

CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (PEBD) PROCESSADO E MODIFICADO PELA RADIAÇÃO GAMA

Ana C. F. Oliveira^{1,2}, Helio F. R. Ferreto¹ e Ademar B. Lugão¹

1 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA),
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-900, São Paulo, Brasil.

ana_feitoza@yahoo.com.br

2 Faculdades Oswaldo Cruz,
Rua Brig. Galvão, 540, 01151-000, São Paulo, Brasil.

RESUMO

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é um polímero semicristalino, flexível sintetizado a partir do etileno através de um processo de polimerização por radicais livres em condições de alta pressão e temperatura. A radiação gama apresenta uma alta penetração nos materiais poliméricos provocando o aparecimento de radicais livres. Este processo pode provocar no polietileno modificações em suas propriedades químicas e físicas. As amostras de polietileno de baixa densidade (PEBD) processado foram irradiadas na presença de ar com raios gama em uma fonte de ⁶⁰Co com doses de 5, 10, 20, 50 ou 100 kGy e taxas de dose a cerca de 5 kGy h⁻¹ em temperatura ambiente. Após a irradiação, foi necessário submeter às amostras a um tratamento térmico em uma estufa por 60 min a 100 °C para a recombinação e aniquilação dos radicais residuais. Os efeitos deste processo foram investigados levando em consideração: calorímetro diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TG), índice de fluidez, inchamento, fração gel e ensaios de tração-deformação.

1. INTRODUÇÃO

Desde o fim da Segunda Guerra mundial, o campo dos materiais foi revolucionado pelo advento dos polímeros sintéticos tais como plásticos, borrachas e fibras que podem ser produzidos a baixos custos e com propriedades físicas e químicas superiores aos materiais naturais [1].

O polietileno de baixa densidade apresenta muitas ramificações, as moléculas podem conter alguns monômeros de eteno, até centenas de milhares de monômeros. Os produtos deste material têm baixa reatividade química e são termoplásticos, isto é, sujeitos à mudança reversível de fase pela ação do calor [2].

A capacidade de penetração da radiação nos materiais poliméricos pode originar uma variedade de estados excitados, os quais podem dar sequência a uma série de reações químicas como polimerização, reticulação, enxerto, degradação. O controle destas reações através da seleção adequada dos reagentes e das condições de irradiação constitui um conjunto de técnicas que permitem adequar as propriedades dos polímeros a aplicações específicas, surgindo assim novos materiais. [3,4,5].

Este trabalho tem como finalidade estudar os efeitos da radiação gama no polietileno de baixa densidade (PEBD) processado em atmosfera de Ar e suas caracterizações de acordo com as propriedades básicas de identificação de polímeros, tais como índice de fluidez, inchamento,

fração gel, calorimetria exploratória diferencial (DSC), termogravimetria (TGA) e ensaios mecânicos de tração-deformação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Utilizou-se o polietileno de baixa densidade (PEBD) processado em forma redonda e “gravata”, proveniente da BRASKEN indústria petroquímica, em forma de grãos.

Os recipientes utilizados para irradiação foram sacos plásticos de nylon que têm estanqueidade ao oxigênio. As amostras foram irradiadas no irradiador industrial de ^{60}Co da CBE/EMBRARAD — Empresa Brasileira de Radiação, que tem uma atividade em torno de 800.000 Ci e taxa de dose de cerca de 5 kGy/h ($1,03 \times 10^{10}$ MBq).

2.2. Métodos

O método para o processamento das amostras:

Preparou-se na prensa hidráulica corpos de prova, redondos e na forma de gravatas de polietileno de baixa densidade.

As amostras de PEBD processado em forma redonda e “gravata” foram irradiadas a dose de 5, 10, 20, 50 ou 100 kGy, à temperatura ambiente com taxa de dose de 5 kGy/h. Após a irradiação as amostras foram submetidas a um tratamento térmico em uma estufa por 60 min a 100 °C para a recombinação e aniquilação dos radicais residuais.

2.3. Caracterização do PEBD processado

2.3.1. Índice de Fluidez.

