



DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES EM POLIETILENO CLORADO PARA PROCESSOS DE IRRADIAÇÃO

Helena K. Nakahira, Ademar B. Lugão, Maria Alice de S. Januário, Carlos G. Silveira, Elizabeth S. R. Somessari.
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - SP

SUMARIO

O Polietileno Clorado (CL-PE) é largamente utilizado nas indústrias de fios e cabos como cobertura (isolamento) e principalmente para fios de eletrodomésticos, pois é necessário elevada resistência térmica, flexibilidade, baixo custo da matéria prima e de processamento. Dentre os vários sistemas de reticulação frequentemente utilizados nas indústrias, o uso da irradiação na presença de monômeros funcionais é bastante difundido na indústria de fios e cabos, isto porque esta tecnologia oferece vantagens do ponto de vista de operação e controle de qualidade dos produtos. As amostras com concentração básica de aditivos foram irradiadas com dose de 5,0; 10,0 e 20,0 Mrad no Acelerador de Elétrons. São apresentados os resultados do grau de reticulação, ensaios mecânicos e térmicos comparados com os materiais não irradiados.

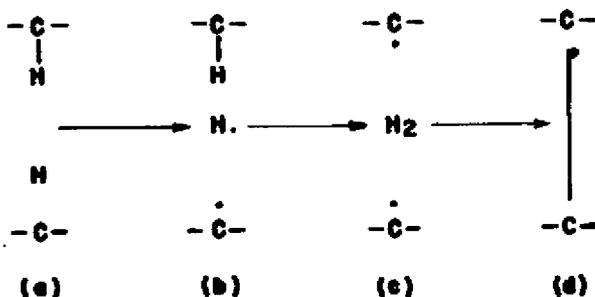
PALAVRAS - CHAVE
POLIETILENO CLORADO, IRRADIAÇÃO E RETICULAÇÃO

1.0 - INTRODUÇÃO:

Os efeitos da radiação sobre os polímeros incluem a formação de produtos gasosos, quebra das ligações existentes e a criação de outras novas. Porém, as duas reações que alteram mais profundamente as propriedades dos polímeros são a ruptura das ligações químicas principais da cadeia (degradação) e a formação de ligações químicas entre diferentes moléculas de polímeros (reticulação ou "crosslinking").

Um outro efeito gerado durante a irradiação de um polímero é o enxerto ou "graft copolymerization", onde um monômero de um determinado tipo é enxertado num polímero diferente. O produto formado combina as vantagens de ambos os componentes.

A ligação transversal das cadeias de polímeros é equivalente a dimerização em moléculas menores. A reticulação pode ser iniciada por radicais livres. Um dos vários mecanismos propostos para explicar o "crosslinking", via radical é o seguinte [6]:



- (a) a radiação rompe a ligação C-H;
- (b) formação de um átomo de hidrogênio e um radical;
- (c) o átomo de hidrogênio livre subtrai um átomo de hidrogênio da cadeia vizinha, resultando uma molécula de hidrogênio e outro radical;
- (d) ambos os radicais combinam-se para formar ligação transversal.

Os polímeros susceptíveis de experimentar estas transformações são: Polietileno, Polipropileno, Poliacrilatos, Policloreto de Vinila, Nylon, Poliestireno, Fluoreto de Polivinilideno e Silicones [7]

Um caso particular é a vulcanização de elastômeros como a borracha e derivados.

A rede tridimensional das cadeias moleculares resultante do processo de "crosslinking", traduz no melhoramento das propriedades físicas e químicas dos materiais poliméricos, tais como resistência:

- a temperatura;
- aos agentes químicos;
- ao impacto;
- ao envelhecimento.

Então pode-se concluir que as propriedades finais dos produtos modificados pelo processo de reticulação, dependerão de suas estruturas químicas e arranjos moleculares.

As reticulações por irradiação podem ser afetadas pela presença de aditivos (inibidores da reticulação) e também pelas condições ambientais (atmosfera e temperatura) em que foi realizada a irradiação.

A reticulação de polímero pelo processo de irradiação é sem dúvidas, a aplicação da tecnologia das radiações que teve e tem atualmente, o maior sucesso comercial.

