

DESENVOLVIMENTO DE FORMULAÇÕES DE RESINAS DE PVC RETICULÁVEIS POR RADIAÇÃO PARA PREPARAÇÃO DE FIOS E CABOS ELÉTRICOS

Maria Cristina R. Yamasaki, Paulo R. Rela, Wanderley de Lima, Carlos G. Silveira e Elizabeth S. Somessari.

IPEN-CNEN-SP
Travessa R 400, Cidade Universitária, Butantã
05508-900, São Paulo, SP, Brasil
e-mail: yamasaki@ih0ipen.br.

RESUMO

O desenvolvimento de formulações de resinas reticuláveis por feixe de elétrons requer um estudo detalhado dos aditivos que são adicionados à resina polimérica. Os compostos que reticulam na presença de peróxidos orgânicos e altas temperaturas, não apresentam o mesmo comportamento sob irradiação. A resina de cloreto de polivinila (PVC) apresenta um baixo curso comercial e é, por esta razão, utilizada na preparação de compostos para a fabricação de fios e cabos elétricos. O PVC comum degrada quando irradiado com feixe de elétrons. Para que este material apresente reticulação entre as suas cadeias durante a irradiação, é preciso adicionar monômeros polifuncionais na sua formulação. O grau de reticulação apresentado pelo isolante pronto depende do tipo e da concentração do monômero utilizado, da dose absorvida e, vai determinar as propriedades mecânicas e a resistência ao envelhecimento dos fios e cabos elétricos. Durante a realização desta pesquisa, estudou-se a influência de dois tipos de monômeros polifuncionais: o triálil cianurato (TAC) e o trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA), nas propriedades mecânicas finais dos cabos de PVC irradiados. Este trabalho mostra os resultados dos testes mecânicos apresentados por estas formulações irradiadas com feixe de elétrons, com doses de 40 kGy, 55 kGy e 70 kGy.

INTRODUÇÃO

Um polímero quando submetido à irradiação sofre alterações nas suas propriedades físico-químicas e mecânicas porque, a radiação provoca a quebra das duplas ligações existentes e a produção de novas ligações químicas. Assim, dependendo da sua estrutura molecular e da sua composição química elementar, um polímero quando irradiado sofrerá predominantemente uma reação de degradação ou de reticulação.(1)

A degradação é o processo que leva à quebra da cadeia polimérica e por consequência, à redução do peso molecular.

A reticulação é o termo aplicado à formação de ligações químicas entre duas moléculas poliméricas ou entre uma cadeia polimérica e um monômero polifuncional que, dependendo de sua extensão, pode causar a formação de uma estrutura reticular tridimensional e insolúvel, resultando em melhorias nas propriedades finais deste polímero. O grau de reticulação

de qualquer polímero depende do número de radicais formados e pode portanto ser determinado pela dose de radiação isto é, pela quantidade de energia absorvida da radiação.(2), (3), (4).

O cloreto de polivinila (PVC) é um termoplástico que quando exposto à radiação, preferencialmente degrada, liberando ácido clorídrico entre outros subprodutos. Este material entretanto, pode apresentar uma boa resistência à radiação desde que, seja formulado de forma apropriada (5). Uma resina de PVC reticulável por radiação deve conter na sua formulação uma série de aditivos como plastificantes, estabilizantes e lubrificantes, além de monômeros polifuncionais que irão promover a reticulação, durante o processo.(6)

A resina de PVC, por ser uma matéria prima de baixo custo comercial, é bastante utilizada na manufatura de fios e cabos elétricos. Este trabalho tem como objetivo apresentar a influência da concentração e do tipo de monômero polifuncional, nas propriedades dos compostos de PVC irradiados com feixe de elétrons.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação dos Compostos de PVC. Os compostos de PVC reticuláveis por feixe de elétrons foram preparados a partir de uma formulação básica experimental de PVC, mostrada na TABELA 1.

