ que transportam uma energia média de 1,25 MeV que, interagindo com o polímero, provocam alterações na sua estrutura. Quando o polímero é irradiado pode-se ter a cisão da cadeia principal com a formação de radicais livres. Os radicais livres são átomos ou moléculas que têm um ou mais elétrons sem par e disponíveis para formar as ligações químicas. Esses radicais podem se recombinar entre si, com o oxigênio do ar ou promover a reticulação entre as cadeias poliméricas. Se o polímero irradiado for um sólido, os radicais livres podem ficar aprisionados por um tempo considerável após a irradiação e poderão causar, algum tempo depois, transformações químicas no polímero²⁶.

4.4 Radiólise de polímeros

Os efeitos da radiação em polímeros incluem a formação de produtos gasosos, a redução de insaturações existentes e a produção de novas insaturações. Mas as duas reações que causam as maiores alterações nas propriedades de um polímero são: a cisão das ligações na cadeia principal e a formação de ligações químicas entre moléculas poliméricas diferentes (reticulação)^{26,27}.

Os polímeros têm sido classificados em dois grupos, de acordo com seu comportamento quando expostos à radiação. Os que predominantemente

reticulam e os que cindem. Para polímeros do tipo vinílico, geralmente predomina a cisão, quando há um átomo de carbono tetra-substituído, por exemplo,²²:

Neste caso entende-se por degradação a cisão da cadeia principal.

Sendo assim, por exemplo, o poli(metacrilato de metila) e o poliisobutileno sofrem cisão, enquanto que o polietileno retícula²².

Tem sido sugerido que o fator fundamental para a determinação do tipo de reação que irá ocorrer é a energia livre de propagação. Quando ela é baixa, os fatores eletrônicos e estéricos favorecem a cisão. Normalmente, a cisão e a reticulação, ocorrem simultaneamente dependendo da temperatura, cristalinidade, estereoregularidade e atmosfera²⁸.

4.4.1 Espécies radiolíticas

A radiação ionizante pode produzir espécies excitadas na matéria, por interação direta (Equação 13) ou indireta (Equação 14 e Equação 15), por meio da neutralização dos íons formados²³,

nas quais, PH representa a molécula de um polímero.

As espécies altamente excitadas (PH^{**}) perdem parte de sua energia rapidamente, por meio de colisões com outras moléculas, atingindo um estado menos excitado (PH^*)¹⁶.

Pode ocorrer ainda, a formação de um ânion quando a captura do elétron é feita por uma molécula neutra (Equação 16)²⁸.

Estas moléculas excitadas podem voltar ao estado fundamental por emissão do excesso de energia, por meio da luminescência, sem que ocorra reação (Equação 17), por cisão homolítica das ligações, gerando duas espécies radiculares (Equação 18) ou, ainda, por cisão heterolítica, gerando um par iônico²³ (Equação 19).

Entretanto, a interação da radiação ionizante com materiais orgânicos promove, principalmente, a formação de radicais que podem ser observados por RPE²⁸.

Durante a irradiação de polímeros podem ocorrer as seguintes reações (Equação 20 a Equação 27)

1 - Formação de hidrogênio molecular pela abstração de um átomo de hidrogênio da molécula polimérica (Equação 20) ou por recombinação do radical hidrogênio (Equação 21).

2 – Formações de duplas ligações

3 – Saturação da dupla ligação.

4 – Recombinação dos radicais formados, resultando num aumento da cadeia, ramificações e grupos laterais.

5 – Transferência entre cadeias.

6 – Migrações dos radicais pela cadeia central

Os radicais formados pela cisão da cadeia principal tendem a reagir por meio de reações de desproporcionamento.

4.4.2 Cisão

Os polímeros 1,1-dissubstituídos, como o poli(metilmetacrilato) e seus derivados, o poliisobutileno, o poli(α -metilestireno) e, também, polímeros que contenham halogênio como o politetrafluoroetileno, o poli(cloreto de vinila) e o poli(cloreto de vinilideno) sofrem principalmente a cisão da cadeia principal, como consequência da interação radiolítica²².

A cisão promove a diminuição da massa molecular do polímero ($\overline{M}$), pela quebra homolítica aleatória de ligações C-C da cadeia principal, sendo que a $\overline{M}$ é inversamente proporcional à radiação recebida^{29,30}. Cada cisão aumenta o número de moléculas poliméricas de uma unidade (Equação 28)²⁹.

Em polímeros contendo cadeias laterais grandes, como por exemplo, o poli (metacrilato de metila), ocorre uma extensiva quebra destas cadeias laterais com formação de produtos gasosos.

A redução da $\overline{M}$, causada pela cisão da cadeia principal, resulta em perda na resistência mecânica do material²³, característica que se observa no PTFE.

Existe uma grande diferença na sensibilidade de polímeros à radiação. Polímeros com grupos aromáticos, contidos ou não na cadeia principal, são mais resistentes à radiação ionizante que os polímeros alifáticos, devido ao fato de que parte da energia incidente fica dispersa por um tempo maior no anel aromático²⁷.

4.4.3 Reticulação

A reticulação de cadeias poliméricas consiste de reações bimoleculares dos radicais formados, principalmente por reações de combinação entre cadeias poliméricas adjacentes, mas isto só é possível se as cadeias poliméricas não forem estericamente impedidas²³. Os principais processos, pelos quais as reações de reticulação podem ocorrer, são mostrados a seguir²²:

1 - Quebra de uma ligação C-H de uma cadeia polimérica (Equação 29), gerando um átomo de hidrogênio, seguida pela abstração de um segundo átomo de hidrogênio de uma cadeia polimérica próxima, para produzir hidrogênio molecular. Os dois radicais poliméricos, podem então reagir, devido à proximidade de ambos, reticulando (Equação 30).

2 - Migração dos pontos radicalares, produzidos pela quebra das ligações C-H, ao longo das cadeias poliméricas até que dois deles se encontrem próximos o suficiente para formar a reticulação.

3 - Reações de grupos insaturados com átomos de hidrogênio para formar radicais poliméricos que podem então se combinar.

A reticulação das cadeias poliméricas implica em aumento da $\overline{M}$ e melhora nas propriedades mecânicas e térmicas do material.

A reticulação no PTFE, só ocorre se a radiação do polímero for à temperatura de fusão. O PTFE tem uma configuração hexagonal fechada³¹ e à temperatura de fusão promove o movimento dos radicais e com isto a reticulação.

4.4.4 Oxidação Radiolítica

A irradiação de polímeros na presença de ar pode provocar a degradação. Sob certas condições, o oxigênio tem forte participação na degradação química. As propriedades do material resultante podem ser bem diferentes daquelas obtidas sob atmosfera inerte. Para muitos polímeros, a irradiação na presença de ar favorece a cisão da cadeia principal. Por isso, materiais que normalmente reticulam sob atmosfera inerte, sofrem predominantemente cisão da cadeia principal sob condições oxidantes. Assim sendo, em muitos casos, os danos decorrentes da irradiação ocorrem com doses muito menores que as necessárias para causar alterações significativas na ausência de oxigênio³⁰.

O oxigênio reage com os radicais livres, gerados pela irradiação do material, e as reações de degradação são parecidas com as que ocorrem por outros meios, como temperaturas elevadas, luz ultravioleta, tensão mecânica, iniciação química envolvendo radicais, etc. A seguir serão mostradas as reações gerais de oxidação, induzidas pela radiação ionizante³⁰.

Devido à sua alta mobilidade de difusão e à sua afinidade por radicais, o oxigênio funciona como um capturador de radicais, impedindo que as reações ocorram por meio dos processos mencionados na ausência de ar e direcionando o curso das reações para caminhos predominantemente oxidativos. Os produtos das reações químicas incluem estruturas oxidadas no polímero, como cetonas, ácidos carboxílicos e álcoois, bem como espécies peroxidadas, incluindo produtos gasosos, como CO_2 , CO e H_2O ³⁰.

A decomposição de peróxidos (Equação 31 a Equação 37), nos passos de ramificação da cadeia, favorece a formação de radicais semelhantes àqueles gerados pela irradiação direta do material. Este fato tem duas implicações importantes.

1 --Numerosos peróxidos podem ser formados por meio de passos repetitivos de propagação e cada peróxido pode decompor-se para formar dois novos radicais. Este mecanismo pode levar a um aumento bastante pronunciado no total de radicais presentes no sistema, comparado com o sistema sob atmosfera inerte.

2 - A decomposição de peróxidos é um processo com energia de ativação moderadamente baixa, induzido termicamente, introduzindo uma dependência tempo-temperatura no processo de degradação. Esta dependência pode levar a outros efeitos como taxa de dose (TD), efeitos térmicos e efeitos pós-irradiação.

4.4.5 Esterilização

A esterilização com radiação ionizante é um processo comercial estabelecido mundialmente desde a década de 60 tornando-se um método padrão de esterilização para a indústria. A Ethicon, uma subsidiária da Johnson & Johnson, montou sua primeira instalação no início dos anos 60³².

Geralmente, emprega-se a radiação gama do cobalto 60 e, atualmente, estão surgindo instalações baseadas em aceleradores de elétrons que usam elétrons e raios-X para esterilizar.

A radiação ionizante é muito efetiva e apresenta alto poder de penetração, o que permite a esterilização dos artefatos nas embalagens finais, esterilizar grandes quantidades de uma única vez, maior controle dos parâmetros experimentais e segurança operacional, não deixando traços de radioatividade no material²⁷.

A esterilização de produtos médicos descartáveis é uma das mais antigas aplicações industriais da irradiação de polímeros. Os principais polímeros usados são: polipropileno, polietileno, policarbonato, poli(cloreto de vinila), poliésteres, poliamidas e silicone. Como exemplo de produtos médicos pode-se citar:

- Catéteres, luvas cirúrgicas, drenos;
- Tubos de cultura, ensaio e para outros fins;
- Curativos, cobertura de sapatos, toalhas de mão;
- Béqueres, placas de Petri;
- Bolsas para urina e colostomia.

4.5 Enxertia

Existem, basicamente, três diferentes métodos de enxertia por irradiação que são usados na produção de copolímeros²⁴.

- Método da irradiação simultânea (ou método direto): o polímero é irradiado em presença do monômero ou de uma solução monomérica;
- Método da pré-irradiação (ou método indireto): o polímero é irradiado sem a presença do monômero e também do ar;
- Método da peroxidação induzida por radiação (ou método indireto): o polímero é irradiado na ausência do monômero e na presença de ar.

Depois de criados os sítios ativos, somente então a matriz polimérica é colocada em contato com o monômero. Neste método deve-se tomar cuidados extremos para a total eliminação de resíduos de peróxidos, que podem apresentar efeitos deletérios (quebra da cadeia principal, por exemplo).

4.5.1 Método da irradiação simultânea

Uma variedade de procedimentos foi desenvolvida para modificar as propriedades de uma matriz polimérica por meio de copolimerização usando iniciação via radiação ionizante. As técnicas de enxertia têm como base a capacidade da radiação ionizante de criar um sítio ativo na cadeia polimérica. Tais sítios ativos são, usualmente, radicais livres, e grande parte das reações de enxertia por radiação ocorre via mecanismo de radicais livres²¹.

Neste método, uma superfície polimérica é colocada em contato com o monômero M (que pode se apresentar sob a forma líquida, vapor ou ainda diluído em um dado solvente) e ambos são irradiados simultaneamente^{19,33}. A irradiação

leva à formação de sítios ativos na cadeia polimérica da superfície do substrato e/ou no monômero M, resultando assim na copolimerização por enxertia:

O mecanismo de copolimerização via radiação ionizante é dividido em três etapas³⁴, descrito a seguir:

1ª etapa) Iniciação.

A matriz polimérica quando exposta à radiação ionizante produz as espécies iniciadoras da reação:

A velocidade de formação dos radicais, $\text{P}^\cdot$ e $\text{R}^\cdot$, depende da intensidade da radiação (I), onde k é uma constante de velocidade.

$$R \propto I$$

$$R = k I$$

Equação 38

O radical P induz a reação de propagação:

A velocidade de iniciação da reação de enxertia é:

$$R_i = k_i [P^\bullet] \cdot [M] \quad \text{Equação 39}$$

na qual k_i é uma constante para iniciação da reação de enxertia.

2ª etapa) Propagação.

Neste caso, a velocidade de propagação (R_p) depende somente da concentração de radicais livres e do monômero. Logo,

$$R_p = k_i [PM_n^\bullet] \cdot [M] \quad \text{Equação 40}$$

3ª etapa) Terminação

Se dois macroradicaís se combinam então a reação está terminada e o copolímero de enxerto é formado. A velocidade de terminação (R_t) depende somente do quadrado da concentração de radicais:

$$R_t = 2k_i [PM_n^\bullet]^2 \quad \text{Equação 41}$$

Deste modo, a velocidade da reação de terminação aumenta mais rapidamente que a reação de propagação quando a concentração de radicais é aumentada.

Uma vez que o monômero M está sendo irradiado simultaneamente durante o processo de enxertia, inevitavelmente se formam cadeias de homopolímero (pM) resultantes da reação envolvendo radicais $M^\bullet$. Tais homopolímeros, geralmente, necessitam ser removidos por exaustiva extração com solvente adequado, separando-se assim o copolímero desejado:

Além da dose de irradiação, taxa de dose e concentração do monômero, o solvente utilizado também é fator determinante no grau de enxertia. O processo de enxertia é afetado pela difusão das moléculas do monômero e do solvente dentro da matriz polimérica. Para se obter um alto nível de enxertia, o monômero deve atingir o maior número possível dos radicais gerados na matriz polimérica³⁵.

4.5.2 Método da pré-irradiação.

A pré-irradiação ou irradiação indireta envolve a irradiação da matriz polimérica sem a presença do monômero e depois de criados os sítios ativos, somente então a matriz polimérica é colocada em contato com o monômero. A enxertia ocorre pela reação do monômero com os radicais capturados na matriz. Esta técnica é quase totalmente inibida pelo oxigênio, exigindo procedimentos de aeração²⁸.

4.5.3 Método da irradiação por peroxidação

O método de peroxidação consiste na irradiação de uma matriz polimérica em presença de ar, levando à obtenção de peróxidos e hidroperóxidos. Esses grupos peróxidos são razoavelmente estáveis e o polímero pode ser estocado a baixas temperaturas sem perda de atividade. Se forem aquecidos na presença de monômeros vinílicos e ausência de ar, os grupos peróxidos decompõem-se, liberando radicais livres que podem iniciar o processo de enxertia³⁶. A seqüência reacional pode ser representada como segue:

a) Formação de hidroperóxido ou de peróxido

b) Formação de um copolímero de enxerto

Por meio deste processo, uma alta eficiência da enxertia pode ser atingida, sendo que a dose e a taxa de dose de irradiação são fatores importantes.

Teoricamente qualquer substrato polimérico pode ser enxertado utilizando radiação. Contudo, a eficiência do processo de enxertia depende da natureza da matriz polimérica, bem como do monômero utilizado, ou seja, um dado monômero, em particular, pode ter um alto grau de enxertia sobre uma dada matriz polimérica podendo, no entanto, não enxertar outros polímeros. A eficiência da enxertia induzida pela radiação ionizante depende do rendimento dos radicais livres (G) da matriz polimérica e do monômero utilizado. O valor de G é definido como o número de radicais livres formados por 100eV de energia absorvida por grama de material³⁷.

4.6 Reologia

Os polímeros são materiais constituídos de moléculas de cadeias longas de elevada massa molecular também chamadas macromoléculas, que adquirem inúmeras conformações.

A reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria. Analisa as respostas de um material quando se aplica uma tensão ou uma deformação.

