

AVALIAÇÃO DAS ALTERAÇÕES ESPECTROMÉTRICAS IR DECORRENTES DA APLICAÇÃO DE IRRADIAÇÃO COM FEIXE DE ELÉTRONS EM SISTEMAS EPOXÍDICOS

**Maria Cecília Evora¹, Delmo A. Nishitsuji², Gerson Marinucci³, Rita C. L. Dutra⁴,
Milton F. Diniz⁴, Leonardo G. de Andrade e Silva³**

¹ Instituto de Estudos Avançados / CTA
Caixa Postal 6044
12231-970 São José dos Campos-SP, Brasil
cecilia@ieav.cta.br

² Centro Tecnológico da Marinha
Av. Prof. Lineu Prestes, 2468
05508-000-São Paulo-SP, Brasil
delmo@ctmsp.mar.mil.br

³ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo-SP, Brasil
lgasilva@ipen.br
marinuci@ipen.br

⁴ Instituto de Aeronáutica e Espaço/CTA
Pr. Mal Eduardo Gomes, 50
12228-904 São José dos Campos-SP, Brasil
ritad@iae.cta.br
miltond@iae.cta.br

RESUMO

A avaliação das alterações espectrométricas IR faz parte de uma série de investigações no estudo da formulação de um sistema epoxídico a ser utilizado como matriz no processamento de um compósito polimérico estrutural polimerizado por feixe de elétrons. O sistema epoxídico utilizado neste trabalho é constituído de resina epoxídica e fotoiniciador. As amostras foram irradiadas num acelerador de elétrons modelo Dynamitron JOB 188, de energia que varia de 0,5 a 1,5 MeV e as taxas de doses utilizadas variaram de 1,75 a 24,02 kGy/s. As mudanças espectrais foram observadas por comparação das amostras irradiadas e não irradiadas e a metodologia utilizada foi a análise por meio de diferentes técnicas de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR). As principais alterações observadas quando se comparam espectros IR dessas amostras com os dos seus sistemas irradiados correspondentes sugerem que houve formação de grupos C=O e C-O, similares aos encontrados em ésteres e o desaparecimento da banda 915 cm^{-1} nas amostras submetidas à radiação com feixe de elétrons, evidenciando que ocorreu o processo de polimerização. Com a utilização de técnicas de análise FT-IR de grau de profundidade diferentes, pode-se concluir que para algumas amostras o tratamento com feixe de elétrons atingiu tanto a superfície quanto o interior dos sistemas irradiados.

1. INTRODUÇÃO

Como é conhecido, os compósitos poliméricos formam uma classe de material constituído por duas fases, sendo uma fase polimérica (matriz) e uma outra de reforço (fibra de reforço). Para obtenção deste material é necessário haver uma interação química e/ou física entre a matriz polimérica e o reforço fibroso.

A partir dos anos 60, esses materiais compósitos, que são denominados materiais de alto desempenho, foram introduzidos de maneira definitiva na indústria aeroespacial. Um compósito estrutural avançado possui excelentes propriedades mecânicas e a utilização deste em partes estruturais permite flexibilidade no projeto de peças com dimensões variadas e com propriedades locais específicas. A utilização deste material está distribuída mundialmente em 60% no setor aeronáutico comercial, 20% em defesa e espaço e outros 20% na indústria em geral. A cada ano cresce a aplicação destes compósitos no setor aeroespacial (mísseis, foguetes e aeronaves), são materiais 20 a 30% mais leves que os metais e apresentam uma redução de custo no produto final de 25%. Isso faz com que a indústria aeronáutica incentive constantes estudos para o desenvolvimento de novos produtos e diferentes técnicas de obtenção[1].

A formulação da resina termorrígida hoje utilizada na indústria aeronáutica para obtenção de compósitos poliméricos não é apropriada para o processo de polimerização por feixe de elétrons. As resinas utilizadas como matriz e submetidas ao processo térmico contêm agentes de polimerização capturadores de prótons tais como as aminas e anidridos. Além de estas resinas serem estocadas em refrigeradores para prevenir o início do processo de polimerização com o tempo, elas também tendem a absorver umidade durante a fabricação do compósito. Água, aminas, e outros capturadores de prótons podem interferir no processo de polimerização quando irradiadas [2]. Outra característica importante a ser considerada é que os sistemas que utilizam matrizes poliméricas curadas termicamente apresentam a desvantagem de demandar um tempo muito longo para a polimerização do material polimérico. Uma solução que pode reduzir esse tempo seria a utilização de polimerização por radiação ionizante, utilizando feixe de elétrons.