TABELA 1. Formulação Básica Experimental de PVC

Componentes	Concentração (p.c.r. ^a)
Resina de PVC suspensão	100
Plastificante: Trietil trimelitato (TOTM)	50
Estabilizante (sal de Pb)	2-3
Lubrificante interno (Estearato de Pb) ^b	0,5-1,0
Lubrificante interno (Estearato de Ca) ^b	0,3-0,5
Lubrificante externo (ácido esteárico) ^b	0,3-0,5
Lubrificante externo (parafina) ^c	0,2-0,3
Monômero polifuncional	variável
Carga (CaCO ₃) e corantes	variável

a. p.c.r. - Partes por cem partes de resina.

b.c. Utilizados separadamente ou em proporções combinadas.

A partir desta formulação básica foram preparados os compostos onde, estudou-se a influência da concentração dos monômeros trietil cianurato (TAC) e trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA), nas propriedades mecânicas finais dos fios irradiados.

No início deste trabalho, os compostos de PVC foram manufaturados na forma de placas de 1 mm de espessura. Depois de algum tempo, concluiu-se que estes compostos formulados seriam melhor estudados na forma de isolantes de fios elétricos. Os fios foram então produzidos pela Metafil S.A., segundo as formulações dos isolantes de PVC desenvolvidas no IPEN, com as seguintes dimensões:

Quantidade mínima de cada amostra: 250 m

Diâmetro interno do fio: $D_i = 0,75$ mm

Diâmetro externo do fio: $D_e = 1,25$ mm

Densidade do isolante de PVC: $d = 1,4$ g/cm³

Processo de irradiação com feixe de elétrons. As amostras dos fios contendo os isolantes de PVC preparados conforme as formulações desenvolvidas, foram irradiadas no acelerador industrial de elétrons Dynamitron II, da Radiation Dynamics Inc., de 1,5 MeV de energia e 25 mA de corrente, pertencente ao IPEN-CNEN-SP. As

amostras foram irradiadas com doses de 40 kGy, 55 kGy e 70 kGy.

Determinação da Energia dos Elétrons. A energia do feixe de elétrons determina a penetração desta radiação no material e, para a irradiação de fios e cabos elétricos é calculada a partir da Equação (1).

$$HVD (\mu A) = 25,6 + 187,8 \cdot \sigma \quad (1)$$

onde HVD corresponde à corrente no divisor de alta voltagem e fornece as condições para a pré-fixação dos parâmetros da máquina e de acordo com valores tabelados, dá a energia dos elétrons que permite a penetração desejada no material alvo (7). No caso de irradiação de fios e cabos elétricos σ (g/cm²), é a densidade superficial do isolante de PVC e é dada pela Eq. (2):

$$\sigma (\text{g/cm}^2) = \rho \cdot (D_e^2 - D_i^2)^{1/2} \quad (2)$$

sendo: ρ a densidade do material alvo em g/cm³, D_e é o diâmetro externo do fio em cm e D_i é o diâmetro interno do fio, dado também em cm. Então, substituindo os valores na Eq. (1) e Eq. (2), temos:

$$\sigma = 0,14 \text{ g/cm}^2$$

$$HVD = 51,9 \mu A$$

que corresponde, segundo valores tabelados, a $E = 0,784$ MeV.

Determinação da Corrente do Feixe. A corrente do feixe de elétrons é calculada para cada valor de dose absorvida desejado pela Eq. (3):

$$I = \frac{v \cdot L \cdot Dt}{K \cdot N \cdot P} \quad (3)$$

onde I é a corrente em mA; v é a velocidade de transporte dos fios em m/min.; L é a largura de varredura do feixe; K é uma constante que depende da máquina, da densidade do material alvo, da energia dos elétrons e da camada de ar existente entre a janela do acelerador e o material que está sendo irradiado; Dt é a dose total absorvida pelo isolante do fio; N é o número de elos formado pelo fio sob o feixe e P é o número de passadas sob o feixe. Neste trabalho foram utilizados os seguintes parâmetros:

$$v = 50 \text{ m/min}$$

$$L = 0,82 \text{ m}$$

$$K = 1760 \text{ (para doses em kGy)}$$

$$N = 41 \text{ elos}$$

$$P = 1 \text{ pass.}$$

Substituindo os valores na Eq. (3) tem-se que para 40 kGy, 55 kGy e 70 kGy foram utilizados os seguintes valores de corrente, respectivamente: 2,3 mA, 3,13 mA e 4,0 mA.

