

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Este exemplar corresponde à redação final da tese defendida por Derval dos Santos Rosa e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 6 de setembro de 1991



Prof. Dr. Fernando Galembeck

**Modificação de polietileno de baixa densidade,
polipropileno isotático e suas blendas, por
radiação gama**

TESE DE MESTRADO

AUTOR : Derval dos Santos Rosa

Orientador: Prof. Dr. Fernando Galembeck
CAMPINAS
1991

BC-9110957

* À **Inês**, pelo carinho, apoio e pela compreensão da minha ausência em alguns momentos. Agradeço também pelo amor, que nos possibilitou termos aquilo que é o mais importante das nossas vidas :

Carolina e Camila;

* Às minhas filhas pela paciência ao entender que, em algumas horas o papai não podia brincar;

* Aos **meus pais** por tudo que me ensinaram e incentivaram, durante toda minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, devo aqui ressaltar que este trabalho, só teve a sua realização possível devido ao apoio, à ajuda e ao empenho de várias mãos, que unidas me ajudaram a construir esta tese, colaborando não só com material e técnicas, mas também com interesse e carinho.

Meus sinceros agradecimentos :

- ao Prof.Dr.Fernando Galembeck, pela orientação segura, pelo respeito com que tratou o meu trabalho, pelas sugestões, críticas e opiniões ;

- ao José Henrique de Oliveira, Chefe do Departamento de Rede Externa do CPqD-Telebrás, Jorge Bertolino Filho, Assistente do DRE-CPqD e Fernando L.C. Miquelino, Coordenador de Área de Materiais de Rede Externa, pelo apoio e pela oportunidade oferecida de conclusão desta tese ;

- ao Sr. Joel Pereira de Araujo, Chefe Desenvolvimento de Mercado Compostos de Polipropileno da PPH, pelo fornecimento das amostras ;

- ao Prof.Dirceu Martins Vizeu, Diretor Técnico da Empresa Brasileira de Radiações S/A, pela irradiação das amostras ;

- A Profa. Dra. Suzana Pereira Nunes pela incentivo no inicio deste trabalho;

- a todos os colegas de trabalho especialmente ao Volponi e Francisco Siqueira (pelo apoio na informática), Sebastião (pelo apoio técnico), Fátima, Renata, Lilian e Morelli (pela digitação), Sônia (nos infravermelhos), Manuel (pelos DSC), Elizabeth e Valmir (pelos desenhos), José Elio (nas fotos), Miguel, Joceli, Sirney, J. Eduardo e amigos que não mencionei, mas que de uma forma ou de outra, me ajudaram com incentivo, amizade e palavras de apoio sem as quais eu não teria, com certeza, forças para chegar ao fim.

ÍNDICE

	Página
AGRADECIMENTOS	ii
ÍNDICE	iv
RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
ABREVIACÕES E SÍMBOLOS UTILIZADOS	x
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Polietileno	1
1.2. Polipropileno	4
1.3. Blendas poliméricas	6
1.4. Reticulação de polímeros	9
1.4.1. Métodos de reticulação de polímeros .	9
i)- Reticulação via peróxidos	9
ii)- Reticulação via silano	10
iii)- Reticulação por enxofre ou compos-	
tos doadores de enxofre	10
iv)- Reticulação por radiação	10
1.4.2. Comparação da reticulação pelo proces-	
so convencional com a reticulação por	
radiação	11
i)- Nível de produção	11
ii)- Consumo de energia	12
iii)- Versatilidade	12
iv)- Ganho em lay-out	13

v)- Sub-produtos de reticulação	13
vi)- Formulação de misturas	13
vii)- Materiais	14
viii)- Custos	14
1.4.3. Métodos de determinação do grau de re- ticulação	14
1.5. Utilização de radiação	15
1.5.1. Fontes de radiação	15
1.5.2. Equipamentos de radiação	17
1.5.3. Dosagem de radiação	21
1.5.4. Irradiação de polímeros	25
i)- Evolução de gases	27
ii)- Cisão de cadeias	28
iii)- Reticulação das cadeias	30
iv)- Degradação de polímeros	31
1.6. Espectrofotometria de infravermelho	32
1.6.1. Homogeneidade da mistura	32
1.6.2. Índice de carbonila	36
1.7. Calorimetria diferencial de varredura	39
1.8. Densidade	40
1.9. Ensaio mecânicos	41
1.10. Objetivo do trabalho	42
2. PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS	44
2.1. Materiais , equipamentos, nomenclatura, pre- paração e irradiação das amostras	44
2.1.1. Materiais	44
2.1.2. Equipamentos	45

2.1.3. Nomenclatura	45
2.1.4. Preparação das blendas	46
2.1.5. Preparação dos corpos de prova	46
2.1.6. Irradiação das amostras	47
2.2. Avaliação das amostras iniciais e irradiadas.	47
2.2.1. Calorimetria diferencial de varredura.	48
i)- Procedimento	48
ii)- Condições das medidas	48
iii)- Termogramas	50
iv)- Temperaturas e entalpias de fusão e de cristalização	55
v)- Grau de cristalinidade	61
2.2.2. Espectrofotometria de infravermelho ..	65
i)- Procedimento	65
ii)- Determinação do grau de uniformidade.	66
iii)- Índice de carbonila	68
2.2.3. Ensaio mecânicos	71
i)- Procedimento	71
ii)- Alongamento máximo, módulo de Young e tensão máxima	72
2.2.4. Densidades	79
i)- Resultados	79
ii)- Grau de cristalinidade	80
2.2.5. Determinação do grau de reticulação .	83
i)- Procedimento	83
ii)- Resultados	85
2.2.6. Determinação de massa molar.....	88

i)- Procedimento	88
ii)- Resultados	89
2.2.7. Microscopia eletrônica de varredura ..	89
i)- Procedimento	89
ii)- Resultados	90
3. DISCUSSÃO	92
3.1. DSC	92
3.2. Espectrofotometria de infravermelho	96
3.3. Propriedades mecânicas	97
3.4. Densidade	101
3.5. Determinação do grau de reticulação	102
3.6. Massa molar	103
3.7. Microscopia eletrônica de varredura	104
4. CONCLUSÃO	105
5. PERSPECTIVAS	106
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	107
7. APÊNDICE	120

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo principal estudar o efeito da radiação gama de uma fonte de ^{60}Co sobre polietileno de baixa densidade (PEBD TN 3003 da Petroquímica Triunfo), polipropileno isotático (PP 6531 da Companhia Industrial de Polipropileno) e suas blendas. As modificações estruturais foram acompanhadas utilizando-se espectrofotometria de IV, DSC, ensaios de tração, determinação de densidade e microscopia eletrônica de varredura. A radiação provoca a reticulação do PEBD, que tem como resultado o aumento na tensão máxima, na elongação máxima e no módulo de Young. Já no caso de PP, doses até 75 kGy produzem pequeno aumento na tensão máxima, sem redução significativa na solubilidade em tolueno; doses maiores provocam reticulação, grande aumento no índice de carbonila e significativa diminuição na tensão máxima. As blendas, que são bifásicas, mostram dois tipos de comportamento: análogo ao do PEBD ou ao do PP, dependendo de qual dos polímeros forma a fase contínua na blenda.

ABSTRACT

This is a study on the effect of gamma radiation (from a ^{60}Co source) on LDPE, i-PP and their blends. Samples were prepared by extrusion and injection, and subjected to radiation. Their transformations were followed by using IR spectra, DSC, tension-elongation measurements, density determinations and scanning electron microscopy. Under radiation, PEBD is cross-linked and its maximum tension, maximum elongation and Young modulus are increased. In the case of i-PP, doses up to 75 kGy have little effect either on maximum tension or in solubility in toluene; greater doses cause cross-linking, a large increase in the carbonyl index and a decrease in maximum tension. The LDPE-iPP mixtures are biphasic, and their mechanical behavior after being subjected to radiation is analogous to that of either polymer, depending on which component makes the continuous phase in the mixture.

ABREVIACÕES E SÍMBOLOS UTILIZADOS

- A = zona do corpo de prova com comportamento elástico
- A_{PEBD} = absorvância atribuída ao polietileno de baixa densidade
- A_{pp} = absorvância atribuída ao polipropileno isotático
- B_{1y} = zona do corpo de prova com comportamento plástico e alongamento uniforme
- B_2 = zona do corpo de prova com comportamento plástico e alongamento não uniforme
- C.V. = vulcanização contínua
- ^{60}Co = cobalto sessenta
- D = índice de polidispersão
- d_{am} = densidade do polímero totalmente amorfo
- d_{cr} = densidade do polímero totalmente cristalino
- d_{obs} = densidade do polímero, observada
- DSC = calorimetria diferencial de varredura
- ΔH = entalpia de fusão
- ΔH_m = entalpia de fusão da amostra
- ΔH_o = entalpia de fusão do polímero perfeitamente cristalino
- ΔH_1^1 = entalpia de fusão do polipropileno na primeira corrida
- ΔH_1^2 = entalpia de fusão do polipropileno na segunda corrida
- ΔH_2^1 = entalpia de fusão do polietileno de baixa densidade na primeira corrida

ΔH_2^2 = entalpia de fusão do polietileno de baixa densidade na segunda corrida

ΔH_{c1} = entalpia de cristalização do polipropileno

ΔH_{c2} = entalpia de cristalização do polietileno de baixa densidade

E_y = alongamento total

E_{r1} = alongamento na ruptura

GPC = cromatografia por permeação em gel

IC_{PEBD} = índice de carboníla do polietileno de baixa densidade

IC_{pp} = índice de carboníla do polipropileno

iPP = polipropileno isotático

IV = infravermelho

M_n = média numérica da massa molar

M_w = média ponderal da massa molar

M_z = média z da massa molar

PE = polietileno

PEAD = polietileno de alta densidade

PEBD = polietileno de baixa densidade

PMMA = poli (metacrilato de metila)

PP = polipropileno

PVC = poli (cloreto de vinila)

PVDF = poli (fluoreto de vinilideno)

PS = poliestireno

S = estimativa do desvio padrão

SAXS = espalhamento de raios X (pequeno ângulo)

σ_r = tensão na ruptura

σ_y = tensão máxima

T_{c_1} = temperatura de cristalização do polipropileno

T_{c_2} = temperatura de cristalização do polietileno de densidade

T_d = temperatura de decomposição

$T_{f_1}^1$ = temperatura de fusão do polipropileno, obtida na primeira corrida

$T_{f_1}^2$ = temperatura de fusão do polipropileno, obtida na segunda corrida

$T_{f_2}^1$ = temperatura de fusão do polietileno de baixa densidade, obtida na primeira corrida

$T_{f_2}^2$ = temperatura de fusão do polietileno de baixa densidade, obtida na segunda corrida

U.V. = ultra-violeta

1. INTRODUÇÃO

1.1. Polietileno

Polietileno (PE) é um polímero termoplástico da família das poliolefinas, produzido através da polimerização do etileno e que foi descoberto em 1933. Os polietilenos comerciais foram produzidos exclusivamente pelo processo de alta pressão, até meados de 1950 ⁽¹⁾. Em 1954 duas outras rotas de síntese foram desenvolvidas; uma usando catálise com óxidos metálicos (Processo Phillips) e outra usando alquilalumínio (Processo Ziegler). Por estes processos, os polímeros são preparados a baixas temperatura e pressão e com modificações estruturais que fazem com que tenham características diferentes das do polietileno fabricado pelo processo de alta pressão.

Com relação à fórmula química do PE, trata-se de uma molécula simples de cadeia longa na qual as moléculas de etileno são entreligadas durante a polimerização. As moléculas de polietileno podem apresentar ramificações. O grau de ramificação das cadeias e o comprimento das cadeias laterais têm influência decisiva sobre as características deste polímero ⁽²⁾.

Convencionalmente, polietileno de baixa densidade (PEBD) é preparado por polimerização do etileno sob alta pressão (de 200 a 350 MPa) e apresenta um grau de

entre 40% e 80%, dependendo do processo de polimerização e da sua história térmica. O polietileno de alta pressão, também denominado polietileno de baixa densidade (PEBD), apresenta um grau de cristalinidade de 40% a 55%, com uma densidade de 0,915 a 0,930 g/cm³. Já o polietileno de baixa pressão, também denominado polietileno de alta densidade (PEAD), atinge um grau de cristalinidade de 60 a 80%, com uma densidade de 0,94 até 0,965 g/cm³.

As características do polietileno dependem, predominantemente da densidade, do peso molecular e da distribuição deste.

À medida que aumenta a densidade (maior cristalinidade), elevam-se:

- a temperatura de fusão dos cristalitos
- a resistência à tração
- o módulo de elasticidade (rigidez), a dureza
- a estabilidade aos solventes
- a impermeabilidade aos gases e vapores

Em contrapartida, diminuem a resistência ao impacto, a permeabilidade e a resistência ao tensofissuramento.

Com o aumento do peso molecular, aumentam a resistência ao impacto, a resistência à ruptura e o alongamento à ruptura.

1.2. Polipropileno

O polipropileno (PP), que é um material usado industrialmente, foi obtido pela primeira vez por G.Natta (1954). É um termoplástico da família das poliolefinas e pode ser produzido através da polimerização do propeno utilizando-se para isto um catalisador do tipo Ziegler⁽¹⁾. O processo de polimerização produz três diferentes configurações (ilustradas na figura 1)⁽³⁾:

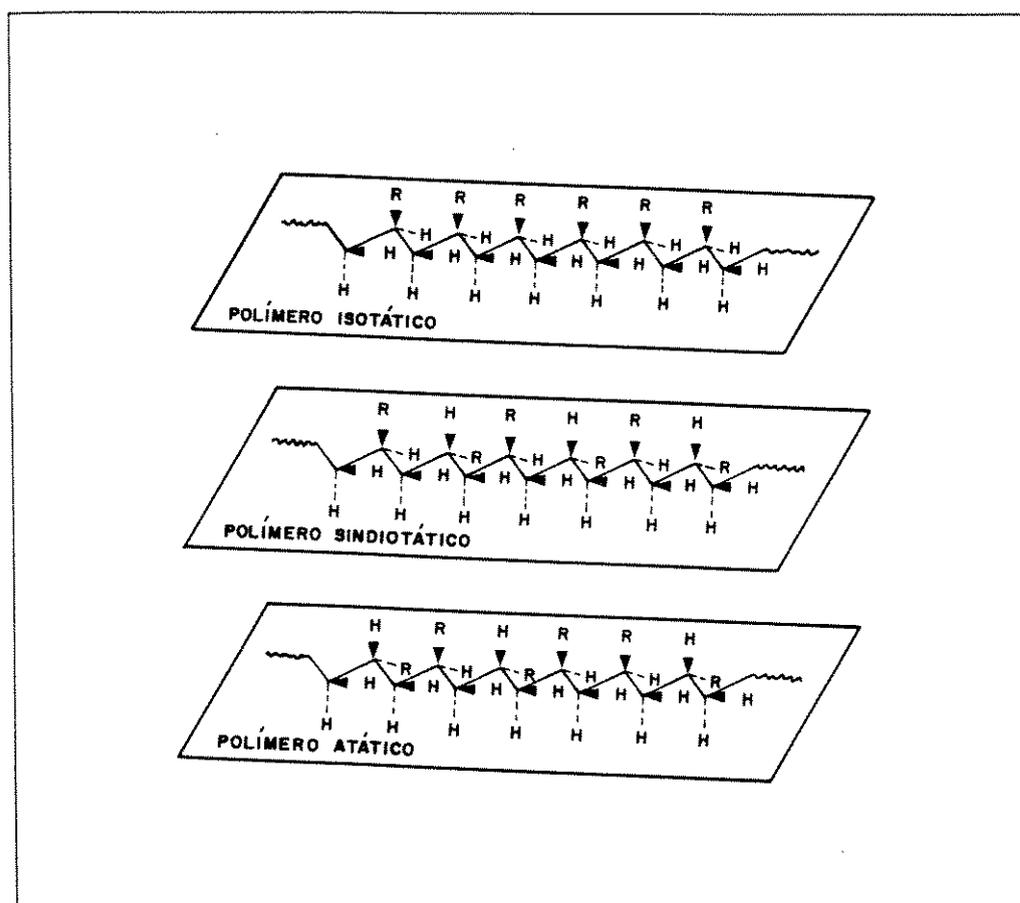


Figura 1 : Formas isoméricas configuracionais do polipropileno , onde $R = -CH_3$

- O polipropileno atático é um material amorfo (não cristalino), dúctil (e até mesmo pegajoso) com pouca ou nenhuma resistência física sendo um sub-produto da reação de polimerização Ziegler e o produto de polimerização radicalar⁽¹⁾.

- O polipropileno isotático é o de maior interesse prático. É altamente cristalino, apresenta alto ponto de fusão, é rígido e insolúvel à temperatura ambiente, tendo boa solubilidade acima de 80 graus Celsius em solventes como o xileno, decalina e outros hidrocarbonetos⁽¹⁾.

- O polipropileno sindiotático também é facilmente cristalizado, porém não é frequentemente encontrado devido à relativa facilidade de formação do polímero isotático. Entretanto este tipo (cristalino) tem uma densidade menor, a temperatura de fusão é aproximadamente 20 graus Celsius inferior e é mais solúvel em hidrocarbonetos que o PP isotático.

Como muitos polímeros, o PP é susceptível ao ataque pelo oxigênio durante a sua síntese, armazenamento, processamento e uso como produto final. Nestes processos, que deterioram gradativamente as propriedades dos polímeros, acontecem cisões, ramificações e reações de reticulação das cadeias poliméricas⁽⁵⁾.

No processo de oxidação, a etapa de iniciação pode ocorrer com maior probabilidade, no caso do PP, uma vez

que o polímero contem hidrogênios reativos. Assim a mais baixa estabilidade oxidativa do polipropileno comparada à do polietileno pode ser explicada pelos átomos de H ligados aos carbonos terciários⁽⁵⁾.

1.3. Blendas poliméricas

O termo "blenda polimérica" pode ser usado para designar uma mistura de dois polímeros, sem que ocorra um elevado grau de ligação covalente entre eles^{(6),(7)}. Historicamente, o método de obtenção mais simples e antigo envolve a mistura mecânica, em que um plástico e um elastômero não reticulado são misturados juntos em sistemas de rolos ou sob extrusão⁽⁶⁾. Basicamente o processo de mistura de dois homopolímeros necessita de pelo menos três equipamentos principais : um misturador (blender), uma extrusora e um granulador ⁽⁸⁾.

Uma blenda polimérica pode ser qualificada segundo seu estado de mistura, como homogênea ou heterogênea. As blendas heterogêneas podem ser compatíveis ou incompatíveis⁽⁹⁾. Numa blenda compatível, as suas fases têm uma baixa tensão interfacial e boas propriedades mecânicas, enquanto que nas blendas incompatíveis as propriedades mecânicas finais apresentam valores bem abaixo daqueles dos componentes individuais⁽⁹⁾. Nas blendas a miscibilidade dos componentes até a homogeneização completa ou obtenção de uma só fase é uma situação pouco provável. A maior parte das misturas binárias de polímeros não é miscível a nível molecular.

Quando ocorre heterogeneidade, o grau de dispersão das fases dentro do sistema passa a ser bastante importante. Num sistema polimérico consistindo de duas ou mais fases, a compatibilidade entre os componentes é um fator determinante de propriedades físico-mecânicas do produto final. Portanto, o nível de miscibilidade, o grau de dispersão e a compatibilidade entre os componentes são os principais fatores que devem ser considerados no desenvolvimento de uma blenda polimérica.

A miscibilidade pode ocorrer quando as estruturas moleculares dos componentes proporcionam interações específicas entre as moléculas dos dois (ou mais) componentes⁽⁸⁾. Por exemplo, as blendas de PVDF e PMMA são homogêneas devido às pontes-hidrogênio formadas entre o PVDF (doador) e o PMMA (acceptor)⁽¹⁰⁾.

Através da relação entre a compatibilidade e as propriedades mecânicas, podemos classificar o comportamento das blendas como : aditivo, sinérgico e incompatível⁽⁹⁾.