A irradiação com feixe de elétrons começou a ser utilizada na década de 50, mas somente na última década vem sendo aplicada com mais intensidade[3]. A utilização de um acelerador de elétrons como fonte de radiação oferece vantagens em relação a fontes de radioisótopos. Estas vantagens podem ser resumidas no baixo custo operacional e na produção de um feixe de alta energia, permitindo que materiais sejam processados em alta velocidade. A segurança que um acelerador de elétrons oferece é uma vantagem adicional, porque quando a máquina aceleradora de elétrons está desligada não há radiação residual [4].

Quando elétrons de alta energia provenientes de um acelerador de elétrons atingem um substrato polimérico, elétrons secundários são produzidos e como resultado do processo ocorre a quebra da estrutura molecular. Por interação Coulombiana entre estes elétrons e átomos ou moléculas do substrato, ocorre a formação de íons, elétrons termalizados, moléculas no estado excitado e radicais. Mas se tratando de resina epoxídica, a polimerização induzida por radiação ionizante pode ocorrer tanto por radicais livres como por polimerização catiônica [5,6].

As resinas epoxídicas submetidas à radiação com feixe de elétrons produzem radicais livres, ânions, cátions e moléculas excitadas. O grau de polimerização iônica é linearmente dependente da taxa de dose (\dot{D}), enquanto a taxa de reação de radicais livres é proporcional a $(\dot{D})^{0,5}$ [7].

A polimerização por feixe de elétrons representa um avanço tecnológico e com isso é um método que tem despertado a atenção cada vez maior de pesquisadores nos Estados Unidos e na França, por realizar a polimerização em tempo bastante reduzido, em alguns casos chegando a apenas alguns minutos. Nos anos 70, a Ford nos Estados Unidos foi pioneira na utilização de feixe de elétrons para polimerizar o revestimento aplicado nas partes interiores dos carros [8].

Existem diversas vantagens da utilização de feixe de elétrons na obtenção de compósitos poliméricos e a pouca disponibilidade no mercado de resinas que podem ser polimerizadas por radiação ressalta a importância de investigações nesta área.

Fazendo a comparação com a polimerização térmica, muitas vantagens têm sido registradas na polimerização por feixe de elétrons, entre as quais podem ser citadas: a polimerização ocorre à temperatura ambiente, tempo de cura reduzido, as resinas curadas por feixe de elétrons permitem uma estocagem sem requisitos de controle de temperatura, produção de produtos voláteis é reduzida, o custo de processamento reduzido. A utilização de feixe de elétrons no processo de cura de compósitos pode ocorrer de maneira simultânea aos métodos de fabricação tradicionais tais como: “filament winding”, “pultrusão”, “hand lay-up”, “Resin Transfer Molding”- RTM, “Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding”- VRTM [9].

Diante da importância desse tipo de polimerização, o objetivo desse trabalho é avaliar qualitativamente as alterações espectrométricas por FT-IR ocorridas nos diversos sistemas epoxídicos após terem sido submetidos ao processo de radiação por feixes de elétrons.

2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As amostras A, B, C, foram preparadas em diferentes composições de resina epoxídica a base de bisfenol A (DGEBA) e F (DGEBF) e fotoiniciador (iniciadores catiônicos):

A- (100g de DGEBA/1,0g de fotoiniciador)

B- (100g de DGEBF/3,0g de fotoiniciador)

C- (100g de DGEBF/1,5g de fotoiniciador)

As amostras foram irradiadas num acelerador de elétrons modelo Dynamitron JOB 188, de energia que varia de 0,5 a 1,5 MeV, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN em São Paulo. A dose total para cada amostra irradiada foi de 150 kGy e as taxas de doses utilizadas variaram de 1,75 a 24,02 kGy/s. Posteriormente as amostras foram encaminhadas para ensaios de caracterização, sendo uma delas a espectroscopia FT-IR.

Esta análise espectrométrica foi realizada no setor de espectroscopia no infravermelho do Laboratório Instrumental da Divisão de Química do Instituto Aeronáutica e Espaço (IAE) do Centro Técnico Aeroespacial. Foi utilizado um espectrômetro FT-IR SPECTRUM 2000 PERKIN ELMER (condições: 4000 a 400cm^{-1} , resolução 4cm^{-1} , ganho 1 e 40 varreduras).