Determinação das Propriedades Mecânicas do Isolante do Fio Irradiado. Os ensaios mecânicos de resistência à tração e à elongação dos isolantes de PVC dos fios irradiados foram realizados pela Metafil S.A., seguindo a norma DIN ISO 6722 parte 1 e as análises dos resultados foram realizadas no IPEN. A simulação do envelhecimento dos fios foi realizada submetendo as amostras a 120^o C, por 7 dias em uma estufa.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Influência da concentração do trialil cianurato (TAC) nas propriedades mecânicas dos compostos de PVC irradiados. O estudo da influência da concentração do monômero TAC nas propriedades do PVC irradiado foi realizado com a preparação de quatro compostos, partindo-se da formulação básica de PVC mostrada na TABELA 1. A esta formulação adicionou-se 40 p.c.r. de CaCO₃ como carga e, variou-se a concentração do monômero. Obteve-se então os compostos F₁, F₂, F₃ e F₄ contendo 5 p.c.r., 7 p.c.r., 10 p.c.r. e 12,5 p.c.r. de TAC, respectivamente. Estes compostos foram irradiados com 40 kGy, 55 kGy e 70 kGy e submetidas aos testes mecânicos. Os resultados obtidos foram comparados aos apresentados pelos fios, cujos isolantes foram preparados utilizando-se uma resina comercial de PVC, reticulável por feixe de elétrons, manufaturado pela Dacarto S.A.. As amostras obtidas da resina comercial de PVC foram irradiadas e testadas junto com os compostos estudados. As Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 e Fig. 4 apresentam os resultados obtidos.

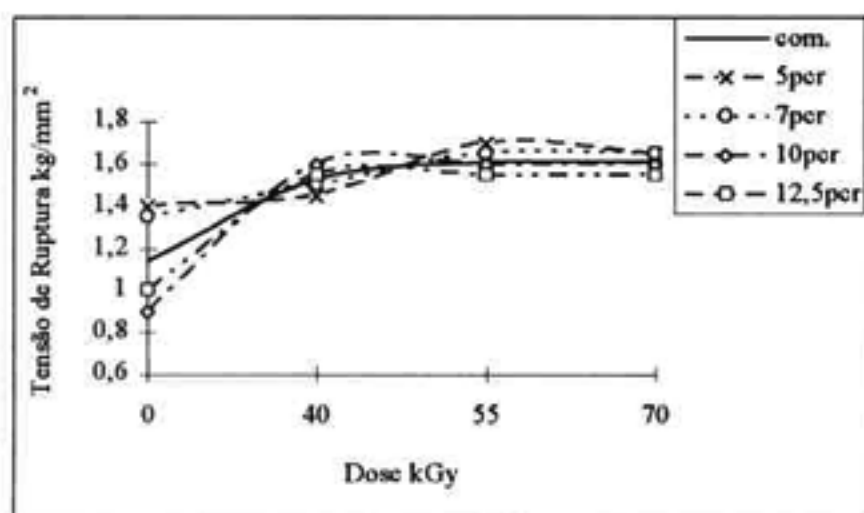


Figura 1. Influência da Concentração de TAC na Tensão de Ruptura dos Fios de PVC Irradiados.

A Fig. 1 mostra que os compostos que contém as mais baixas concentrações do monômero trialil cianurato (5 p.c.r. e 7 p.c.r., respectivamente) a 55 kGy tiveram valores de Tensão de Ruptura maiores do que os mostrados pelo composto comercial. Entretanto, os compostos com 10 p.c.r. e 12,5 p.c.r. apresentaram melhores resultados quando irradiados com 40 kGy. A

formulação contendo 12,5 p.c.r. apresentou um comportamento bastante semelhante ao da resina comercial.