O comportamento aditivo é verificado quando um polímero é misturado com outro polímero e a propriedade medida é uma média ponderada dos valores dos mesmos, em que a ponderação é dada pela composição.

O comportamento sinérgico ocorre quando alguma propriedade de uma blenda com uma determinada composição é superior à de ambos os polímeros puros, ou seja, existe

um máximo na curva de propriedade versus composição. Em determinadas blendas poliméricas, observa-se que algumas propriedades exibem valores inferiores aos valores dos componentes puros. Esta situação usualmente ocorre quando existe um baixo grau de adesão, ou seja, de interação interfacial entre os componentes. Tal comportamento é característico de blendas poliméricas incompatíveis. Portanto para se desenvolver propriedades mecânicas superiores em um sistema polimérico de dois componentes, estes não devem ser tão incompatíveis a ponto de não se "molharem", nem tão solúveis a ponto de formarem uma fase homogênea. A maioria dos sistemas importantes atuais são compatíveis. Para isto, um pequeno (mas não muito conhecido) grau de mistura (ou ligação interfacial) é necessário, o que é obtido introduzindo polímeros enxertados ou copolímeros de bloco⁽⁶⁾.

Há muitos exemplos de blendas obtidas por mistura mecânica simples, nas quais um componente termoplástico usualmente predomina, e um elastômero se acha disperso em partículas de dimensões da ordem de alguns micrômetros. A ação do cisalhamento, durante a mistura mecânica, também gera radicais livres. Os radicais livres reagem em sequência para formar um pequeno número de enxertos químicos entre os dois componentes. A quantidade e a importância do material enxertado obviamente depende do modo exato de "mistura"⁽⁶⁾.

Entre alguns métodos usados para aumentar a compatibilidade em blendas podemos citar :

- Promover reações de reticulação entre os componentes. A reticulação impede a separação de fases após a mistura, dando uma característica de termofixo para a blenda.

- Adição de "agentes compatibilizantes ", normalmente um copolímero em bloco, que reduz a tensão interfacial entre os componentes do sistema⁽⁹⁾.

1.4. Reticulação de polímeros

A reticulação, muitas vezes, melhora as propriedades mecânicas e térmicas^{(11),(12)} e previne a deformação do material sob esforço mecânico, sendo que pode ser conseguida através de diferentes métodos.

1.4.1. Métodos de reticulação de polímeros

i) - Reticulação Via Peróxidos ⁽¹³⁾

É um processo termoquímico, industrialmente realizado por vulcanização contínua sob vapor de água ("C.V. - continuous vulcanization") . Imediatamente após a extrusão , o produto (por exemplo : cabo telefônico) entra num tubo de vapor pressurizado (da ordem de 6 a 20 Kgf/ cm²) com vapor de água ou nitrogênio sob

aquecimento elétrico (160 a 290 °C). O comprimento do tubo é da ordem de 60 a 100 m, na maioria dos casos.

ii) - Reticulação via silano

Ocorre separadamente da fase de extrusão . O material polimérico é enxertado com silanos que sob ação de catalisadores e níveis de umidade adequados sofrem hidrólise (formando silanóis) seguida de condensação destes (formando siloxanos), o que promove a reticulação . A reticulação depende da umidade relativa, temperatura, do tempo de permanência e da constante difusão de água no material.

iii) - Reticulação por enxofre ou compostos doadores de enxofre ⁽¹⁴⁾

É um processo no qual o material polimérico contém enxofre ou compostos que, ao se decomporem sob o efeito da temperatura, liberam enxofre. Sob condições adequadas de temperatura, umidade e pressão, sofrem o processo conhecido como vulcanização.

iv) - Reticulação por radiação ^{(11),(13)}

É um processo iniciado pela abstração de átomos de hidrogênio das cadeias poliméricas, por força da ação da

radiação. O mecanismo mais aceito de reticulação por radiação baseia-se em radicais livres, conforme ilustram as reações [2], [3], [4] e [5] do item 1.5.5. Os radicais livres surgem como um resultado de cisões das ligações, sendo que sempre aparecem em pares. A vida destas espécies é extremamente curta.

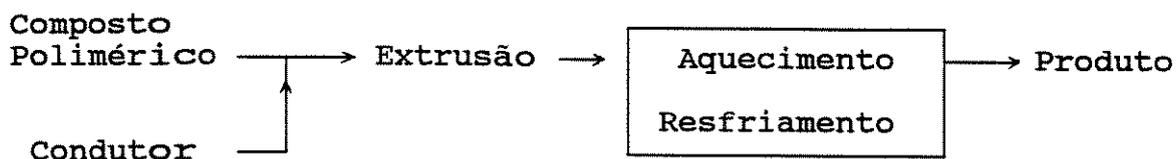
1.4.2. Comparação da reticulação pelo processo convencional com a reticulação por radiação^{(12),(13),(15),(16)}

De uma maneira geral, comparando-se a reticulação por radiação com um processo convencional tem-se as seguintes vantagens:

i) - Nível de produção (por exemplo em Km de cabo/hora)

O processo "C.V." inclui as etapas de extrusão e de reticulação contínua numa câmara cheia de vapor de água (conforme figura 02). Desse modo, as velocidades de extrusão e de passagem pelo tubo de vapor sendo relativamente baixas, fazem com que haja uma redução na eficiência do processo como um todo. (Exemplo: cabos de baixa tensão até 1 KV - velocidade em processo C.V. = 60 a 200 m/min. versus 100 a 600 m/min. em processo de radiação).

PROCESSO QUÍMICO (CV)



PROCESSO POR IRRADIAÇÃO

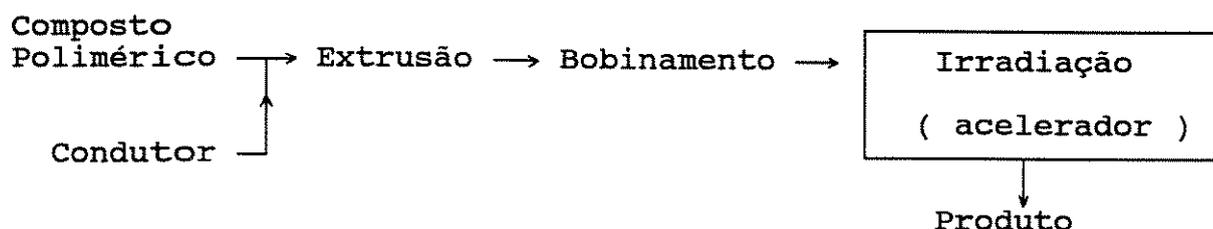


Figura 02 : Fluxograma do processo de irradiação e do processo termoquímico convencional (C.V.) de manufatura de fios e cabos elétricos.⁽¹³⁾

ii) - Consumo de energia

Em termos absolutos , é possível uma redução de consumo de energia da ordem de 2 para 5 em relação ao processo "C.V.". Entretanto , a energia consumida por radiação é 100 % elétrica, enquanto que em C.V. parte do aquecimento pode ser feito a vapor.

iii) - Versatilidade

Um sistema de reticulação por radiação pode trabalhar com uma larga gama de dimensões e formas dos

cabos, sem que sejam necessárias alterações substanciais no equipamento. A irradiação de pequenos lances também pode ser realizada economicamente.

iv) - Ganho em "lay-out"

Industrialmente, requer-se um espaço muito menor para instalar um sistema de radiação. Em C.V. é necessário acomodar um equipamento longo e relativamente estreito, o tubo de vapor).

v) - Sub-produtos de reticulação

O processo de radiação dispensa o uso de certos reagentes químicos (peróxidos), que geram subprodutos indesejáveis que reduzem as propriedades elétricas do isolante. Entretanto, em muitos casos, dependendo do polímero base e da existência de coagentes de reticulação, alguns subprodutos podem também ser gerados neste processo.

vi) - Formulação de misturas

As misturas podem ser formuladas de modo a se obter propriedades melhores, sem a preocupação com componentes sensíveis ao calor empregados no sistema "C.V." (por exemplo: peróxidos). Adicionalmente a coloração das misturas é facilitada, e não ocorrem problemas de manchamento de cores claras como os que ocorrem no processo "C.V.".

vii) - Materiais

Uma maior gama de materiais pode ser reticulada por radiação incluindo, por exemplo, os polímeros fluorados e PVC.

viii) - Custos

Desde que garantida uma escala de produção acima de um certo nível, (que varia de acordo com a linha de produtos, custo de insumos, etc.) o custo total do produto pode ser menor que no processo "C.V."

Com relação às desvantagens do sistema de irradiação em relação ao sistema "C.V.", estão o alto custo de investimento inicial (da ordem de 3 milhões de dólares para um equipamento de 1500 KV) e também a necessidade de se garantir quantidades mínimas para tornar o investimento atrativo frente aos outros sistemas.

1.4.3. Métodos de determinação do grau de reticulação

Existem alguns métodos de determinação do grau de reticulação⁽¹⁷⁾ de compostos termofixos ou termoplásticos, entre eles podemos citar :

- ensaio de alongamento e deformação permanente e de deformação à quente.

- ensaio de extração por solvente.

1.5. Utilização de radiação

1.5.1. Fontes de radiação (11),(12),(18),(19),(20)

A aplicação da irradiação em polímeros é uma importante tecnologia, na qual pode ser dividida em 2 classes : grande escala (por exemplo, reticulação de borrachas e plásticos na fabricação de cabos) e processos sofisticados de pequena escala, como em microlitografia⁽²¹⁾. Vários tipos de radiação são úteis, diferindo na natureza da partícula (elétrons, prótons, nêutrons, raios gama) e na energia de radiação.

Na prática, são duas as fontes mais utilizadas industrialmente : aceleradores de elétrons (que não emitem partículas por reações nucleares) e ⁶⁰Co, o qual emite raios gama de 1,27 e 1,33 MeV. Os raios-X (que são produzidos por impacto de elétrons de alta energia com os alvos) também podem ser usados, mas sua aplicação é muito pouco difundida.

A faixa de energia de elétrons obtida nos aceleradores é extensa, de 150 KeV (0,15 MeV) a 14 MeV, ou mesmo superior a isto. Os primeiros aceleradores tinham potência normalmente menor do que 1 KW. Hoje, existem tipos de aceleradores de potência bem maior (100 KW) e que geram elétrons de 2 a 4 MeV, varrendo uma

extensão de até 2 metros (que é, portanto, o máximo de largura para o espécime a ser irradiado). Os elétrons têm uma profundidade de 1 a 2 cm em material de densidade unitária.

A escolha da fonte de radiação depende da natureza e da quantidade do produto a ser irradiado. A espessura da amostra polimérica é de importância primária, uma vez que um elétron penetra apenas cerca de 4 mm por MeV de energia.

Os aceleradores de baixa voltagem (0,15 - 0,5 MeV) são, portanto, usados para filmes finos ou películas superficiais. Eles têm a vantagem de um menor custo inicial, menor tamanho e menos requisitos de segurança, mas a perda de energia, na passagem através do ar (antes de atingir a superfície do material a ser tratado), pode ser muito significativa.

A principal restrição ao uso de aceleradores de elétrons é a penetração limitada. Esta pode ser duplicada pela inversão do material, fazendo-o passar duas vezes sob o feixe. Com aceleradores de alta voltagem, a penetração completa pode ser obtida em filmes finos, através do uso de rolos para efetuar uma série de passagens repetidas sob o feixe.

Entre os radioisótopos que são possíveis fontes de raios gama, o cobalto-60 é o mais amplamente utilizado. Uma fonte "megacurie" tem tempo de meia vida de 5,3

anos. A radiação gama é multidirecional, de alta penetração e pode ser usada para diversos fins, como por exemplo, modificações estruturais de polímeros ou esterilização de seringas de injeção e material cirúrgico.

1.5.2. Equipamento de irradiação^{(12),(18)}

Um processo de irradiação contínua de produtos embalados pode ser montado (conforme a figura 03) , usando como fonte ^{60}Co .

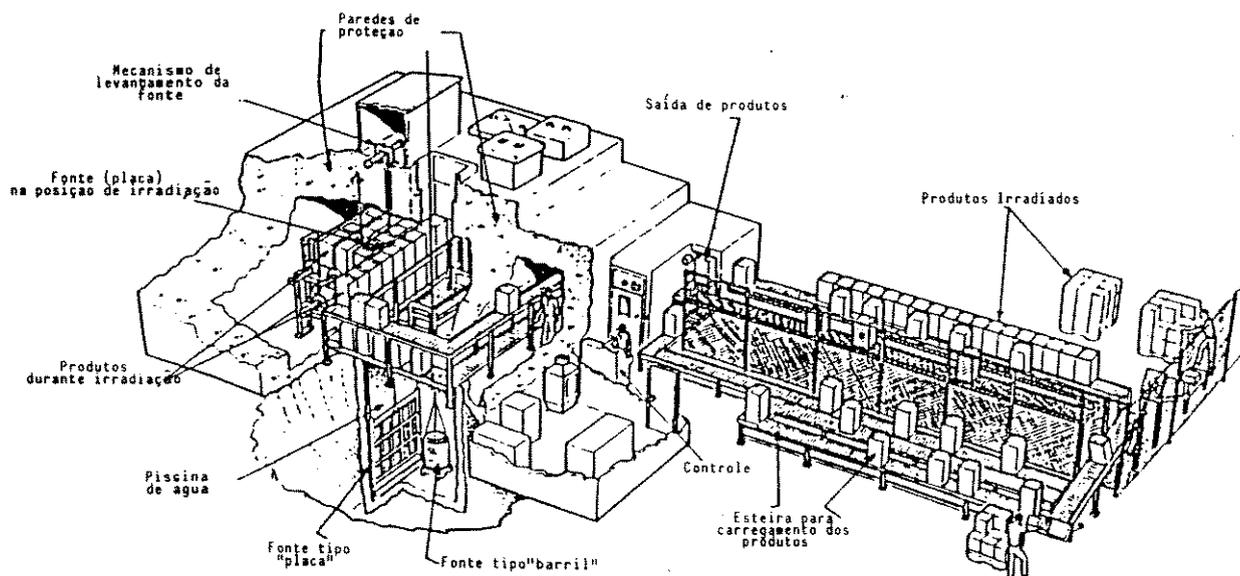


Figura 03 - Um irradiador comercial e sistema conversor, usando uma fonte tipo "placa" de radionuclídeo (por ex. ^{60}Co), o qual é mantido abaixo da água quando não é usado (Cuda 1985)⁽¹⁸⁾

A fonte é constituída de um grande número de cápsulas, ou lápis (tubos de zircônio com certa quantidade de ^{60}Co) cada um com uma atividade da ordem de 10^{15}Bq . Eles são arranjados em uma estrutura de aproximadamente 1 x 1 m.

Nas paredes de proteção pode ser usado concreto, com espessura de 1,5 a 2,0 metros, de acordo com a intensidade da fonte. O acesso de alguma pessoa ao labirinto no qual circulam os produtos só é possível se a fonte estiver mergulhada em uma piscina com alguns metros de profundidade (posição considerada satisfatória quanto à segurança das pessoas, para armazenamento da fonte). Quando a fonte é levantada da piscina por um mecanismo especial, ela já está em operação. Uma vez em posição de operação, é iniciada a circulação do material que será irradiado.

Os produtos são embalados em caixas transportadas automaticamente através de caminhos fixos, de forma que as caixas dos produtos sejam irradiadas dos dois lados, o que permite uma maior uniformidade das doses absorvidas pelos produtos (conforme mostra figura 6). As caixas são frequentemente transportadas em dois ou mais níveis e passam por duas ou mais vias laterais ao redor da fonte. O tempo total despendido por uma caixa na sala de irradiação é geralmente de 4 a 24 horas, dependendo da dose especificada, da geometria do produto, do nuclídeo da fonte e da atividade da fonte.

Idealmente, toda a energia da radiação deveria ser absorvida pelos produtos, mas isso nunca é possível. Em um processamento, é comum que somente cerca de 20 a 40 % da radiação emitida seja utilizada. O resto é absorvido dentro da fonte (por volta de 40 a 50 % nas fontes de Césio), na esteira, nos produtos e nas paredes de proteção.

Se utilizada completamente, 1 kW de radiação pode processar 360 kg de produto por hora com uma dose de 10 kGy.

No irradiador por feixe de elétrons, a geração de elétrons é feita no filamento aquecido de uma válvula Klystron. Os elétrons gerados no filamento são acelerados por meio de uma diferença de potencial elevada (da ordem de até 2500 kV) em alto vácuo. Após sofrer a aceleração, o feixe eletrônico pode ser deslocado e focalizado por meio de campos eletromagnéticos.

O feixe eletrônico passa para o ambiente e para o produto através de uma janela formada por uma folha de titânio, a qual separa a zona de alto vácuo do ambiente e é bastante transparente aos elétrons. Os elétrons que não são absorvidos pelo produto incidem em uma placa aterrada, colocada abaixo do produto, chamada de "stopper". Os elétrons são projetados a uma taxa de algumas centenas de pulsos de elétrons por segundo na aplicação industrial, mas pulsos simples podem também ser projetados variando de alguns microsegundos até

nanosegundos. Os valores das doses (pulsos) podem ser maiores que 10^{10} Gys.

Durante o trajeto do feixe no ambiente, ocorrem choques com as moléculas dos gases presentes, desviando alguns elétrons e gerando ozona (O_3) e vários tipos de irradiação (raios-X, luz, etc.). Para controlar as radiações, o equipamento é confinado em parte, numa construção como a da figura 04, que possui paredes de concreto com espessuras superiores a 1 metro.

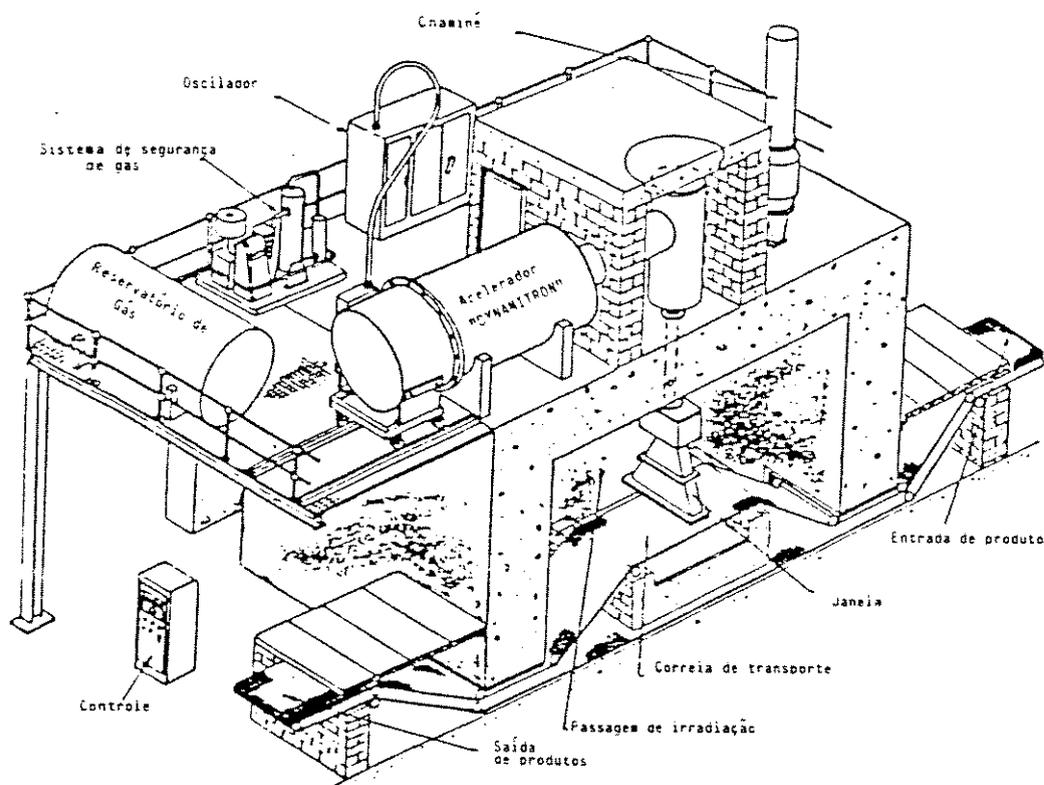


Figura 04 : Exposição do acelerador de feixe de elétrons (Dynamitron). Ele pode ser usado com uma esteira como mostra a figura ou por irradiação contínua de tecidos, cabos, fios ou tubos. (18)

1.5.3. Dosagem de radiação^{(11),(12),(18),(20)}

A dosagem de radiação é baseada na energia incidente por unidade de massa. Até recentemente, a unidade de radiação era o rad, correspondendo à deposição de 100 ergs em um grama, mas por razões práticas, o megarad (Mrad) ou 10 J/kg também foi usado⁽²²⁾. A presente unidade é o Gray ou 1 J/kg, e a unidade prática é o kilogray (kGy), igual a 0,1 Mrad.