4.6.1 Reometria

A fim de apresentar medidas das propriedades reológicas dos polímeros fundidos, LLDPE puro e com misturas, fizeram-se alguns ensaios de reometria. Neste trabalho serão apresentadas as técnicas experimentais de reometria de torque e de placas paralelas.

4.6.1.1 Reometria de Torque³⁸

No processamento de polímeros, as propriedades reológicas dependem dos parâmetros operacionais (temperatura, pressão, vazão etc.) e estruturais (massa molecular, distribuição de massa molecular etc.). Assim, é recomendável avaliar propriedades, como a viscosidade, nas condições mais próximas ou similares às condições de processamento.

O reômetro de torque é um equipamento que utiliza geometrias mais complexas, porém, que reproduz, em escala menor, as geometrias dos equipamentos convencionais utilizados industrialmente, como misturadores e extrusoras, permitindo medir inclusive a viscosidade do material.

Neste aparelho, a amostra é colocada no sistema e imposta a este uma velocidade (em rotações/min.) pré-determinada. Mede-se, então, o torque necessário para fundir, misturar e homogeneizar a amostra. Obtém-se, assim, um gráfico do torque em função do tempo, a uma temperatura que é monitorada

continuamente. Pode-se obter, também, um gráfico da temperatura em função do tempo.

Uma curva típica obtida em um reômetro de torque, utilizando um sistema de misturador, pode ser vista na FIG. 3.

FIGURA 3 - Curva obtida em um reômetro de torque, utilizando um sistema misturador³⁸.

Na FIG. 3 estão apresentadas as curvas de torque, temperatura e torque total, em função do tempo. Nesse caso, a temperatura da câmara é prefixada; porém, devido ao aquecimento provocado pela liberação de calor durante a mistura, esta temperatura variará durante o teste.

Pode-se observar na FIG. 3 que, após a fusão, o polímero ou mistura tende a se homogeneizar; o torque, então, estabiliza-se. Teoricamente, esta seria a resistência ao fluxo (ou viscosidade) de trabalho do material, ou seja, o ponto no qual ele deveria ser extrudado ou injetado. É recomendável realizar a moldagem o mais próximo possível desse ponto.

4.6.1.2 Reometria de placa paralelas³⁸

Na reometria de placas paralelas a medida das propriedades reológicas é feita a partir da imposição de um fluxo de arraste. Observa-se que, o fluxo de arraste é imposto, pela rotação (no caso de fluxo permanente de

cisalhamento) ou oscilação (no caso de fluxo oscilatório), da placa superior a uma velocidade angular (w_0). Essa placa pode ser cônica ou plana, sendo plana a placa inferior, com se apresenta na FIG. 4. Neste trabalho utilizaram-se somente as placas planas.

A amostra polimérica fica entre as duas superfícies. Esse tipo de reômetro é usado para medir viscosidade a baixas taxas de cisalhamento (inferiores a 100 s^{-1}), diferenças de tensões normais, propriedades em regime transiente e em regime oscilatório, entre outras. Assim, esse tipo de reômetro permite realizar uma caracterização reológica completa do polímero sob deformação de cisalhamento, sendo possível correlacionar os resultados à estrutura molecular do mesmo.

FIGURA 4 - Geometria dos reômetros de: a) placas planas; e b) placa superior cônica³⁸.

4.6.2 Reologia no processamento de polímeros³⁰

Os aspectos apresentados a seguir referem-se ao processamento do LLDPE puro nas extrusoras.

4.6.2.1 Inchamento do extrudado

Este fenômeno é caracterizado pelo aumento do diâmetro do extrudado em relação ao diâmetro da matriz ou capilar (FIG. 5). Na região anterior à matriz, as moléculas poliméricas estão, quando fundidas, emaranhadas caoticamente. Na região de entrada da matriz, ocorrerá um desemaranhamento considerável devido

às forças elongacionais. Dentro da matriz (ou de um capilar no caso de um reômetro), o campo cisalhante manterá essa orientação.

Quando o fundido sai da matriz, o movimento browniano, que provoca emaranhamento e reemaranhamento, faz com que as macromoléculas tendam a voltar às suas conformações caóticas de equilíbrio. Isso produz um encolhimento longitudinal e uma expansão lateral.

Fatores como temperatura, comprimento da matriz, tempo de residência dentro da matriz e relação entre os diâmetros do reservatório e do capilar influem no inchamento do extrudado³⁸.

FIGURA 5 - Esquema do fenômeno do inchamento do extrudado³⁸.

4.6.2.2 Fratura do fundido

A fratura do fundido é caracterizada pelo aparecimento de extrudados irregulares, com diferentes formatos, como mostra a FIG. 6³⁸.

Há algumas teorias para explicar o fenômeno da fratura do fundido. Supõe-se, por exemplo, que ocorra uma propagação turbulenta originada na parede da matriz. Isso pode ser constatado, já que, abaixo da tensão crítica, o polímero flui continua e suavemente perto da parede; acima dessa tensão crítica, esse polímero repentinamente começa a quebrar e a fraturar. Também, se observa que essa tensão crítica é dependente do material da matriz, logo, a força de adesão polímero-matriz é um fator importante

FIGURA 6 - Exemplos de dois tipos de fratura do fundido³⁸.

Pode-se observar ainda uma dependência entre a fratura do fundido e a massa molecular. Neste caso, supõe-se que a macromolécula adira à parede, sendo, então, tensionada axialmente devido ao emaranhamento com outras moléculas. A força de arraste dependerá do número de pontos de contato, ou seja, da massa molecular da macromolécula.

4.6.2.3 Pele de cação

Este fenômeno é caracterizado pela irregularidade superficial perpendicular à direção do fluxo.

Uma explicação para esse fenômeno pode ser dada pelo fato de que, quando o extrudado sai da matriz, o perfil de velocidades se altera (FIG. 7), ocorrendo uma aceleração das camadas mais próximas à parede da matriz; como o fundido é viscoelástico, o componente elástico (restritivo) permite o aparecimento de forças de tensão perto da superfície. Eventualmente, essas forças superam as de coesão do fundido e a superfície rasga-se, liberando as tensões³⁸.

FIGURA 7 - Alteração do perfil de velocidades³⁸.

4.7 Politetrafluoroetileno^{39,40,42}

O PTFE é um polímero completamente fluorado, fabricado a partir da polimerização por radical livre de tetrafluoroetileno (TFE). Apresenta uma estrutura molecular linear de unidades repetitiva de $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ (FIG. 8). O PTFE é um polímero com alto grau de cristalinidade, cujos dados característicos estão apresentados na TAB. 3.

FIGURA 8 - Cadeia química do PTFE

TABELA 3 - Características do PTFE

Dados característicos do PTFE	Valores
Massa molecular	$10^6 - 10^7$
Grau de polimerização	10.000 – 100.000
Grau de cristalinidade	
polimerizado	90-98 %
sinterizado	50-70 %
Densidade	2,13 a 2,19 g/cm ³
Temperatura de fusão em torno de:	327°C

O PTFE é disponibilizado na forma de grânulos, pó fino (0,2 mm) e em dispersão aquosa e suas aplicações são:

- Os grânulos são usados para sinterização, compressão, prensagem e para extrusão.
- Os pós finos podem ser extrudados em seções delgadas.
- As dispersões são utilizadas para recobrimentos e para impregnação de estruturas porosas.

O PTFE tem uma viscosidade no estado fundido excepcionalmente alta, que impede processos por extrusão convencional ou técnicas de moldagem. Os métodos para moldar e extrudar o material granulado são similares àqueles usados para metais em pó e cerâmicas, empregando compressão seguida por sinterização a temperaturas altas. Os pós finos são misturados com aditivos de processamento, tais como, nafta, que forma uma pasta que é então extrudada sob alta pressão para produzir seções com parede delgada. Os produtos são aquecidos posteriormente para eliminar os aditivos de processamento voláteis.

Algumas áreas importantes de aplicação do PTFE são: em equipamentos de processos químicos, componentes, revestimentos, isolamento de cabos para altas temperaturas e componentes elétricos moldados.

4.7.1 Estrutura do PTFE

O PTFE é altamente cristalino, sua fase de transição ocorre próximo à temperatura ambiente envolvendo uma mudança de volume de 1,3%, tendo um importante efeito sobre as propriedades mecânicas do polímero para algumas aplicações. O grau de cristalinidade do PTFE polimerizado é, geralmente, bastante alto, entre 90 – 98 %.

O PTFE é manufaturado, vendido em três formas: pó granular, pó fino e dispersão aquosa; e cada um requer uma técnica diferente da fabricação.

- As resinas granulares são manufaturadas em uma grande variedade de classes para obter um balanço diferente entre os fluxos de produção e as propriedades de engenharia.
- Os pós finos são obtidos coagulando dispersões aquosas e também estão disponíveis em várias classes. As diferenças em classes finas do pó correspondem a sua utilidade em aplicações específicas e à facilidade da fabricação.

- As dispersões aquosas são vendidas em forma de látex e estão disponíveis em classes diferentes. Uma variedade de técnicas de formulação é usada para obter estas dispersões para aplicações específicas.

O PTFE granular é obtido pela simples polimerização do TFE ou na presença de co-monômeros. O produto polimerizado é denso, irregular e variável na forma. O polímero granular seco é moído para se obterem diferentes tamanhos médios de partícula, dependendo das exigências do produto. Um melhor balanço entre o manuseio e a moldabilidade (capacidade de moldar e sinterizar na ausência de vazios) é conseguido aglomerando a resina finamente dividida a 400-800 μm . Para a extrusão da resina granular nos grandes tubos e cilindros, é preferida uma resina parcialmente pré-sinterizada. A resina granular de PTFE é inflamável.

As resinas de pós finos são obtidas mediante a polimerização do TFE em um meio aquoso com um iniciador e agentes emulsificantes. O mecanismo da polimerização não é um tipo comum de emulsão, mas é sujeito a alguns dos princípios da polimerização por emulsão. O processo e os ingredientes têm um efeito significativo no produto. É extremamente importante que a dispersão permaneça suficientemente estável durante toda a polimerização, evitando a coagulação prematura, mas suficientemente instável para permitir a coagulação subsequente em um pó fino. Agitar suavemente assegura a estabilidade da dispersão. A quantidade de agente emulsificante no processo da polimerização é geralmente menor do que sua concentração micelar crítica. A taxa da polimerização e a forma da partícula são influenciadas pela quantidade de agente emulsificante. A estrutura da partícula pode ser influenciada pelo processo da polimerização. A maioria das partículas é formada no processo da polimerização e as partículas crescem enquanto o grupo progride; a variação na massa molar e na composição do polímero dentro da partícula da dispersão pode ser conseguida controlando as variáveis da polimerização, incluindo os ingredientes e as condições de operação.

4.7.2 Propriedades do PTFE

As propriedades do PTFE podem ser completamente variadas em função da estrutura molecular e da fabricação.

4.7.2.1 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas do PTFE dependem das variáveis de processamento, como por exemplo, a pressão aplicada, a temperatura e o tempo de sinterização, a taxa de resfriamento, o conteúdo de vazios e a cristalinidade. Algumas propriedades como o coeficiente de atrito, a flexibilidade a baixas temperaturas e a estabilidade a altas temperaturas são relativamente independentes do processo de fabricação. As condições de moldagem e sinterização afetam a permeabilidade, rigidez, resiliência e resistência ao impacto. As propriedades físicas do PTFE são mostradas na TAB. 4.

TABELA 4 - Propriedades físicas e mecânicas do PTFE.

Propriedade	Resina granular	Resina pó fino	Método ASTM
Tensão de ruptura a 23°C (MPa)	7-28	17,5-24,5	D638
Alongamento a 23°C (%)	100 - 200	300 - 600	D628-61T
Resistência à flexão a 23°C (MPa)	Não quebra	Não quebra	D790-61
Módulo na flexão a 23°C (MPa)	350 - 630	280 - 630	D747-61T
Resistência à compressão (MPa) 1% de deformação a 23°C 1% fixo a 23°C	4,2 7		D695-52T D695-52T
Resistência ao impacto (J/m) até 21°C até 77°C	106,7 > 320		D256-56
Coeficiente de expansão térmica linear °C x 10 ⁻⁵ 23 - 60°C	12		D696-44
Inflamabilidade	Inflamável		D635-56T
Absorção de água (%)	<0,01	<0,0 1	D570-54T
Dureza Shore D	50 - 65	50 - 65	D1 706-59T
Coeficiente de atrito estático com aço polido	0,05-0,08		

Uma mudança volumétrica importante de 1 a 1,8 % se observa no PTFE na faixa de transição entre 18 e 25°C. As peças fabricadas em resinas de PTFE exibem alta resistência, tenacidade e auto-lubrificação a baixas temperaturas.

Para muitas aplicações não são necessárias precauções especiais, pois a taxa de decomposição abaixo da temperatura de operação recomendada de 260°C é muito baixa. Sua resistência ao impacto é excelente em uma faixa muito ampla de temperatura. O coeficiente de atrito diminui com o aumento da carga aplicada. O coeficiente de atrito estático é mais baixo que o dinâmico, reduzindo os problemas de deslizamento a seco. As superfícies das peças feitas em PTFE são suaves e lisas.

4.7.2.2 Propriedades químicas

O PTFE é extremamente resistente ao ataque por reagentes corrosivos ou solventes. Dos mais de cem reagentes testados, acima do ponto de ebulição, somente um metal alcalino ou outro derretido, ou dissolvido em amônia líquida, ataca o polímero, presumivelmente removendo átomos de flúor da cadeia. O flúor degrada o polímero quando sob contato prolongado e sob pressão. Para propósitos práticos, o polímero não é completamente afetado pela água. Sua estabilidade térmica é tal que suas propriedades elétricas e mecânicas não mudam por longos intervalos (meses) a altas temperaturas (250°C).

As propriedades descritas aqui são relacionadas à estrutura básica do PTFE e exibidas por produtos granulares e pó fino. As ligações carbono-carbono, que formam a espinha da cadeia do PTFE e as ligações carbono-flúor são muito fortes e é a contribuinte chave na eleição e no comportamento das combinações de propriedades. Os átomos do flúor dão forma a uma bainha protetora sobre a cadeia de átomos do carbono. Se os átomos unidos à espinha dorsal da cadeia de carbono fossem menores ou maiores do que o flúor, a bainha poderia não formar uma cobertura uniforme regular. Esta bainha protege a cadeia de carbono do ataque e confere inércia e estabilidade químicas. Reduz também a energia de

superfície, resultando no baixo coeficiente de atrito e em propriedades anti-adesivas.

4.7.2.3 Propriedades elétricas

O PTFE é um excelente isolante elétrico devido à sua estabilidade térmica, química e resistência mecânica. Ele não absorve água e a resistividade volumétrica é mantida depois da exposição a atmosferas úmidas. A constante elétrica permanece constante em 2,1 para uma faixa de temperatura entre 40 °C e 250°C e numa faixa de frequência entre 5 e 10 GHz.

4.7.3 Compostos e compósitos de PTFE

O PTFE é adequado para aplicações que requerem dureza, excelentes propriedades elétricas, resistência ao calor e baixo coeficiente de atrito.

Nos EUA, o PTFE é comercializado, como Halon e Algoflon, pela empresa Ausimont, como Teflon, pela DuPont Co, como Fluon, pela ICI Americas Inc. como Hostaflow, pela Hoechst Celanese e como Foraflon, pela Daikan.

A adição de cargas e fibras dá ao PTFE algumas propriedades particulares, que estão apresentadas na TAB. 5.

TABELA 5 - Propriedades obtidas no PTFE com a utilização de cargas e fibras.