Os ensaios foram realizados a temperatura de $25^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $55\% \pm 20\%$ UR condições descritas no Manual de Qualidade Laboratorial.

As amostras líquidas correspondentes ao sistema epoxídico não irradiado foram analisados na forma de filmes líquidos. O sistema epoxídico irradiado por feixe de elétrons, produziram amostras sólidas que foram analisadas por técnica de transmissão na forma de pastilha de KBr (0,8:400 mg -Transmissão). As amostras sólidas foram também analisadas por refletância difusa (DRIFT) e detecção fotoacústica (PAS) que são denominadas como técnicas de superfície.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os dados IR obtidos neste experimento basearam-se nas mudanças espectrais observadas após a irradiação das mostras comparadas aos espectros das amostras não irradiadas correspondentes. Como já foram descritos anteriormente, os sistemas epoxídicos foram preparados em diversas composições de resina epoxídica e fotoiniciadores comerciais. A adição do fotoiniciador a resina epoxídica convencional na proporção de 1 a 3% tem a função de desencadear a polimerização catiônica quando submetida ao feixe de elétrons. As amostras foram analisadas por FT-IR e diferentes técnicas foram aplicadas como: pastilha de KBr (transmissão) e PAS e DRIFT (técnicas de superfície).

As amostras não irradiadas de resina epoxídica (líquida viscosa) apresentaram absorções em números de onda similares e característicos da resina epoxídica, em especial a banda 915 cm^{-1} que identifica o grupo epoxídico terminal [10]. Estas amostras apresentaram-se na forma sólida após o tratamento de radiação com feixe de elétrons e todos os espectros IR destas amostras irradiadas mostraram o desaparecimento da banda 915 cm^{-1} , evidenciando que ocorreu o processo de polimerização durante o tratamento dos sistemas epoxídicos com feixe de elétrons (Figs. 1, 2 e 3). Pode-se concluir que o processo de polimerização esteve presente em todas as composições preparadas de sistemas epoxídicos e o desaparecimento da banda 915 cm^{-1} ocorreu independente da percentagem de iniciador adicionado que variou de 1 a 3%. Estudos posteriores já estão sendo realizados para verificar a eficiência e otimização deste processo de polimerização.

Os espectros de transmissão PAS e DRIFT da amostra A (100g de DGEBA/1,0g de fotoiniciador) revelaram que além do desaparecimento da banda 915 cm^{-1} , podem ser observadas absorções na região de grupos contendo dupla ligação, similares a encontrada em C=O (próximo a 1720 cm^{-1}), e entre $1300 - 1100\text{ cm}^{-1}$ de ligações simples, similares às encontradas em C-O de ésteres, mais evidenciada no espectro PAS. Desde que a técnica PAS analisa a superfície mais próxima do material, é possível sugerir que houve alteração na camada superficial da amostra, causada pelo tratamento com feixe de elétrons. Entretanto, como a técnica de transmissão tem característica de mostrar o interior da amostra em maior proporção, pode-se concluir que este tratamento também atingiu o interior da amostra (Figura 1).

Nos espectros IR da amostra B (100g de DGEBF/3,0g de fotoiniciador), que estão apresentados na Figura 2, foram observadas alterações na região de $1710-1740\text{ cm}^{-1}$ e entre $1300-1100\text{ cm}^{-1}$ que estão mais evidenciadas nas técnicas de transmissão e DRIFT. De acordo

com as características das técnicas FT-IR, pode-se sugerir que o tratamento dado à amostra foi mais efetivo no seu interior.

A amostra C (100g de DGEBF/1,5g de fotoiniciador) sofreu as mesmas alterações ocorridas na amostra B que foram observadas com maior intensidade no espectro obtido pela técnica PAS, sugerindo, neste caso, que o tratamento dado à amostra tenha sido mais efetivo na superfície da amostra.

A pouca disponibilidade no mercado de resinas que podem ser polimerizadas por radiação faz com que este processo tenha limitações, mas também que seja um campo promissor para novas pesquisas e desenvolvimentos.