As faixas das doses de radiação absorvidas utilizadas em alguns processos estão mostradas na figura 05.

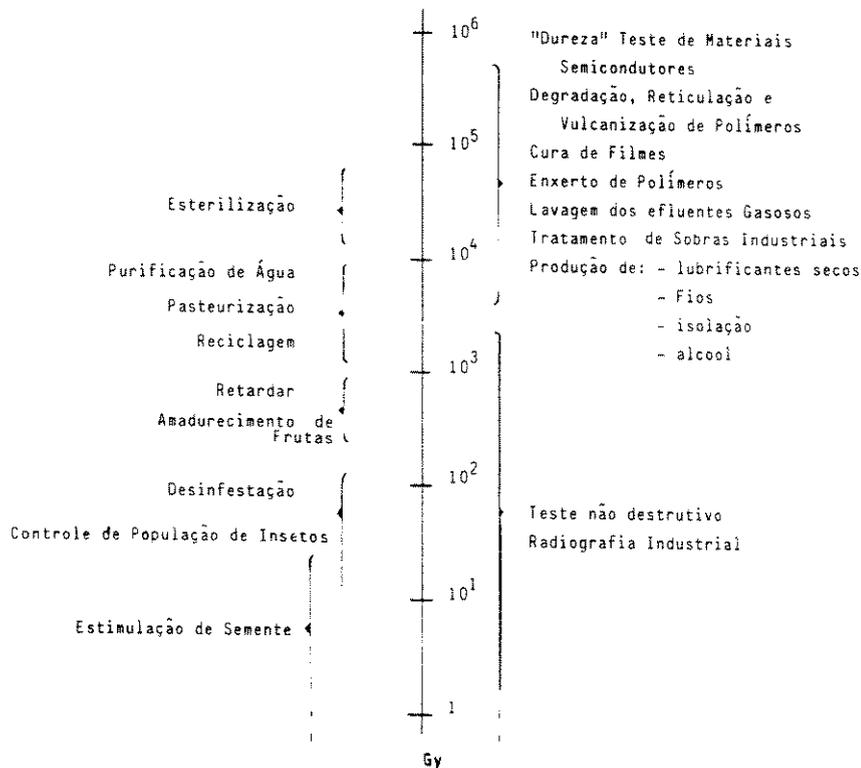


Figura 05 : Faixas das doses utilizadas nas várias aplicações de radiações ionizantes.⁽¹⁸⁾

Em todas oportunidades, procura-se irradiar os produtos o mais uniformemente possível, mas mesmo assim, é difícil evitar alguma heterogeneidade da dose sobre os produtos, quando grandes quantidades de produtos volumosos são irradiados.

Na irradiação com raios gama, a distribuição das doses é feita mais uniformemente pelo uso de uma fonte tipo "placa", à qual os produtos são expostos em diferentes níveis e camadas de dois ou mais lados. Quando um produto homogêneo embalado é irradiado dos dois lados, a distribuição da dose sobre o produto tem um mínimo no meio e um máximo na superfície da embalagem, conforme mostra a figura 06.

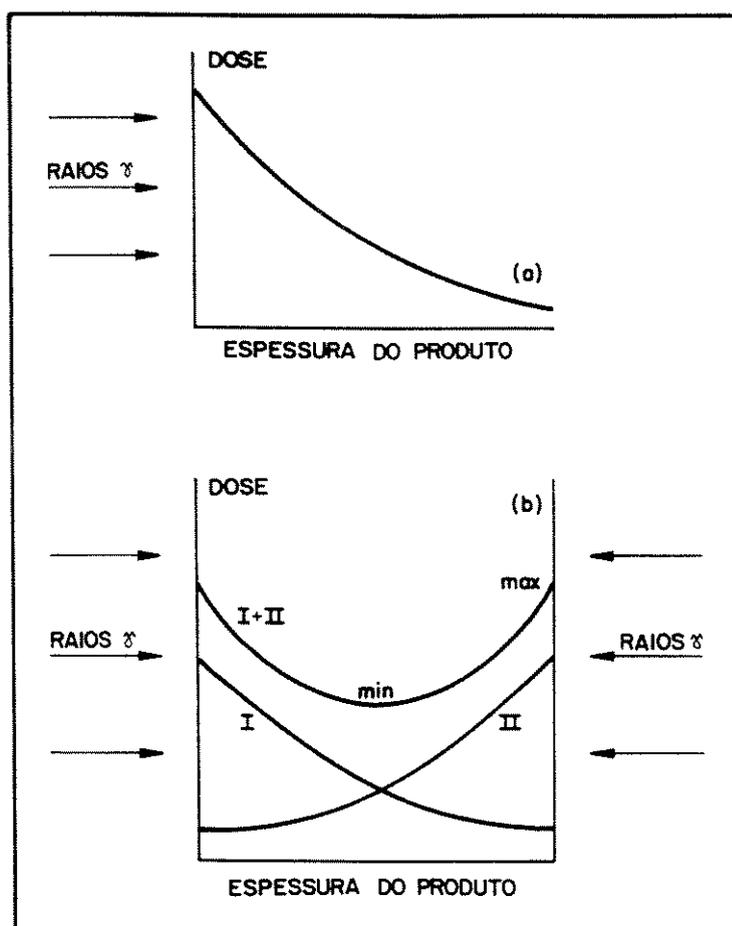


Figura 6 - Dose recebida ao longo da espessura de um produto homogêneo exposto a uma fonte do tipo placa. a)- exposição de um só lado; b)- exposição de dois lados.⁽¹⁸⁾

A relação entre as doses máxima e mínima depende da espessura da embalagem e da densidade volumétrica dos produtos.

A irradiação por feixe de elétrons, onde a distribuição das doses nos produtos é uniforme é obtida pela exposição do produto a uma "linha" de feixe de elétrons. A distribuição da dose com a profundidade do produto pode ser representada na figura 07.

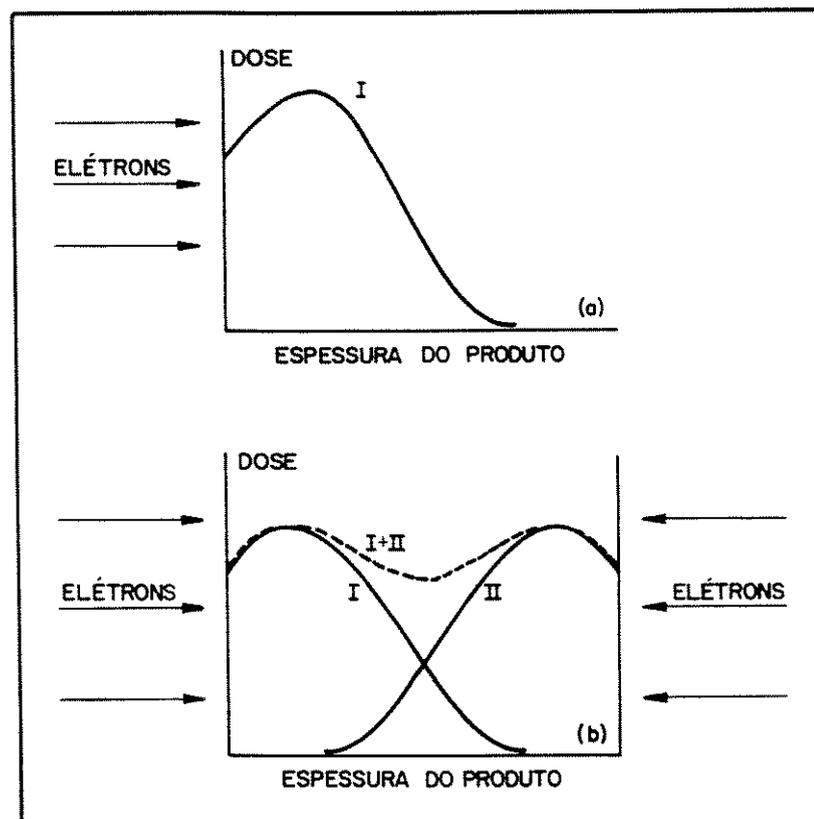


Figura 07 : (a) Distribuição de dose em irradiação mono-direcional (a) e bidirecional (b) de um produto homogêneo com elétrons monoenergéticos.⁽¹⁸⁾

1.5.4. Irradiação de polímeros

O uso de radiação de alta energia para promover alterações benéficas em materiais poliméricos, foi aceito de imediato em certas partes da indústria de transformação e tem crescido muito rapidamente, formando um mercado de um bilhão de dólares anuais. A radiação é usada para modificação de polímeros, através da reticulação e da cisão de cadeia, para iniciação de polimerização, para a produção de copolímeros enxertados ou grafitizados, para a cura de certos sistemas e ainda para causar degradação intencional^{(11),(23)}.

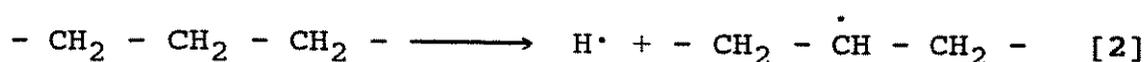
A radiação de alta energia discutida até aqui, como por exemplo, raios gama emitidos por ^{60}Co , em que a energia de um fóton é aproximadamente de 1,3 MeV, é muito maior que as energias encontradas nas ligações simples das moléculas orgânicas, as quais são : $\text{H} - \text{CH}_3$ (4,3 eV), $\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_3$ (3,7 ev) e $\text{F} - \text{CH}_3$ (4,6 ev). A energia da radiação é transferida para as moléculas provocando a formação de espécies excitadas e ionizadas e levando à produção de radicais livres, immobilizados ou não. Estes podem levar, mais adiante, a outras reações químicas e modificar as estruturas poliméricas ⁽²⁴⁾.

No caso dos hidrocarbonetos de cadeia longa (polietileno e polipropileno), que contém somente duas espécies diferentes de ligação : $\text{H} - \text{C}$ e $\text{C} - \text{C}$, assim como em um pequeno hidrocarboneto linear, como por

exemplo o hexano, ligações C - H são quebradas mais frequentemente sob a radiação que as ligações C - C (apesar da maior energia da ligação C - H). Uma explicação para isto é que a lenta difusão dos fragmentos formados pela quebra das ligações C - C permite a sua recombinação.

Quando um polímero absorve a radiação esta energia é suficiente para causar transições eletrônicas com a criação dos estados excitados. Nestes estados, elétrons de valência são promovidos para orbitais desocupados (antiligantes), onde podem manter-se emparelhados como no estado fundamental, caracterizando um estado singlete ou, numa segunda alternativa, estes elétrons podem ser desemparelhados com a ocorrência do estado triplete. Este mecanismo gera radicais livres e moléculas dissociadas que podem causar modificações estruturais nos polímeros. Pode também ocorrer a formação de íons, por dissociação e captura de elétrons.

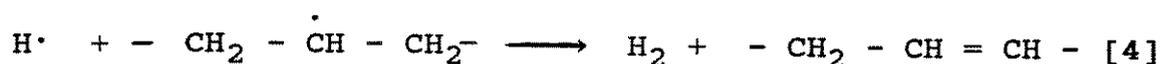
Assim, podemos então considerar que o evento químico inicial dominante na radiólise do polietileno é a seguinte reação ^{(24),(25)} :



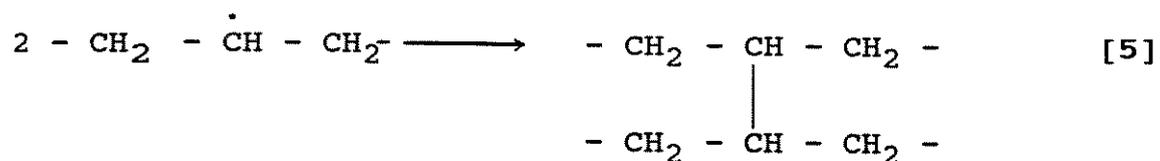
O átomo de hidrogênio gerado abstrairá um hidrogênio de uma molécula vizinha :



ou de um grupo metileno vizinho, dentro da mesma molécula:



Os dois fragmentos poliméricos formados em [2] e [3] se combinam:



As reações anteriores e outras, análogas a elas, explicam a maioria das transformações químicas observadas em polímeros (como polietileno e polipropileno) irradiados na ausência de oxigênio como : evolução de gases, insaturação, reticulação e cisão das cadeias.

i) - Evolução de Gases ⁽²⁴⁾

Os gases formados são resultados da abstração de hidrogênio e de outros átomos de cadeia lateral. Este fato é evidenciado pela natureza química dos gases liberados como podemos observar na tabela 1.

Tabela 1 : Os gases formados por radiólise de polímeros

POLÍMERO	UNIDADE REPETITIVA DA CADEIA POLIMÉRICA	GASES FORMADOS
POLIETILENO	- CH ₂ - CH ₂ -	H ₂
POLIPROPILENO	- CH - CH - CH ₃	H ₂ , CH ₄
POLISOBUTILENO	- CH ₂ - C - CH ₃	CH ₄
POLI (ACRILATO DE METILA)	- CH ₂ - CH - COOCH ₃	H ₂ , CO , CO ₂ , CH ₄
POLI (METACRILATO DE METILA)	- CH ₂ - C - COOCH ₃	H ₂ , CO , CO ₂ CH ₄
POLI (CLORETO DE VINILA)	- CH ₂ - CH - Cl	HCl

Quando o polímero é irradiado a temperaturas menores que a temperatura de transição vítrea, o gás difunde para fora muito lentamente, acumulando-se na massa do polímero, aumentando a pressão, e muitas vezes causando fraturas.

ii) - Cisão de Cadeias

O termo "cisão de cadeias" pode ser sinônimo de "degradação", uma vez que este processo reduz o peso molecular dos polímeros. Os produtos de baixa massa molar produzidos podem "plastificar" o material. Como resultado, o polímero pode perder suas propriedades

mecânicas⁽²⁶⁾.

A cisão é provavelmente a reação mais simples durante a radiação, sendo que o número de cisões é diretamente proporcional à dose. Utiliza-se normalmente o símbolo $G(s)$ que é o número de cisões por grama por 100 eV absorvidos. Para uma dose de r kGy o número de cisão é $6,24 \times 10^{16} G(s) \cdot r$, onde r é a dose em kGy⁽²²⁾.

Quanto à cisão das cadeias, as ligações não são quebradas ao acaso. Evidências experimentais mostram que podem ser aplicadas algumas regras de seletividade⁽²⁴⁾.

Alguns polímeros sofrem preferencialmente, cisão na cadeia principal, incluindo-se entre estes polimetilmetacrilato (PMMA), poliisobutileno (PIB), celulose, politetrafluoretileno (PTFE)⁽¹¹⁾.

Cada cisão aumenta o número de moléculas poliméricas de uma unidade.

Este processo de cisão é muito utilizado, sendo talvez de importância especial e de maior interesse, o caso do PTFE. Este é um material de massa molar extremamente alta, mas os produtos de baixo peso molecular tem considerável valor, por exemplo, para fins de lubrificação⁽¹¹⁾.

Pela radiação controlada, é possível obter estes produtos degradados prontamente e reprodutivamente a partir de materiais descartados. Através da irradiação em

ar ou oxigênio, uma degradação em cadeia pode ser obtida com doses muito reduzidas. No entanto, o mecanismo pelo qual isto ocorre não é totalmente entendido. Por outro lado, pode ser provado que as regiões cristalinas são mantidas juntas pelos segmentos de cadeias que se estendem através da região amorfa, e é devido à destruição destas ligações que o polímero perde sua resistência e coesão⁽¹¹⁾.

iii) - Reticulação das Cadeias ("crosslinking")

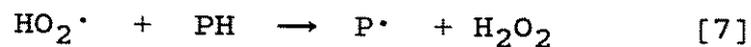
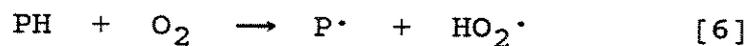
O uso de radiação de alta energia para promover reticulação em muitos polímeros de alta massa molar é uma das mais bem sucedidas aplicações desta radiação. Esta reação pode ocorrer em polímeros totalmente saturados (tal como polietileno e alcanos lineares C_nH_{2n+2}) e silanos bem como em poliestireno e borracha. Na verdade, poliestireno é reticulado menos eficientemente que o polietileno apesar de seus grupos laterais aromáticos serem mais reativos⁽¹¹⁾.

A reticulação pode ser explicada através do mecanismo mostrado nas reações [2],[3],[4] e [5],⁽²⁴⁾ e pode causar grandes variações em suas propriedades⁽²⁷⁾.

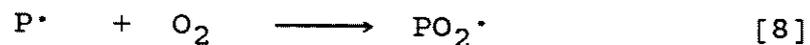
iv) - Degradação de polímeros

Além da reticulação, a radiação pode provocar a degradação dos polímeros, através da cisão das cadeias seguida da reação do oxigênio com os radicais livres. Em um caso análogo, o da incorporação do oxigênio em poliolefinas o mecanismo aceito está descrito a seguir^{(26),(28)} :

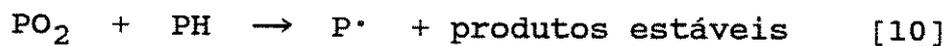
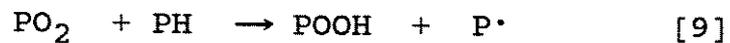
1 - Iniciação :



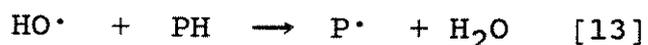
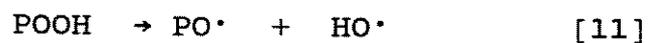
2 - Conversão de radicais de carbono em radicais peróxidos:

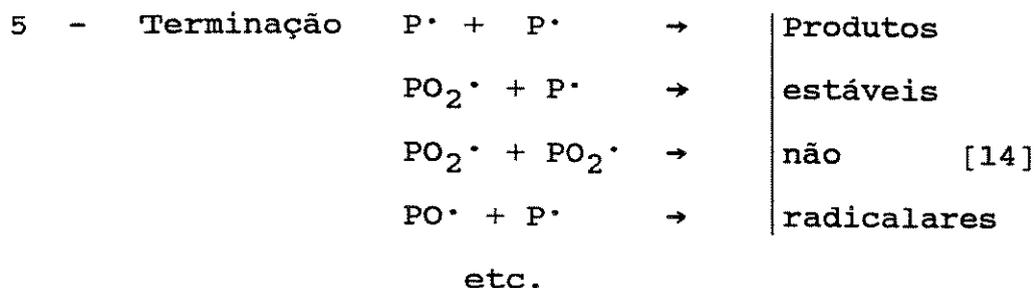


3 - Propagação da cadeia :



4 - Decomposição dos hidroperóxidos em radicais, seguida de outras reações de propagação :





Nas reações acima PH representa o polímero (por exemplo PE e PP). Entre os produtos das reações de terminação encontram-se compostos carbonílicos, facilmente detectáveis em espectros de infravermelho.

Assim a degradação de um polímero pode ser monitorada pelo acompanhamento do crescimento da concentração destes produtos carbonílicos não voláteis (índice de carboníla-IC), através de medidas de absorbância na faixa de frequência característica de carbonílas, em cada polímero.