Estas aplicações se referem principalmente ao tratamento de poliolefinas utilizadas para:

- isolamentos de fios e cabos elétricos;
- fabricação de filmes e tubos termorretráteis;
- produção de espumas plásticas.

As vantagens do uso de radiações ionizantes para reticulação de materiais poliméricos são:

- excelentes propriedades dielétricas;
- alta resistência a temperatura (durante as soldas); à abrasão e aos solventes.

A utilização destes fios em centrais de intercomunicação telefônica permite reduzir a área empacotada em quase 70%.

Esta economia seria já suficiente para justificar o produto.

Em geral os processos de reticulação mais utilizados pela indústria são via peróxidos, banho de sal, tiadiazol e irradiação.

A irradiação oferece uma alternativa de processo com vantagens do ponto de vista de custo de operação e controle de qualidade dos produtos.

O processo pode se tornar ainda mais vantajoso se a dose de irradiação for otimizada para cada formulação a base de Cl-PE (polietileno clorado).

O objetivo deste trabalho é irradiar isolantes de fios constituídos por polietileno clorado com formulações definidas de antioxidantes, coagentes e auxiliares de processo.

O Polietileno Clorado é largamente usado na indústria de fios e cabos como cobertura/isolamento (cabos de mineração, fios para eletrodomésticos, cabos de energia, etc), devido as suas excelentes características, proporcionando ao produto resistência frente a reagentes químicos, mecânicos, calor e chama.

O processo de reticulação foi realizada por meio de irradiação com feixes de elétrons, com doses absorvidas variando de 5,0 a 20,0 Mrad, visando estudar a melhor relação entre algumas formulações comumente utilizadas pelas indústrias e a dose de irradiação, com a finalidade de diminuir os custos.

Após a irradiação dos materiais determinou-se o grau de reticulação para cada dose utilizada.

Realizou-se também os ensaios mecânicos e análises térmicas dos materiais irradiados, tomando como referência o não irradiado, observando uma melhora considerável nestas propriedades, analisadas com aumento da dose.

2.0 - METODOLOGIA

2.1 - Considerações iniciais

O plástico utilizado neste trabalho foi o polietileno clorado (Cl-PE), que foi fornecido pela firma SODANE, este material é considerado industrialmente como um dos melhores modificadores de impacto de uso geral.

Vantagens do Polietileno Clorado incluem [5]:

- excelente resistência química;
- bom desempenho em grande faixa de temperatura;
- apresentada em forma de pó, permitindo fácil preparação do composto e processamento;
- excelente resistência à intempérie;
- competitivo economicamente;
- compatível com outros elastômeros;
- eficiente a baixas temperaturas;
- excelente aceitação de cargas mesmo a níveis altos.

2.2 - Materiais utilizados

As amostras do Polietileno Clorado (Cl-PE) Foram fornecidos em placas confeccionadas segundo as normas da ASTM [1-3].

As amostras foram preparadas com formulações básicas definidas para o uso de isolantes de fios e cabos industriais. Utilizou-se uma quantidade mínima de coagentes e antioxidantes para serem submetidas a radiação no acelerador de elétrons.

2.3 - Métodos de irradiação

As amostras confeccionadas em placas foram identificadas e irradiadas nos sistemas "Dynamitron II" pertencente ao GE sobre o sistema de bandeja com doses de 5,0; 10,0 e 20,0 Mrad.

2.3.1 - Características do acelerador

O "Dynamitron" consiste de um acelerador de elétrons de aplicação industrial, classificado como uma máquina de voltagem relativamente baixa e corrente alta.

Dentre as muitas aplicações deste acelerador, podemos citar as seguintes:

- reticulação de polímeros (cabos e condutores, espuma de polietileno, materiais encolhíveis, etc);
- vulcanização de elastômeros;
- enxerto de monômeros em polímeros (tratamento de fibras de materiais têxteis, fabricação de materiais compostos);
- cura instantânea de pintura e recobrimento;
- esterilização de alimentos e produtos médicos.