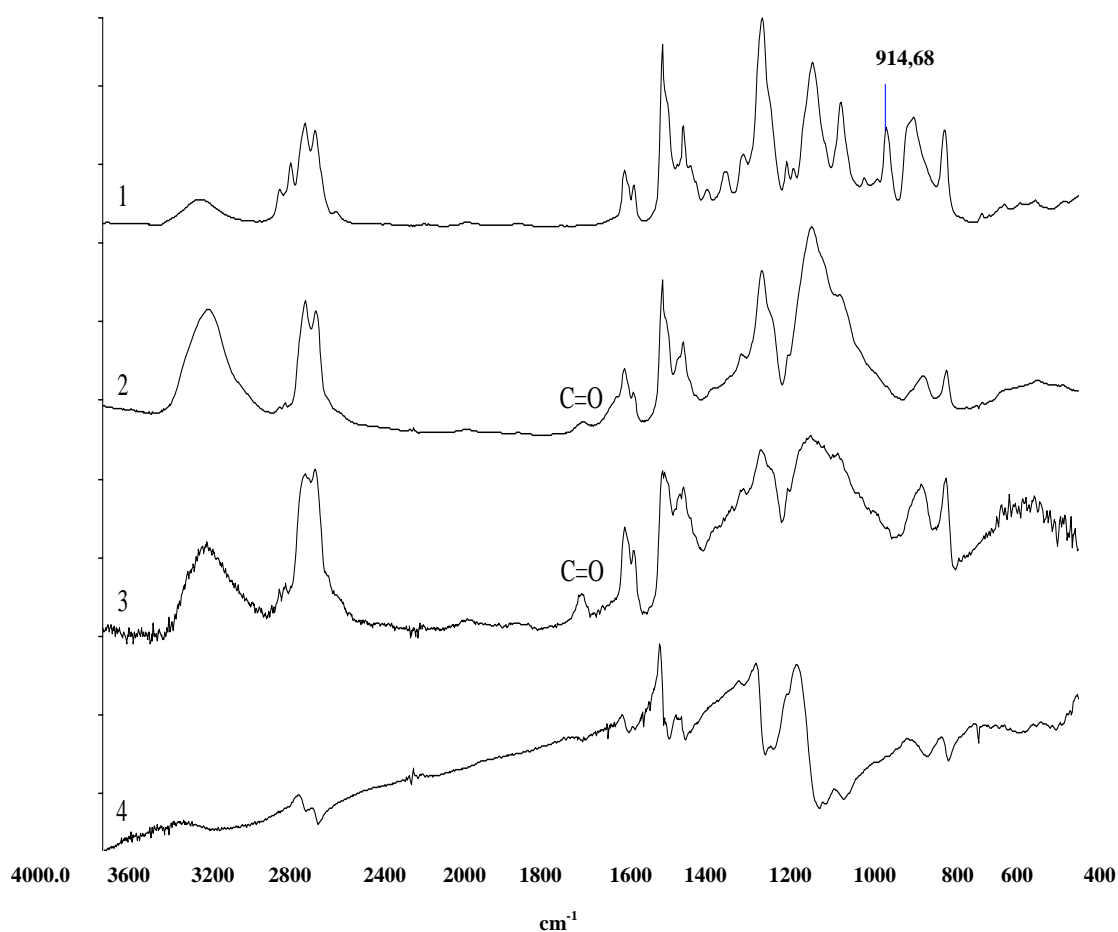


Figura 1 - Espectros FT-IR da Amostra A em:

- 1) Filme líquido**
- 2) Pastilha de KBr (0,8:400mg)**
- 3) Detecção fotoacústica –(PAS)**
- 4) DRIFT**