A análise do índice de fluidez das amostras foi realizada em um equipamento CEAST IFM, de acordo com a norma ASTM D1238-04C, cujo equipamento estava programado para fazer dez cortes, um por minuto, do material fundido.

2.3.2. Inchamento

Para o cálculo do inchamento, utilizou-se a seguinte Equação (1):

$$\text{Inchamento (\%)} = ((D_p - 2)/2) * 100 \quad (1)$$

onde D_p é o diâmetro do polímero e o diâmetro da matriz é 2 mm.

2.3.3. Fração gel

Colocam-se as amostras em um frasco em sistema de refluxo por 24 horas, que consiste na ebulição do solvente a 135 °C. Durante a extração, a fração reticulada (fração gel) não se dissolveu no solvente, e, portanto permaneceu retida na tela de aço, enquanto que a fração

não reticulada foi dissolvida, migrando para o solvente xileno. Em seguida secam-se as amostras em estufa a 60 °C por aproximadamente 20 horas. As embalagens foram novamente pesadas até peso constante. Segue-se os procedimentos da norma ASTM D 2765 e a fração gel é calculada aplicando-se a Equação 2:

$$\text{Fração gel (\%)} = (M_f / M_i) * 100 \quad (2)$$

onde, M_f é a massa final e M_i é massa inicial de cada amostra.

2.3.4. Calorímetro diferencial de varredura (DSC)

As análises de DSC foram realizadas em um equipamento Mettler Toledo. As amostras foram aquecidas de 25 °C á 150 °C com taxa de 10 °C/min, mantidas a 150 °C por 5 min, em seguida as amostras foram resfriadas até 25 °C a taxa de 50 °C/min, e posteriormente aquecidas seguindo o mesmo processo citado acima de acordo com a norma ASTM D3418-08.

2.3.5. Análise Termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG)

As amostras foram aquecidas a 10 °C/min sob aquecimento de 25 a 600 °C, sob atmosfera O₂, de 50 mL/min. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico da Mettler Toledo, modelo TGA/SDTGA 851e.

2.3.6. Ensaio de tração-deformação.

Os ensaios mecânicos foram executados em máquina universal de ensaios EMIC modelo DL 3000 com velocidade de deformação de 2.10⁻²s⁻¹. A deformação longitudinal é medida por extensômetro e sistema de vídeo-tração, segundo norma ASTM D 638-03.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A necessidade do uso das amostras redondas e gravatas por estarmos estudando amostras que passaram por um tipo de processamento, neste caso, foram aquecidas, fundidas e resfriadas. Serão apresentados os principais e comuns dados que caracterizam os polímeros.

Observa-se na fig. 1 que o índice de fluidez diminui à medida que aumenta as doses de radiação indicando o aumento de ligações cruzadas, ou seja, com a elevação das doses de radiação aumenta-se a dificuldade do material em fundir sendo assim justificada a ausência de valores de índice de fluidez em doses acima de 10 kGy. E durante a análise de fração gel houve uma maior fração de massa reticulada em doses mais elevadas de radiação, sendo assim a fração gel e o índice de fluidez são inversamente proporcional.