A Fig. 2 mostra o efeito da concentração do TAC na porcentagem de Elongação dos fios irradiados em comparação com os resultados obtidos com a resina comercial.

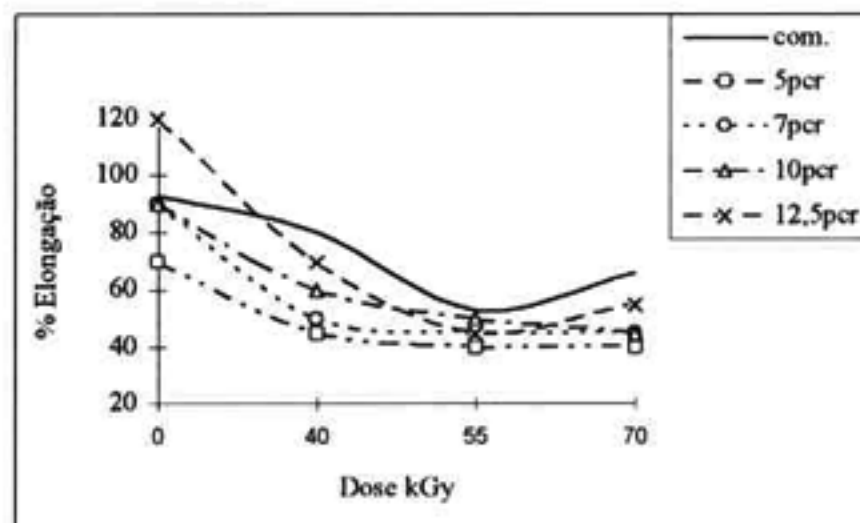


Fig. 2. Influência da Concentração do TAC na Porcentagem de Elongação dos compostos Irradiados.

Analisando-se a Fig. 2 pode-se observar que todos os compostos formulados apresentaram valores de porcentagem de elongação mais baixos do que os apresentados pelo composto comercial, nestas doses estudadas. A porcentagem de elongação das formulações estudadas aumenta com a concentração do monômero. De acordo ainda com a Fig. 2, os compostos de PVC contendo 10 p.c.r. e 12,5 p.c.r. de TAC mostraram um comportamento mais próximo ao apresentado pela resina comercial. De um modo geral, neste caso, a formulação com 10 p.c.r. mostrou melhores resultados.

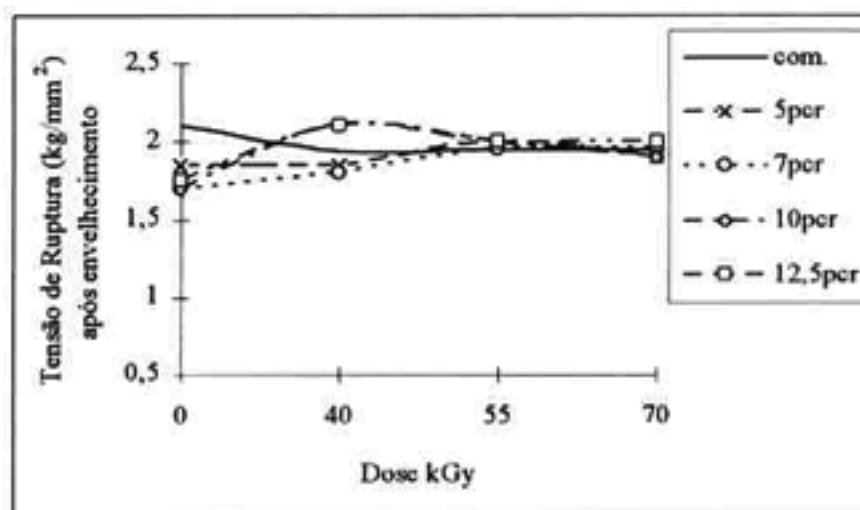


Figura 3. Influência da Concentração do TAC na Tensão à Ruptura (após o envelhecimento).