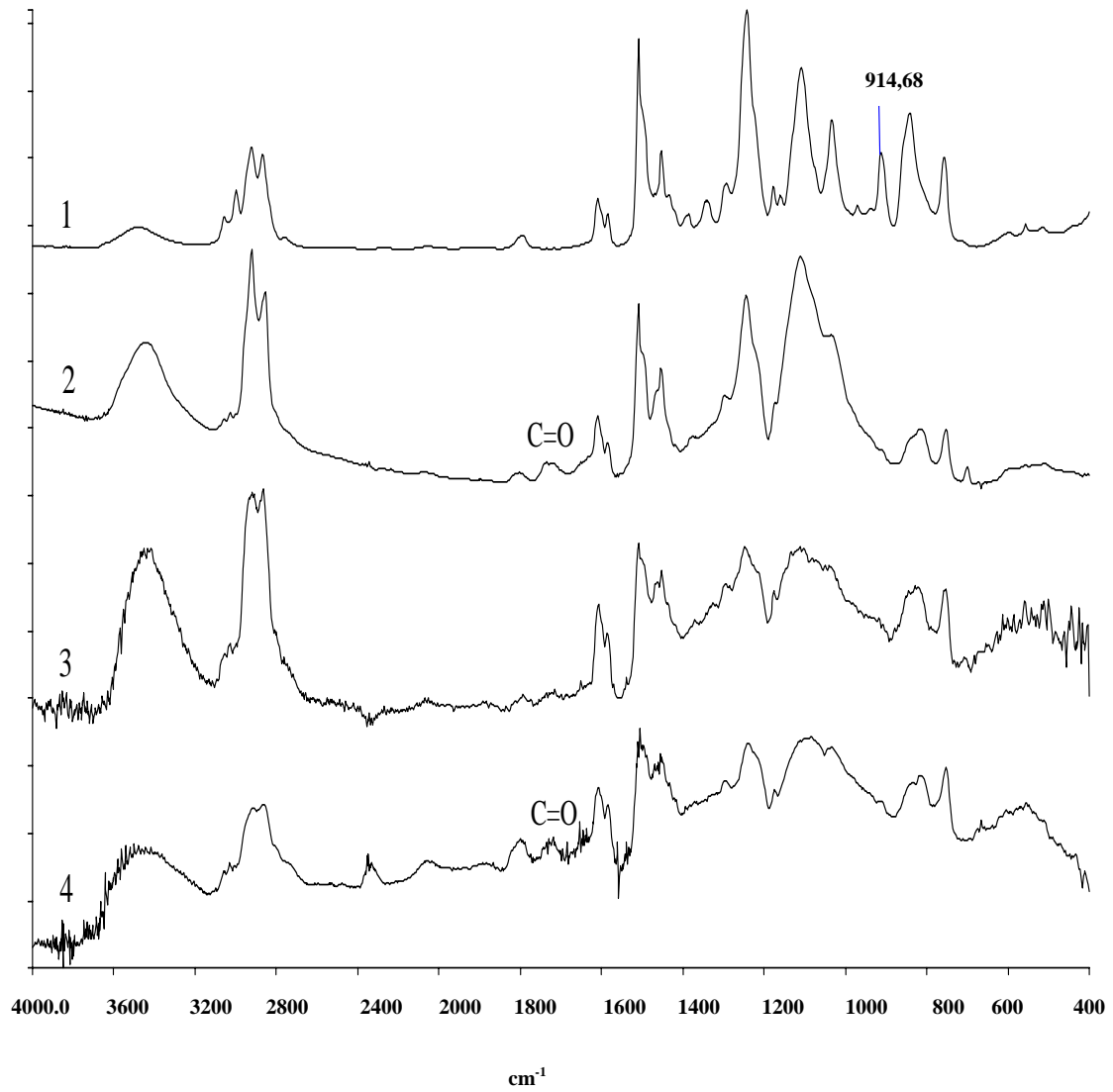


Figura 2 - Espectros FT-IR da Amostra B em:
1) Filme líquido
2) Pastilha de KBr (0,8:400mg)
3) Detecção fotoacústica –(PAS)
4) DRIFT