Fibra de vidro	Resistência à compressão. Resistência ao desgaste. Ótima resistência química.
Carbono	Resistência à compressão. Resistência ao desgaste. Boa condutibilidade térmica
Grafite	Boa condutibilidade térmica. Boas propriedades de deslizamento. Baixo coeficiente de atrito.
Bronze	Resistência à compressão. Resistência ao desgaste. Baixo escoamento a frio. Ótima condutibilidade térmica.
MoS ₂	Ótimas propriedades de deslizamento. Reduz o desgaste.
Pigmento	Somente para identificação ou distinção.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

Os monômeros utilizados neste trabalho foram: o acetileno (Ac) com 99% pureza e, etileno (E) e 1,3-butadieno (B) ambos com pureza maior que 99%, todos praticamente isentos de oxigênio, adquiridos da White Martins, assim como o nitrogênio gasoso puro (N_2), utilizado como atmosfera inerte durante a irradiação.

5.1.1 Acetileno

Apresentam-se na TAB. 6 os dados técnicos do acetileno, grau 2,8 AA, utilizado.

TABELA 6 - Dados técnicos do acetileno fornecido pela White Martins ⁴¹.

Nº. ONU 1001 – FISPQ P-4559 – Grupo de Risco: 2 (gás inflamável e não tóxico)							
Grau	Especificações	Tipo de cilindro	Conteúdo (kg)	Pressão (kgf/cm ²)	Peso Bruto (kg)	Tipo de Válvula	Controles
2,8 AA*	Pureza Mínima 99,8% (exceto para o N_2 e O_2)	A-300	9,0	17,6	73,0	WM 5 (ABNT 225-2)	Regulador automático de pressão modelo HPS 280-15

*AA = grau adequado para análise por absorção atômica.

O acetileno é altamente inflamável, sendo que a ficha de informações de segurança de produtos químicos⁴¹ fornecida pelo fabricante, apresenta um limite de inflamabilidade no ar, inferior de 2,5% e superior de 100%. A temperatura de auto-ignição igual a 305 °C a 1 atm. O acetileno é estabilizado com acetona e deve ficar longe de instalações elétricas que possam gerar arco elétrico com o cilindro.

5.1.2 Etileno

O etileno, com grau 2,5, é um gás incolor, inflamável, comprimido a altas pressões. Pode se apresentar na forma líquida dependendo da temperatura ambiente. Tem como característica o odor adocicado⁴¹. Apresentam-se os dados técnicos na TAB. 7.

TABELA 7 - Dados técnicos do etileno fornecido pela White Martins ⁴¹.

Nº. ONU 1962 – FISPQ P-4598-C – Grupo de Risco: 2 (gás inflamável)							
Grau	Especificações	Tipo de cilindro	Conteúdo (kg)	Pressão (kgf/cm ²)	Peso Bruto (kg)	Tipo de Válvula	Controles
2,5	Pureza Mínima 99,5 %	G	1,8	84	13,8	WM 6 (ABNT 209-3)	Regulador automático de pressão modelos GPS/GPT

5.1.3 1,3-Butadieno

Apresentam-se na TAB. 8 os dados técnicos⁴¹ do 1,3-butadieno, com grau 2,0.

TABELA 8 - Dados técnicos do 1,3-butadieno fornecido pela White Martins⁴¹.

Nº. ONU 1010 – FISPQ P-4571-D – Grupo de Risco: 2,0 (gás inflamável)							
Grau	Especificações	Tipo de cilindro	Conteúdo (kg)	Pressão (kgf/cm ²)	Peso Bruto (kg)	Tipo de Válvula	Controles
2,0	Pureza Mínima 99,0%	FX	61,4	1,5	101,4	WM 5 (ABNT 225-2)	Regulador automático de pressão modelos GPS/GPT

5.1.4 Nitrogênio

Apresentam-se na TAB. 9 os dados técnicos⁴¹ do nitrogênio, com grau 5,0.

TABELA 9 - Dados técnicos do nitrogênio fornecido pela White Martins ⁴¹.

Nº. ONU 1066 – FISPQ P-4631 – Grupo de Risco: 1 (gás não inflamável)							
Grau	Especificações	Tipo de cilindro	Conteúdo (kg)	Pressão (kgf/cm ²)	Peso Bruto (kg)	Tipo de Válvula	Controles
5,0 Ana- lítico	Pureza Mínima 99,999% (exceto ar) Impurezas (ppm) O ₂ < 1; THC<0,5; CO ₂ <1; CO<1; H ₂ O<2	T	9,0	200	78,4	WM 1 (ABNT 245-1)	Regulador automático de pressão modelos GPS/GPT
		Q	3,1	175	32,3		
		G	1,0	150	13,1		

5.1.5 PTFE virgem

Neste trabalho, utilizaram-se o PTFE (PTFE virgem (A000v)) da DuPont tipo 850-A (FIG. 10), granulometria granular, usado na indústria brasileira para confecção de peças e comercialmente conhecido como *Teflon*^{®42,43}.

As resinas granulares constituem as bases para a fabricação de compostos carregados de *Teflon*^{®42}.

FIGURA 10 - PTFE virgem (A000v) fornecido pela DuPont.

5.1.6 PTFE reciclado

Na FIG. 11 apresentam-se os diagramas do processamento de resinas de PTFE granulares e pó fino que são utilizados na produção de peças, na qual se obtêm as aparas, que constituem o PTFE reciclado⁴².

FIGURA 11 - Diagrama do processamento de PTFE; (a) granular e (b) pó fino.

O PTFE reciclado (PTFE-R) utilizado neste trabalho foi dividido em três lotes: A000I-1 (com carga), A000I-2 e A000R, constituindo-se de aparas de materiais usados na indústria de fabricação de peça em PTFE.

As aparas sofrem um pré-tratamento que consiste na lavagem com um desengordurante e em seguida a micronização.

A amostra A000R é obtida diretamente do torno (FIG. 12). Para a utilização deste material deve-se diminuir o tamanho das aparas. Utilizaram-se neste processo lâminas para picotar até tamanhos pequenos de material.

As amostras A000I-1 e A000I-2 (FIG. 13), que foram obtidas a partir de uma amostra semelhante à A000R, sofreram um processo de micronização pela radiação gama, tornando-se pós extremamente finos com 80% das partículas menores que 20 microns (TAB. 10).

FIGURA 12 - Apara gerada na fabricação das peças de PTFE, (Tecnoflon-Brasflon Comércio e Indústria Ltda.)

FIGURA 13 – Pó obtido pela micronização das aparas geradas na fabricação das peças de PTFE.

TABELA 10 - Dados característicos do PTFE-R (A000I-1 e A000I-2)⁴⁴

Cor	Branco acinzentado
Densidade	2,15 - 2,30 g/cm ³
Temperatura de fusão	> 310 °C
Tamanho da partícula	80 % < 20 microns
Processo de micronização	irradiação

5.1.7 Polietileno linear de baixa densidade (LLDPE)

O polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) usado neste estudo foi o tipo LH-820/30AF^{45,46}, um polietileno à base de hexeno produzido pela Braskem S.A. É um polímero de grão esférico com as especificações⁴⁵ apresentadas na TAB. 11.

TABELA 11 - Especificações do LLDPE tipo LH-820/30AF⁴⁵.

Propriedade de Controle	Método ASTM	Valores
Índice de Fluidez (190 °C, 2,160kg)	D-1238	0,8 g/10 min.
Densidade	D-1505	0,920 g/cm ³

5.2 Métodos

O processo proposto compreende a preparação e caracterização da aparas de politetrafluoroetileno (PTFE), da olefina, do copolímero e da mistura do aditivo com o LLDPE, conforme representado na FIG. 14.

FIGURA 14 – Diagrama de processo proposto para melhoria do processamento de extrusão do LLDPE.

5.2.1 Recipiente para irradiação

Inicialmente, confeccionou-se um recipiente em aço inoxidável com dimensões 30,5 x 31,0 x 20,5 cm³ (FIG. 15). Na parte superior possui três aberturas, duas com válvulas, para entrada e saída de gases e outra para introdução e retirada de amostra, com tampa contendo um manovacuômetro.

Colocam-se no recipiente as amostras de PTFE que serão irradiadas, e, em seguida, introduz-se N₂ até eliminação completa do ar. No final, adiciona-se N₂ até a pressão de 1,0 atm. Verifica-se a estanqueidade do recipiente, pois se deve evitar a entrada de ar e a saída de flúor, liberado durante a irradiação.

FIGURA 15 - Recipiente em aço inoxidável para envio de amostra para irradiação.

Após alguns testes, este equipamento foi descartado devido a uma série de restrições, entre elas a perda da estanqueidade após várias irradiações e a diferença de peso, entre ele e a amostra, o que dificultava o controle da enxertia.

Assim, com a finalidade de medir com maior precisão a enxertia, que é medida até peso constante, passou-se a utilizar um saco plástico de nylon

(FIG. 16). Este saco possui dois orifícios, um para passagem da amostra e outro para introdução de gases, é impermeável ao ar, N₂ e monômeros.

FIGURA 16 - Saco plástico de nylon para envio de amostra para irradiação

Na TAB. 12 estão apresentadas as especificações da bolsa de nylon adquirida junto à empresa Embraquim Indústria e Comércio Ltda.

TABELA 12 - Especificações da bolsa de nylon.

Especificações	Dados
Capacidade	01 Litro
Matéria prima	Nylon 6,6
Número de Folhas:	02 camadas
Espessura:	0,10 mm $\pm$ 10%
Massa teórica:	30 gramas
Medidas: Largura	220 mm $\pm$ 5%
Comprimento	280 mm $\pm$ 5%
Bocal: Diâmetro interno	32 mm
Tampa:	30 mm - lacre

5.2.2 Preparação de amostra para irradiação

As amostras de PTFE com 25 e 100 g são colocadas no recipiente de aço inoxidável. Como a irradiação deve ser realizada sob atmosfera inerte, faz-se a

retirada do ar introduzindo-se nitrogênio gasoso até 1,0 atm. Em seguida, esvazia-se um pouco o recipiente e introduz-se novamente nitrogênio. Esta operação é repetida quatro vezes e a pressão final de nitrogênio é de 1,0 atm.

Em relação ao recipiente saco plástico de nylon, o procedimento é o mesmo, mas sem controle de pressão. O saco plástico de nylon é acondicionado em uma caixa de papelão para ser enviado para irradiação.

5.2.3 Irradiador de Cobalto-60

As amostras foram irradiadas em um irradiador de cobalto-60, modelo JS7500, que tem uma atividade em torno de 800.000 Ci, taxa de dose de cerca de 5 kGy/h produzido pela empresa canadense Nordion de propriedade da EMBRARAD - Empresa Brasileira de Radiações.

Apresentam-se na FIG. 17 duas fotos das instalações da empresa mostrando o funcionamento típico de uma instalação deste tipo. A amostra é colocada em caixas modulares no início da esteira transportadora (FIG. 17a), segue pela esteira passando pelo interior do labirinto e no local da irradiação circula em torno da fonte de cobalto-60 em dois níveis (FIG. 17b), para aproveitar ao máximo a radiação incidente.

(a)

(b)

FIGURA 17 - Irradiador industrial de cobalto 60 da empresa EMBRARAD - Empresa Brasileira de Radiações.

A dose de radiação foi medida em Gray (Gy), sendo $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/Kg}$. Processos industriais usam doses da ordem de milhares de Grays, i.e., kGy.

A fim de avaliar a precisão na determinação da dose do irradiador, fez-se o mapeamento de dose no recipiente, colocando-se quatro dosímetros tipo Red perpex 4034, fabricados pela Harwell, com faixa de leitura de 5-50 kGy, nas paredes externa e interna da caixa. Este procedimento é utilizado pela EMBRARAD para manter o sistema calibrado. Obtiveram-se resultados com variação na interna de $\pm 0,2$ e externa de $\pm 1,0$ kGy dando uma variação máxima de até 5,0 %.

5.2.4 Síntese do aditivo

O método de enxertia empregado é o indireto, ou seja, o polímero é irradiado na ausência do monômero sob atmosfera inerte. Somente após criados os sítios ativos, a matriz polimérica é colocada em contato com o monômero.

O processo consta de três etapas:

A **iniciação** consiste na irradiação da amostra para produção de radicais. As amostras de 25 e 100 g do PTFE reciclado foram irradiadas com doses especificadas de 20, 50 e 100 kGy à temperatura ambiente, com taxa de dose de 5 kGy/h;

A **propagação** corresponde à enxertia do monômero no PTFE. Após a irradiação adiciona-se monômero em excesso, permanecendo em contato com o PTFE irradiado por 12 dias.

A **terminação**, é a etapa na qual se aquece a amostra a fim de obter a recombinação e a eliminação dos radicais livres remanescentes. Esta etapa consiste num tratamento térmico em uma estufa, inicialmente por 1 hora a 100 °C e depois mais 1 hora a 140 °C. Este tratamento é realizado no próprio dispositivo de irradiação para evitar a contaminação com oxigênio.

A irradiação foi realizada na empresa EMBRARAD distante cerca de 20 km do IPEN. As amostras foram todas retiradas no dia em que terminou a irradiação e a adição do monômero ocorreu sempre 1 dia após a irradiação. Este

procedimento é considerado adequado uma vez que, uma das características do PTFE, é manter os radicais livres por um longo tempo, sendo a meia vida dos radicais livres à temperatura ambiente de 1000 horas⁴⁷.

O novo material polimérico assim obtido será denominado "PTFE enxertado".

5.2.5 Caracterização dos materiais

5.2.5.1 Caracterização físico-química

Serão abordadas algumas noções básicas sobre as técnicas de caracterização de polímeros obtidos por radiação ionizante que foram utilizadas neste trabalho, como: Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Análise Termogravimétrica (TGA)⁶.

5.2.5.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Um parâmetro importante de um polímero amorfo é a temperatura de transição vítrea (T_g), que está relacionada com a movimentação de segmentos na região amorfa do polímero durante sua transição do estado sólido para o líquido^{48,49}.

Estes movimentos requerem um aumento no volume livre das extremidades da cadeia polimérica. Desta forma, o aumento na concentração de extremidades na cadeia leva a um aumento do volume livre e, conseqüentemente, a uma diminuição da T_g . Este aumento do volume livre pode ocorrer como resultado de ramificações e/ou cisões da cadeia principal. Por outro lado, a presença de reticulações diminui o volume livre e aumenta a T_g ⁵⁰.

Em geral, a temperatura de transição vítrea depende de vários fatores, entre eles: do volume livre do polímero, das forças atrativas entre as moléculas, da mobilidade interna, da inflexibilidade, do comprimento e do tipo das cadeias⁵¹.

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica de análise térmica que permite medir as mudanças de uma propriedade física ou química de um material em função da temperatura. A técnica de DSC mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, ambos submetidos à mesma programação controlada de temperatura, de modo que a amostra e a referência sejam mantidas em condições isotérmicas uma em relação à outra⁵⁰.

Há dois tipos de aparelhos de DSC: por compensação de potência e por fluxo de calor⁵².

No DSC por compensação de potência a amostra e a referência são aquecidas separadas e a diferença de temperatura entre elas é mantida próxima a zero, enquanto que a diferença de potência elétrica necessária para manter estas temperaturas próximas é medida. Este tipo de aparelho adota a convenção termodinâmica, na qual a absorção de calor pela amostra (picos endotérmicos) é apresentada na parte superior da linha base da curva de DSC e a liberação de calor (picos exotérmicos) na parte inferior.

No DSC por fluxo de calor a amostra e a referência são aquecidas na mesma fonte e a diferença de temperatura é medida. Este sinal é convertido posteriormente à diferença de potência. Este tipo de aparelho foi o utilizado neste trabalho. Este aparelho adota a convenção da DTA (Análise Térmica Diferencial) na qual, se a diferença de temperatura entre a amostra e a referência for positiva (parte superior da linha base) significa liberação de calor pela amostra e se a diferença de temperatura for negativa (parte inferior da linha base) significa absorção de calor pela amostra.