1.6. Espectrofotometria no infravermelho

1.6.1. Homogeneidade da mistura (29),(30),(31)

A dispersão íntima e uniforme de um polímero em outro é um critério de compatibilidade. Um método para se verificar a uniformidade de mistura consiste em determinar os dois componentes em diferentes amostras de uma mistura.

Analisa-se os espectros de infravermelho do PP e do PEBD puro (figuras 08 e 09), e procura-se as bandas de absorção características de cada componente, ou seja, uma banda exclusiva do PP em relação ao PEBD e vice-versa. Desta forma pode-se escolher as bandas: 10,2 μm ou 998 cm^{-1} para o polipropileno, que corresponde a vibrações da estrutura helicoidal do polipropileno isotático cristalino sólido e 13,9 μm ou 720 cm^{-1} para o polietileno de baixa densidade, que corresponde a vibração de sequências de grupos metileno ($-\text{CH}_2-$) na cadeia principal ^{(32),(33)}.

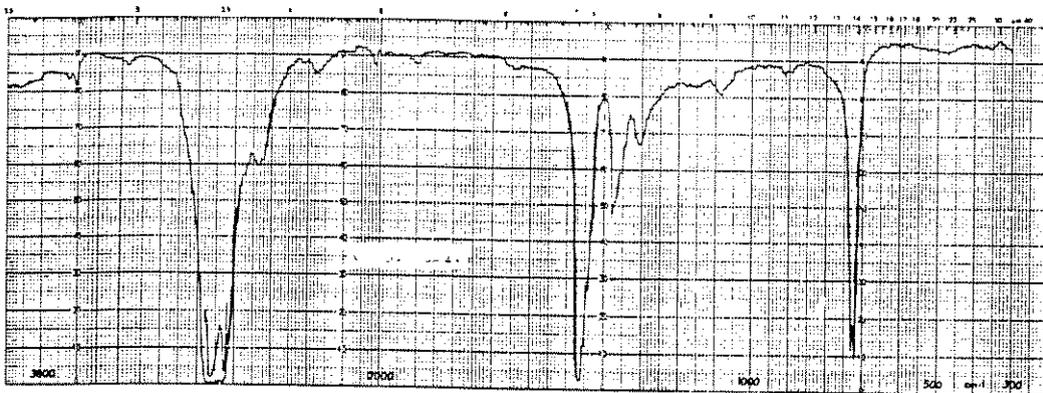


Figura 08- Espectro de absorção no infravermelho do PEBD.

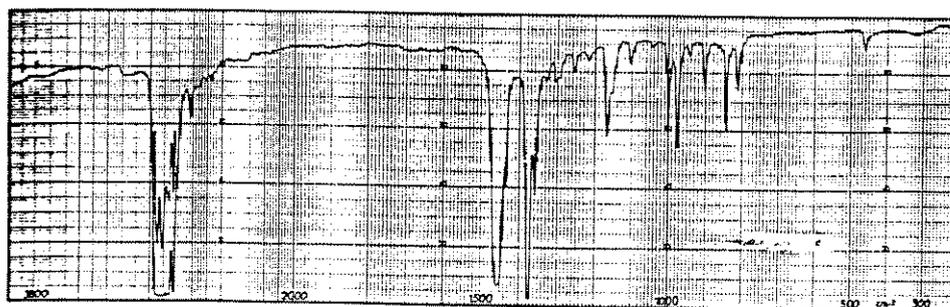


Figura 09 - Espectro de absorção no infravermelho do PP.

No espectro infravermelho das blendas estão presentes as duas bandas. Calcula-se a absorvância de cada uma das bandas características, pelo método da linha base ⁽³⁰⁾.

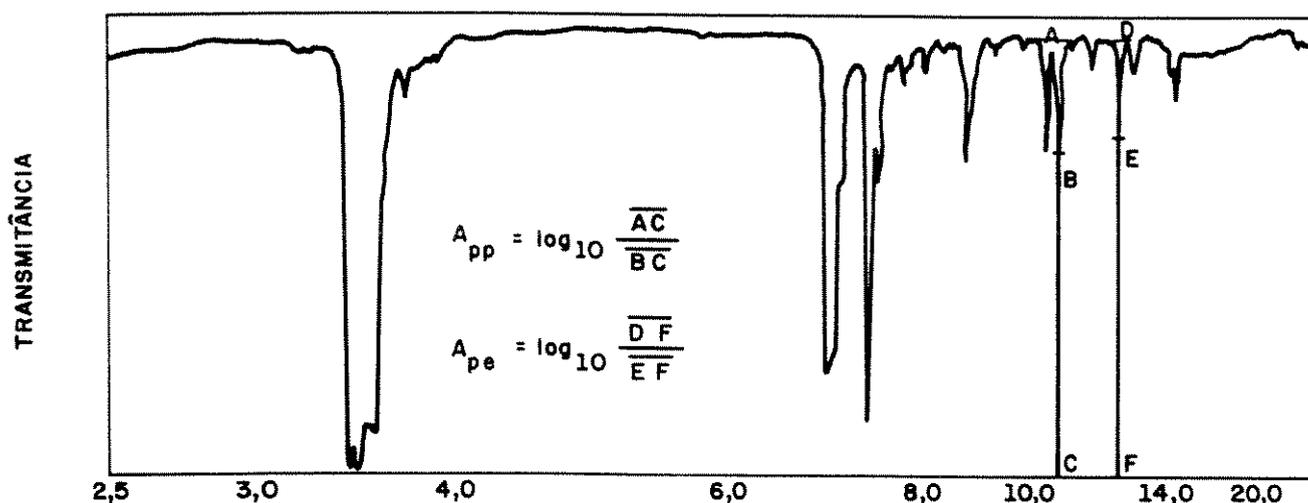


Figura 10 : Cálculo de absorvâncias características de PEBD e PP em uma mistura dos dois polímeros.

1.6.2. Índice de carbonila

Os mecanismos de degradação térmica e fotooxidativa das poliolefinas apresentam pontos em comum (9). Na ausência de oxigênio, o PE puro é bastante estável, sob radiação ultravioleta. Após longo período de exposição ao UV em vácuo ou em atmosfera de nitrogênio, observa-se a cisão de cadeia e abstração de hidrogênio. A reticulação

e a evolução de hidrogênio molecular também são observados (34).

A incorporação do oxigênio em poliolefinas durante a oxidação e fotodegradação vem sendo estudada de acordo com mecanismo convencional de auto-oxidação, em que há formação de grupos carbonílicos. Assim, como foi comentado anteriormente, a degradação de um polímero pode ser monitorada pelo acompanhamento do crescimento da concentração destes produtos carbonílicos.

A comparação dos espectros de infravermelho do PE e PP oxidado tem mostrado diferentes comportamentos, segundo alguns autores^{(26),(34)}, apresentando variações nas faixas de 2900 - 3700 cm^{-1} e 1600 - 1800 cm^{-2} ⁽²⁶⁾. A absorção a 1725 cm^{-1} tem sido atribuída a grupos carbonila oriundos da oxidação do polietileno. No polipropileno estes grupos absorvem a 1720-1725 cm^{-1} . Para ilustrar a afirmação acima, a figura 11 mostra o comportamento típico do crescimento da banda de carbonila do polipropileno puro em função do tempo de exposição no intemperismo acelerado^{(26),(34)}.

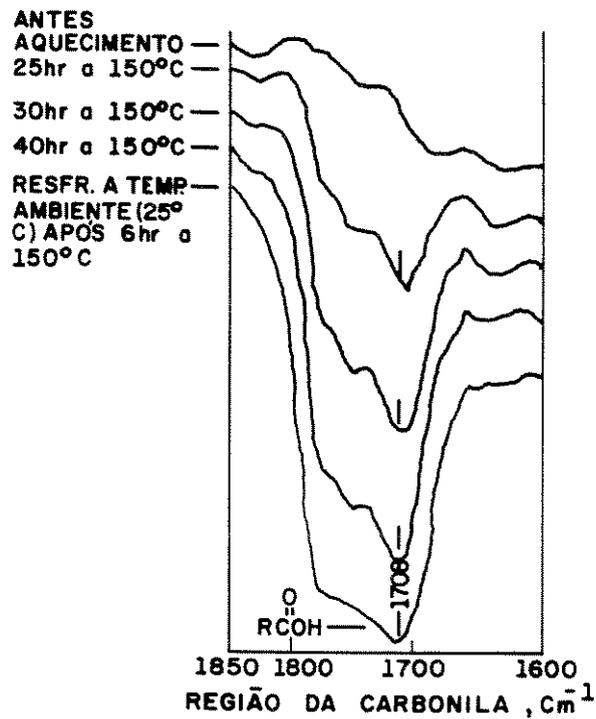


Figura 11: Transmitância de filmes de polipropileno puro, na região de absorção de grupos carbonila.⁽³⁴⁾

O índice de carbonila⁽³⁵⁾ pode ser calculado pela seguinte fórmula :

$$IC = \frac{A_{1720}}{d} \quad [15]$$

onde :

A = absorbância do polímero à 1720 cm⁻¹

IC = índice de carbonila

d = espessura do filme em micrometros

Como a espessura do filme muda , normalmente é usado um pico de referência para normalizar estes efeitos, uma vez que a concentração de compostos com grupos carbonílicos diminuem com o aumento efetivo na profundidade de penetração da luz. A figura 12 mostra que a concentração de carbonila é significativa, próximo da superfície⁽²⁶⁾.

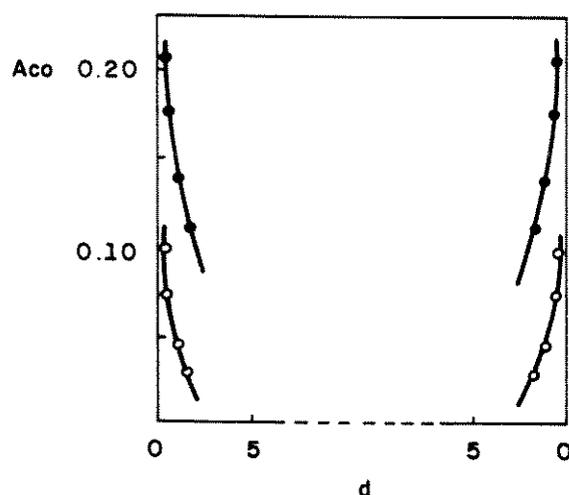


Figura 12 - Variação na absorvância da banda atribuída a >C=O por profundidade de amostragem. Tempo da irradiação : \circ = 40 horas e \bullet = 80 horas; espessura do filme $22\mu\text{m}$.⁽³⁴⁾

Neste trabalho, o efeito de irradiação na degradação das amostras foi acompanhado determinando-se absorvâncias a 1725 , 1720 e 1170 cm^{-1} e calculando-se os índices de carbonila de PEBD e PP através das seguintes equações:

$$IC_{PEBD} = \frac{A_{1725}}{A_{720}} \quad [16]$$

$$IC_{PP} = \frac{A_{1720}}{A_{1170}} \quad [17]$$

1.7. Calorimetria diferencial de varredura

A calorimetria diferencial de varredura é um método termoanalítico importante em que se submete uma amostra a uma variação programada de temperatura e se mede a quantidade de energia requerida para manter tanto a amostra como um material inerte de referência na mesma temperatura. Assim, quando uma transição endotérmica ocorre na amostra, há um aumento na energia que lhe é transmitida. Determina-se assim a entalpia da transição ⁽³⁶⁾.

Numa curva de DSC, transições endotérmicas aparecem como picos e as áreas sob estes são proporcionais às correspondentes variações de entalpia (ΔH). Esta técnica pode ser utilizada para determinar o grau de cristalinidade de polímeros pela equação abaixo^{(37),(38),(39)}:

$$\text{grau de cristalinidade} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_0} \times 100 \quad [18]$$

sendo que os valores de entalpias padrão para o PE e o PP foram tomados da literatura⁽⁴⁰⁾.

1.8. Densidade

A densidade (d) de um corpo homogêneo é a sua massa por unidade de volume ⁽⁴¹⁾.

$$d = \frac{m}{v} = \frac{[g]}{[cm^3]} \quad [19]$$

De acôrdo com a norma DIN 1305, o termo "peso"- (p) pode ser usado ao invés de "massa" (m). A densidade pode ser determinada utilizando o princípio de Arquimedes, segundo o qual um sólido imerso em um líquido, sofre empuxo. A densidade de um corpo sólido (d_s) é determinada usando um líquido de densidade conhecida (d_l). Para isto, o corpo sólido é primeiramente pesado em ar (P) e então imerso em um líquido de densidade conhecida e pesado novamente (P_{ap}). Através destas duas pesagens, a densidade é calculada, conforme a equação abaixo⁽⁴¹⁾:

$$d_s = \frac{\rho_s}{\rho_s - \rho_{ap}} \times d_1 \quad [20]$$

Em geral, as moléculas são mais densamente empacotadas em um cristal que em estado amorfo, tornando assim a densidade de um polímero cristalino maior ($d_{cr} > d_{am}$) e o volume específico menor ($v_{cr} < v_{am}$) que os de um polímero amorfo. Um grau de cristalinidade (∞) pode ser determinado através dos volumes específicos observados (v_{obs}) e pode também ser definido como⁽⁴²⁾:

$$\infty = \frac{d_{obs} - d_{am}}{d_{cr} - d_{am}} \quad [21]$$

desde que não haja diferenças de natureza química entre as amostras consideradas.

1.9. Ensaio mecânicos

As propriedades finais (dentre estas incluem-se as propriedades mecânicas) de um material, dependem dos fatores estruturais como peso molecular, ramificação e ligações cruzadas, cristalinidade e morfologia cristalina, copolimerização, plastificação, orientação molecular, influência de cargas ou reforços e outros⁽⁴³⁾.

Além disto, a variação das propriedades mecânicas se deve também a fatores externos, tais como a temperatura de injeção, tempo de resfriamento, pressão de injeção, tipo de deformação e história térmica ⁽⁴³⁾.

Existem vários tipos de ensaios para caracterizar as propriedades mecânicas de polímeros, ou seja, estáticos, dinâmicos, destrutivos, não destrutivos, de curta duração, de longa duração, etc. . Dentre esses ensaios, o acompanhamento das curvas de tensão versus deformação (conforme figura 13) é o método mais utilizado^{(39),(44),(45)}.

1.10. Objetivo do trabalho :

O objetivo deste trabalho é estudar o efeito da radiação gama de uma fonte de ⁶⁰Co sobre as propriedades físico-químicas, térmicas, morfológicas e mecânicas do polietileno de baixa densidade (PEBD TN 3003 da Petroquímica Triunfo), do polipropileno isotático (PP 6531 da Companhia Industrial de Polipropileno) e das suas blendas.

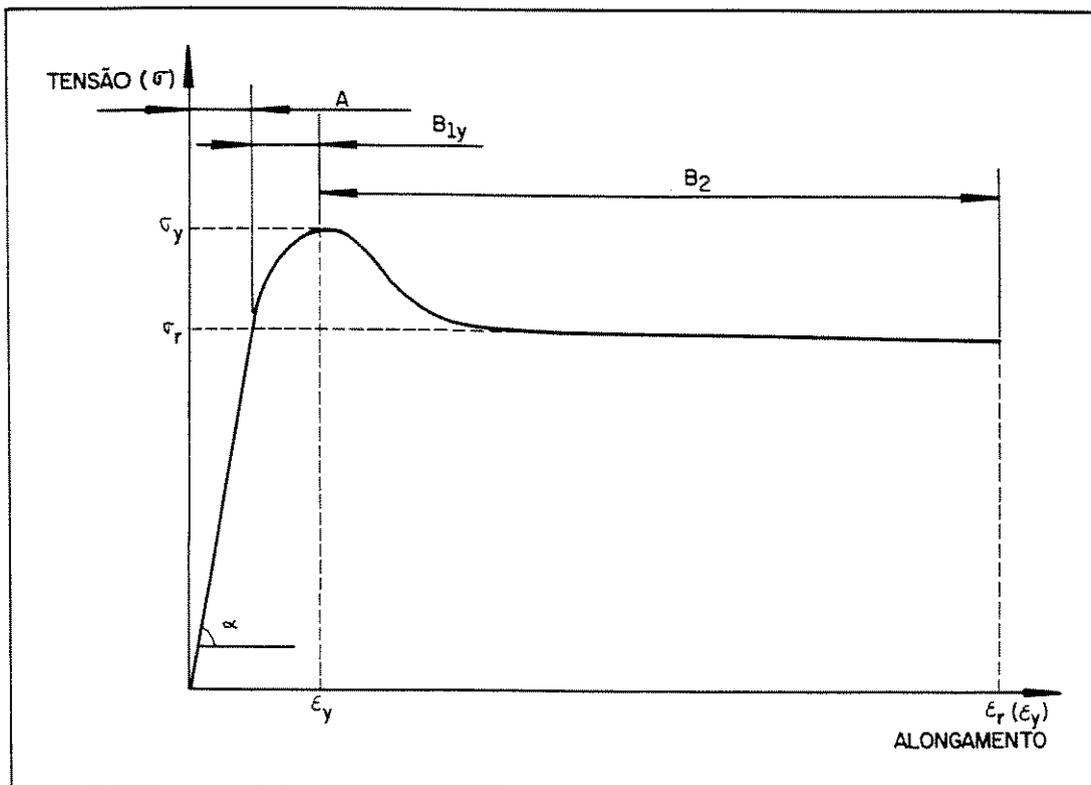


Figura 13 : Curva de tensão vs alongamento num ensaio de tração

2. PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

2.1. Materiais, Equipamentos, Nomenclatura e preparação/irradiação das amostras :

2.1.1. Materiais:

- Reagentes

- Etanol - P.A. - Merck ;
- Tolueno - P.A. - Merck ;
- Antioxidante fenólico - Lowinox 44S36 - 4,4' - Thio-
bis-(2-tert.-butyl-5-methyl-phenol) - Chemische Werke
Lowi ;
- 1,2,4 - Triclorobenzeno - P.A. - Merck .

- Polímeros

- Polietileno de baixa densidade - PEBD TN 3003 da
Petroquímica Triunfo que segundo o catálogo do
fabricante apresenta as seguintes características :
índice de fluidez (ASTM-D-1238) - 0,27 g/min., dureza
(ASTM-D-2240) - 95 shore A e ponto de amolecimento Vicat
(ASTM-D-1525) - 97 °C;
- Polipropileno isotático - 6531 da Companhia Industrial
de Polipropileno que segundo o catálogo do fabricante
apresenta as seguintes características : índice de
fluidez (ASTM-D-1238)- 4,0 g/min., dureza Rockwell- 95R e
ponto de amolecimento Vicat (ASTM-D-1525)- 150 °C;

2.1.2. Equipamentos:

- DSC V2-2A Dupont 9900 ;
- Prensa "Termopress 2" - Panambra Industrial Técnica S/A ;
- Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier - 170 Perkin Elmer ;
- Máquina Universal MEM - 10.000 EMIC ;
- Balança analítica Mettler - A.E.260 - com acessório para determinação de densidade ;
- Cromatógrafo 150c/ALC Waters - com detector de refratômetro diferencial e coluna PL gel 10 um MIXED pertencente à Poliolefinas S.A. ;
- Microscópio eletrônico de varredura - JEOLT300 .