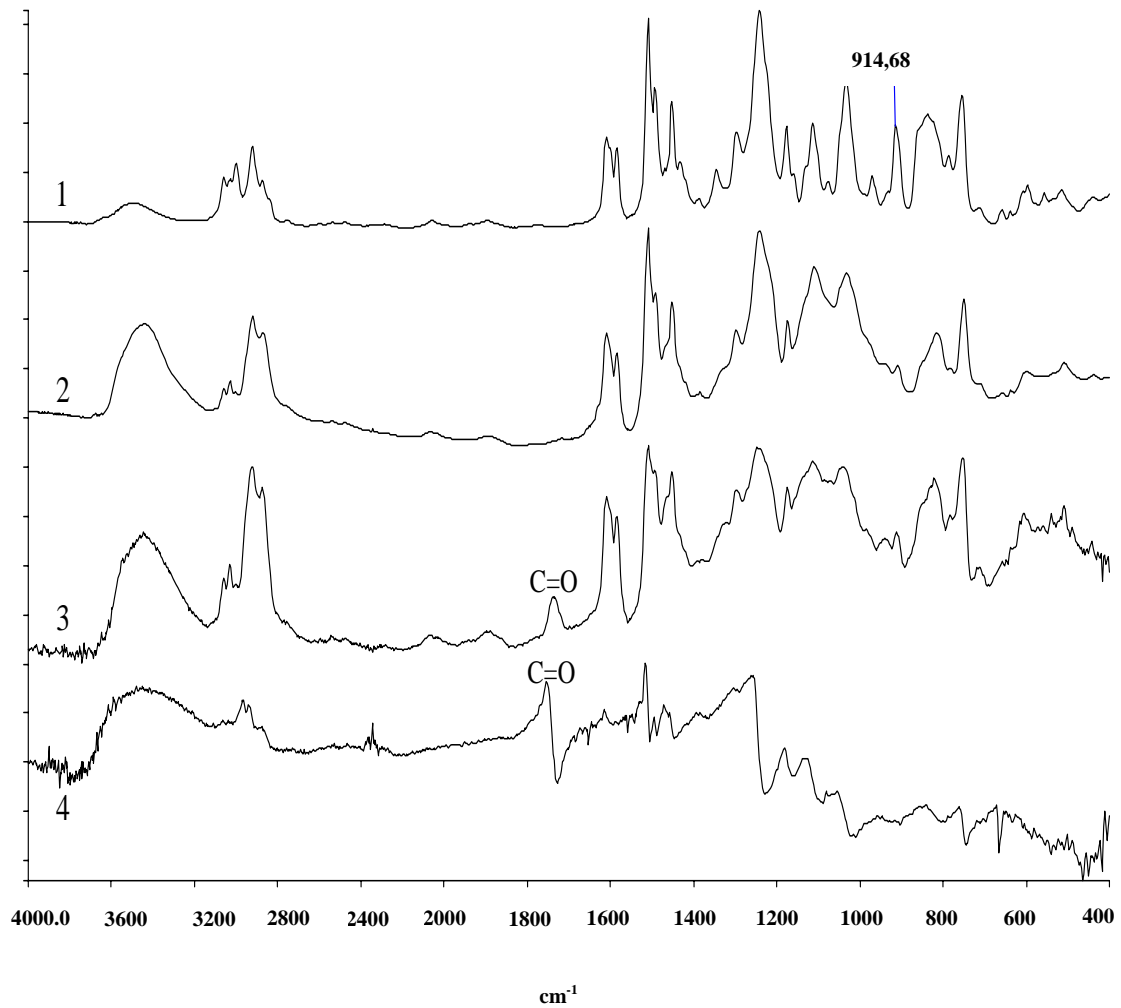


Figura 3 - Espectros FT-IR da Amostra C em:

- 1) Filme líquido**
- 2) Pastilha de KBr (0,8:400mg)**
- 3) Detecção fotoacústica –(PAS)**
- 4) DRIFT**

4. CONCLUSÃO

A aplicação de diferentes técnicas FT-IR para caracterização de sistemas epoxídicos irradiados com feixe de elétrons, sugeriu que a polimerização ocorreu na superfície e interior das amostras. Para percentagens menores de iniciador adicionado a polimerização ocorreu preferencialmente na superfície da amostra.

REFERÊNCIAS

1. M. Rezende, E. C. Botelho, Uso de Compósitos Estruturais na Indústria Aeroespacial, *Polímeros*, **Vol. X**, pp. E 3-E 10, (2000).
2. A. Singh, Electron Processing of Fibre-Reinforced Advanced Composites, *Radiat. Phys. Chem.*, **Vol. 48**, pp.153-170, (1996).
3. D. W. Clegg, A. A. Collyer, *Irradiation Effects on Polymers*, London: Elsevier Applied Science, (1991).
4. J. W. T. Spinks, *An introduction to radiation chemistry*, 3.ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., (1990).
5. E. A. Abramyan, *Industrial Electron Accelerators and Applications*. Institute for High Temperatures, USSR: Academy of Sciences, Hemisphere Publishing Corporation, London, (1988).
6. R. O. Bolt, J. G. Carrol, *Radiation Effects on Organic Materials*, New York: Academic Pr., (1963).
7. A. Mohamad, W. L. McLaughlin, On the mechanisms of Radiation-Induced Curing of Epoxy-Fiber Composites, *Radiat. Phys. Chem.*, **Vol. 48**, pp.201-206, (1996).
8. J. P. Fouassier, J. F. Rabek, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, London: Elsevier Applied Science, (1993).
9. J. Messick, *Electron curing composites as an enabling technology for advanced manufacturing*, The International Composites Exposition (ICE'99), May 10-13, (1999).
10. A. L. Smith, *Applied Infrared Spectra*, New York: John Wiley & Sons, (1979).