Por esta técnica podem-se medir além da temperatura de transição vítrea, as temperaturas de fusão, cristalização, oxidação e os valores de entalpia em cada processo⁵³.

As análises dos polímeros PTFE virgem e enxertado, LLDPE, LDPE e HDPE foram realizadas por calorimetria, utilizando-se amostras na forma de pó e grãos. Por meio dessa técnica foi investigada a enxertia dos monômeros no PTFE. As amostras de PTFE virgem e enxertado foram aquecidas a 10 °C/min a partir da

temperatura ambiente até 400 °C, em seguida são resfriadas a 50 °C/min até a temperatura inicial e depois aquecida a 10 °C/min até 400 °C, sob fluxo de nitrogênio, mantido a 50 mL/min. Nas amostras de polietileno fez-se o mesmo procedimento a temperatura de -60 até 200 °C. O equipamento utilizado foi um analisador de calorimetria exploratória diferencial de varredura da Mettler Toledo, modelo DSC 822e, pertencente ao CQMA- IPEN.

5.2.5.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR), é uma das técnicas mais importantes para a determinação da estrutura molecular de um composto⁵⁴.

A radiação na região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético, situada entre as regiões do visível e das microondas.

A região do espectro eletromagnético no infravermelho pode ser dividida em três seções principais: a do infravermelho próximo, a do infravermelho médio e a do infravermelho distante⁵⁵.

A região do infravermelho próximo está compreendida entre 0,75 e 2,5 μm ($13.333\text{-}4.000\text{ cm}^{-1}$). Nesta região aparecem as bandas de absorção devidas unicamente aos harmônicos das vibrações moleculares.

A região do infravermelho médio está compreendida entre 2,5 e 25 μm ($4.000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$). Nesta região aparecem as bandas de absorção devidas às vibrações fundamentais das moléculas, sendo por isso a mais importante e a empregada em espectroscopia no infravermelho. Esta região é importante para a determinação da distribuição de cadeias poliméricas enxertadas em uma dada matriz polimérica.

A região do infravermelho distante está compreendida entre 25 e 1000 μm ($400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$). Nesta região aparecem as bandas de absorção devidas à rotação de moléculas leves, assim como, as dos movimentos reticulares em cristais.

Uma molécula não é uma estrutura rígida. Os átomos que a constituem oscilam ou vibram em torno de suas posições de equilíbrio, com frequência da ordem de 10^{12} a 10^{14} Hz ou 0,01 a 0,1 Å, a mesma da radiação infravermelha. Dessa forma, haverá interação da referida radiação com as vibrações atômicas da molécula, chamadas vibrações moleculares⁵⁶.

Ao iluminar um conjunto de moléculas com radiação infravermelha de frequência apropriada, ocorre uma absorção de energia da radiação por parte da molécula. O registro gráfico da percentagem de radiação absorvida (ou transmitida) por uma amostra da substância, em função do número de onda (ou comprimento de onda) da radiação infravermelha incidente, é o que se chama espectro infravermelho⁵⁶.

A região do espectro em que aparece uma absorção de radiação se chama banda de absorção.

Um dos aspectos mais importantes a se considerar no espectro IR é que a absorção, ou a ausência desta, permite estabelecer se determinados grupos funcionais estão presentes ou ausentes⁵⁷.

Na espectroscopia do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), utiliza-se um interferômetro para coletar os dados, ao invés do monocromador usado nos espectrômetros dispersivos convencionais. A radiação contendo todos os comprimentos de onda é separada em dois feixes, um deles percorrendo uma distância fixa e outro uma distância variável (espelho móvel). A transformada de Fourier em posições sucessivas do espelho dá origem ao espectro completo infravermelho⁵⁴. As vantagens do espectrômetro FTIR em relação aos convencionais são: uma melhora significativa na razão sinal/ruído por unidade de tempo, um maior ganho de energia, maior velocidade e precisão no espectro obtido⁵⁸.

Existem vantagens no uso de técnicas de transformadas de Fourier. Como não usam monocromadores, a totalidade do feixe de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo. Isto permite resoluções extremamente altas (menores do que $0,001\text{cm}^{-1}$). Além disto, como os

dados sofrem conversão analógico-digital, os resultados são tratados facilmente. O resultado de várias varreduras é combinado para diminuir o ruído e excelentes espectros podem ser obtidos com pouca amostra^{54,59}.

A espectroscopia na região do IR médio é um valioso método de análise para determinação da distribuição de cadeias poliméricas enxertadas em uma matriz polimérica⁵⁸.

Por meio dessa técnica foi investigada a enxertia dos monômeros no PTFE. Os espectros na região de absorção no infravermelho (IR) foram obtidos a partir do PTFE enxertado ou não. Estes materiais são misturados com KBr, seco, e, posteriormente, prensados para preparar uma pastilha. O equipamento utilizado foi um espectrômetro da Thermo Nicolet, modelo Nexus 870 FT-IR, localizado no CCTM - IPEN.

5.2.5.4 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)^{60,61}

A termogravimetria é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, e acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição. São comumente usados três modos de TG;

3. TG isotérmica, em que a massa da amostra é registrada em função do tempo a temperatura constante;
4. TG quase-isotérmica, em que a amostra é aquecida a uma razão de aquecimento linear enquanto não ocorre variação de massa.

Quando o sistema observa variação de massa, a temperatura é mantida constante até obter-se um novo patamar;

5. TG dinâmica ou convencional, a amostra é aquecida ou resfriada num ambiente cuja temperatura varia de maneira pré-determinada.

Algumas variações de massa não são observadas pela curva de TG. Fazendo-se a termogravimetria derivada (DTG) nas curvas registradas a partir das curvas de TG, que corresponde à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (Equação 42) ou Temperatura (Equação 43), a curva resultante é a derivada primeira da curva TG.

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t)$$

Equação 42

$$\frac{dm}{dT} = f(T \text{ ou } t)$$

Equação 43

A DTG, obtida matematicamente, ou registrada diretamente, tem as mesmas informações da TG, obtida sobre as mesmas condições experimentais. A DTG apresenta de uma forma mais facilmente visualizável, e evidencia as inflexões da TG.

As análises térmicas dos polímeros PTFE virgem e enxertado, LLDPE, LDPE e HDPE foram realizadas por termogravimetria, TG dinâmica, utilizando-se amostras na forma de pó e grão. Por meio dessa técnica foi investigada a enxertia dos monômeros no PTFE. As amostras de LLDPE, PTFE virgem e enxertado foram aquecidas a 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até 400°C e 700°C, respectivamente, sob fluxo de oxigênio, de 50 mL/min. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico da Mettler Toledo, modelo TGA/SDTGA 851e, localizado no laboratório de polímeros do CQMA- IPEN.

5.2.5.5 Análise termodinâmico-mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica, DMTA, é usada como uma técnica de caracterização de polímeros pela detecção de processos de relaxação, tanto macroscópica quanto molecular e, por apresentar sensibilidade muito superior quando comparada às técnicas convencionais de análise térmica (DSC, TMA)^{60,61}.

Uma das utilizações mais comuns da técnica de DMTA é na determinação da temperatura vítrea (T_g), apresentando a vantagem de ser um método direto de medição, permitindo ainda determinar transições secundárias que estão relacionadas à relaxação de grupos ou parte de grupos laterais da cadeia polimérica e, também a temperatura de fusão cristalina de polímeros semicristalinos (T_m)⁶⁰.

Os materiais poliméricos são viscoelásticos, isto é, quando deformados apresentam um comportamento simultâneo, característico dos materiais elásticos e plásticos. Assim, um polímero sendo solicitado por uma tensão cíclica, por exemplo, senoidal, apresentará uma deformação como resposta, também senoidal, porém atrasada (defasada) de um ângulo δ com relação à solicitação. Este atraso é o resultado do tempo gasto para que ocorram rearranjos moleculares associados ao fenômeno de relaxação da cadeia polimérica ou segmentos^{38,60}.

Por meio da deformação de um material, durante a aplicação das tensões oscilatórias, obtêm-se dois módulos:

E' - módulo de armazenamento: energia armazenada temporariamente e recuperada no final de cada ciclo que está relacionada com a elasticidade do material.

E'' - módulo de perda: energia que é mecanicamente perdida e convertida na forma de calor é relativa à componente não elástica.

O módulo de elasticidade para cada caso pode-se calcular como:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} = \frac{\text{amplitude da tensão}}{\text{amplitude da deformação}}, \text{ onde } \sigma \text{ é a tensão em um}$$

dado tempo e ε é a deformação a um dado tempo.

A razão adimensional entre a energia perdida por ciclo pela energia máxima estocada por ciclo é chamada amortecimento, atrito interno ou tangente de perda $\tan(\delta)$, e é definida como:

$$\tan(\delta) = \frac{E''}{E'} \quad \text{para tração e flexão}$$

Na FIG. 18 apresenta-se esquematicamente o comportamento de um polímero quando submetido a uma análise térmica dinâmico-mecânica.

FIGURA 18 - Representação gráfica do comportamento térmico dinâmico-mecânico com as curvas de E' e $\tan\delta$ ⁶⁰.

Na análise termodinâmico-mecânica (DMA) dos polímeros LLDPE, LDPE e HDPE utilizam-se amostras na forma de pó e grãos que foram fundidas em um molde, obtendo-se CPs com dimensões de $50 \times 8 \times 2 \text{ mm}^3$ para flexão em 3 pontos. Por meio dessa técnica foi caracterizado o T_g dos polietilenos. As amostras de polietileno foram resfriadas a $4 \text{ }^\circ\text{C/min}$ da temperatura ambiente até $-100 \text{ }^\circ\text{C}$, sob fluxo de nitrogênio líquido. O equipamento utilizado foi um analisador DMA da marca Netzsch, localizado no CCTM- IPEN.

5.2.6 Avaliação do desempenho do LLDPE com aditivo (PTFE enxertado)

As medidas foram feitas nos equipamentos: Reômetro oscilatório modelo MCR 300, da Physica (para análise de viscosidade) e do Reômetro de torque da Haake (inchamento, pele de cação, fratura de fundido e coloração).

5.2.6.1 Reômetro de torque da Haake

O processo de extrusão consiste na obtenção de produtos conformados por meio da passagem do material fundido através de uma matriz, formando, após sua solidificação, um produto de seção transversal constante. O processo é realizado a partir da fusão e homogeneização do material a uma dada vazão, pressão e temperatura.

O polímero, na forma de grãos ou em pó, é alimentado, através do funil para o barril que está aquecido, onde o material é fundido e bombeado para dentro da matriz por meio de um rosca sem fim. Este equipamento é chamado extrusora, que proporciona energia térmica necessária para fundir o polímero por cisalhamento, além de ser responsável pela mistura e homogeneização do material fundido.

O processo de extrusão é empregado na cobertura contínua de fios elétricos, na fiação de fibras, na produção de filmes, chapas, tubos entre outros.

A extrusora possui três zonas geometricamente diferentes. Na primeira seção, chamada zona de alimentação o material passa praticamente no estado sólido. Na segunda seção, ou zona de compressão, ocorre a maior parte da fusão do polímero. A última seção é conhecida por zona de plastificação ou dosagem. Cada zona pode ser aquecida separadamente e possuir temperaturas diferentes. As temperaturas aumentam progressivamente até uma temperatura máxima na zona 3.

Os principais parâmetros que podem ser controlados durante a operação de extrusão são: a alimentação da rosca, as frequências de rotação da rosca, as zonas de temperatura da carcaça e a pressão da matriz.

As análises reológicas (inchamento, pele de cação, fratura de fundido e coloração) dos polímeros, LLDPE e das misturas de LLDPE com PTFE virgem e

enxertado, foram realizadas no reômetro de torque, utilizando-se amostras na forma de pó e grãos. Por meio dessa técnica foi investigada a processabilidade do LLDPE misturado com o PTFE enxertado. As amostras foram processadas seguindo os seguintes parâmetros^{12,62}:

- Alimentação 8,0 g/min de mistura;
- Temperatura das zonas de aquecimento da rosca 140 / 150 / 160 / 170 °C;
- Temperatura da matriz 170 °C;
- Rotação da rosca 40 ou 60 rpm.

O equipamento utilizado foi um reômetro de torque da Haake (FIG. 19), modelo Reomether PTW16/25D, localizado no laboratório de polímeros no CQMA-IPEN.

FIGURA 19 - Reômetro de torque da Haake modelo Reomether PTW16/25D.

5.2.6.2 Reômetro oscilatório

As propriedades reológicas em regime oscilatório são importantes em quase todos os tipos de processamento de polímeros, pois permitem a obtenção de informações sobre a estrutura molecular do fundido e a viscoelasticidade.

No regime oscilatório de pequena amplitude é possível obter os valores G' , G'' e $|\eta^*|$, ou seja as propriedades viscoelásticas lineares, que são sensíveis a pequenas alterações na massa molecular, na distribuição da massa molecular e as ramificações em homopolímeros³⁸. No caso de misturas poliméricas, seu estudo permite analisar interações entre fases, como tensão interfacial, mudanças na morfologia, entre outras.

A fim de obter homogeneidade nas respostas foi necessário preparar amostras de 1 mm de espessura e diâmetro de 25 mm, dimensão da placa superior do aparelho. O polímero, na forma de grãos, é colocado nas cavidades circulares de um molde (FIG. 20), confeccionado em aço inoxidável, preenchendo-as completamente. Em seguida, este molde é colocado entre duas chapas e o conjunto levado a uma prensa onde inicialmente o polímero é fundido a 170 °C, durante 3 min. e, depois submetido a uma pressão de 80 bar durante 5 min. a essa mesma temperatura e resfriando em água, obtém as amostras uniformes.

FIGURA 20 – Molde para preparação das amostras poliméricas para análises reológicas.

Na análise reológicas em regime oscilatório dos polímeros, LLDPE e das mistura de LLDPE com PTFE enxertado, utilizaram-se amostras que foram obtidas fundidas na prensagem no molde. As amostras são aquecidas até 180 °C de temperatura sob fluxo de nitrogênio e os resultados foram obtidos usando os parâmetros; amplitude 0,01 a 100 % com frequência angular (ω) constante de 10 1/s e com amplitude constante de 10% com frequência angular 150 a 0,1 1/s. Por meio dessa técnica foi possível obter o G' , G'' e $|\eta|$ versus frequência angular e G' e G'' versus τ dos polietilenos. O equipamento utilizado foi um reômetro oscilatório modelo MCR 300, da Physica (FIG. 21), localizado no laboratório de polímeros do CQMA- IPEN.

FIGURA 21 – Reômetro oscilatório modelo MCR 300, da Physica.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES.

Os resultados experimentais obtidos no decorrer deste trabalho serão apresentados a seguir, e discutidos em duas etapas. Primeiramente apresentam-se as discussões referentes às alterações radiolíticas sofridas pelo PTFE quando submetido à radiação ionizante e à enxertia dos monômeros. As alterações estruturais foram investigadas por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica⁶⁰ (TGA). Em segundo lugar, estuda-se a aplicação do PTFE enxertado, como um aditivo, visando à melhoria da processabilidade do LLDPE. A avaliação deste processo foi feita utilizando-se a análise dinâmico-mecânica (DMA) e reometria oscilatória e de torque.

6.1 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)⁶³.

A espectroscopia na região do infravermelho permite acompanhar, por meio das vibrações atômicas ou moleculares, as alterações na cadeia polimérica do substrato, devido à enxertia na cadeia do PTFE e assim, avaliar a influência, da irradiação no PTFE e da adição de monômeros.