2.1.3. Nomenclatura:

Para facilitar a indicação das amostras será utilizada a seguinte numeração:

COMPOSIÇÃO DA AMOSTRA	NUMERAÇÃO
Polipropileno puro	1
80% m/m de polipropileno em polietileno	2
60% m/m de polipropileno em polietileno	3
40% m/m de polipropileno em polietileno	4
20% m/m de polipropileno em polietileno	5
Polietileno puro	6

2.1.4. Preparação das blendas :

Os dois polímeros em forma de grãos, foram homogeneizados em misturador mecânico e em seguida processados em uma extrusora contendo um misturador estático e um valor de L/D igual a 20, de acordo com as seguintes condições :

Temperatura da zona 1 = 190 °C

Temperatura das zonas 2, 3, 4, 5, 6,
filtro, adaptador e matriz = 210 °C

Velocidade da rosca = 100 RPM

Pressão aplicada à massa = 100 Kgf/ cm²

2.1.5. Preparação de corpos de prova :

Os corpos de prova foram preparados por injeção na P.P.H.-Companhia Industrial de Polipropileno com blendas preparadas conforme o item 2.1.4. . As condições de injeção foram as seguintes :

Temperatura da zona 1 = 240 °C

Temperatura da zona 2 = 250 °C

Temperatura da zona 3 = 260 °C

Tempo de injeção = 15 segundos

resfriamento = 25 segundos

reciclo = 5 segundos

Temperatura do molde = 40 °C

Rotação da rosca = 60 RPM

Velocidade de injeção = 3,5 cm/segundos

Pressões : contra-pressão = 100 PSI
não foi utilizado recalque
pressão de injeção : 43 PSI
(mínima para preencher a
cavidade)

2.1.6. Irradiação das amostras :

As amostras foram irradiadas em um equipamento JS 7500 da Nordion Internacional da Empresa Brasileira de Radiações - EMBRARAD com fonte de ^{60}Co . Os corpos de prova foram preparados conforme citado no item 2.1.4 e 2.1.5., e colocados em uma esteira circulante dentro da sala de irradiação. As doses desejadas foram conseguidas variando o tempo de permanência das amostras no ambiente de irradiação. Após a exposição, o material foi apanhado na saída de produtos, ilustrada na figura 3.

2.2. Avaliação das amostras iniciais e irradiadas

Todos os corpos de prova, submetidos ou não à irradiação, foram avaliados através de diferentes técnicas como : DSC, espectrofotometria de infravermelho, ensaios mecânicos, medidas de densidades, determinação de reticulação, massa molecular e microscopia eletrônica de varredura.

2.2.1. Calorimetria Diferencial de Varredura -
(DSC):

i) - Procedimento

Foram pesados cerca de 10 a 20 mg de cada amostra e introduzidos em recipientes-padrão de alta condutividade térmica (panelas), colocados no interior do compartimento de amostra do calorímetro; um recipiente vazio foi colocado similarmente no compartimento de referência. O aquecimento e resfriamento das amostras foram feitos de acordo com as condições especificadas a seguir.

ii) - Condições das medidas de DSC

Em todas as medidas de DSC as amostras foram mantidas sob atmosfera de nitrogênio. Os programas de aquecimento e de resfriamento das amostras foram os seguintes :

Para as amostras 1 e 3:

- 1ª Corrida

Programa de aquecimento :

- . Temperatura inicial: 30.0 °C
- . Rampa 10.0 °C/min até 200.0 °C
- . Isoterma por 2.0 min

Condições de resfriamento :

- . Temperatura inicial: 200.0 °C
- . Isoterma por 1.0 min

- . Rampa 12.0 °C/min até 152.0 °C
- . Rampa 8.0 °C/min até 120.0 °C
- . Rampa 5.0 °C/min até 80.0 °C
- . Rampa 3.0 °C/min até 70.0 °C
- . Isoterma por 2.0 min

- 2a Corrida

Programa de aquecimento :

- . Equilíbrio a 50.0 °C
- . Rampa 10.0 °C/min até 450.0 °C
- . Isoterma por 2.0 min

Para a amostra 6:

- 1a Corrida

Programa de aquecimento :

- . Temperatura inicial: 30.0 °C
- . Rampa 10.0 °C/min até 150.0 °C
- . Isoterma por 2.0 min

Condições de resfriamento :

- . Temperatura inicial: 150.0 °C
- . Isoterma por 1.0 min
- . Rampa 12.0 °C/min até 90.0 °C
- . Rampa 10.0 °C/min até 70.0 °C
- . Rampa 5.0 °C/min até 40.0 °C
- . Rampa 3.0 °C/min até 30.0 °C
- . Isoterma por 2.0 min

- 2ª Corrida

Programa de aquecimento :

- . Equilíbrio a 30.0 °C
- . Rampa 10.0 °C/min até 470.0 °C
- . Isoterma por 2.0 min

iii) - Termogramas :

Os termogramas (DSC) das amostras 1,3 e 6 são mostrados nas figuras 14 a 17. Os demais foram também obtidos e os parâmetros deles obtidos estão nas Tabelas 2 e 3. Nos termogramas, os picos endotérmicos demonstram claramente o efeito das doses de irradiação nas diferentes amostras.

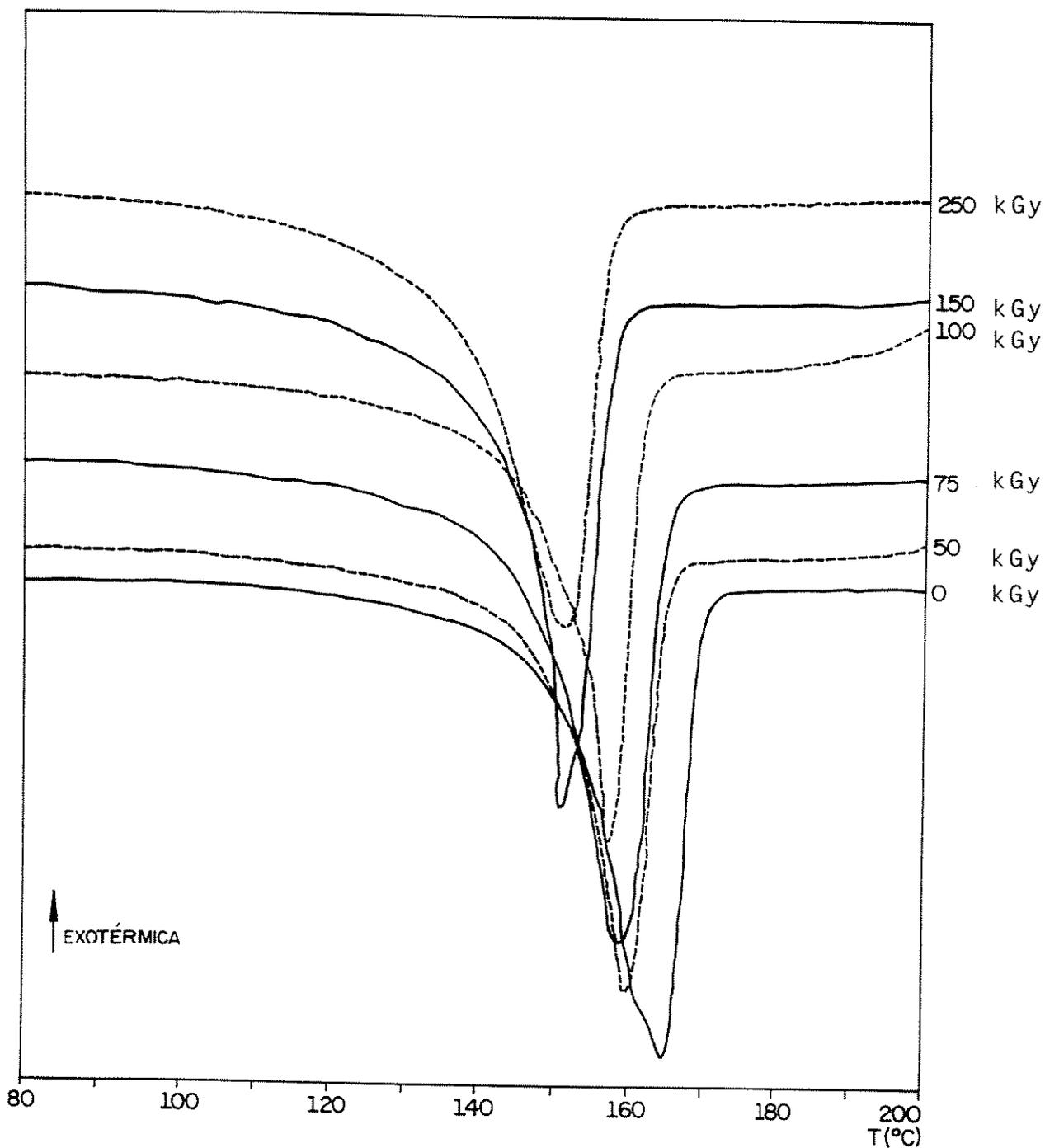


Figura 14 - Termogramas de aquecimento da amostra 1 e dos produtos de sua irradiação sob doses de 50, 75, 100, 150 e 250 KGy (1ª corrida).

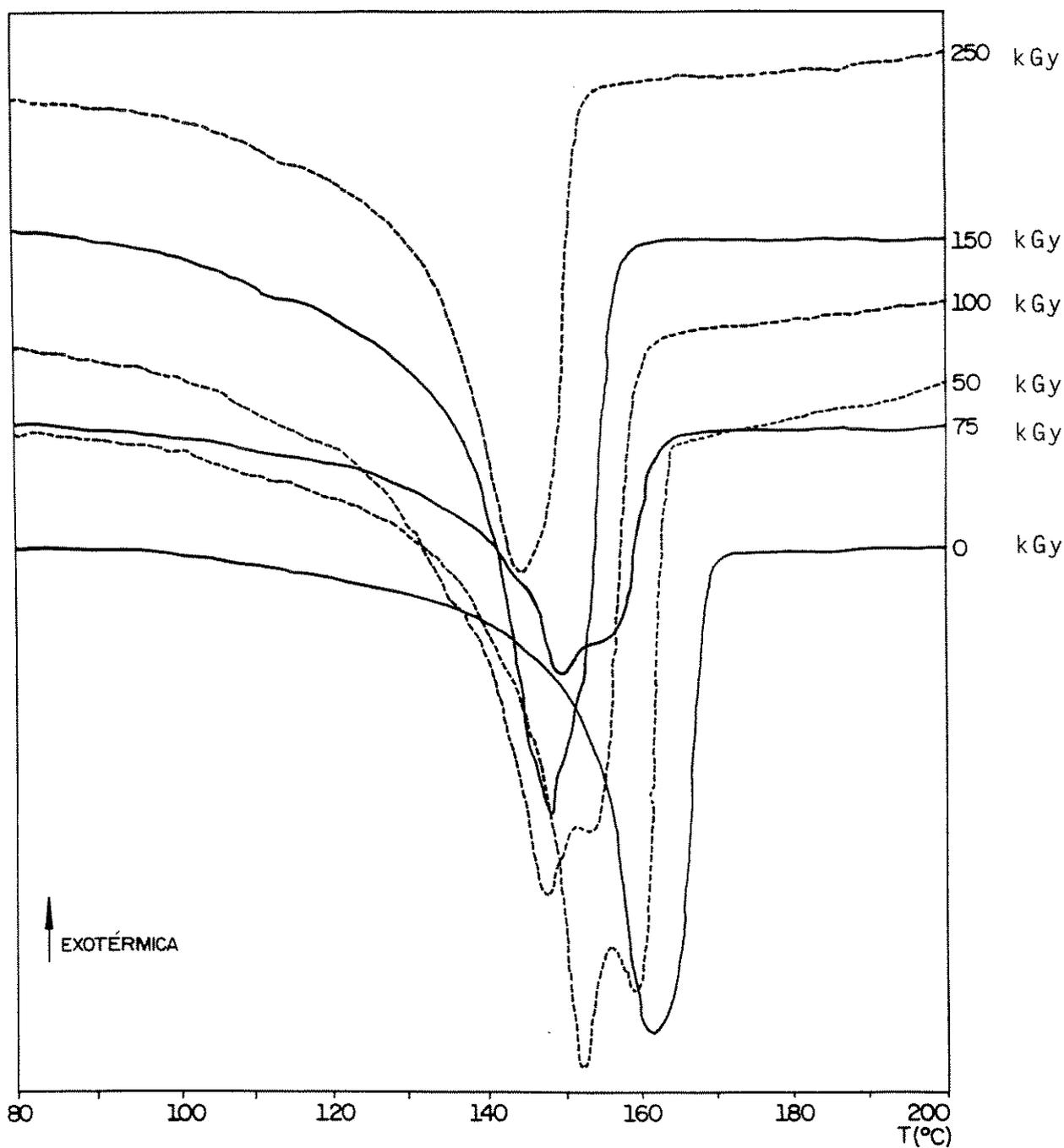


Figura 15 - Termogramas de aquecimento da amostra 1 e dos produtos de sua irradiação sob doses de 50, 75, 100, 150 e 250 KGy (2ª corrida).

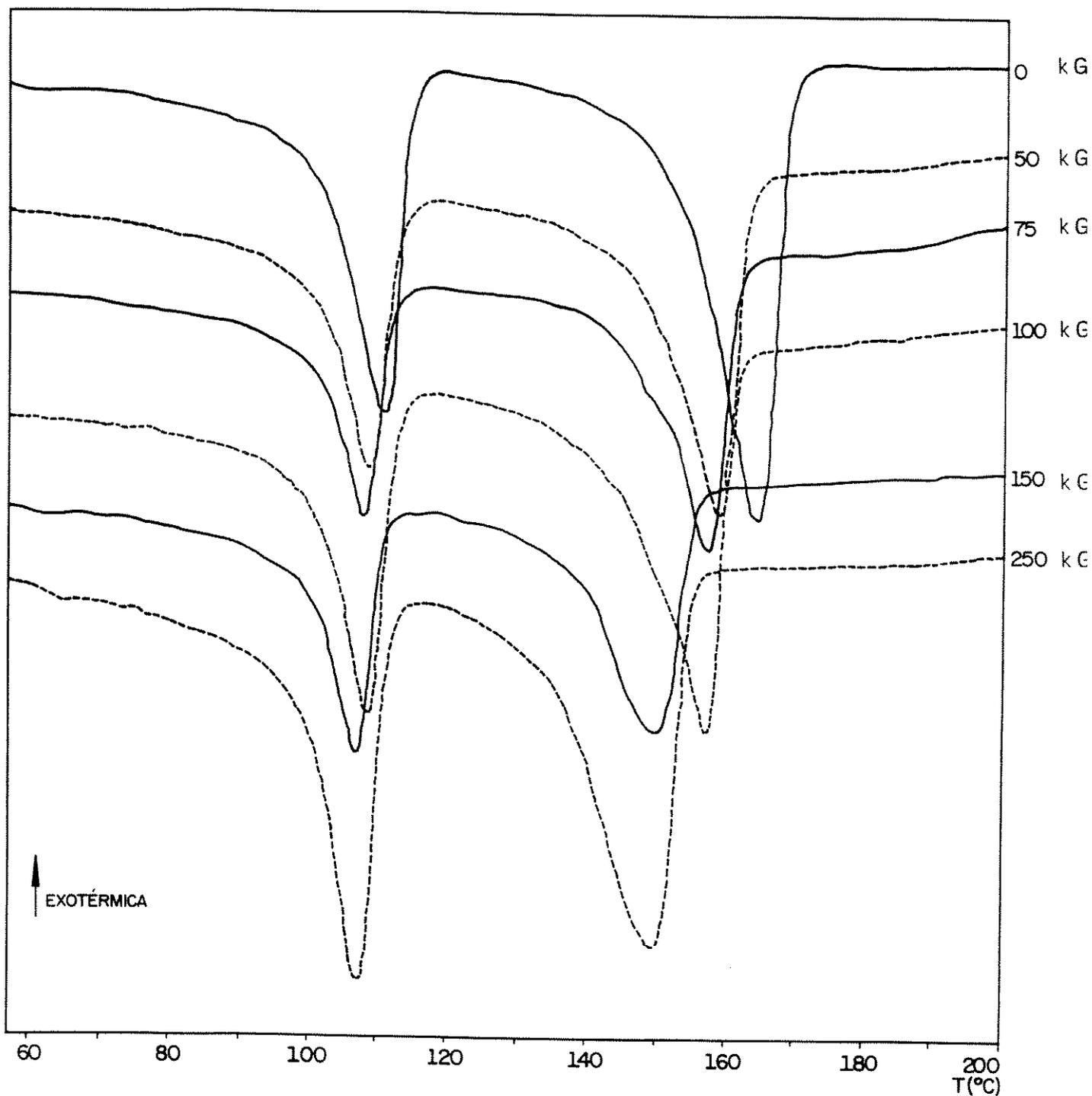


Figura 16 - Termogramas de aquecimento da amostra 3 e dos produtos de sua irradiação sob doses de 50, 75, 100, 150 e 250 KGy (1ª corrida).

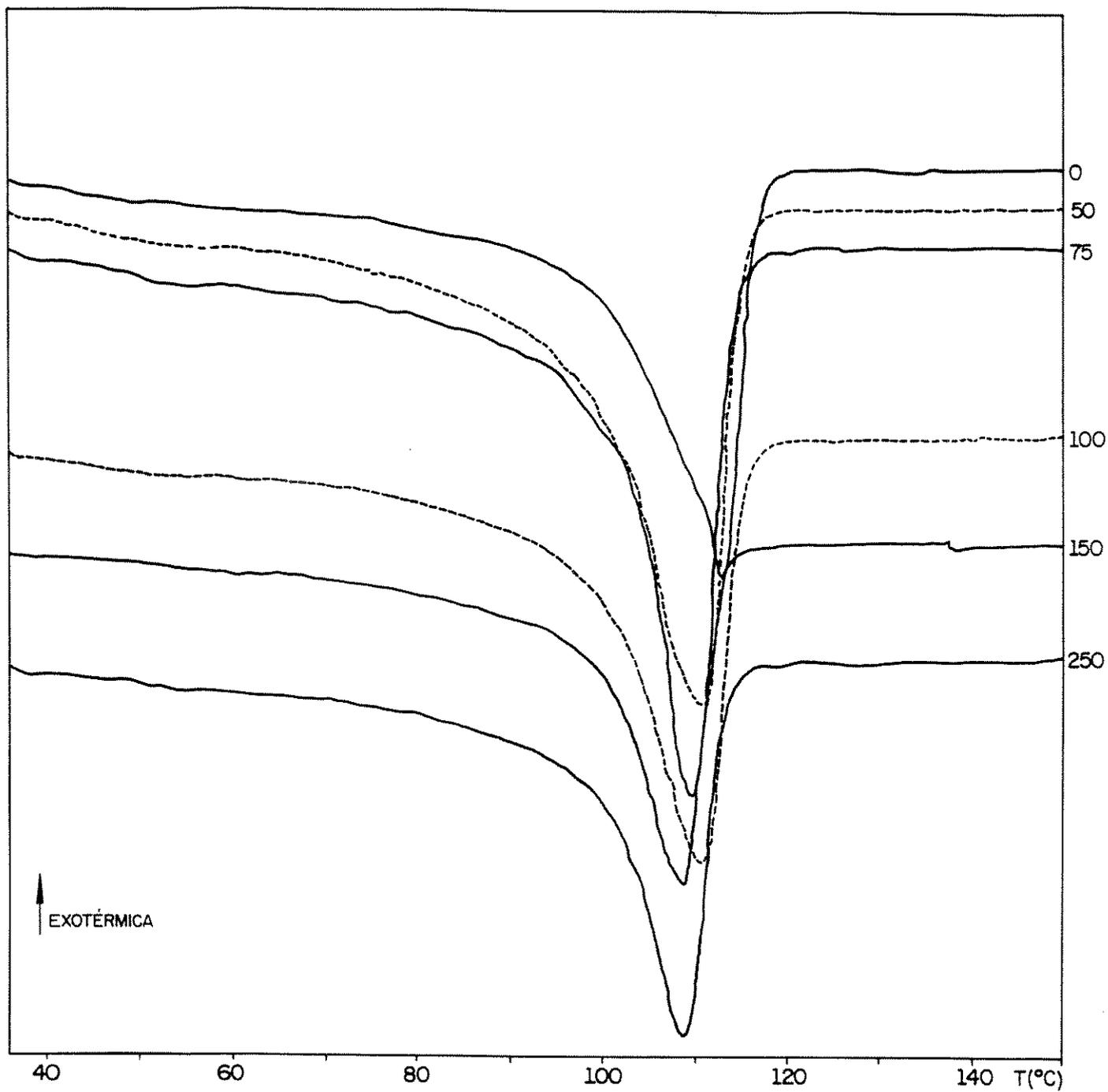


Figura 17 - Termogramas de aquecimento da amostra 6 e dos produtos de sua irradiação sob doses de 50, 75, 100, 150 e 250 KGy (1ª corrida).