As propriedades mecânicas apresentadas pelos compostos de PVC após a simulação do envelhecimento são muito importantes para a manufatura de fios e cabos elétricos porque, mostram o comportamento e a durabilidade destes materiais, durante a sua utilização. As Fig. 3 e Fig. 4 mostram os valores de Tensão de Ruptura e da porcentagem de Elongação desses compostos irradiados submetidos às condições de envelhecimento: 7 dias a 120°C.

É possível perceber, observando-se a Fig. 3 que após o envelhecimento, os compostos formulados apresentaram um aumento nos valores da Tensão de Ruptura e os compostos com 10 p.c.r. e 12,5 p.c.r. mostraram resultados melhores, quando comparados aos da resina comercial.

A Fig. 4 mostra o efeito dos testes de envelhecimento na porcentagem de elongação observadas nos fios irradiados.

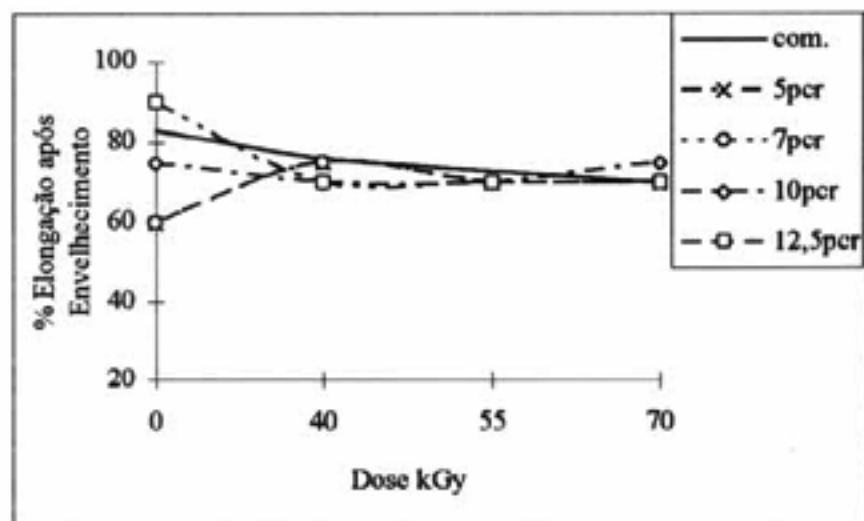


Figura 4. Influência da Concentração do TAC na Porcentagem de Elongação (após o envelhecimento).

O composto contendo 10 p.c.r. de TAC, como está sendo mostrado na Fig. 4, após os ensaios de envelhecimento, tem um comportamento bem próximo ao da resina comercial.

Analisando-se as propriedades mecânicas testadas dos quatro compostos formulados e comparando-se com a resina comercial, é possível concluir que o isolante contendo 12,5 p.c.r. de TAC mostra melhores resultados quando irradiado com dose mais baixa isto é, 40 kGy. Do ponto de vista comercial, as formulações de isolantes de fios e cabos que requerem doses de irradiação mais baixas, apresentam custos mais competitivos.

Determinação da influência da concentração do monômero trimetilolpropano trimetacrilato nas propriedades dos isolantes de PVC irradiados. O estudo do comportamento dos isolantes de PVC em função da adição do trimetilolpropano trimetacrilato (TMPTMA), como monômero polifuncional, foi realizado com a preparação de três compostos, a partir da formulação

básica mostrada na TABELA 1. Neste caso, foram utilizadas como carga 20 g de CaCO_3 e 2,5 p.c.r. e 5,0 p.c.r. de TMPTA e 5,0 p.c.r. de TAC, obtendo-se assim os compostos F5, F6 e F7. O composto F7, contendo 5 p.c.r. de TAC, foi formulado para permitir uma melhor comparação entre formulações contendo monômeros polifuncionais diferentes. A concentração de CaCO_3 nestes compostos também foi modificada para permitir que, os efeitos da concentração da carga fossem também determinados. A tensão de ruptura destes compostos é apresentada na Fig. 5.