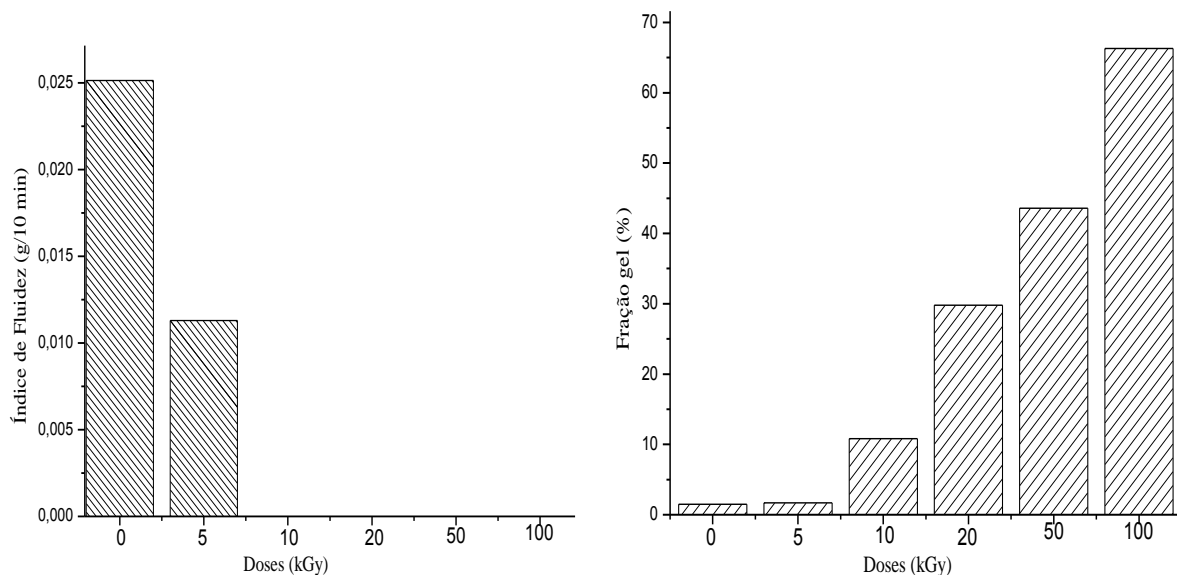


Figura 1. Gráficos de índice de fluidez e porcentagem de gel do PEBD processado em função das doses de radiação.

Na fig. 2 pode ser observado que houve uma diminuição de inchamento à medida que aumenta a dose de radiação, acredita-se que esta redução tenha sido provocada pelo processamento do PEBD, pois esse processo deixou as cadeias moleculares mais empacotadas reduzindo o número de ramificações do polímero e desta forma ocupa menor volume livre. Já a porcentagem de cristalinidade do PEBD processado diminuiu com aumento de radiação devido à formação de ligações cruzadas que diminuíram as regiões amorfas.

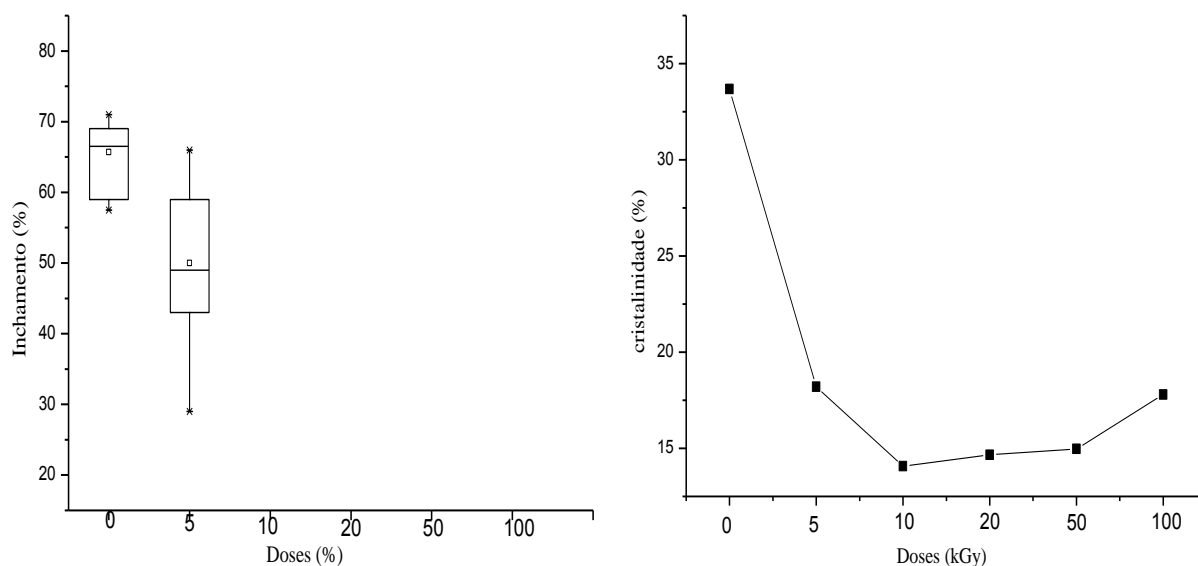


Figura 2. Gráficos de porcentagens do Inchamento e da cristalinidade do PEBD processado em função das doses de radiação.