O modelo "Dynamitron II" é destinado fundamentalmente para as aplicações industriais que enfocam o tratamento de materiais de irradiação com feixe intenso de elétrons energéticos. Existe a possibilidade de se utilizar este acelerador para produzir RX, para tais efeitos é utilizado um alvo de ouro ou tungstênio acoplado ao sistema obturador do feixe eletrônico. É capaz de produzir radiação X equivalente a uma fonte de $3,6 \times 10^5$ Ci de um radioisótopo emissor gama de um Mev/desintegração.

O "Dynamitron" possui as seguintes características:

- (a) - intervalo de tensão (voltagem de aceleração dos elétrons), pode variar continuamente entre 300 kV e 1500 kV.
- (b) - corrente do feixe de elétrons varia linearmente de 5,0 mA a 25,0 mA entre 300 kV a 750 kV e mantém-se constante em 25 mA desde 750 kV a 1500 kV [4].

2.4 - Ensaio mecânicos

Os equipamentos utilizados nos ensaios dos corpos de prova irradiados e sem irradiar foram:

- dinamômetro (Kratos).
- durômetro (Zorn Stendal)

Esses ensaios foram executados de acordo com as normas ASTM D 412 e ASTM D 2240 C [1-3].

Os resultados dos ensaios mecânicos são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - RESULTADOS DOS ENSAIOS MECANICOS

MATERIAL	SEM IRRADIAR	D = 0,5 (Mrad)	D = 10,0 (Mrad)	D = 20,0 (Mrad)
Dureza Shore A	60	65	67	72
Tensão de Ruptura Mpa	2,40	9,40	12,10	14,40
Alongamento (%)	716,13	427,60	269,80	151,00
Módulo a 100% Mpa	1,20	3,70	6,10	11,10
Módulo a 200% Mpa	1,60	6,40	10,40	--
Módulo a 300% Mpa	1,90	8,10	--	--

2.5 - Determinação de grau de reticulação (% de gel)

A porcentagem do grau de reticulação foi determinada utilizando um extrator de refluxo Soxhlet com solvente Xileno (PA) por 24 horas de refluxo, à temperatura de ebulição do solvente (138 - 141°C). A secagem do gel foi feita em estufa à vácuo durante 24 horas, à temperatura de 60 °C e pressão de 760 mmHg. O resíduo insolúvel foi pesado na balança analítica até peso constante.

A porcentagem de gel é definida como:

$$\% \text{ GEL} = W_2 / W_1 \times 100$$

onde:

- W_1 = peso inicial da amostra.
- W_2 = peso final da amostra após extração com solvente.

A massa inicial do material polimérico variou-se na faixa de 0,2 a 0,5 Mg. Essas experiências foram realizadas segundo a norma de ASTM 2765 - 68 [2].

O resultados do grau de reticulação são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - GRAU DE RETICULAÇÃO DA AMOSTRA EM FUNÇÃO DA DOSE

DOSE (Mrad)	GRAU DE RETICULAÇÃO (%)
5,0	77,50
10,0	81,40
20,0	84,87

2.6 - Análise térmica

As curvas DSC foram obtidas utilizando as células DSC 7 da Parkin Elmer, na faixa de 25 °C a 530 °C, sob atmosfera dinâmica de argônio (50 ml/min.), razão de aquecimento de 10 °C/min., cápsula de alumínio e massa de amostra entre 7 e 10 mg.

As curvas TG e DTG foram obtidas utilizando a termobalança TG 50 pertencente ao sistema TA 4000 da Mettler, na faixa de 25 a 900 °C, sob a atmosfera dinâmica de N₂ (60ml/min.), razão de aquecimento de 10°C, cadinho de aço inox e massa da amostra entre 7 e 10 mg.

Os resultados das curvas do DSC, TG e DTG são apresentados na tabela 3 e 4.