Os termogramas mostram que as temperaturas de fusão dos polímeros mudam com a dose de irradiação. Observando a Figura 14 , percebemos uma diminuição nas temperaturas de fusão da amostra 1 com o aumento da dose de irradiação. Este fato também é destacado nas segundas corridas das amostras (conforme a Figura 15) , ocorrendo também o surgimento de dois picos nos termogramas até aproximadamente 100 KGy . Já para doses maiores que este valor, apareceu apenas um pico de fusão da amostra , também em temperaturas menores. Este comportamento foi observado tanto para o PP (Figura 14 e 15) como para PEBD (Figura 17).

iv) - Temperaturas e entalpias de fusão e de cristalização.

As temperaturas e as entalpias de fusão (1ª e 2ª corrida) e cristalização das amostras foram obtidos dos termogramas e estão fornecidas nas Tabelas 2 e 3.

T_{f1}^1 = temperatura de fusão do polipropileno obtida na primeira corrida

T_{f1}^2 = temperatura de fusão do polipropileno obtida na segunda corrida

T_{f2}^1 = temperatura de fusão do polietileno de baixa densidade obtida na primeira corrida

T_{f2}^2 = temperatura de fusão do polietileno de baixa densidade obtida na segunda corrida

ΔH_1^1 = entalpia de fusão do polipropileno na primeira corrida

ΔH_1^2 = entalpia de fusão do polipropileno na segunda corrida

ΔH_2^1 = entalpia de fusão do polietileno de baixa densidade na primeira corrida

ΔH_2^2 = entalpia de fusão do polietileno de baixa densidade na segunda corrida

Tabela 02 - Temperaturas e entalpias de fusão
(1ª e 2ª corrida) das amostras 1 a 6.

A M O S	T R A	Dose Irra- dição (K Gy)	1	2	1	2	1	2	1	2
			Tf 1 (°C)	Tf 1 (°C)	Tf 2 (°C)	Tf 2 (°C)	ΔH 1 J/g	ΔH 1 J/g	ΔH 2 J/g	ΔH 2 J/g
1		0	164,9	161,5			87,3	99,5		
		50	160,1	159,1 152,2			86,6	95,7		
		75	158,3	156,7 152,1			91,7	90,3		
		100	157,1	153,2 147,9			91,2	81,9		
		150	151,4	147,6			96,3	84,5		
		250	151,4	146,0			90,6	80,5		
2		0	157,7		107,2					
3		0	164,3	161,6	110,7	111,0	49,6	51,2	32,5	36,5
		50	159,1	159,1	109,0	109,0	50,1	49,4	34,7	34,8
		75	157,9	154,0	108,3	106,9	47,9	48,4	34,3	31,0
		100	157,1	152,5	108,5	105,9	48,2	46,7	34,6	34,8
		150	149,8	145,8	106,7	103,7	47,3	35,8	33,4	30,2
		250	148,9	144,5	106,8	103,4	43,8	35,4	32,5	29,5
4		0	161,9		110,4					
5		0	157,5		108,2					
6		0			112,9	111,8	86,4	114,0		
		50			110,6	111,3	95,6	111,3		
		75			109,4	109,4	106,7	120,7		
		100			110,4	109,9	96,1	107,8		
		150			108,2	105,8	96,4	105,1		
		250			108,7	107,1	91,1	91,6		

T_{c1} = temperatura de cristalização do polipropileno

T_{c2} = temperatura de cristalização do polietileno de densidade

ΔH_{c1} = entalpia de cristalização do polipropileno

ΔH_{c2} = entalpia de cristalização do polietileno de baixa densidade

T_d = temperatura de decomposição

Tabela 03 - Temperatura e entalpia de cristalização e temperatura de início de decomposição das amostras 1 a 6 .

A M O S A	T R A	Dose de Irra- dição (K Gy)	Tc 1 (°C)	ΔHc 1 J/g	Td (°C)	Tc 2 (°C)	ΔHc 2 J/g
1		0	112,3	93,2	403,2		
		50	109,6	84,6			
		75	111,2	80,0			
		100	109,4	71,8			
		150	108,8	76,4			
		250	107,0	70,9			
2		0	103,9		392,4	92,2	
3		0	112,1	52,4	396,9	98,3	23,2
		50	117,1	45,9		96,2	14,1
		75	115,8	33,8	198,3	95,5	8,5
		100	117,9	45,5		94,8	14,9
		150	106,9	33,7		93,0	9,8
		250	105,4	35,4	106,8	91,9	14,3
4		0	101,9		328,9	90,9	
5		0	93,9		398,9	80,9	
6		0			356,2	97,2	80,7
		50				94,9	76,4
		75				92,8	85,1
		100				92,8	71,5
		150				91,4	68,7
		250				89,0	67,0

Para observar a mudança das temperaturas de fusão dos polímeros em função das doses de irradiação com maior clareza, foram construídos os gráficos das figuras 18 a 21. As temperaturas e entalpias de fusão obtidas dos termogramas estão mostrados na Tabela 2.

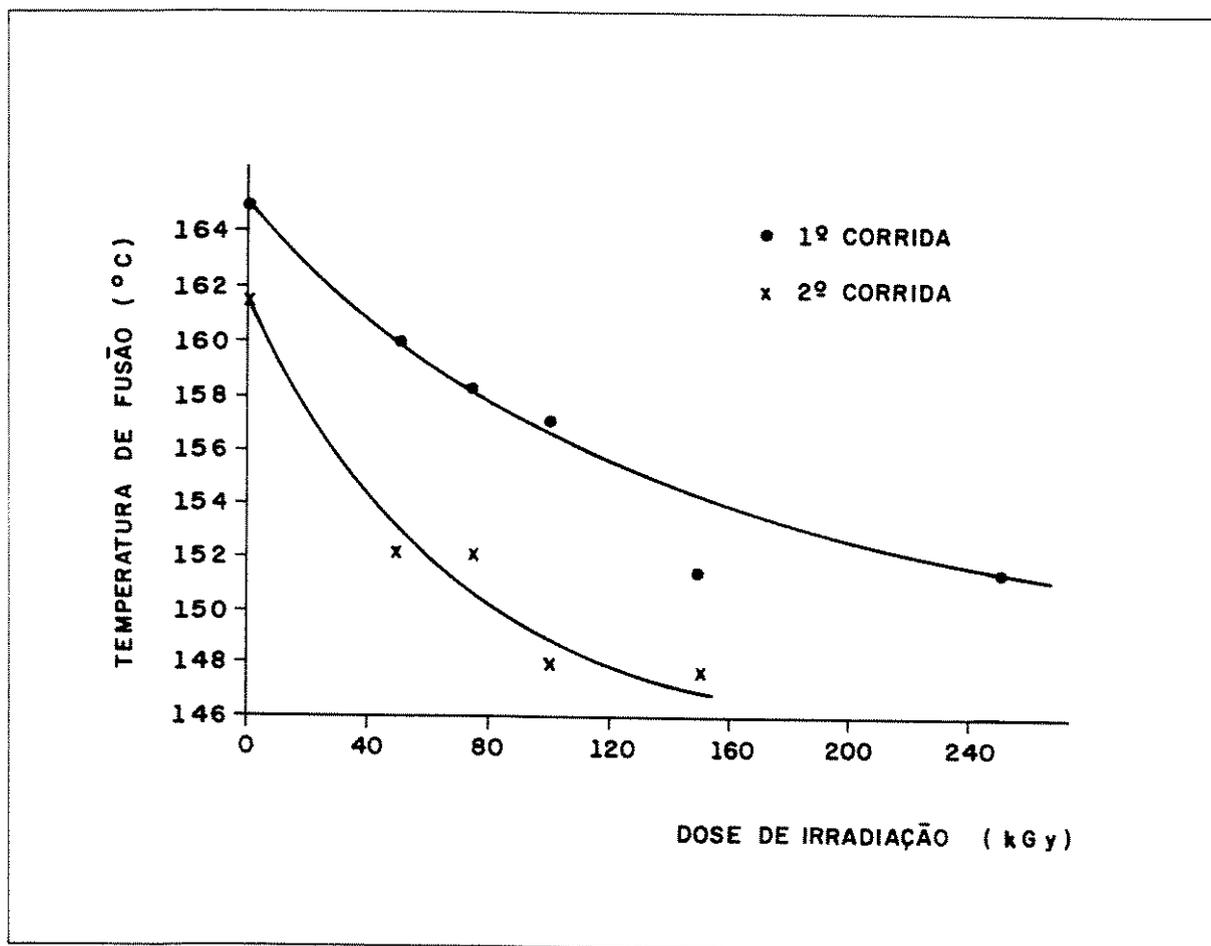


Figura 18 - Efeito da irradiação sobre a temperatura de fusão da amostra 1.

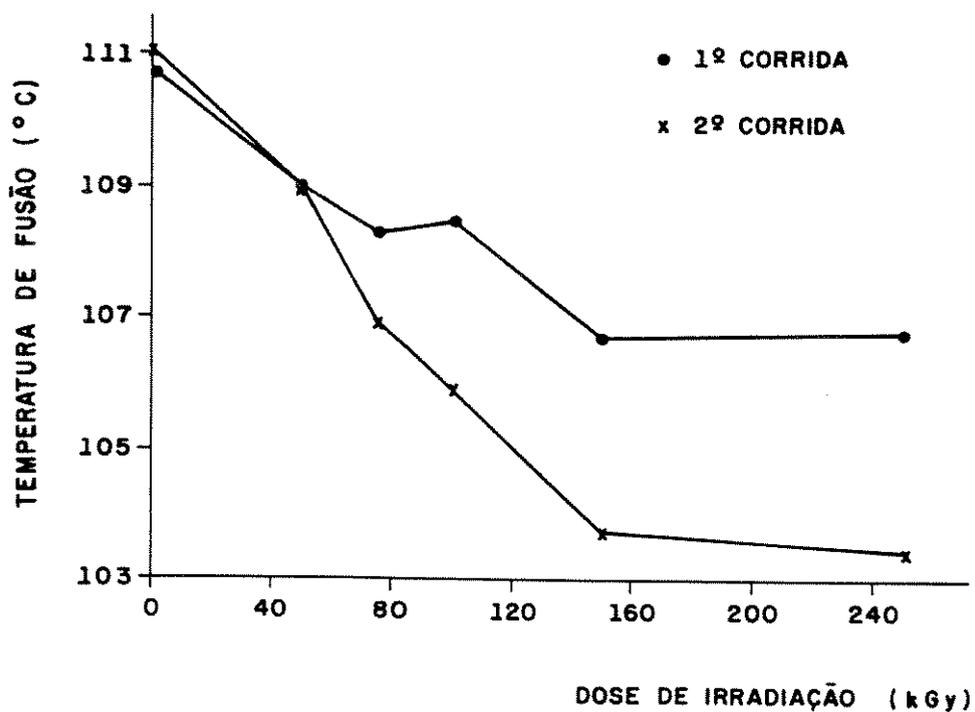


Figura 19 - Efeito da irradiação sobre a temperatura de fusão do PEBD da amostra 3.

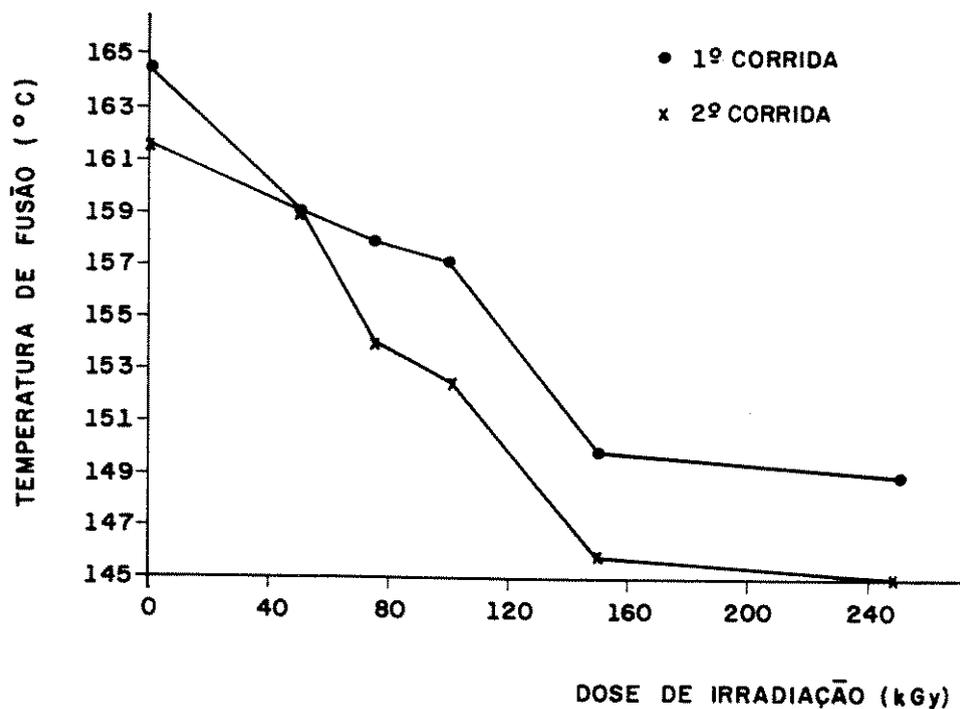


Figura 20 - Efeito da irradiação sobre a temperatura de fusão do PP da amostra 3.

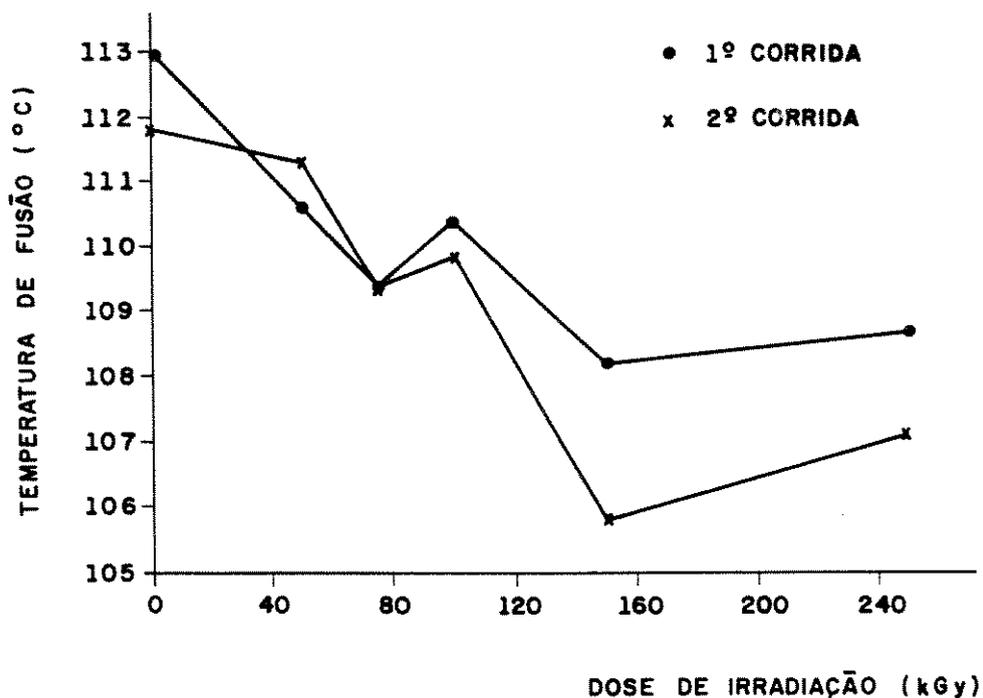


Figura 21 - Efeito da irradiação sobre a temperatura de fusão da amostra 6 (PE).

Como comentado anteriormente, analisando as Figuras 18 a 21, houve uma significativa diminuição nas temperaturas de fusão em todas as amostras, com o aumento das doses de irradiação, o que concorda com a referência 46. Estas figuras nos possibilitaram também perceber com clareza, que houve uma diferença maior entre as temperaturas de fusão (1ª e 2ª corridas) do PP do que do PEBD, tanto nas amostras puras como nas blendas.

A Figura 22 ilustra a mudança da temperatura de cristalização com a dose de irradiação para as amostras 1 e 6.

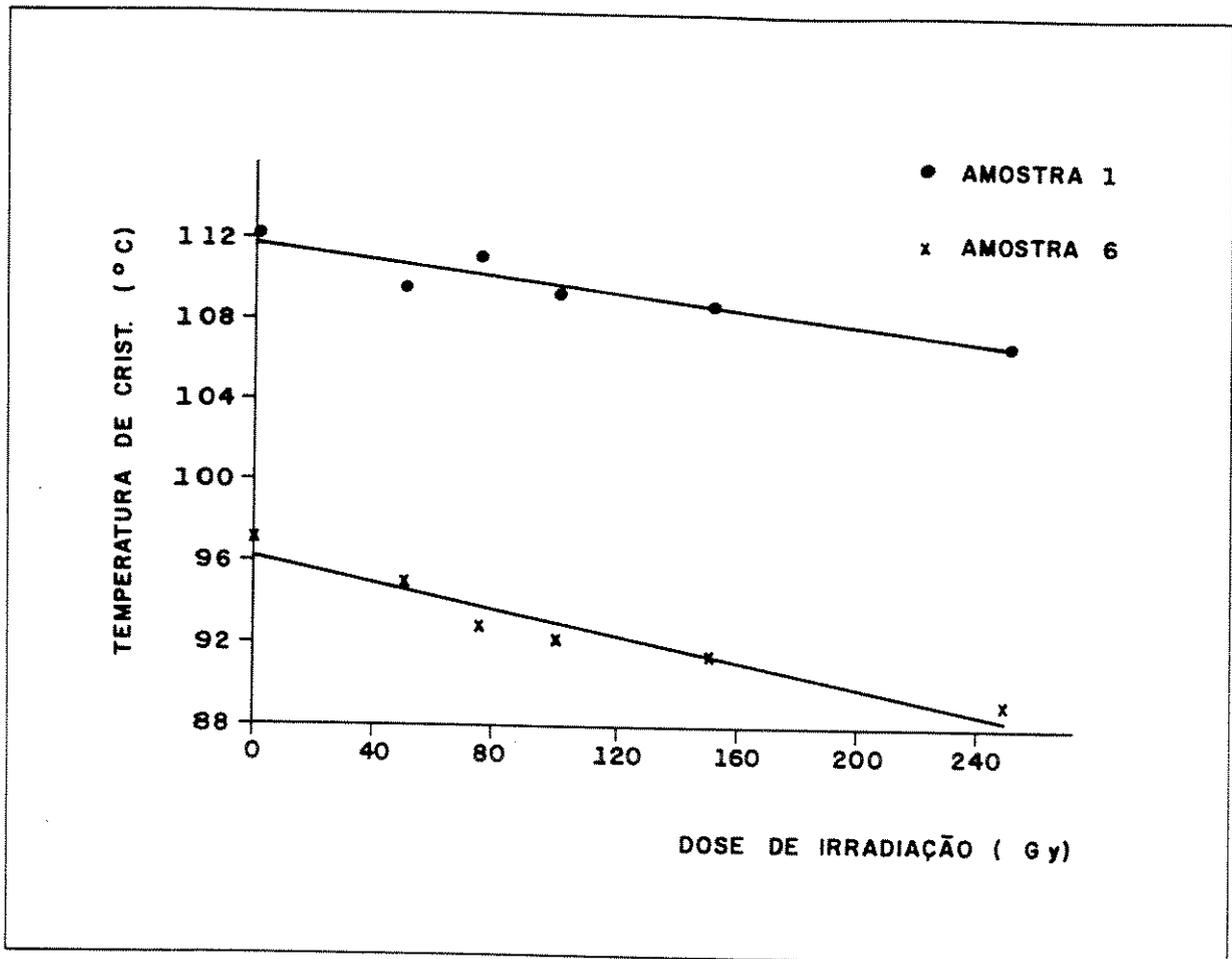


Figura 22 - Temperatura de Cristalização vs dose de irradiação das amostras 1 (PP) e 6 (PEBD).

v) - Grau de Cristalinidade:

Através dos resultados apresentados na Tabela 2 e usando a equação [18], podemos calcular o grau de cristalinidade dos polímeros na 1ª e 2ª corridas (Tabela 4).