Na FIG. 22 estão apresentados os espectros na região do infravermelho (FT-IR), do PTFE virgem (A000V) e das amostras recicladas (A000I-1, A000I-2 e A000R). As bandas mais importantes e que fornecem informações mais relevantes, sobre a estrutura dos compostos do fluoropolímero, PTFE, são encontradas nas regiões de baixa frequência, de 500 a 650 cm^{-1} e de média frequência de 1100 a 1250 cm^{-1} . Foram observadas as bandas correspondentes às vibrações de deformação axial, simétrica e assimétrica, do grupo $-\text{CF}_2$ do PTFE, nas regiões de número de onda em torno de 1150 e 1240 cm^{-1} , respectivamente, assim como as propriedades de polarização nas bandas^{31,45,64,65,66} de 640 e 503 cm^{-1} . Por outro lado, observaram-se bandas de absorção em 3452 e 1630 cm^{-1} características, respectivamente, de deformação axial e angular da ligação H-O da água que,

provavelmente, é absorvida durante a preparação da amostra. Nesta FIG. 22 observa-se que os espectros das quatro amostras usadas nos experimentos apresentam um comportamento semelhante.

Na FIG. 23 estão apresentados os espectros obtidos com a amostra A000V, que foi irradiada com doses de 20, 50 ou 100 kGy. Observa-se que a irradiação da amostra de PTFE virgem sob atmosfera controlada seguida da eliminação de radicais livres não provoca nenhuma nova absorção.

Na FIG. 24 estão apresentados os espectros da amostra de PTFE virgem (A000V), irradiada com doses de 20, 50 ou 100 kGy nas quais foi adicionado 1,3-butadieno, este monômero, segundo a literatura o mais reativo⁶⁷. Observa-se que não houve grande alteração nos espectros denotando o insucesso da enxertia ou a ausência de enxertos.

Os resultados do processo de enxertia das rebarbas industriais de PTFE, amostras A000I-1, A000I-2 e A000R, estão apresentados nas FIG. 25 á FIG. 31.

Nas FIG. 25, FIG. 26 e FIG. 27 os espectros apresentados foram obtidos com a amostra A000I-1 reciclada e com amostras idênticas submetidas à irradiação e às quais foi adicionado um determinado monômero. As doses foram de 20, 50 ou 100 kGy e os monômeros adicionados, 1,3-butadieno, acetileno ou etileno. Nestas figuras observam-se, além das bandas correspondentes ao PTFE, a banda correspondente ao $-\text{CF}_2$, e as bandas de $-\text{C}=\text{CH}$, $=\text{CH}$ e $-\text{CH}$, de números de onda 2920, 1070, 912 e 887 cm^{-1} , o que indica a enxertia dos monômeros^{38,45,64,65,66,68}. Observa-se nos espectros que na amostra A000I-1 foi possível a enxertia dos três tipos de monômeros.

Nas FIG. 28, FIG. 29 e FIG. 30 os espectros apresentados são os da amostra reciclada A000I-2, com as mesmas doses de irradiação e mesmos monômeros. Os espectros da FIG. 28, que corresponde a adição do monômero 1,3-butadieno, além das bandas correspondentes ao PTFE, apresenta outra banda correspondente $-\text{CF}_2$. As bandas de $-\text{C}=\text{CH}$ e $-\text{CH}$, número de onda 2920, 968 e 912 cm^{-1} , indicam a enxertia do monômero^{38,45,64,65,66,68}, ao passo que, a adição dos

outros dois monômeros não provocou alteração nos espectros, como pode ser observado nas FIG. 29 e FIG. 30 que são idênticos aos da amostra A000I-2.

Na FIG. 31 estão apresentados os espectros da amostra de PTFE reciclado (A000R). Escolheu-se a maior dose, 100 kGy, para a irradiação e, posteriormente, foram adicionados os monômeros indicados. A amostra à qual foi adicionado 1,3-butadieno, apresenta as bandas de --C=CH e $\text{--CH}^{38,45,64,65,66,68}$, respectivamente, número de onda ao redor de 972 e 915 cm^{-1} , ao passo que, a adição dos outros dois monômeros não provocou alteração nos espectros.

FIGURA 22 - Espectros FT-IR do PTFE virgem e reciclado. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

FIGURA 23 - Espectros FT-IR do PTFE virgem irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

FIGURA 24 - Espectros FT-IR do PTFE virgem (A000V) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy ao qual foi adicionado o monômero 1,3-butadieno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm⁻¹.

FIGURA 25 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000I-1) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3 butadieno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

FIGURA 26 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000I-1) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com acetileno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm⁻¹.

FIGURA 27 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000I-1) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com etileno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm⁻¹.

FIGURA 28 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000I-2) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3-butadieno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

FIGURA 29 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000I-2) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com acetileno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

FIGURA 30 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000I-2) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com etileno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

FIGURA 31 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado (A000R) e irradiado com dose de 100 kGy e enxertado com etileno, acetileno ou 1,3-butadieno. Com intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} .

6.2 Percentagem de Enxertia²⁰

Para o cálculo da percentagem de enxertia procede-se da seguinte forma. A amostra é pesada (m_i) e enviada para a irradiação. Após irradiação pesa-se novamente e esta pesagem deve fornecer o mesmo valor de antes da irradiação. Em seguida vai-se adicionando o monômero e pesando-se até que a massa se torne constante (m_f), o que indica que não ocorre mais a enxertia.

O cálculo da enxertia (%) foi feito utilizando a seguinte equação:

$$\text{Enxertia (\%)} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \otimes 100, \text{ na qual } m_i \text{ e } m_f \text{ são as massas,}$$

inicial e final após a enxertia, respectivamente.

Na TAB. 13 estão listados os resultados obtidos com a adição dos monômeros 1,3-butadieno, acetileno e etileno. Nesta tabela também estão apresentados os valores obtidos com amostra do PTFE virgem.

Utilizando-se uma balança com precisão de décimo de grama verifica-se que na amostra A000V, não foi observada nenhuma variação. Já nas amostras recicladas, detectaram-se as maiores variações, só para o 1,3-butadieno, e para os outros monômeros, numa quantidade muito pequena somente nas amostras, do PTFE reciclado A000I-1.

No sentido de realçar a influência do monômero na enxertia das amostras recicladas, construiu-se um gráfico da enxertia em função da dose para os três monômeros utilizados, que está apresentado na FIG. 32.

Observa-se que a adição do monômero 1,3-butadieno apresenta a maior percentagem de enxertia, e que a dose também influencia este valor, fato esperado devido à maior ação da cisão da cadeia polimérica e, conseqüentemente, um aumento da quantidade de radicais livres.

TABELA 13 - Quantidade e percentagem de monômero enxertado no PTFE virgem e reciclado.

Acompanhamento da quantidade enxertada					
PTFE	Monômero	Dose (kGy)	Massa da amostra (g)	Massa enxertada (g)	Enxertado (%)
A000V	nenhum	20	20,8	0,1	0,3
	nenhum	50	20,0	0,0	0,0
	nenhum	100	20,4	0,0	0,0
	1,3-butadieno	20	20,1	0,0	0,0
	1,3-butadieno	50	20,5	0,0	0,0
	1,3-butadieno	100	20,2	0,0	0,0
A000I-1	etileno	20	20,2	0,1	0,5
	1,3-butadieno		20,0	0,9	4,5
	acetileno		20,2	0,6	3,0
	etileno	50	20,0	0,1	0,5
	1,3-butadieno		20,1	1,3	6,5
	acetileno		20,3	0,2	1,0
	etileno	100	20,1	0,3	1,5
	1,3-butadieno		20,2	1,9	9,4
	acetileno		20,4	0,2	1,0
A000I-2	etileno	20	20,1	0,1	0,5
	1,3-butadieno		20,1	1,7	8,5
	acetileno		20,1	0,1	0,5
	etileno	50	20,2	0,1	0,5
	1,3-butadieno		25,0	3,6	14,3
	acetileno		25,1	0,1	0,5
	etileno	100	25,1	0,0	0,0
	1,3-butadieno		25,1	4,5	17,9
	acetileno		25,1	0,2	0,7
A000R	etileno	100	20,5	0,0	0,0
	1,3-butadieno		20,1	3,0	14,9
	acetileno		20,3	0,0	0,0

FIGURA 32 - Comparação da porcentagem enxertada em relação à dose aplicada e aos monômeros utilizados.

Na utilização do saco plástico adicionou-se o monômero até deixá-lo bem cheio. Observou-se que, com o 1,3-butadieno, após algumas horas o saco estava vazio e constatando uma substancial alteração na massa da amostra, fato que não ocorreu com os outros monômeros.

Com a finalidade de determinar o tempo necessário para manter a matriz polimérica do PTFE com os monômeros, fizeram-se experimentos utilizando uma amostra de PTFE reciclado, irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e adicionado o 1,3-butadieno. Adicionou-se o monômero até o peso constante. Conforme se observa na FIG. 33, a partir de doze dias há uma pequena variação da enxertia. Assim, admitiu-se para todos os experimentos que a fase de terminação se inicia após doze dias.

FIGURA 33 – Percentagem da massa enxertada (1,3-butadieno) em função do tempo para diferentes doses.

6.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)^{60,61}.

Por meio desta técnica, podem ser estudadas as transições térmicas do polímero pela avaliação das temperaturas de transição vítrea, de fusão e de cristalização, que permitem a sua caracterização.

Nas curvas de DSC do polímero PTFE observa-se uma particularidade deste material que é uma transformação enantiotrópica sólido-sólido com correspondente variação de entropia e mudança de volume. Esta transformação ocorre entre 19 e 30 °C, sendo que a forma hexagonal IV estável é transformada, sob aquecimento, na forma hexagonal I⁶⁹. Outro parâmetro que é possível obter, além da temperatura de fusão, é o grau de cristalinidade destas amostras, fator importante pois a irradiação provoca preferencialmente a cisão da cadeia principal na região amorfa, aumentando a região cristalina⁷⁰.

O grau de cristalinidade pode ser calculado usando o valor do calor de cristalização (ΔH_f) obtido pelo DSC aplicando-se a Equação 44⁷¹:

$$X_{DSC}(\%) = \left(\frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^o} \right) 100 \quad \text{Equação 44}$$

na qual, ΔH_f é o calor de cristalização e ΔH_f^o o calor de fusão para um PTFE completamente cristalino. Na literatura foram publicados diferentes valores, que variam de 57⁷² a 102⁷⁴ kJ/kg. Neste trabalho, como se apresenta uma comparação do grau de cristalinidade nos grupos, usaram-se os valores 57 e 82⁷³ kJ/kg para o cálculo do grau de cristalinidade do PTFE das amostras virgem, recicladas, irradiadas e enxertadas.

Outro aspecto importante é a variação da média numérica da massa molecular, que fornece a dimensão da ação da irradiação sobre o PTFE. A massa molecular do polímero afeta o pico de cristalização, sendo maior a massa molecular quanto menor o pico de cristalização. Isto é explicado se se considerar que polímeros de cadeias longas têm grande dificuldade de formar um arranjo ou de orientar suas cadeias durante a cristalização, pela sua menor mobilidade e

pela interação intra e inter-molecular. Suwa e at. apresentaram um método simples e confiável para medir a massa molecular, baseando-se em estudos que mostram o relacionamento próximo entre o calor de cristalização de um polímero e a sua massa molecular. Assim, obtendo-se os dados da curva de resfriamento do DSC, aplica-se a Equação 45⁷⁵:

$$\overline{Mn} = 2,1 \times 10^{10} \times \Delta H_c^{-5,16} \quad \text{Equação 45}$$

na qual $\overline{Mn}$ é a massa molecular numérica média do e ΔH_c o calor de cristalização.

No Apêndice A estão apresentados os valores obtidos pelo DSC e os calculados, pelas Equação 44 e Equação 45, de temperatura de fusão (T_m) e de cristalização (T_c), de variação de entalpia de fusão (ΔH_m) e de cristalização (ΔH_c), do grau de cristalinidade (X_{DSC}) e da massa molecular numérica média ($\overline{Mn}$).

A seguir, estão apresentados os resultados obtidos com esta técnica, para avaliar a influência dos processos de irradiação e de enxertia e, no caso do LLDPE, da adição do PTFE enxertado, pelas alterações nas propriedades térmicas.

Na FIG. 34 estão apresentadas as curvas de fluxo de calor em função da temperatura para os três tipos de polietileno, ou seja, LDPE, HDPE e LLDPE. Foi possível obter as temperaturas de fusão, mas não se observou a transição vítrea e, assim, não foi possível obter a T_g , valores obtidos pela técnica DMA apresentados posteriormente.

Na FIG. 35 estão apresentadas as curvas de DSC dos PTFE virgem e reciclados. A temperatura de fusão da amostra virgem (A000V) é de 328,7 °C, que é praticamente igual à da amostra A000R, mas superior à das amostras A000I-1 e A000I-2 que foram sinterizadas e micronizadas via radiação. Outro aspecto importante a observar é que as amostras recicladas são sinterizadas e o valor do grau de cristalinidade é menor do que o da amostra (A000V)⁴².

Na FIG. 36 são apresentadas as curvas de DSC da amostra PTFE, virgem e das amostras irradiadas com doses de 20, 50 ou 100 kGy. Estas apresentam um aumento na energia gasta para a fusão devido à influência da radiação, que provoca a cisão da cadeia principal na região amorfa, aumentando assim, a região cristalina do polímero⁷⁰, como pode ser visto no Apêndice A.

Na FIG. 37 estão apresentadas as curvas de DSC das amostras de PTFE, virgem (A000V), irradiada com doses 20, 50 ou 100 kGy e com adição de 1,3-butadieno. Foi adicionado 1,3-butadieno, pois, segundo a literatura, este monômero é o mais reativo⁶⁷. Observa-se o mesmo comportamento em relação ao aumento da energia de fusão, cujo motivo foi citado anteriormente, mas a energia gasta e a percentagem da região cristalina é menor em relação às amostras irradiadas sem adição de monômero (Apêndice A)

Nas FIG. 38 à FIG. 43 estão apresentadas as curvas DSC das amostras de PTFE recicladas, A000I-1 e A000I-2, irradiadas com doses 20, 50 ou 100 kGy e enxertadas com monômeros, 1,3-butadieno, acetileno ou etileno, respectivamente. Observa-se o mesmo comportamento em relação ao aumento da energia de fusão, cujo motivo foi citado anteriormente, e a temperatura de fusão é menor em todas as amostras, mas o valor da energia gasta e da percentagem da região cristalina são diferentes (Apêndice A). Isto se deve à presença do monômero que interfere neste processo mesmo quando não enxertou.

Na FIG. 44 estão apresentadas as curvas das amostras de PTFE reciclado (A000R), irradiado com dose de 100 kGy, e com adição de acetileno, 1,3-butadieno ou etileno. Estes resultados evidenciam o mesmo fato, ou seja, comportamento das amostras anteriores, uma maior energia necessária para a fusão das amostras irradiadas e aumento da região cristalina, como pode ser visto no Apêndice A.

Na FIG. 45 estão apresentadas as curvas das amostras de LLDPE puro e misturado com 0,2 ou 2,0 % de PTFE enxertado com 1,3-butadieno. Estas amostras foram obtidas após passagem pelo reômetro Haake. Observa-se que a

adição do aditivo não provocou nenhuma alteração na temperatura de fusão do LLDPE.

Na FIG. 46 estão apresentados os gráficos de $\overline{M}_n$ e X_{DSC} em função da dose e do monômero nas amostras A000V (FIG. 46 (a) e (b)) e A000R (FIG. 46 (c) e (d)), respectivamente. Observa-se que estas amostras têm um comportamento semelhante e, conforme descrito na literatura, com o aumento da dose diminui-se a massa molecular numérica média ($\overline{M}_n$) e aumenta-se o grau de cristalinidade (X_{DSC}). Na amostra de A000V que entrou em contato o monômero, 1,3-butadieno, e não enxertou, conforme visto no FTIR, o aumento do grau de cristalinidade (X_{DSC}) foi menor do que em amostras só irradiadas. Isto mostra que, não enxertando, o monômero também interfere na cristalinidade.