Na tabela 1 mostra o resumo das análises de DSC, na qual T_f é a temperatura de fusão dos materiais modificados pela radiação não apresentam uma variação significativa.

Tabela 1- Resumo das análises de DSC.

Doses (kGy)	T _f (°C)	X _c (%)
0	112,51	33,68
5	110,75	18,20
10	113,52	14,08
20	110,73	14,66
50	111,24	14,97
100	109,70	17,79

Na fig. 3 observa-se a associação das curvas termogravimetria (TG) e termogravimetria derivada (DTG), que evidenciam as inflexões da TG e, portanto sutis variações de massa são enfatizadas e são identificas a faixa de temperatura que ocorre a perda de massa da amostra. Como utilizou-se O₂ o material é totalmente convertido em CO₂. [6].

A amostra de PEBD processado não irradiado tem cinco picos, sendo que o primeiro a 280 °C e o quinto a 540 °C indicam reações lentas e os outros três picos compreendidos entre 380°C a 460 °C são reações rápidas. Com o aumento da dose de radiação os picos se movimentam para a direita e a cinética das reações vai diminuindo até a dose 20 kGy, pois a partir dessa dose de radiação as reações começam a ocorrer em um único estágio com temperatura de 440 °C. Essa movimentação dos picos em direção a temperaturas mais elevadas indica que houve a predominância das ligações cruzadas em relação à cisão no processo de irradiação, neste caso precisa de mais energia para quebrar as ligações, confirmando os resultados de índice de fluidez e fração gel.

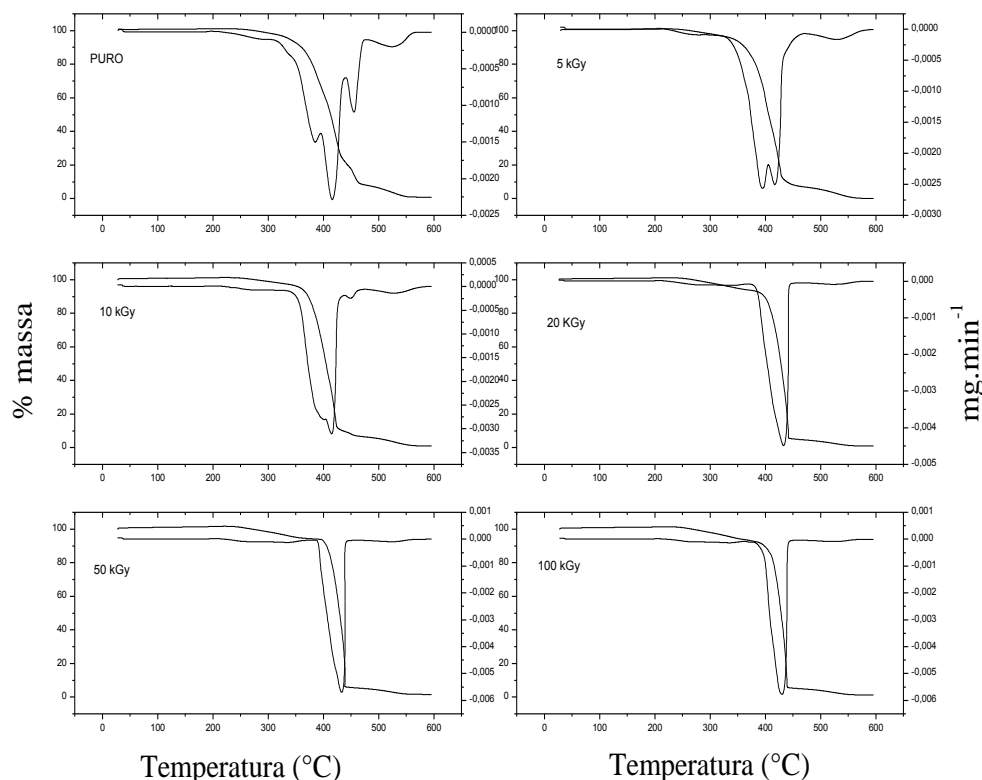


Figura 3. Curvas de TG-DTG em função da temperatura do PEBD processado sem irradiar e irradiado com doses de 5, 10, 20, 50 ou 100 kGy.