Tabela 04 - Grau de Cristalinidade das amostras 1, 3 e 6 para 1ª e 2ª corridas

Amostras	Dose de Irradiação(KGy)	Cristalin. (%) do PP 1ªcorrida	Cristalin. (%) do PP 2ªcorrida	Cristalin. (%) do PE 1ªcorrida	Cristalin. (%) do PE 2ªcorrida
1	0	41,8	47,6		
	50	41,4	45,8		
	75	43,9	43,2		
	100	43,6	39,2		
	150	46,1	40,4		
	250	43,3	38,5		
3	0	29,7	30,7	39,0	43,8
	50	30,0	29,5	41,5	41,8
	75	28,7	29,0	41,0	37,0
	100	28,8	28,0	41,5	41,8
	150	28,3	21,3	40,0	36,3
	250	26,2	21,2	39,0	35,3
6	0			31,0	40,9
	50			34,5	39,9
	75			38,3	43,3
	100			34,5	38,7
	150			34,6	37,7
	250			32,7	35,0

Para melhor elucidar o efeito da irradiação sobre a cristalinidade no PP e no PEBD foram construídos os gráficos que são mostrados nas figuras 23 e 24.

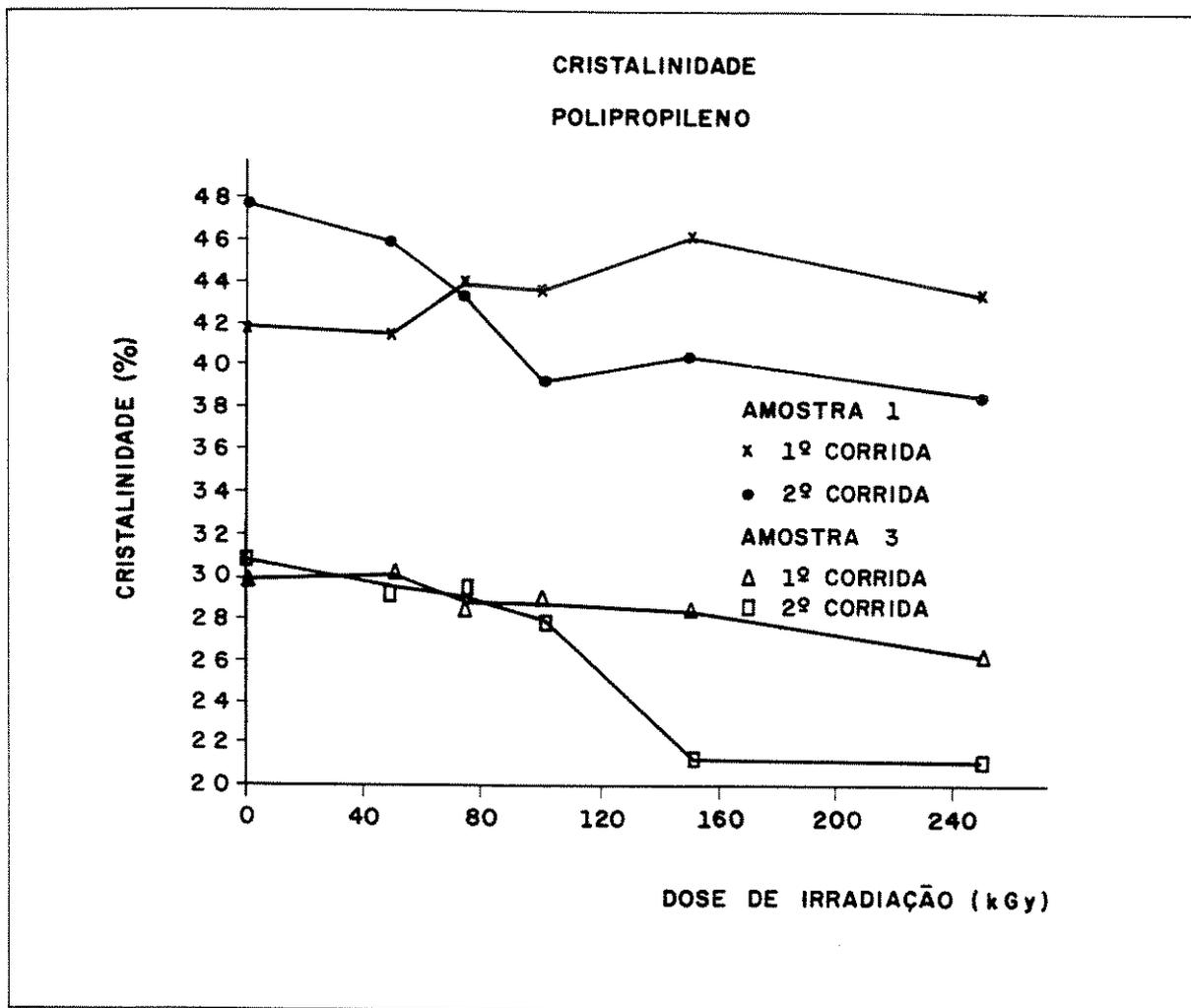


Figura 23 - Cristalinidade do polipropileno, determinado por DSC

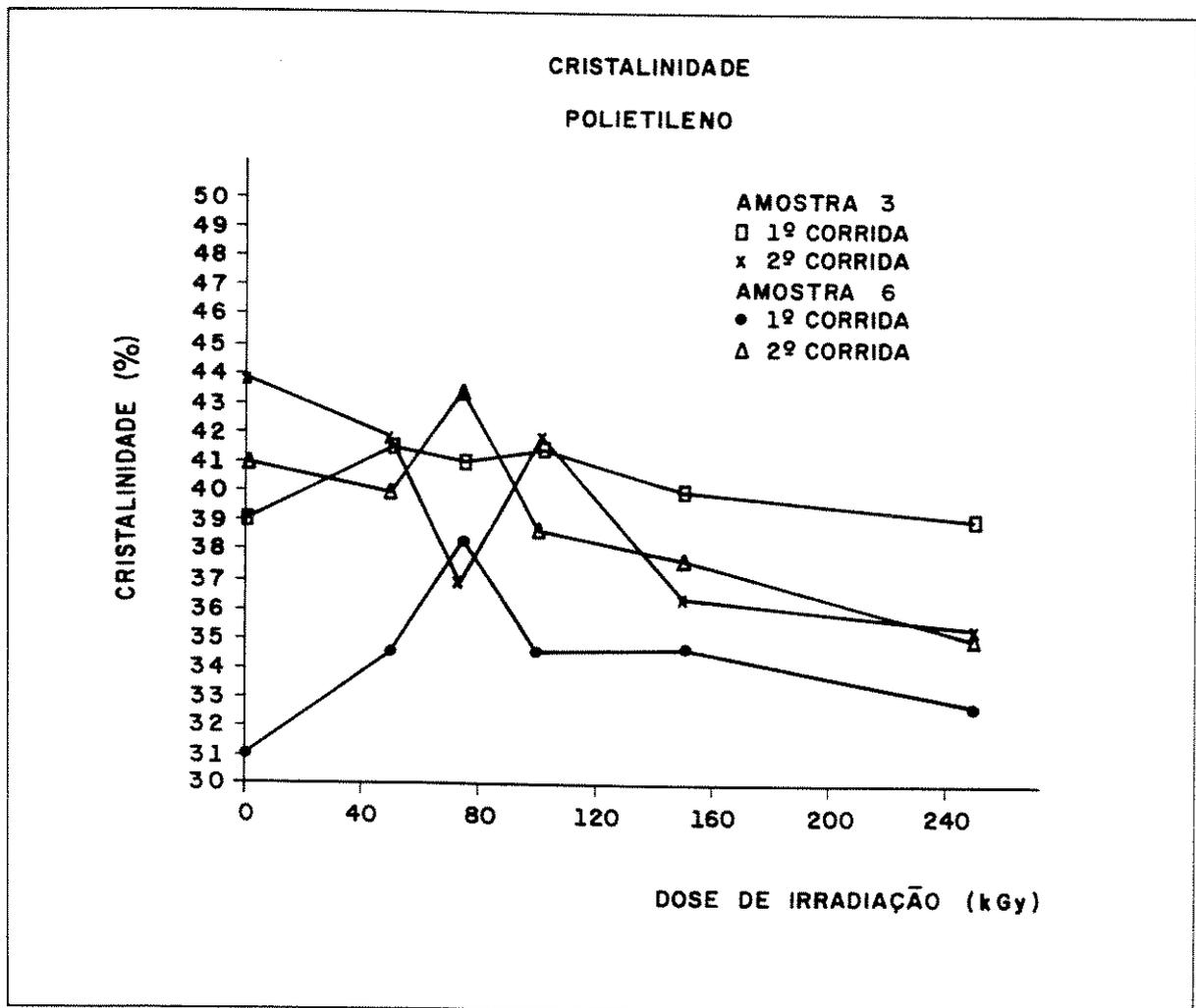


Figura 24 - Cristalinidade do polietileno, determinada por DSC

Nas Figuras 23 e 24 e Tabela 4, nota-se que os valores de cristalinidade das amostras encontrados na 2a corrida foram sempre maiores que aqueles obtidos na

1ª corrida nas amostras não irradiadas . Quando analisamos o comportamento do grau de cristalinidade , os valores referentes à 1ª corrida não foram tão sensíveis ao efeito da irradiação , apresentando até um leve aumento na cristalinidade com o aumento das doses. No entanto, podemos dizer que os dados da 2ª corrida apresentam uma maior variação na cristalinidade, para valores menores. Os resultados de cristalinidade para o PP foram menores na blenda (amostra 3) do que no polímero puro enquanto que para o PEBD isto não foi percebido. Com relação ao grau de cristalinidade , o PP foi mais afetado pela irradiação que o PEBD.

2.2.2. Espectrofotometria no Infravermelho

i) - Procedimento

Para a obtenção dos espectros, foram preparados filmes transparentes pela prensagem de cerca de cinco grãos de polímeros (pesando cerca de 0,1 grama) a uma temperatura de 190 ° C durante 15 minutos, sendo que nos 5 minutos finais foi aplicada uma pressão de 100 Kgf/cm². Deixou-se resfriar até a temperatura de aproximadamente 50 ° C para facilitar a retirada, conseguindo-se filmes de 15 a 75 µm.

Foram obtidos os espectros de infravermelho das amostras 1 a 6 , que foram apresentados na figura 8 (PEBD), 9 (PP) e 10 (blendas). Em

seguida as amostras foram irradiadas com as doses especificadas sendo feitos, após isto, novos espectros. A principal diferença observada nos espectros das amostras irradiadas é o aumento da absorção da carbonila com o aumento das doses de irradiação, similar ao que foi mostrado na figura 11 do item 1.6.2. .

ii) - Determinação do grau de uniformidade

Para as amostras 2, 3, 4 e 5, que são blendas, foram determinados os valores de absorbância referentes ao PP e PEBD, a razão entre as absorbâncias de pico atribuídos a PP (998 cm^{-1}) e PEBD (720 cm^{-1}) e os valores da estimativa do desvio padrão da razão das absorbâncias (S). Os resultados obtidos estão na Tabela 5.

Tabela 5 - Absorbância do PEBD e PP e razão de absorbâncias

AMOSTRAS	A _{PEBD}	A _{PP}	A _{PEBD} /A _{PP}	A _{PEBD} /A _{PP} ± S
2	0,056	0,193	0,29	0,29 ± 0,05
	0,037	0,121	0,30	
	0,024	0,110	0,22	
	0,055	0,151	0,36	
	0,032	0,114	0,28	
3	0,21	0,25	0,84	0,92 ± 0,12
	0,08	0,07	1,12	
	0,14	0,17	0,80	
	0,18	0,20	0,90	
	0,19	0,20	0,96	
4	0,40	0,22	1,79	2,0 ± 0,2
	0,15	0,08	1,84	
	0,16	0,07	2,31	
	0,33	0,29	1,80	
	0,28	0,14	2,06	
5	1,1	0,36	3,1	3,4 ± 0,5
	1,1	0,37	3,0	
	1,0	0,33	3,1	
	0,7	0,15	4,3	
	1,1	0,30	3,5	

A razão entre A PEBD/A PP e a estimativa do desvio padrão (S) (conforme mostra tabela 6) fornece uma idéia do grau de homogeneidade de dispersão que foi conseguida, na preparação das blendas.

Tabela 6 - Valores de A PEBD/A PP/S as amostras 2, 3, 4 e 5

AMOSTRA	A PEBD/A PP	S	A PEBD/A PP
			S
2	0,29	0,05	5,8
3	0,92	0,13	7,4
4	2,0	0,2	10
5	3,4	0,5	6,4

Os resultados encontrados mostraram que a homogeneidade é maior nas vizinhanças de 50 % e diminui há grande excesso de um dos componentes.

iii) - Índice de carbonila

Os filmes foram preparados conforme o procedimento descrito anteriormente, sendo então obtidos os seus espectros infravermelhos de pelo menos 5 amostras por mistura. Foram determinadas as absorvâncias das bandas a 1725 cm^{-1} (PE) e $1715-1720 \text{ cm}^{-1}$ (PP), atribuídas a carbonila. O desvio padrão relativo das razões entre as absorvâncias indica o grau de homogeneidade. Um baixo desvio padrão relativo significa

um alto grau de homogeneidade e vice-versa. A Tabela 07 mostra os valores dos índices de carbonila encontrados.

Tabela 07 - Valores do índice de carbonila em função das doses de irradiação para o PEBD e PP.

ÍNDICE DE CARBONILA		
	POLIETILENO	POLIPROPILENO
0	0,012	0,028
50	0,031	0,13
75	0,039	0,12
100	0,031	0,14
150	0,040	0,31
250	0,021	0,47

Para melhor ilustrar, segue adiante um gráfico que mostra os índices de carbonila do polietileno de baixa densidade e do polipropileno, em função das diferentes doses de irradiação.

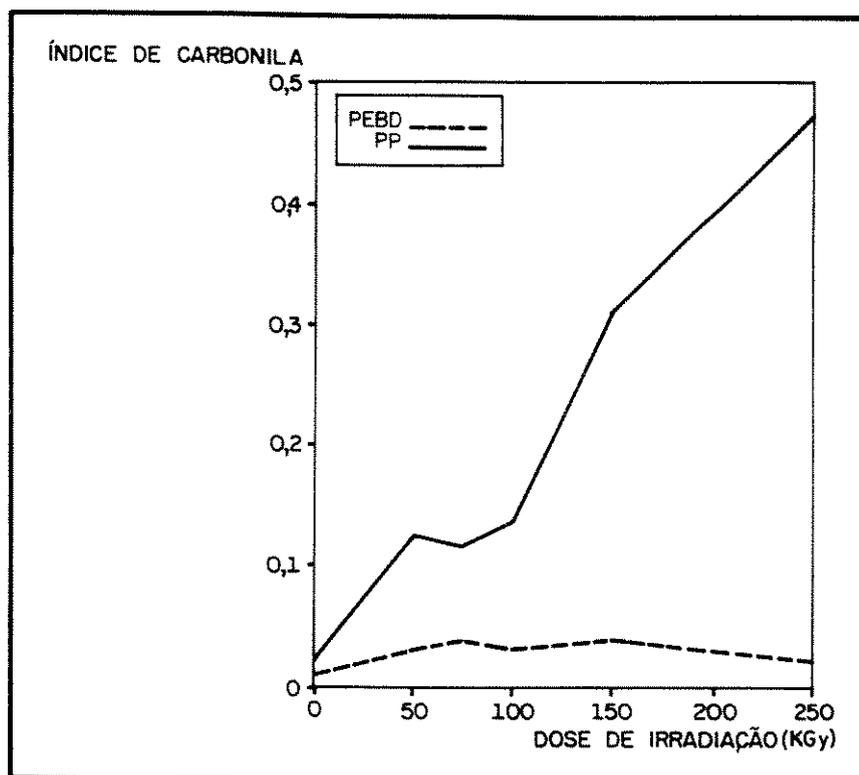


Figura 25 - Índice de carbonila de PEBD e de PP em função das doses de irradiação.

Analisando os resultados encontrados na Tabela 5 e Figura 25 podemos acompanhar a degradação dos materiais sob a irradiação. Os valores dos índices de carbonilas encontrados confirmaram que o polipropileno é mais suscetível a degradação que o PEBD, conforme mostra a literatura ^{(47),(48)} pois nas faixas das doses de irradiação utilizadas, os valores de índice de carbonila

do polietileno praticamente não se alteraram, enquanto que no polipropileno houve um aumento de cerca de 20 vezes . Vale a pena ressaltar entre 100 e 150 KGy ocorreu uma variação muito grande no índice de carboníla do PP.

2.2.3. Ensaaios Mecânicos:

i) - Procedimento

Os ensaios mecânicos foram executados de acordo com a norma ASTM-D-638 ⁽⁴⁵⁾. As dimensões escolhidas para os corpos de prova foram:

W - Largura da secção estreita	13mm
L - Comprimento da secção	57mm
W ₀ - Largura da secção larga	19mm
L ₀ - Comprimento total	165mm
D - Distância entre as garras no teste	155mm

onde W, L, W₀ , L₀ e D estão indicados na Figura 26.

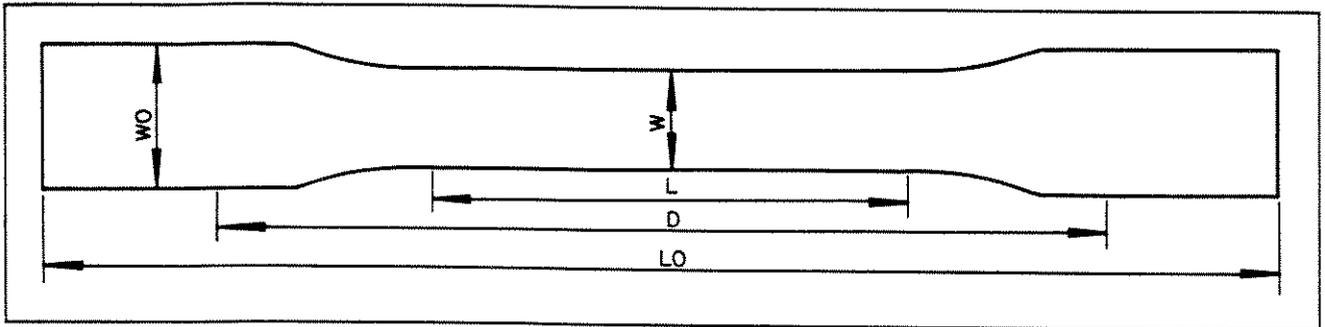


Figura 26 - Corpos-de-prova do ensaio de tração

As condições utilizadas nos ensaios foram:

Fundo de escala	200 Kgf
Velocidade da garra	100 mm/min
Velocidade do papel	83,3 mm/min
Distância entre garras	115 mm
Área da secção inicial	42 mm ²
Célula de carga	100 Kgf

ii) - Alongamento máximo, módulo de Young e tensão máxima

Os valores de tensão máxima, alongamento e módulo de elasticidade foram calculados através das curvas obtidas nos ensaios de tensão. A cada determinação, pelo menos cinco corpos de prova foram ensaiados e os resultados são apresentados na tabela 8.

Tabela 08 - Alongamento máximo, módulo de Young (inicial) e tensão máxima de PP, PEBD e suas blendas em função da dose de irradiação.