Na FIG. 47 estão apresentados os gráficos de $\overline{M}_n$ e X_{DSC} em função da dose e do monômero nas amostras A000I-1 (FIG. 47 (a) e (b)) e A000I-2 (FIG. 47 (c) e (d)), respectivamente. No caso da amostra A000I-1 há uma diminuição da $\overline{M}_n$ para a maior dose em relação a massa inicial e um aumento acentuado para a dose intermediária com acetileno. Já para a amostra A000I-2 há uma queda inicial importante para a dose de 20 kGy e um aumento subsequente para doses maiores. Em relação ao grau de cristalinidade (X_{DSC}), para as doses elevadas amostras o comportamento foi oposto, para a A000I-1 aumentou e para a A000I-2 diminuiu. Pode-se ressaltar que a presença do monômero interfere neste processo.

FIGURA 34 - DSC dos polietilenos LDPE, LLDPE e HDPE. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de -60 a 150 °C, a 10 °C min⁻¹.

FIGURA 35 – DSC do PTFE virgem (A000V) e reciclado (A000I-1, A000I-2 e A000R). Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 $^{\circ}C$, a 10 $^{\circ}C\ min^{-1}$.

FIGURA 36 - DSC do PTFE virgem (A000V) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min⁻¹.

FIGURA 37 - DSC do PTFE virgem (A000V) e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3-Butadieno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min⁻¹.

FIGURA 38 - DSC do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3-butadieno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min⁻¹.

FIGURA 39 - DSC do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com acetileno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min⁻¹.

FIGURA 40 - DSC do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com etileno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min⁻¹.

FIGURA 41 - DSC do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3 butadieno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min⁻¹.

FIGURA 42 - DSC do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com acetileno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min⁻¹.

FIGURA 43 - DSC do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com etileno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 $^{\circ}C$, a 10 $^{\circ}C\ min^{-1}$.

FIGURA 44 - DSC do PTFE reciclado (A000R) e irradiado com dose de 100 kGy e enxertado com etileno, 1,3-butadieno ou acetileno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min⁻¹.

FIGURA 45 - Curvas de DSC de amostras de LLDPE extrudadas, puras e com adição de 0,2 e 2,0 % em massa de PTFE enxertado com 1,3-butadieno. Amostra em cadinho de alumínio, aquecimento de 0 a 400 °C, a 10 °C min⁻¹

FIGURA 46 - Gráficos da $\overline{M}_n$ versus dose (a) e X_{DSC} versus dose (b) da amostra A000V e irradiada com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertada com 1,3-butadieno e $\overline{M}_n$ versus monômeros (c) e X_{DSC} versus monômeros (d) da amostra A000R e irradiada com dose de 100 kGy, respectivamente.

FIGURA 47 - Gráficos da $\overline{M}_n$ versus dose (a) e (c) e X_{DSC} versus dose (b) e (d) das amostras A000I-1 e A000I-2, irradiadas com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertadas com 1,3-butadieno, acetileno ou etileno, respectivamente.

6.4 Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)^{60,61}.

Por análise termogravimétrica pode-se determinar a temperatura a que um sistema polimérico sofre decomposição, pela perda de massa. Este sistema é submetido a um programa de aquecimento, num intervalo de temperatura com uma razão de aquecimento e sob atmosfera inerte ou oxidativa.

A partir das curvas obtidas pela TG foram traçadas as curvas DTG. Estas evidenciam as inflexões da TG e, portanto, sutis variações da massa são realçadas. Devido às sutilezas das curvas TG serem enfatizadas pelas curvas DTG, estas, de maneira geral, podem servir como características para um material novo, desconhecido ou padrão.

Na FIG. 48 estão apresentados os gráficos de termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG) dos polímeros LLDPE e PTFE virgem (A000V). Observa-se que o LLDPE inicia primeiro a decomposição a 383,3 °C que o PTFE virgem a 452,7 °C. Na curva de DTG nota-se que este último apresenta uma decomposição secundária.

Na FIG. 49 estão apresentadas os gráficos de TG e DTG dos PTFE, virgem (A000V) e reciclados (A000I-1, A000I-2 e A000R). A temperatura de início da decomposição da amostra A000V é 452,7 °C e observa-se que, em relação aos polímeros reciclados, a amostra A000R tem praticamente a mesma temperatura (447,6 °C) e, também apresenta pela DTG um estágio de decomposição. Já as amostras A000I-1 e A000I-2, que foram sinterizados e micronizados via irradiação, materiais com cadeias menores, têm temperaturas de início da decomposição menores, em torno de 399,6 e 428,6 °C, respectivamente, não aparecendo nenhum ponto acentuado de decomposição a temperatura inferior, valores que concordam com apresentados na literatura⁷⁶. Observa-se também que nas amostras sinterizadas o fim da decomposição ocorre a temperaturas superiores do PTFE às virgem (A000V). A curva de TG mostra que a decomposição da amostra A000I-1 fica em torno de 80,0% (Apêndice B), no

intervalo de temperatura escolhido para a análise do PTFE, o que demonstra ter cargas neste material reciclado e nas outras amostras a decomposição é total.

Na FIG. 50 estão apresentados os gráficos de TG e DTG de decomposição térmica dos PTFE, virgem e irradiados com doses de 20, 50 ou 100 kGy. Esta amostra foi irradiada sob atmosfera inerte, e procedeu-se à eliminação dos radicais livres. Observa-se que as temperaturas iniciais de decomposição diminuem com o aumento da dose e seus valores estão em torno de 453,7, 451,4 e 440,1 °C, respectivamente, o que mostra a semelhança com o que ocorreu com as amostras A000I-1 e A000I-2 e confirmado pelo padrão observado na literatura⁷⁶. Na curva de DTG observa-se uma mudança na decomposição e, esta ocorre em duas etapas.

Na FIG. 51 estão apresentadas as curvas de TG e DTG obtidas com a amostra PTFE virgem, irradiada com doses de 20, 50 ou 100 kGy e às quais foi adicionado posteriormente 1,3-butadieno. Estas curvas apenas apresentam o fator irradiação descrito acima, para a FIG. 50, pode-se ressaltar que a presença do monômero interfere no início e na taxa decomposição conforme os valores apresentados no Apêndice B.

Nas FIG. 52 à FIG. 54 apresentam-se os gráficos de TG e DTG de decomposição térmica das amostras A000I-1 que foram irradiadas com dose de 20, 50 ou 100 kGy e, posteriormente, adicionados ao recipiente monômeros de 1,3 butadieno, acetileno ou etileno. Com esta técnica foi possível observar alterações nos gráficos, que demonstram a presença dos monômeros enxertados. Nos gráficos de TG aparecem patamares, mas com difícil identificação, já com os gráficos DTG é possível identificar com maior precisão e mostrar os intervalos nos quais ocorrem as degradações. Nestes gráficos observa-se primeiro um aumento de massa até à temperatura de 150 °C que corresponde à oxidação das ligações duplas $-C=C-$, em seguida, a decomposição dos radicais $-CH$, $-CH_2$ e $-C=CH$ e, por último, a decomposição do PTFE.

Estas amostras foram todas enxertadas por monômeros conforme se demonstrou no FTIR. Para aquelas enxertadas com acetileno e etileno (FIG. 53 e FIG. 54) têm-se pequenas variações na decomposição no intervalo de 300 a 390 °C e houve um aumento na temperatura de início da decomposição do PTFE de 399,6 °C para em torno de 480 °C. Em relação ao 1,3-butadieno (FIGURA 52) no qual temos a maior quantidade enxertada as variações nos gráficos TG e DTG são mais acentuadas, apresentando 10% de decomposição em torno de 250 a 390 °C (Apêndice B) e o início da temperatura de decomposição do PTFE tem valor semelhante à amostra não enxertada.

Nas FIG. 55 à FIG. 57 apresentam-se os gráficos de TG e DTG de decomposição térmica das amostras A000I-2 que foram irradiadas com dose de 20, 50 ou 100 kGy e posteriormente, adicionados ao recipiente monômeros de 1,3-butadieno, acetileno ou etileno. Nas amostras nas quais os monômeros usados foram acetileno ou etileno (FIG. 56 e FIG. 57) não se observa alteração de decomposição a temperaturas inferiores à da decomposição do PTFE reciclado (A000I-2), confirmando o que se observou nos FTIR, ou seja, estas amostras não foram enxertadas.

Em relação às amostras com adição de 1,3-butadieno (FIG. 55), nos gráficos TG parecem patamares e com os gráficos DTG é possível identificar com maior precisão e mostrar os intervalos de decomposição. Observa-se primeiro um aumento de massa até a temperatura de 150 °C que corresponde à oxidação das ligações duplas $-C=C-$, em seguida, a decomposição dos radicais $-CH$, $-CH_2$ e $-C=CH$ e, por último, a decomposição do PTFE. As variações nos gráficos TG e DTG são mais acentuadas, apresentando 12% de decomposição em torno de 200 a 390 °C (Apêndice B) e houve um aumento na temperatura de início da decomposição do PTFE de 428,6 °C para em torno de 460 °C.

Na FIG. 58 estão apresentados os gráficos de TG e DTG de decomposição térmica do PTFE reciclado (A000R), com dose de 100 kGy e enxertado com os três monômeros. Observam-se alterações nos gráficos que demonstram o mesmo descrito anteriormente para a amostra A000I-2, onde somente o monômero 1,3-butadieno foi enxertado, além dos patamares de

decomposição térmica a temperaturas de 200 a 390 °C e temperatura de início da decomposição do PTFE têm valor semelhante à da amostra de PTFE reciclado (A000R) não enxertado.

FIGURA 48 – Curvas de TG e DTG em função da temperatura, dos polímeros LLDPE e PTFE (A000V). Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C com 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂.

FIGURA 49 – Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE virgem e reciclado. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂.

FIGURA 50 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE virgem e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂.

FIGURA 51 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE virgem e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3-butadieno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂.

FIGURA 52 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3-butadieno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂.

FIGURA 53 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com acetileno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂.

FIGURA 54 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com etileno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂

FIGURA 55 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com 1,3-butadieno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de O₂.

FIGURA 56 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com acetileno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂.

FIGURA 57 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy e enxertado com etileno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂.

FIGURA 58 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PTFE reciclado e irradiado com dose de 100 kGy e enxertado com etileno, 1,3-butadieno ou acetileno. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de O₂.

6.5 Reometria de torque.

A extrusão do LLDPE é limitada por um defeito de processamento conhecido como a fratura do fundido, que é um defeito de superfície no polímero expulso. A superfície do polímero torna-se áspera, resultando na perda do lustro e em uma mudança em determinadas propriedades de superfície.

A fratura do fundido deve ser eliminada com a adição do PTFE enxertado, que migra à superfície da matriz durante a extrusão diminuindo a energia de superfície e permitindo que o LLDPE deslize pela parede¹².

Selecionaram-se as amostras nas quais se obteve a enxertia do monômero na matriz do PTFE (aditivo) e iniciaram-se os experimentos de reometria para analisar a processabilidade do LLDPE aditivado.

O aditivo foi misturado ao LLDPE com as seguintes proporções em massa: 0,2; 0,5; 1,0 ou 2,0 %. O tempo de homogeneização da mistura utilizando um misturador tipo rolo, foi de uma hora.

No processo de reometria simula-se a operação de extrusão do LLDPE na indústria. Para isso, usa-se um reômetro com dupla rosca, modelo PTW16/25 marca Haake (FIG. 59). As temperaturas nas zonas foram 140/150/160/170 °C e de 170 °C na matriz, cujo orifício circular tinha 4 mm de diâmetro. A alimentação da rosca foi de 8,0 g/min e a rotação da rosca de 40 ou 60 rpm^{12,15}. Nesta figura observa-se o LLDPE sendo expulso do reômetro.

Na FIG. 60 está apresentada um gráfico do torque em função do tempo para uma amostra de LLDPE sem aditivo. Esta amostra apresentou todos os problemas inerentes à extrusão do LLDPE, ou seja, inchamento acentuado, pele de cação e fratura do fundido. Estes aspectos podem ser visualizados nas FIG. 65 (c), FIG. 66 (a) e FIG. 66 (b).

FIGURA 59 - Amostra de material extrudado saindo do reômetro com dupla rosca, modelo PTW16/25 da marca Haake.

Pode-se-ia questionar porquê não usar o PTFE virgem utilizado nas indústrias para confecção de peças como aditivo. Fizeram-se experimentos com este material e, como esperado, na FIG. 61 está apresentado um gráfico obtido com a mistura de LLDPE + 2 % de PTFE virgem. Nesta experiência houve dificuldade de controle de alimentação e o LLDPE que ficou encapsulado no PTFE (FIG. 65 (a)), mostrou que não há possibilidade da utilização deste PTFE virgem.

Muitos artigos^{40,44,64,71,77} evidenciam, o fato de que a irradiação do PTFE, com as cisões da cadeia principal e diminuição da massa molecular média, transforma este produto em um lubrificante, diminuindo o atrito metal - metal. Então, fez-se experimento com uma mistura de LLDPE mais 0,2% ou 2% de

PTFE irradiado (A000I-1) e os resultados mostraram os mesmos problemas citados para o LLDPE puro. Além disso, houve uma grande dificuldade no controle do reômetro, pois o torque ultrapassava o limite do sistema, travando a rosca (FIG. 62).

Os resultados da reometria com PTFE enxertados com etileno, acetileno ou 1,3-butadieno, estão apresentados nas FIG. 63 e FIG. 64. Para estes experimentos foram utilizadas as amostras que apresentaram a maior percentagem de enxertia (TAB. 13).

Na FIG. 63 apresenta-se as curvas de torque em relação ao tempo da mistura de LLDPE com PTFE (A000I-1) enxertado com acetileno, 1,3-butadieno ou etileno. Observa-se em todas as curvas um maior torque em relação ao apresentado na FIG. 60. Destas amostras, somente a que foi enxertada com 1,3-butadieno não apresenta pele de cação e fratura de fundido e houve uma diminuição do inchamento.

Na FIG. 64 apresenta-se as curvas de torque em relação ao tempo do material PTFE (A000I-2) enxertado com 1,3-butadieno misturado com LLDPE. Como anteriormente somente amostras enxertadas com 1,3-butadieno apresentaram resultado satisfatório. Nestes experimentos variou-se a massa do aditivo de 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 %. Observam-se em todas as percentagens de aditivo um maior torque em relação ao apresentado na FIG. 60. Esta amostra, não apresenta pele de cação e fratura de fundido nas percentagens de 0,2 e 0,5% (FIG. 66 (e) e (f)) e houve uma diminuição do inchamento.

Nota-se nestas amostras um amarelamento (FIG. 65 e FIG. 66) na saída da extrusora, havendo uma acentuação da coloração conforme se aumentam as percentagens de aditivo. Isto se deve à decomposição do 1,3-butadieno.

FIGURA 60 – *Torque vs. tempo* do LLDPE sem aditivo, perfil de temperatura nas zonas da rosca de 140/150/160/170°C e 170 °C na matriz , 4 mm de diâmetro da matriz e alimentação 8,0 g/min.

FIGURA 61 – *Torque vs. tempo* da mistura do LLDPE com A000V, perfil de temperatura nas zonas da rosca de 140/150/160/170°C e 170°C na matriz, diâmetro da matriz de 4 mm e alimentação 8,0 g/min.