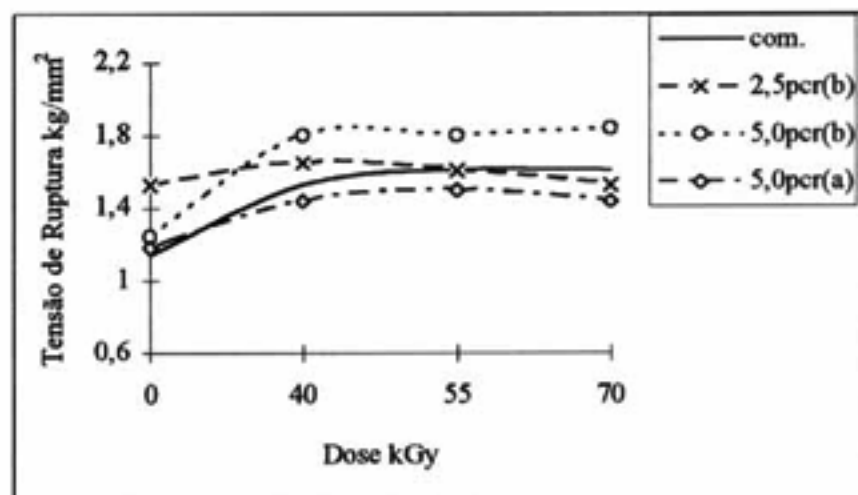


Figura 5. Influência da Concentração do TMPTMA (b) e do TAC (a) na Tensão de Ruptura dos Fios de PVC Irradiados.

A Fig. 5 mostra que a formulação de PVC contendo 2,5 p.c.r. de TMPTMA apresentou uma Tensão de Ruptura maior do que os mostrados pela resina comercial e pelo composto contendo 5,0 p.c.r. de TAC. É possível concluir que o TMPTMA induz a uma maior formação de reticulação entre as cadeias do polímero do que o monômero TAC.

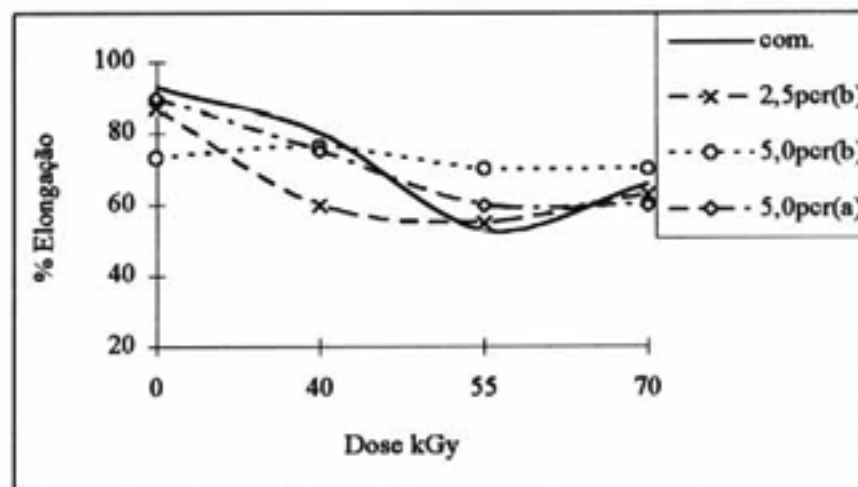


Figura 6. Influência da Concentração do TMPTMA (b) e do TAC (a) na % de Elongação dos Fios Irradiados.

Pode-se notar, observando-se as Fig. 5 e Fig. 6 que o TMPTMA, que apesar de ser um monômero acrílico metacrilato, causa uma diminuição pronunciada na flexibilidade do composto de PVC, mesmo quando irradiado com doses mais baixas. Isto demonstra que o grau de reticulação induzido por este monômero é bem mais alto, mesmo quando está presente em concentrações mais baixas.

As propriedades mecânicas apresentadas por estas formulações, depois de submetidas aos ensaios de envelhecimento, são mostradas nas Fig. 7 e Fig. 8.