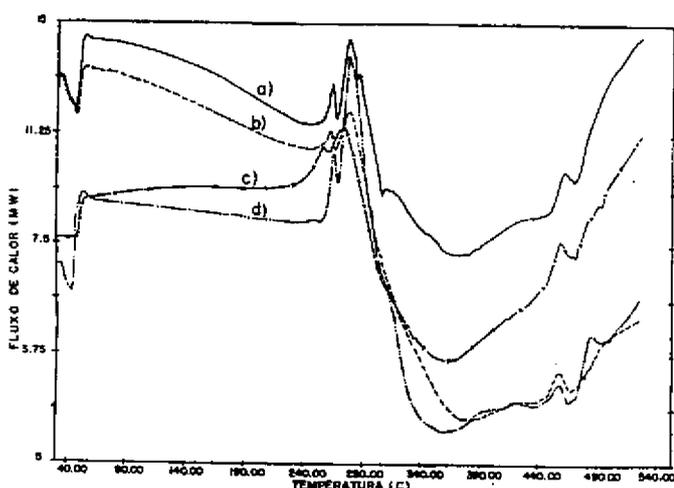


FIG. 1 CURVAS DSC OBTIDAS A 10°C/min. SOB ATMOSFERA DINÂMICA DE ARGÔNIO PV POLÍMEROS COM DIFERENTES DOSES DE IRRADIAÇÃO (Mrad) (a) 5,0; (b) 10,0; (c) 20,0 E NÃO IRRADIADO (d)

Tabela 3 - DADOS DE DSC REFERENTES A 1ª TERMODECOMPOSIÇÃO

	AMOSTRA SEM IRRADIAR	D = 5,0 (Mrad)	D = 10,0 (Mrad)	D = 20,0 (Mrad)
PICO (°C)	278,6	278,6	279,6	274,5
HJ/G	69	73	127	147

Os resultados das curvas TG e DTG são apresentados na figura 2.

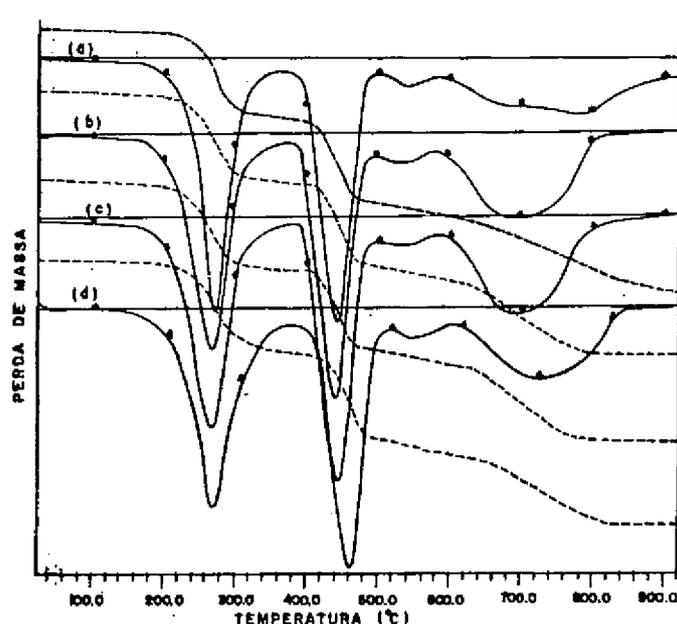


FIG. 2 CURVAS TG e DTG OBTIDAS A 10°C/min SOB ATMOSFERA DINÂMICA DE N₂ PARA O POLÍMERO IRRADIADO COM DIFERENTES DOSES DE IRRADIAÇÃO (Mrad) (a) 5,0; (b) 10,0; (c) 20,0 E NÃO IRRADIADO (d)

Tabela 4 - DADOS DAS CURVAS TG OBTIDAS A 10°C/MIN. SOB ATMOSFERA DINÂMICA DE N₂ PARA POLÍMEROS COM DIFERENTES DOSES DE IRRADIAÇÃO (Mrad): (a) 5,0; (b) 10,0; (c) 20,0 E NÃO IRRADIADO.

Identificação	1ª Termod decomposição		2ª Termod decomposição		3ª Termod decomposição		% Resíduo a 500°C
	Faixa	% de perda	Faixa	% de perda	Faixa	% de perda	
a	33,7-313	27,29	363-500	29,60	500-835	14,40	14,35
b	33,7-317	27,72	367-504	29,71	504-840	23,77	14,46
c	33,7-304	28,23	304-564	21,10	564-831	24,20	18,81
d	33,7-312	27,15	312-581	30,33	581-833	30,37	21,50

3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

De acordo com a figura 2, as curvas TG e DTG mostram que o material não irradiado não apresenta perda de massa até 180 °C, enquanto as amostras irradiadas mostram uma pequena perda de massa não superior a 2%, até esta temperatura.