FIGURA 62 – *Torque vs. tempo* da mistura de LLDPE e PTFE irradiado (A000I-1). Perfil de temperatura nas zonas da rosca de 140/150/160/170°C e 170°C na matriz, 4 mm de diâmetro da matriz e alimentação 8,0 g/min.

FIGURA 63 – Torque vs. tempo da mistura de LLDPE e aditivo. Perfil de temperatura nas zonas da rosca de 140/150/160/170°C e 170 °C na matriz , 4 mm de diâmetro da matriz e alimentação 8,0 g/min.

FIGURA 64 – Torque vs. tempo da mistura de LLDPE e aditivo. Perfil de temperatura nas zonas da rosca de 140/150/160/170°C e 170 °C na matriz , 4 mm de diâmetro da matriz e alimentação 8,0 g/min.

FIGURA 65 - Amostra de material extrudado. a) mistura de PTFE virgem com LLDPE b) mistura de PTFE enxertado (A000I-1) com LLDPE e c) LLDPE sem aditivo.

FIGURA 66 - Amostra de material extrudado. LLDPE sem aditivo (a) e (b); mistura de LLDPE com PTFE enxertado (A000I-2) na proporção de 2,0 (c); 1,0 (d); 0,5 (e) e 0,2 % (f) em massa.

6.6 Inchamento na saída da matriz.

Para o cálculo do inchamento, utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Inchamento (\%)} = \frac{D_e}{D_c} \times 100$$

na qual D_c é diâmetro da matriz (4 mm) e D_e o diâmetro do extrudado.

Os valores obtidos estão apresentados na TAB. 14.

Observa-se nesta TAB. 14 que houve uma diminuição do inchamento na saída da matriz, para quase todas as misturas, em relação à passagem no reômetro do LLDPE sem aditivo. As misturas de PTFE enxertado com diferentes monômeros apresentaram diminuição do inchamento embora algumas não melhorassem a fratura do fundido no processamento.

A mistura de LLDPE com PTFE enxertado com 1,3-butadieno teve uma acentuada diminuição. A adição do PTFE enxertado provoca a diminuição nas tensões entre o polímero e as paredes da matriz, diminuindo o inchamento.

Nesta TABELA pode-se notar que a diminuição da percentagem de PTFE enxertado adicionado ao LLDPE, não provoca um aumento substancial no inchamento.

TABELA 14 - Inchamento do LLDPE em relação à matriz de 4 mm (D_c), com o reômetro trabalhando com velocidade da rosca de 40 ou 60 rpm.

LLDPE + PTFE enxertado	PTFE enxertado			Inchamento			
	Dose	Enxertado	Massa adicionada ao LLDPE	40 rpm		60 rpm	
	kGy	%	%	D_e mm	%	D_e mm	%
LLDPE	0	0,0	0,0	5,91	48	5,80	45
Etileno	20	0,5	2,0	5,57	39	5,78	45
Etileno e 0,05% anti-oxidante	20	0,5	2,0	5,67	42	5,82	46
Etileno	50	0,5	2,0	5,60	40	5,51	38
Acetileno	20	3,3	2,0	5,70	42	5,81	45
Acetileno	50	6,4	2,0	5,61	40	5,65	41
1,3-butadieno	20	4,5	2,0	5,51	38	5,54	39
1,3-butadieno	50	6,5	2,0	5,53	38	5,52	38
1,3-butadieno	100	14,9	2,0	5,56	39	5,55	39
1,3-butadieno e 0,05% anti-oxidante	100	11,4	2,0	5,15	29	5,41	35
1,3-butadieno	100	17,9	0,2	5,41	35	5,46	37
1,3-butadieno	100	17,9	0,5	5,35	34	5,43	36
1,3-butadieno	100	17,9	1,0	5,46	36	5,47	37
1,3-butadieno	100	17,9	2,0	5,48	37	5,44	36

6.7 Propriedades reológicas.

Estas medidas foram realizadas para verificar a influência do aditivo nas propriedades reológicas do polímero (LLDPE).

Fizeram-se vários experimentos, mas tomou-se como exemplo o aditivo no qual houve 17,9 % de enxertia de 1,3-butadieno. Testaram-se as misturas de 0,2; 0,5; 1,0 e 2,0 % em relação à massa do LLDPE.

Nas FIG. 67 e FIG. 68 observa-se que as propriedades reológicas do LLDPE extrudado sem aditivos são praticamente iguais às do LLDPE extrudado com aditivos. Isto mostra que o aditivo não influenciou nas propriedades reológicas, módulo de armazenamento em cisalhamento (G'), módulo de perda em cisalhamento (G'') e viscosidade complexa ($|\eta^*|$).

FIGURA 67 – Viscosidade complexa e módulos de cisalhamento em função da frequência. Propriedades reológicas em regime oscilatório em frequência a 180 °C entre o LLDPE sem aditivo e com aditivo.

FIGURA 68 - Viscosidade complexa em função da tensão de cisalhamento. Propriedades reológicas em regime oscilatório a 180 °C entre o LLDPE sem aditivo e com aditivo.

6.8 Análise termodinâmico-mecânica

Com os polímeros LDPE, LLDPE e HDPE, material industrial (em pó e granulado), que foi utilizado para o DSC, foram preparados corpos de prova, por extrusão, para serem usados no analisador dinâmico-mecânico (DMA). Nas curvas (FIG. 69 (a) e (b)) de módulo de armazenamento (E') e dissipação de energia ($\tan \delta$) em função da temperatura observou-se um pico largo próximo à temperatura $-23\text{ }^{\circ}\text{C}$, valor que corresponde aos dados da literatura^{39,40} para a T_g . Admitindo que o fundo varia exponencialmente com a temperatura e eliminando-o das curvas na região de transição, obtêm-se os três picos apresentados na FIG. 69 (c), para os três polímeros. O máximo destes picos, que corresponde à T_g , é, $-16,30$, $-27,64$ e $-23,86\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente, para LDPE, LLDPE e HDPE.

Nas FIG. 70 (a) e (b) estão apresentadas as curvas de módulo de armazenamento (E') e dissipação de energia ($\tan \delta$) em função da temperatura das amostras de LLDPE puro e LLDPE misturado 0,2 % de PTFE enxertado, amostra que obteve o melhor desempenho no processo de extrusão do LLDPE. Observa-se que a adição do aditivo não provocou alteração nas curvas.

FIGURA 69 – Análise termodinâmico-mecânica (DMA) do LLDPE, LDPE e HDPE

FIGURA 70 – Análise termodinâmico–mecânica (DTMA) do LLDPE puro e LLDPE misturado com 0,2 % de PTFE enxertado, após a extrusão.

7 CONCLUSÕES

O método da irradiação indireta foi efetivo na enxertia do PTFE, não formando homopolímeros e facilitando a retirada do monômero residual.

Os sacos plásticos de nylon se mostraram adequados para a irradiação dos materiais, como também, na estanqueidade tanto em relação ao N_2 como aos monômeros, facilitando o processo.

Os estudos espectroscópicos na região do infravermelho mostraram o aparecimento de novas bandas que correspondem aos grupamentos $-C=CH_2$ e $-CH_3$ confirmando a enxertia.

As amostras de PTFE recicladas e irradiadas foram enxertadas com os monômeros de acetileno, etileno ou 1,3-butadieno. As medidas de espectroscopia na região de infravermelho evidenciaram este fato pela absorção característica de $-C=CH_2$ e $-CH_3$, número de onda 1060 e 861 cm^{-1} , respectivamente.

Os estudos da decomposição térmica das amostras irradiadas e enxertadas evidenciaram uma perda de massa de 7 a 15 %, a temperatura inferior às do início da decomposição do PTFE. Isto mostra que uma massa de voláteis foi adicionada à matriz polimérica principal (PTFE).

Nos testes de reometria utilizando um reômetro de torque e parâmetros que simulam uma extrusão industrial, o copolímero de PTFE reciclado, irradiado e enxertado com 1,3-butadieno, foi o mais adequado para o uso como aditivo do LLDPE. Na extrusão do LLDPE utilizando este aditivo não se verificou fratura do fundido, pele de cação e diminuiu o inchamento.

Os testes reológicos realizados para várias concentrações de aditivo mostraram que não houve alteração na viscosidade complexa, assim como, nos módulos de elasticidade do LLDPE.

As análises de DSC, TGA, DMA e reológicas mostram que a adição do PTFE enxertado ao LLDPE, não modifica as propriedades características do LLDPE, após a extrusão.

As aparas de PTFE podem ser recicladas e modificadas por irradiação e enxertadas com 1,3-butadieno, obtendo um aditivo que pode ser usado para melhorar o processo de extrusão do LLDPE.

Apêndice A - Medidas obtidas nas amostras de PTFE virgem e enxertado, pela técnica de DSC: temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), grau de cristalinidade (X_{DSC}), massa da amostra, temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e massa molecular numérica média ($\overline{M}_n$).

Apêndice A - Medidas obtidas nas amostras de PTFE virgem e enxertado, pela técnica de DSC: temperatura de fusão (T_m), entalpia de fusão (ΔH_m), grau de cristalinidade (X_{DSC}), massa da amostra, temperatura de cristalização (T_c), entalpia de cristalização (ΔH_c) e massa molecular numérica média ($\overline{M}_n$).

Medidas obtidas das amostras usando a técnica de DSC									
	Monômero	Dose (kGy)	T_m (°C)	$-(\Delta H_m)$ (mJ)	X_{DSC} (%)	massa (mg)	T_c (°C)	ΔH_c (mJ)	$\overline{M}_n$
A000V			328,7	380,8	70,3	9,5	304,0	251,9	1,53E+06
	nenhum	20	331,0	534,8	87,7	10,7	304,5	632,5	2,45E+04
	nenhum	50	331,3	531,0	88,4	10,6	304,4	596,6	3,16E+04
	nenhum	100	330,6	587,5	96,3	10,7	307,3	665,4	1,89E+04
	1,3-butadieno	20	327,1	261,4	71,6	6,8	312,2	264,7	2,11E+05
	1,3-butadieno	50	327,8	318,2	84,7	6,6	306,5	314,3	7,48E+04
	1,3-butadieno	100	328,8	415,0	89,1	8,2	369,9	481,9	2,52E+04
A000I-1			324,4	349,5	71,6	8,2	303,9	329,1	1,81E+05
	etileno	20	321,8	519,6	74,1	12,3	310,0	532,7	1,22E+05
	1,3-butadieno		321,6	604,5	74,7	14,2	308,9	594,4	1,45E+04
	acetileno		322,1	633,2	76,1	14,6	309,8	628,4	1,26E+05
	etileno	50	321,9	697,5	76,5	16,0	309,9	688,6	1,26E+05
	1,3-butadieno		321,8	577,7	72,4	14,0	307,6	567,5	1,72E+05
	acetileno		321,8	489,6	65,1	13,2	309,9	480,4	2,99E+05
	etileno	100	323,4	492,9	82,3	10,5	304,5	581,3	3,44E+04
	1,3-butadieno		323,4	439,9	74,2	10,4	300,8	481,0	8,69E+04
	acetileno		323,5	497,1	80,1	10,9	304,9	601,9	3,48E+04
			327,4	416,5	49,3	10,3	305,2	462,4	1,01E+05
	etileno	20	326,8	610,9	73,9	10,2	300,4	698,8	1,14E+04
	1,3-butadieno		327,9	601,3	71,2	10,3	301,4	682,9	1,36E+04
	acetileno		326,3	678,3	78,7	10,5	306,2	747,5	9,39E+03
A000I-2	etileno	50	325,8	699,9	80,5	10,6	305,9	781,3	7,85E+03
	1,3-butadieno		325,4	479,6	62,3	9,8	301,8	524,1	4,11E+04
	acetileno		326,1	653,4	56,9	14,0	303,5	762,6	3,74E+04
	etileno	100	326,1	603,7	54,9	13,4	301,4	683,9	5,23E+04
	1,3-butadieno		326,6	443,7	50,6	10,4	299,9	493,5	7,62E+04
	acetileno		326,8	639,6	54,9	14,2	300,4	730,2	5,03E+04
A000R			328,5	205,0	31,5	8,0	304,1	218,9	1,31E+06
	etileno	100	328,8	562,7	68,5	10,0	304,1	583,9	2,61E+04
	1,3-butadieno		328,3	481,9	58,7	10,0	302,5	530,7	4,28E+04
	acetileno		328,6	566,2	66,4	10,7	303,6	632,5	2,12E+04

Apêndice B – Percentagem da decomposição das amostras de PTFE, virgem e enxertado e LLDPE em função da temperatura, nas curvas TG.

Apêndice B – Percentagem da decomposição das amostras de PTFE, virgem e enxertado e LLDPE em função da temperatura.

Tipo	Monômero	Dose	Intervalos de temperatura nos quais ocorre à decomposição										
PTFE	enxertado	(kGy)	29 - 34 (%)	103-104 (%)	176-181 (%)	247-253 (%)	319-327 (%)	397-401 (%)	463-476 (%)	435-548 (%)	548-608 (%)	548-620 (%)	679-694 (%)
A000V			0,00	0,40	0,26	0,13	0,01	0,12	0,39	42,50	100,85		
	nenhum	20	0,00	0,84	1,15	1,50	1,78	1,93	1,58	56,31		97,18	97,81
	nenhum	50	0,00	0,83	1,08	1,20	1,17	1,05	0,50	50,80		98,51	99,37
	nenhum	100	0,00	1,14	1,24	1,17	1,02	0,87	0,21	56,20		98,82	99,75
	1,3-butadieno	20	0,00	0,85	0,85	0,81	0,77	0,74	0,63	38,02	99,89		100,23
	1,3-butadieno	50	0,00	0,83	0,65	0,41	0,17	0,01	0,40	27,31	101,12		101,19
	1,3-butadieno	100	0,00	0,93	0,93	0,92	0,83	0,76	0,60	15,75	100,86		100,97
A000I-1			0,00	0,66	0,16	0,40	1,15	3,07	6,80	69,41	80,41		80,83
	etileno	20	0,48	0,37	1,27	2,03	3,02	4,74	10,66	77,06		82,51	83,33
	etileno	50	0,00	0,08	0,44	0,89	1,69	3,35	9,52	74,79		80,71	81,49
	etileno	100	0,00	0,49	0,26	0,20	1,17	3,18	12,01	76,72		79,08	79,84
	1,3-butadieno	20	0,00	0,45	0,09	0,59	1,65	3,40	7,13	73,09		80,60	81,60
	1,3-butadieno	50	0,00	0,22	0,33	1,01	2,58	4,83	10,12	76,37		81,17	81,95
	1,3-butadieno	100	0,00	0,74	0,25	0,76	3,28	6,62	21,41	77,00		79,97	80,80
	acetileno	20	0,00	0,16	0,34	0,79	1,59	3,30	9,06	71,08		80,93	81,71
	acetileno	50	0,00	0,04	0,48	0,94	1,74	3,38	9,38	75,98		80,26	80,65
	acetileno	100	0,00	0,45	0,25	0,17	1,06	3,08	12,17	75,60		78,48	79,38

Cont.