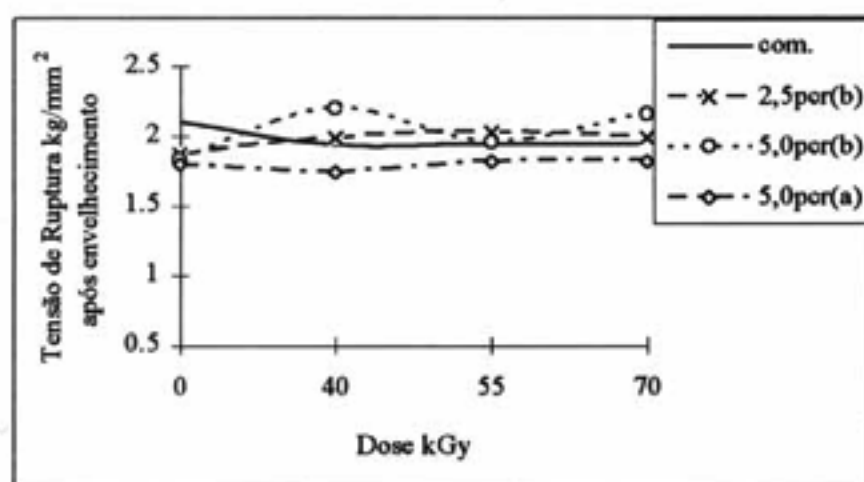


Figura 7. Influência da Concentração do TMPTMA (b) e do TAC (a) na Tensão de Ruptura dos Fios Irradiados após o Envelhecimento.

Os resultados mostrados na Fig. 7 indicam que mesmo após os ensaios de envelhecimento, as formulações contendo o monômero TMPTMA irradiadas com 40 kGy apresentaram uma Tensão de Ruptura bem superior aos valores apresentados pelo composto formulado com TAC e pela resina comercial. As amostras contendo 5 p.c.r. de TMPTMA, irradiadas com dose de 55 kGy, tiveram um decréscimo acentuado na Tensão de Ruptura, indicando que tornaram-se mais quebradiças.

A Fig. 8 apresenta os resultados da porcentagem de Elongação destes compostos, após o envelhecimento. A porcentagem de Elongação, de acordo com os dados da Fig. 8, para as amostras irradiadas com 40 kGy, apresentam valores bastante similares aos encontrados antes dos ensaios de envelhecimento com exceção, do composto de PVC formulado com 2,5 p.c.r. de TMPTMA, que apresentou um aumento significativo. Este fato pode indicar que como os ensaios de envelhecimento são realizados a altas temperaturas, os radicais livres presentes continuam a reagir, aumentando-se assim o grau de reticulação. Isto também pode ser observado, quando os outros compostos foram irradiados com 55 kGy e 70 kGy mas, em grau de menor extensão.

A concentração da carga (CaCO_3) afeta as propriedades mecânicas do isolante de PVC dos fios irradiados. Pelos resultados mostrados neste trabalho,

observou-se que as formulações contendo CaCO_3 na concentração de 40 p.c.r., apresentou melhores resultados.