A partir desta temperatura até aproximadamente 380 °C ocorre termod decomposição (vide tabela 3), o intermediário formado é parcialmente termoestável e se decompõe entre 380 e 500 °C. A partir desta temperatura a termod decomposição é menos acentuada devido a queima do material carbonado formado, originando um resíduo branco característico da carga inorgânica empregada.

Comparando as curvas DSC (figura 1) com as curvas TG (figura 2) pode-se observar que a primeira termod decomposição é endotérmica e os correspondentes valores de H estão expressos na tabela 4.

Pode-se observar da tabela 1 que as propriedades mecânicas, como dureza, tensão de ruptura e alongamento, são afetadas de forma semelhante, quando submetidas a diferentes doses de irradiação. Quando o material é submetido a baixas doses de irradiação (5,0 Mrad) os resultados mecânicos em relação ao material não irradiado é muito pronunciado e a medida que a dose aumenta, o efeito torna-se cada vez menor. Na tabela 2 observa-se fenômeno semelhante. O grau de reticulação sobe rapidamente e tende a se estabilizar com o aumento da dose.

4.0 - PRINCIPAIS CONCLUSÕES

De acordo com os resultados apresentados nas tabelas 1 e 2, podemos concluir que existe um aumento nos resultados dos ensaios mecânicos e no grau de reticulação com o aumento da dose.

Os valores de DSC e TG indicam que o material quando irradiado possivelmente tem sua estrutura molecular alterada, exigindo uma quantidade de calor crescente com a dose de irradiação empregada para a sua termod decomposição.

AGRADECIMENTO

- Professor Dr. Jivaldo do Rosário Matos, professor do Instituto de Química da USP, pela contribuição nos resultados dos ensaios térmicos.
- Engenheiro Luiz Emiliano Junior, da Empresa Sodane, pelo fornecimento das amostras e da contribuição nos resultados dos ensaios mecânicos.
- Cláudio Botelho e Samir Somessari do IPEN.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 AMERICAN STANDARD TEST METHOD.
Rubber Property - Durometer Hardnes
ASTM - D 2240 - 75, Annual Book of ASTM Standards. pag. 576 - 1975.
- 2 AMERICAN STANDARD TEST METHOD.
Degree of crosslinking in crosslinked ethylene plastics as determined by solvent extraction - ASTM - D 2765 - 68
Annual Book of ASTM. Standards pag. 595 - 1968.
- 3 AMERICAN STANDARD TEST METHOD.
Standard Test Methods for Rubber Properties in Tension - ASTM - D412 - 80, Annual Book of ASTM Standards. pag. 57 - 1980.

- 4 CASTAGNET, A.C.G. SZULACK, C.; NAKAHIRA, S.
Projeto da Camara de Irradiação para um acelerador industrial de elétrons de 1,5 MeV e 25 mA. São Paulo. Instituto de Energia Atômica e Nuclear, 1974 (IEAB-Inf.28)
- 5 MANUAL TÉCNICO DA DOW CHEMICAL pag. 3
- 6 O'DONNELL, J. H. & SANGSTER, D. F.
Principles of Radiation Chemistry. London, Edward Arnold, 1970. Pag. 1113 - 124.
- 7 VOORD, M. VAN DE .
Radiation Effects on Polymers
Sem local, United States Atomic Energy Commission, 1967, Pag. 1 - 17 (AEC) - - TR - 6920.

SUMMARY

The Chlorinated Polyethylene (Cl-PE) is widely used in Brazil for appliance cable due its thermal resistance, flexibility, relatively low price, and plain processing. The crosslinking by irradiation has been increasingly used in Brazil due its quality, simple operation and also the support from IPEN accelerator. The Cl-PE samples were prepared as a base compound and irradiated at 5, 10 and 20 Mrad. The irradiated products were characterized by DSC mechanical properties and gel measurements. It was shown that crosslinking continuously increases with dose. However, the mechanical properties are enhanced significantly only at low doses.