Aplicaram-se ensaios de tração-deformação em amostras de PEBD processado com a intenção de descobrir o ponto de tensão máxima que o material permanece com deformação elástica, pois a partir deste ponto se inicia a deformar plástica. Como pode ser visto na fig. 4 houve uma diminuição de tensão e deformação do material irradiado se comparado com o polietileno de baixa densidade processado sem radiação, o PEBD irradiado está mais fragilizado.

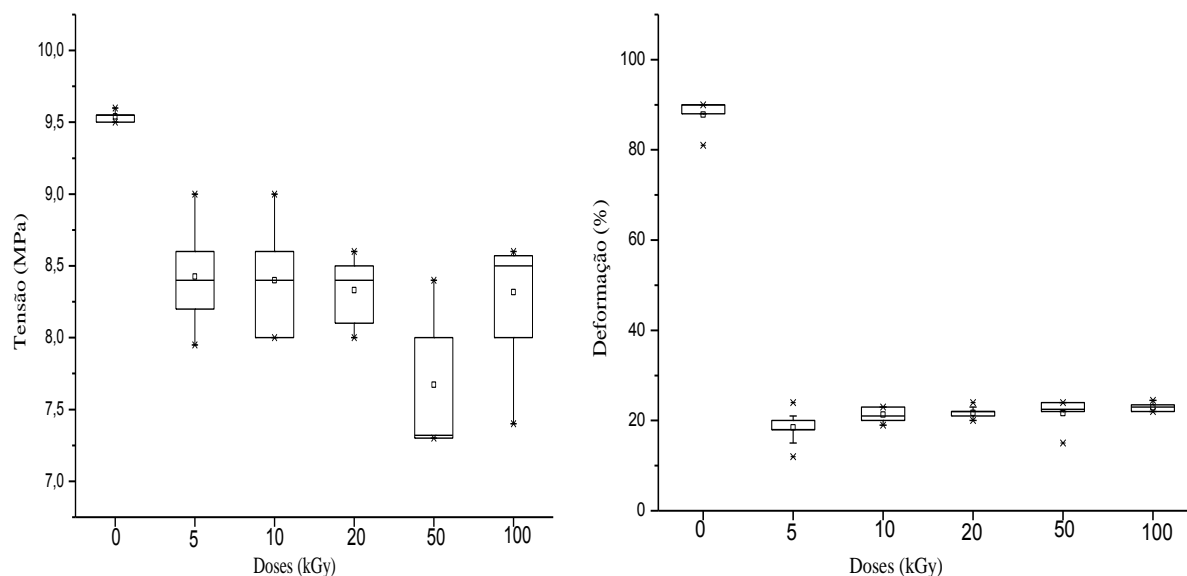


Figura 4. Gráficos de Tensão e Deformação do PEBD processado em função das doses de radiação.

4. CONCLUSÃO

Através da caracterização do polietileno de baixa densidade processado usando os métodos de índice de fluidez, inchamento, fração gel, DSC, TG-DTG e ensaios de tração-deformação foi possível identificar as mudanças de propriedades do material provocadas pela radiação.

Conhecendo as propriedades desses novos materiais, pode-se escolher aquele que melhor atende a aplicação desejada.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CBE/EMBRARAD – Empresa Brasileira de Radiação pela irradiação. CNPq pela bolsa de Iniciação Científica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. W. D. CALLISTER JR; *Ciência e engenharia de materiais uma introdução*, 7ªed., 2008.
2. S. V. CANEVAROLO JR, *Ciência dos polímeros, Um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, 2002.

3. A. CHAPIRO, *High Polymers: Radiation chemistry of polymer systems*. New York, N. Y: In: MARK, H. and MARVELL, C. S.: Interscience, p. 596-691, 1962.
4. L. M. FERREIRA, *Preparação de suportes poliméricos com aplicação prática na indústria, utilizando a técnica de copolimerização de enxerto por radiação gama*, tese de licenciatura em química tecnológica da faculdade de ciências da universidade de Lisboa, 1994.
5. S. V CANEVAROLO JR, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, p. 210-220, 2004.