Tipo	Monômero	Dose	Intervalos de temperatura nos quais ocorre à decomposição										
PTFE	enxertado		29 - 34	103-104	176-181	247-253	319-327	397-401	463-476	435-548	548-608	548-620	679-694
		(kGy)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
A000I-2			0,00	1,13	1,20	1,06	0,79	0,00	1,75	83,20		98,80	99,55
	etileno	20	0,00	0,85	0,99	0,95	0,82	0,24	1,85	80,07		98,51	99,25
	etileno	50	0,00	1,00	1,20	1,22	1,07	0,47	1,80	82,25		98,24	98,88
	etileno	100	0,00	0,81	0,99	1,20	1,18	0,66	3,13	97,59		96,94	97,66
	1,3-butadieno	20	0,33	1,21	1,85	1,86	0,01	1,94	3,91	83,14		97,33	98,18
	1,3-butadieno	50	0,99	24,15	10,97	11,98	10,01	8,84	6,14	75,49		81,22	80,88
	1,3-butadieno	100	0,00	0,81	7,78	1,89	3,77	6,92	11,34	88,09		99,25	
	acetileno	20	0,01	0,87	0,97	0,89	0,63	0,01	2,72	82,37		98,11	98,80
	acetileno	50	0,00	1,14	1,34	1,34	0,99	0,26	2,36	81,28		99,37	99,96
	acetileno	100	0,73	1,05	1,40	1,71	1,84	1,03	2,80	80,76		98,20	98,64
A000R			0,59	0,75	1,07	1,28	1,37	1,30	0,87	71,45		99,10	99,50
	etileno	100	0,65	1,63	2,58	3,28	3,68	3,53	2,41	76,39		94,89	95,58
	1,3-butadieno		0,53	2,07	3,01	3,56	3,50	1,99	0,94	74,67		90,93	90,88
	acetileno		0,63	2,36	3,79	4,89	5,68	6,02	5,35	66,36		90,40	90,98

Cont..

Tipo			Intervalos de temperatura nos quais ocorre à decomposição										
LLDPE			34-39	93- 95	153 -157	207 -266	282-323	345 - 381	407 - 439	496	554	620	694
			(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
puro			0,0	0,72	0,62	0,72	0,04	0,37	4,45	101,45	101,69		
+ 0,2 % aditivo			0,0	0,78	0,89	0,94	0,95	0,87	3,58	43,98	98,87	98,91	
+ 2,0 % aditivo			0,0	0,98	0,80	0,85	0,86	0,78	4,52	36,95	97,80	98,87	98,89

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HEMAIS, C. A.; ROSA, E. O. R. BARROS, H. M. Observações sobre o desenvolvimento tecnológico e os ciclos da indústria de polímeros no Brasil. ***Polímeros: Ciência e Tecnologia***, v. 10, n. 3, p. 149-154, 2000.
2. In: Sindicato das Resinas Sintéticas do Estado de São Paulo – SIRESP. Indicadores disponíveis em: <http://www.siresp.org.br/indic_br.htm>. Acesso em 16 de setembro de 2005.
3. ***ENCYCLOPEDIA of polymer science and engineering***. 2º ed., New York, N.Y.: Wiley & Son, 1985. v. 14, p. 666 – 670.
4. ALFREY, T.; GURNEE E. F. ***Organic Polymers***. Englewood Cliffs, New Jersey, 1967. Ed. Edgar B/EDUSP.
5. CANEVAROLO JR., S. V. ***Ciência dos Polímeros***. Artliber, São Paulo, SP. 2002.
6. ANDRADE, C. T. [et al.]. ***Dicionário de Polímeros***. Interciência, Rio de Janeiro, RJ. 2001.
7. ***ENCYCLOPEDIA of polymer science and engineering***, 2º ed., New York, N.Y.: Kroschwitz J. I., 1990, p. 352-354.
8. E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Johan G. Hedberg, Lawrence C. Muschiatti. ***Fluoroelastomer containing polyethylene composition and process for extruding same***. US Patent 4,581,406, 8 Apr. 1986.
9. MOBIL OIL CORPORATION. Shaw-Chang Chu, Belle Mead. ***Linear polyethylene, fluorocarbon polymer and polyalkylsiloxane compositions, and improved method of film extrusion using same***. US Patent: 4,740,341, 26 Apr. 1988.
10. MOBIL OIL CORPORATION. Shaw-Chang Chu, Richard G. Shaw. ***Compositions of linear polyethylene and polyvinylidene fluoride for film extrusion, and films thereof***. US Patent 4,753,995, 28 Jun. 1988.
11. E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. George R. Chapman, Jr., Donnan E. Priester, Charles W. Stewart, Robert E. Tarney. ***Fluoropolymer process aids containing functional groups***. US Patent 5,132,368, 21 Jul. 1992.

12. E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. George R. Chapman Jr., Donnan E. Priester, Charles W. Stewart; Robert E. Tarney. **Fluoropolymer process aids containing functional groups**. Patent WO 91/05013, 18 Apr. 1991.
13. E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. George R. Chapman, Jr., Lewis E. Crenshaw, Rita S. McMinn, Richard A. Morgan, Donnan E. Priester, Charles W. Stewart; William H. Tuminello, Robert E. Tarney, John G. Van Alsten, Mark E. Wagman. **Low-melting Tetrafluoroethylene copolymer and its uses**. US Patent 5,266,639, 30 Nov. 1993.
14. E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. Donnan E. Priester. **Processing aid system for polyolefins**. US Patent 5,587,429, 24 Dec. 1996.
15. KHARCHENKO, P. M. M.; MIGLER, K. B. Flow induced coating of fluoropolymer additives: Development of frustrated total internal reflection imaging. **Journal. Rheol.** 47 n.6, p. 1523-1545, nov/dez 2003.
16. MIRANDA, A. **A Interação da radiação gama com o policarbonato Durolon**. 1996. Dissertação (mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
17. YKADA, Y.; SUZUKI, M.; TANIGUCHI, M.; IWATA, H.; TAKI, W.; MIYAKE, H.; YONEKAWA, Y.; HANDA, H. Interaction of blood with radiation grafted material. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 18, n.5/6, p. 1207-1216, 1981.
18. SWALLOW A, J. **Radiation chemistry of organic compounds**. 13th Ed. London, GBR: Pergamon, 1960. p. 380.
19. STANNET, V. Grafting. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 18 n. 1/2, p. 215-222, 1981.
20. QUEIROZ, A. A. A.; HIGA, O. Z. **Modificação de superfícies pela técnica de enxertia ("grafting") induzida pela radiação**. In: CONGRESSO GERAL DE ENERGIA NUCLEAR, 3^o, 22 a 27 abril, 1990, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CGEN, 1990.
21. GARNETT J. L. Grafting. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 14 p. 79-99, 1979.
22. O' DONNELL, J. H.; SANGSTER, D.F. **Principles of radiation chemistry**. London, GBR: Edward Arnold, 1970.
23. SPINKS, J. W. T.; WOODS, R. J., **An introduction to radiation chemistry**. 3th ed. New York, N.Y.: John Wiley & Sons, 1990.
24. CHAPIRO, A. **High Polymers: Radiation chemistry of polymeric systems**. . New York, N. Y: In: MARK, H. and MARVELL, C. S.: Interscience, 1962, p 596-691.

25. CHARLESBY, A. **Atomic Radiation and Polymers**. Ed. London, GBR: Pergamon, 1960.
26. CLEGG, D. W.; COLLYER A. A. **Irradiation Effects on Polymers**, Ed. New York, N.Y. 1991.
27. SKIENS, W. E. Sterilizing radiation effects on selected polymers. **Radiat. Phys. Chem.**, v. 15, p. 47-57, 1980.
28. SCHANABEL, W. **Polymer degradation – Principles and practical applications**. Munique, GDR: Hanser Inter., 1981.
29. KELLENT, T., **Polymer degradation**, New York: Van Reinhold Company, 1983.
30. **ENCYCLOPEDIA of polymers science and engineering**, 2th ed., 1988. v. 17.
31. LIANG, C. Y.; KRIMM, S. Infrared Spectra of High Polymers. III. Polytetrafluoroethylene and Polychlorotrifluoroethylene. **Journal of Chemical Physics**, v. 25, n^o. 3, Set. 1956.
32. BRADLEY, R. **Radiation Technology Handbook**. New York: Marcel Dekker Inc., p. 277-288. 1984.
33. STANNETT, V. T. Co-polymerization and grafting. Radiation grafting – a state of the art. **J. Rad. Appl. Instrument, Part C**, v. 35 n. 1-3, p. 82-87, 1990.
34. WILSON, J. E. **Radiation chemistry of monomers, polymers and plastics**. NY: Marcel Dekker, cap. 9, p. 477-515, 1974.
35. IMRE, K.; ODIAN, G. Diffusion controlled reaction V. Effect of concentration dependent diffusion coefficient on reaction rate in graft polymerization. **J. Polym. Sci. Polym. Chem.**, v. 17, p. 2061-2626, 1979.
36. MEHTA, I.K.; MISRA, B.N.; CHAUHAN, G.S. Study of thermal and dyeing behavior of isotatic polypropylene fiber graft copolymerized with acrylate monomers using preirradiation method. **J. Appl. Sci.**, v. 54, n.8, p. 1171-1178, 1994.
37. FARHATAZIZ; RODGERS, M. A. J. **Radiation chemistry: Principles and application**. New York, N.Y. VCH Publishes, Inc, 1987.
38. BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos, SP: Ed. Da UFSCar. 2000.
39. MANO, E. B. **Polímeros como materiais de engenharia**. São Paulo, SP: Edgar Blücher, p. 92 1992.

40. WEIBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia**. São Paulo, SP: Artliber, p. 229-249. 2005.
41. WHITE MARTINS – gases especiais - acetileno, etileno e 1,3-butadieno. Ficha de informações de segurança de Produtos Químicos In: Portal White Martins. Disponível em: <<http://www.whitemartins.com.br/site/fispq>> . Acesso em 16 de setembro de 2005.
42. DuPont Brasil – Divisão Fluoropolímeros . *Soluções Teflon*. nº 1, 1994.
43. DuPont. <http://www2.dupont.com/Teflon_Industrial/en_US/index.html>. Acesso em 15 de junho de 2004.
44. WPC Polímeros Ltda. Folha de especificações do PTFE-R. 2002.
45. BRASKEM – Boletins Técnicos: <<http://www.braskem.com.br/>>. Acesso em 05 de maio de 2005.
46. BRASKEM – Produtos e Serviços – folha de dados In: Portal BRASKEM. Disponível em: <<http://www.braskem.com.br>>. Acesso em: 16 de setembro de 2005.
47. OSHIMA, A.; KATOH, E.; TABATA, Y. ESR study on free radicals trapped in crosslinked polytetrafluoroethylene (PTFE). **Radiation Physics and Chemistry**, v. 50 nº 6 p. 601-606, 1997.
48. STEVENS, M.P. **Polymer chemistry: an introduction**. 2 ed. New York, N.Y.: Oxford University, 1990. cap. 6, Free radical vinyl polymerization. p. 189-231.
49. CLEGG, D.W.; COLLYER, A.A, **The structure and properties of polymeric materials**. London: Institute of Materials, 1993. cap. 1, the nature of polymeric materials, p. 1-28.
50. BILLMEYER JUNIOR, F.W. **Textbook of polymer science**. 3 ed. New York, N.Y.: J. Wiley, 1984. cap. 3, radical chain (addition) polymerization, p. 49-81.
51. ROSEN, S.L. **Fundamental principles of polymeric materials**. 2 ed. New York, N.Y.: J. Wiley, 1993.
52. HAINES, P.J. **Thermal methods of analysis principles, applications of problems**. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995.
53. BROWN, M.E. **Introduction to thermal analysis: techniques and applications**. London: Chapman & Hall, 1988. cap. 4, differential thermal analysis (DTA) and differential scanning calorimetry (DSC), p. 23-49.

54. SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 6º ed. Rio de Janeiro, RJ. T.C., 2000.
55. MURADIAN, J. **Espectroscopia no Infravermelho**. São Paulo, SP: Universidade de São Paulo, 1993.
56. LOPES, J.C.D. **Espectroscopia no Infravermelho**. São Paulo, SP: Universidade de São Paulo, 1993.
57. WILLARD, H.H.; MERRIT, L.L.; DEAN, J.A. **Análise instrumental**. 2º ed. Lisboa: Fundação C. Gulbenkian, 1979.
58. MÚSICO, W. **Efeito da radiação ionizante no polipropileno nacional**. São Paulo: 1995. Dissertação (mestrado). IPEN/CNEN-SP.
59. SMITH, B.C. **Fundamentals of Fourier transform infrared spectroscopy**. New York, N.Y.: CRC, 1996.
60. CANEVAROLO JR., S. V. **Técnicas de Caracterização de Polímeros**. São Paulo, SP: Artliber. Análise térmica; termogravimetria, diferencial e calorimetria exploratória diferencial e dinâmico-mecânica. 2003.
61. LUCAS, E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros**. Rio de Janeiro, RJ: E-papers Serviços Editoriais. 2001.
62. ThermoHaake. Folha de especificações de processo LR 8909-04E.
63. LIN-VIEN, D.; COLTHUP, N. B.; FATELEY, W. G.; GRASSELLI, J. G. **The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules**. p. 3, 41, 85-89 e 475. 1991.
64. MESYATS, G.; KLYACHKIN, YU. ; GAVRILOV, N.; KONDYURIN, A. Adhesion of polytetrafluoroethylene modified by an ion beam. **Vacuum**, v. 52 p 285 – 289, Pergamon, 1999.
65. **ATLAS of polymer and plastics analysis**. 2º ed.: Hummel D. O., v. 2 parte a/I e II, p. 1991, 1994 e 3689. 1994.
66. **ATLAS of polymer and plastics analysis**. 3º ed.: Hummel D. O., v. 1, p. 71 a 72, 161 e 162. 1996.
67. YAMAMOTO K.; SUENEGA S.; SHIMADA S.; SAKAGUCHI M. Molecular mobility of end allyl radicals of diene polymers tethered on a poly(tetrafluoroethylene) surface. **Polymer**, v. 41 p. 6573-6580, 2000.
68. FICHER, D.; LAPPAN, I.; HOPFE, K.; EICHHORN, J. and LUNKWITZ, K. FTi.r. Spectroscopy on electron irradiated polytetrafluoroethylene. **Polymer**, v. 29, n° 3, p. 573-582, 1998.

69. METTLER TOLEDO. Collected applications thermal analysis thermoplastics, p. 45.
70. ABDOL, S. M.; MOHAMED, R. I. Characterization of structural modifications poly-tetrafluoroethylene induced by electron beam irradiation. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 63 p. 393-398, 2002.
71. KOPTILOV, A. A.; SHLENSKII, O. F. The crystallinity of γ -irradiated poly(tetrafluoroethylene). **High Energy Chemistry**, v. 36, n° 4, p. 217-222. 2002.
72. **POLYMER Handbook**. 3° Ed. New York, N. Y.: J. Wiley, p. 445-448. 1989.
73. STARKWEATHER H. W.; ZOLLER P.; JONES G. A.; VEGA A. The heat of fusion of polytetrafluoroethylene. **Journal of Polymer. Science Parte B: Polymer Physics**, v. 20, n° 4, p. 751-761, 1982.
74. LAU S. F.; SUZUKI H.; WUNDERLICH B. J. The Thermodynamic properties of polytetrafluoroethylene. **Journal of Polymer. Science Parte B: Polymer Physics**, v 22, n° 2, p. 379-405, 1984.
75. SUWA T.; TAKEHISA M.; MACHI S. Melting and crystallization behavior of poly(tetrafluoroethylene). New Method for molecular weight measurement of poly(tetrafluoroethylene) using a differential scanning calorimeter. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 17, p. 3253-3257, 1973.
76. OSHIMA, A.; IKEDA, S.; KATOH, E.; TABATA, Y. Chemical structure and physical properties of radiation-induced crosslinking of polytetrafluoroethylene. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 62 p. 39-45, 2001.
77. AMÉDURI B.; BOUTEVIN B.; KOSTOV G. Fluoroelastomers: synthesis, properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 26, p. 105 – 187. 2001.
78. TECNOFLON. Peças em PTFE. < <http://www.tecnofluor.com.br> > .Acesso em 15 de junho de 2003.