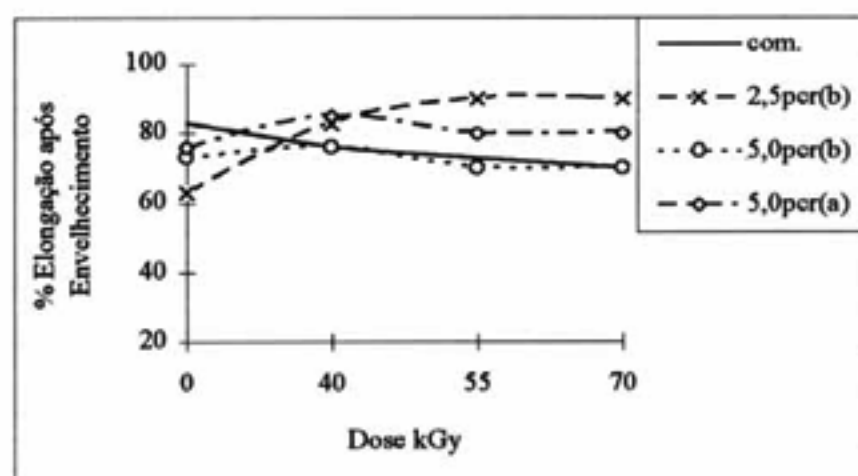


Figura 8. Influência da Concentração do TMPTMA (b) e do TAC (a) na Porcentagem de Elongação dos Fios Irradiados após o Envelhecimento.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que, é necessário adicionar concentrações mais alta de TAC às formulações, para que o isolante apresente propriedades mecânicas comparáveis à resina comercial, quando irradiados com dose de 40 kGy. No caso do TMPTA, baixas concentrações do monômero já apresentam resultados bons, mesmo quando irradiados com baixas doses. Os dois monômeros polifuncionais, como pode ser observado neste trabalho, apresentam eficiências diferentes na reticulação da resina de PVC. Portanto, a escolha ideal do monômero vai depender da especificação exigida para o fio ou cabo irradiado, dos custos envolvidos e da dose de radiação requerida.

Agradecimentos. Os autores agradecem a Agência Internacional de Energia Atômica, AIEA, pelo apoio financeiro dado a este trabalho. Agradecem também, ao Eng. Marcos Aurélio e Silva e a Eng. Zulmira Sálvia de Araújo da Metafil S.A. pela preparação dos compostos de PVC e pela realização das análises.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] McLAUGHLIN, W. L., BOYD, A. W., CHADWICK, K. H., McDONALD, J. C. e MILLER, A., **Dosimetry for Radiation Processing**. Taylor & Francis, London, 1989.
- [2] THORBURN, B., **Electron Beam Crosslinking Technology**. Wire Technology International, vol. 21, no. 4, p 36-38, 1993.

- [3] ZAMORE, A., **Successful Applications of Electron Beam Processing**. Wire Technology International, vol. 21, no. 6, p 46-50, 1993.
- [4] WIESNER, L., **Crosslinking of Heat Shrinkables, Plastic Tubes and Moulded Parts**. IAEA-TECDOC-454, p 87-109, IAEA, Vienna, 1988.
- [5] GOPAL, N. G. S., SHARMA, G., PATEL, K. M., **Sterilisation of Pharmaceutical and Disposable Products**. IAEA-TECDOC-454, p 15-67, IAEA, Vienna, 1988.
- [6] HELL, Z., RAVLIÉ, M., BOGDANOVIC, L., MALES, J., **Radiation Crosslinked Plasticized PVC-Pipes**. Radiat. Phys. Chem., vol. 22, no. 3-5, p 619-625, 1983.
- [7] SZULAK, C., **Acelerador de Elétrons: Cálculos para Determinação das Condições de Irradiação**. Comunicação Interna do IPEN, 1982, não publicado.

ABSTRACTS

The development of radiation crosslinkable resins requires a detailed study of additives that are added to the polymeric resin. The compounds that crosslink easily in the presence of organic peroxides and high temperature, do not present the same behaviour under irradiation. Polyvinyl chloride resin (PVC) presents a low commercial cost and, for this reason, is used in the preparation of wire and cables insulators. The ordinary PVC degrades under electron beam irradiation. If polyfunctional monomers are added to the formulation resin, the obtained compound crosslinks under irradiation. The obtained crosslinking degree presented in the irradiated insulator determines the mechanical properties of the wire and cable and, depends on the used monomer concentration and on the absorbed doses. During this research, two different polyfunctional monomers were studied: the triallyl cyanurate (TAC) and the trimethylolpropane trimethacrylate (TMPTMA) in different concentrations and their influence on the mechanical properties presented by irradiated PVC wires. This paper shows the obtained results with the Tensile Strength and Elongation Percentage tests presented by these formulations irradiated with 40 kGy, 55 kGy and 70 kGy doses.