AMOSTRA	DOSE (KGY)	ALONG. RUPTURA (E) (%)	MÓD. YOUNG (E) (Kgf/mm ²)	TENSÃO MÁX. (Tmax) (Kgf/mm ²)
1	0	93 ± 2	109 ± 13	3,28 ± 0,09
	50	15 ± 1	113 ± 3	3,43 ± 0,05
	75	13 ± 2	117 ± 11	3,47 ± 0,10
	100	3,0 ± 1,1	-----	2,00 ± 0,21
	150	2,7 ± 0,2	130 ± 6	1,35 ± 0,13
	250	2,6 ± 0,3	138 ± 7	1,43 ± 0,29
2	0	74 ± 10	100 ± 6	2,73 ± 0,10
	50	23 ± 4	87 ± 10	2,82 ± 0,08
	75	16 ± 1	101 ± 5	2,92 ± 0,04
	100	6 ± 3	100 ± 10	2,6 ± 0,4
	150	3,5 ± 0,6	119 ± 6	2,0 ± 0,5
	250	6,9 ± 0,2	122 ± 7	2,65 ± 0,04
3	0	138 ± 24	85 ± 7	2,22 ± 0,07
	50	79 ± 14	73 ± 7	2,35 ± 0,04
	75	80 ± 14	70 ± 3	2,31 ± 0,04
	100	68 ± 5	71 ± 4	2,45 ± 0,04
	150	16 ± 2	92 ± 2	2,39 ± 0,02
	250	24 ± 2	72 ± 1	2,29 ± 0,05
4	0	271 ± 34	61,1 ± 4,8	1,77 ± 0,05
	50	122 ± 25	52,6 ± 2,3	1,83 ± 0,01
	75	189 ± 63	57,2 ± 3,3	1,85 ± 0,03
	100	159 ± 40	58,3 ± 6,0	1,97 ± 0,04
	150	68 ± 9	59,0 ± 2,0	2,05 ± 0,04
	250	76 ± 14	56,6 ± 4,1	1,99 ± 0,01
5	0	152 ± 17	44 ± 3	1,37 ± 0,02
	50	108 ± 8	37 ± 5	1,40 ± 0,02
	75	123 ± 18	28 ± 4	1,43 ± 0,03
	100	103 ± 13	37 ± 2	1,48 ± 0,02
	150	132 ± 30	41 ± 1	1,59 ± 0,05
	250	131 ± 19	39 ± 3	1,60 ± 0,04
6	0	107 ± 3	23 ± 3	1,42 ± 0,03
	50	123 ± 2	20 ± 1	1,36 ± 0,01
	75	115 ± 5	20 ± 1	1,53 ± 0,03
	100	118 ± 5	21 ± 0	1,49 ± 0,03
	150	133 ± 14	24 ± 4	1,54 ± 0,05
	250	127 ± 10	21 ± 1	1,62 ± 0,08

As figuras 27, 28 e 29 mostram o efeito da irradiação sobre o módulo de Young, o alongamento na ruptura e a tensão máxima .

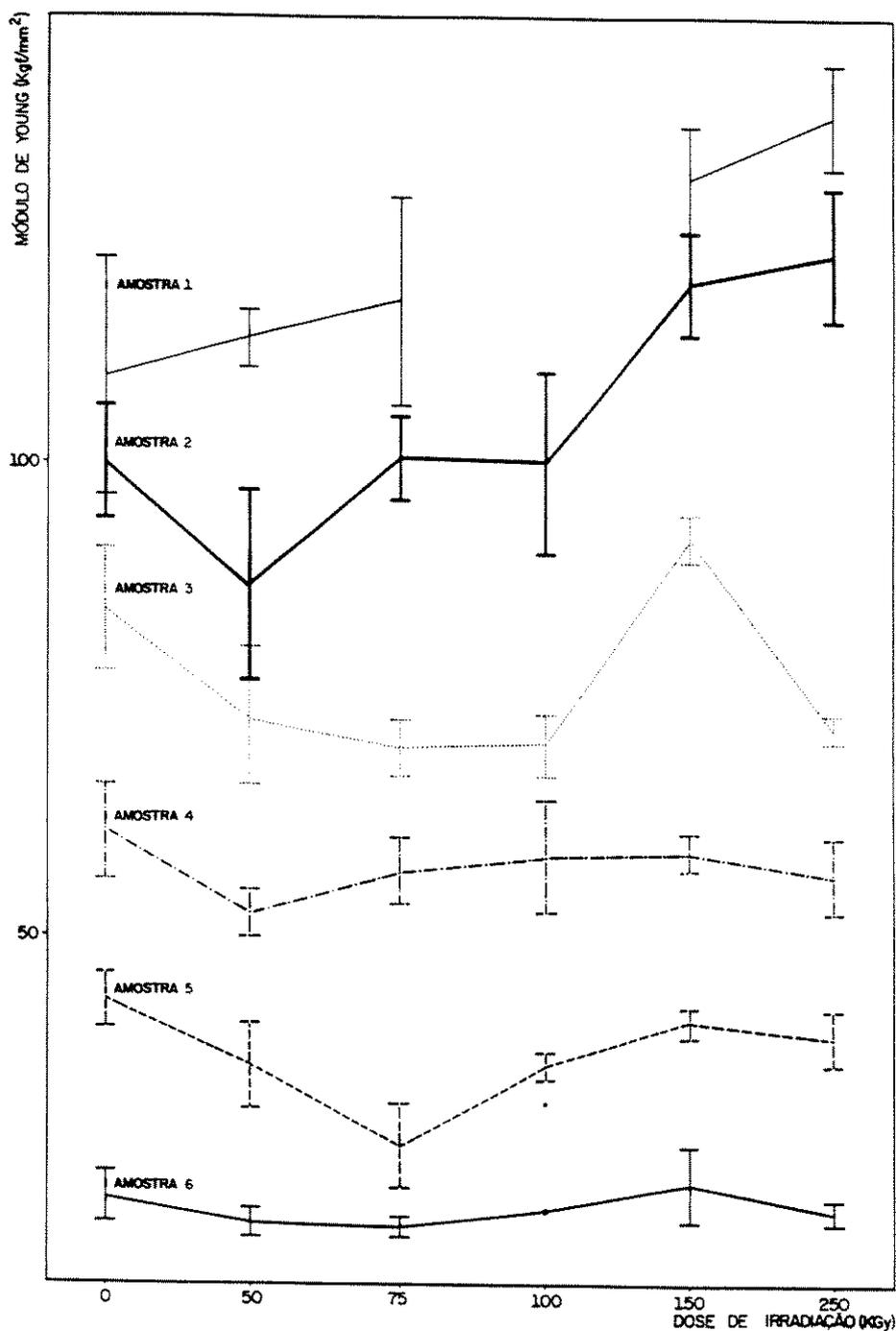


Figura 27 - Módulo de Young em função da dose de irradiação .

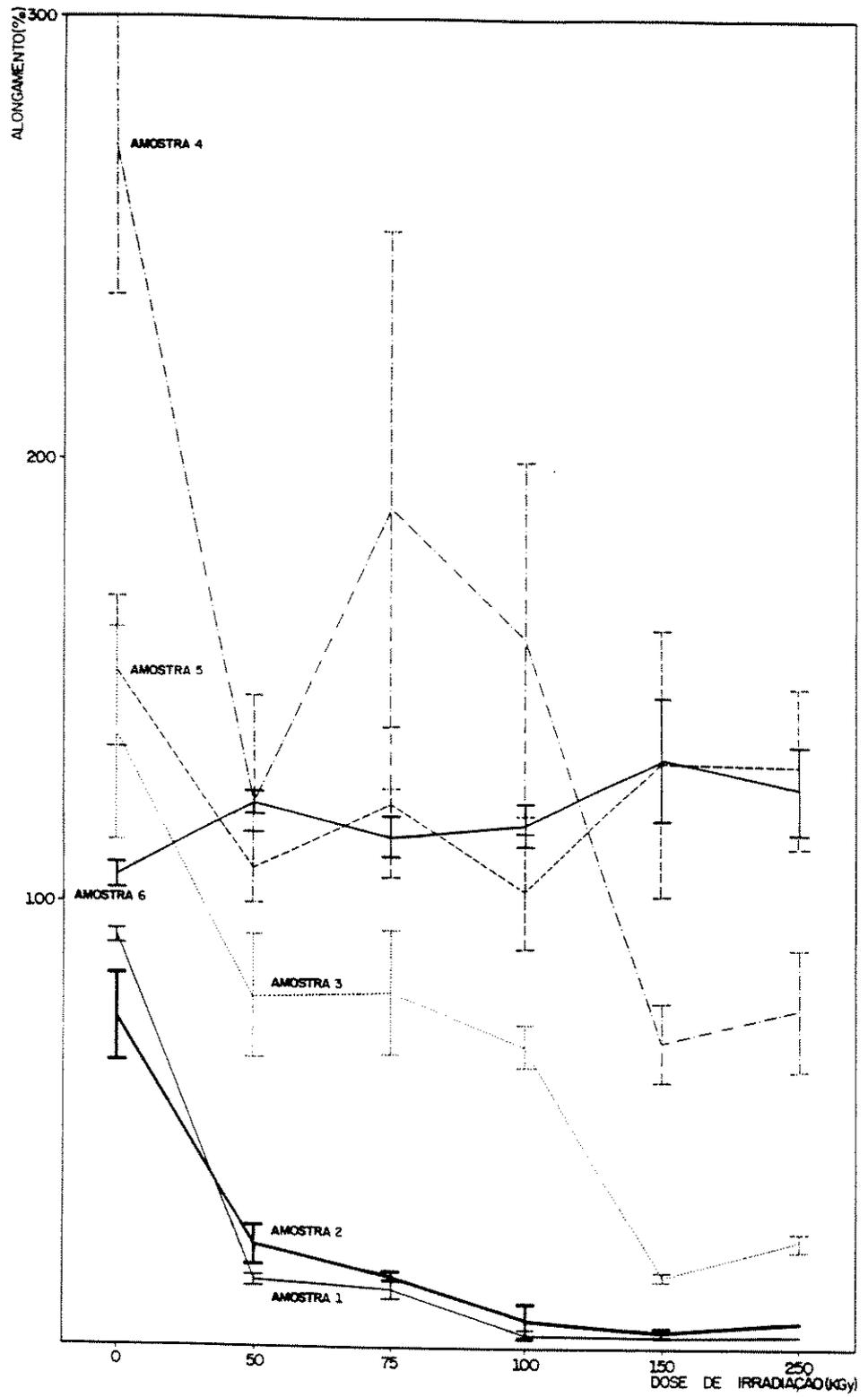


Figura 28 - Alongamento em função da dose de irradiação.

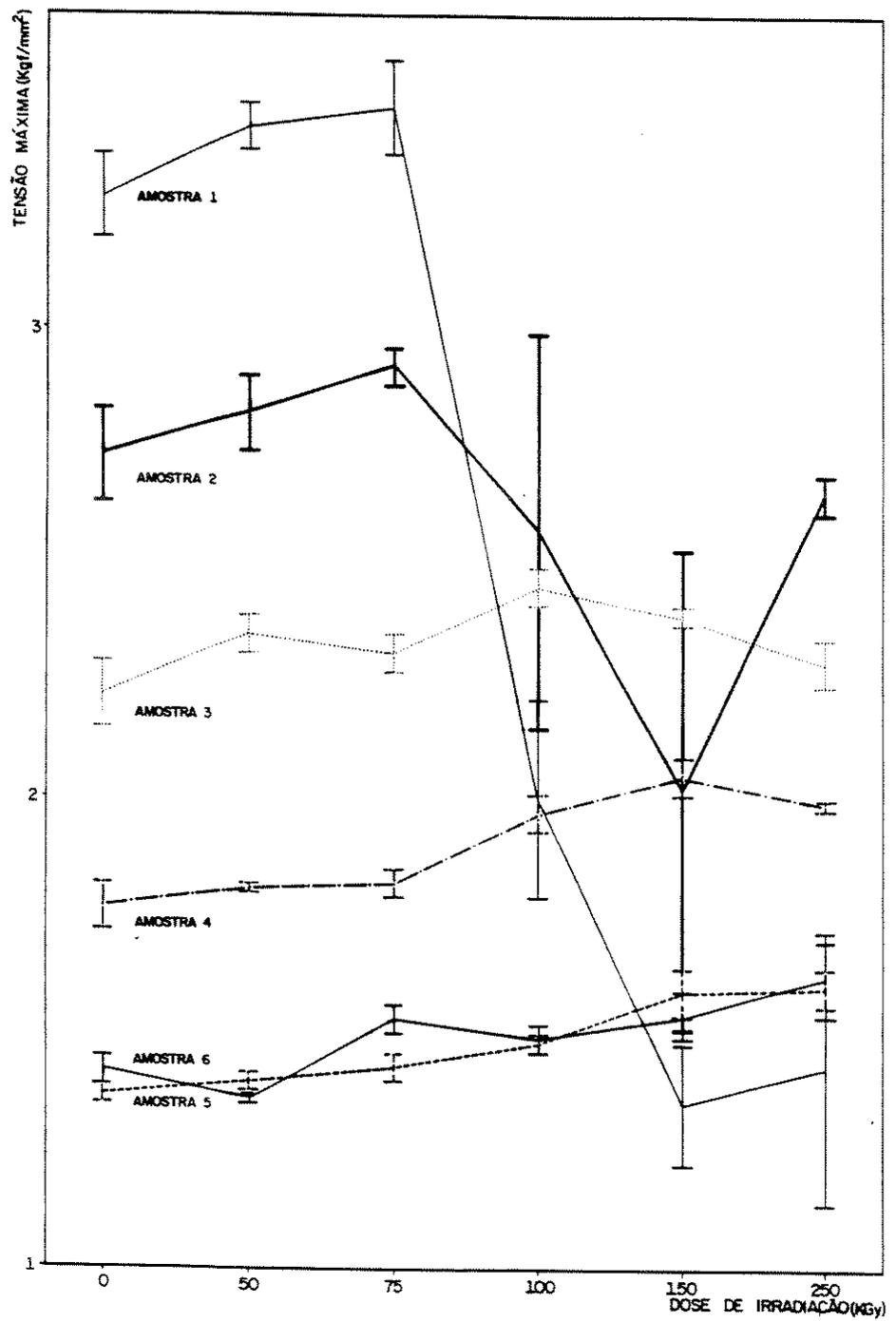


Figura 29 - Tensão máxima em função da dose de irradiação.

Inicialmente analisando as curvas obtidas nos ensaios, verifica-se que as amostras com altas concentrações de PEBD apresentaram uma tensão menor, para um determinado alongamento, que as amostras com altos conteúdos de PP, conforme mostra a Figura 30. Pode-se observar também na mesma Figura que as amostras 3, 4 e 5 apresentam um alongamento maior que os polímeros puros.

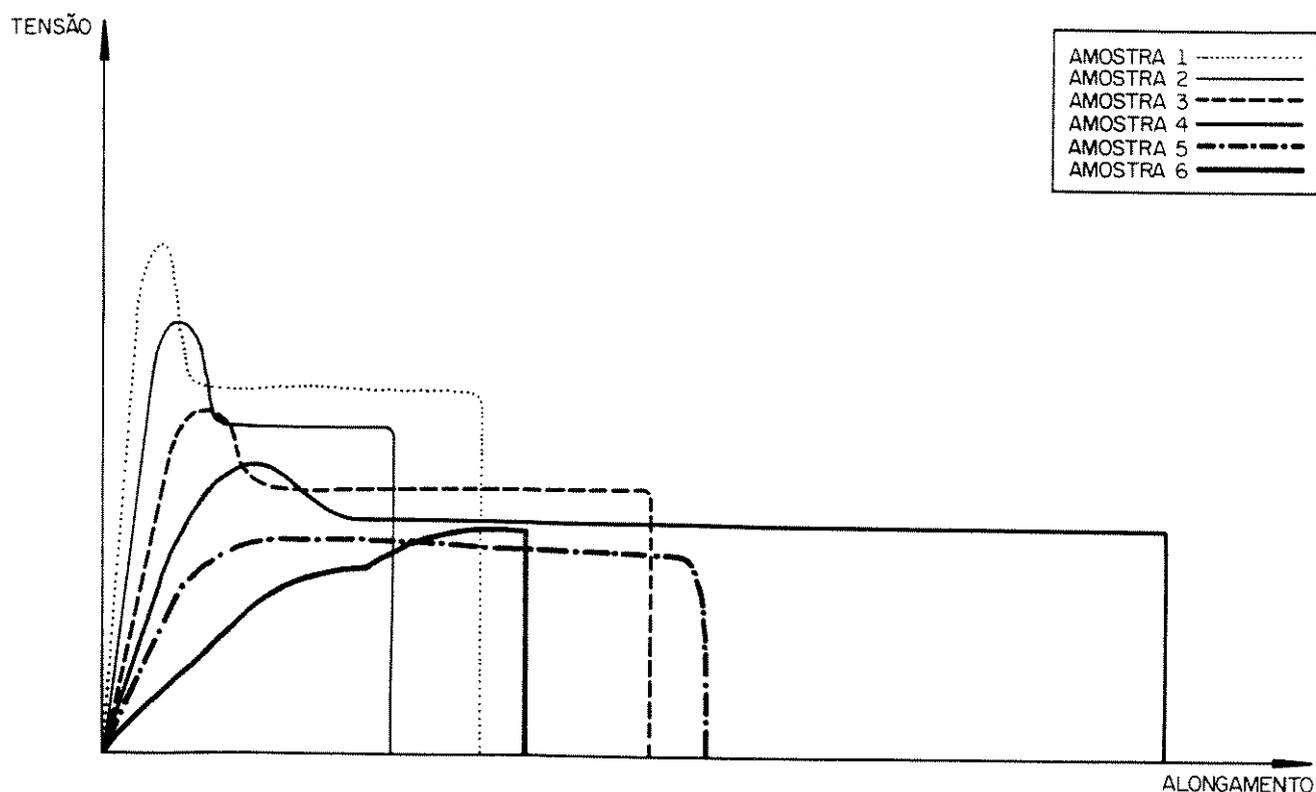


Figura 30 - Curvas de tensões vs. alongamentos obtidos nas amostras ensaiadas.

Na Tabela 8 e nas Figuras 27, 28 e 29 são mostradas as propriedades mecânicas em função das

doses de irradiação. Observando a Figura 27, podemos dizer que as amostras com grande conteúdo de PP apresentaram um aumento do módulo de Young com o aumento das doses de irradiação, o que foi mais significativo do que nas amostras onde o PEBD é predominante.

O alongamento mostrado na Figura 28 mostrou valores maiores para as amostras 3, 4 e 5 que as amostras puras (1 e 6), caracterizando um comportamento sinérgico nas blendas. A irradiação provocou uma diminuição dos valores de alongamento, exceto para a amostra 6 que apresentou um leve aumento.

Na Figura 29, onde são mostrados os valores da tensão máxima em função da dose de irradiação, podemos perceber que nas amostras não irradiadas, a resistência à tração foi maior na amostra 1 (PP) e nas amostras com conteúdos iguais ou maiores que 40 % de PEBD, não houve uma diminuição de tensão máxima com o aumento das doses de irradiação. Podemos assim notar que o PEBD (amostra 6) representa o material de comportamento mais uniforme em relação à irradiação. Observamos ainda, que para o PP a dose de irradiação que possibilita uma tensão máxima é de 75 KGy, e que para valores maiores de irradiação, as propriedades mecânicas decrescem significativamente.

2.2.4. Densidades

i) - Resultados

Os valores de densidades encontrados estão citados na Tabela 9.

Tabela 09 - Os valores das densidades das amostras de 1 a 6 em função das doses de irradiação

AMOS-TRA	D. IRRAD (KGy)	DENSIDADE (g/cm ³)	AMOS-TRA	D. IRRAD (KGy)	DENSIDADE (g/cm ³)
1	0	0,8955 ± 0,0023	4	0	0,9077 ± 0,0014
	50	0,9001 ± 0,0014		50	0,9100 ± 0,0008
	75	0,8982 ± 0,0019		75	0,9102 ± 0,0009
	100	0,8984 ± 0,0027		100	0,9082 ± 0,0009
	150	0,8983 ± 0,0017		150	0,9090 ± 0,0013
	250	0,9000 ± 0,0010		250	0,9100 ± 0,0006
2	0	0,8998 ± 0,0029	5	0	0,9121 ± 0,0004
	50	0,9022 ± 0,0007		50	0,9144 ± 0,0025
	75	0,9011 ± 0,0014		75	0,9115 ± 0,0013
	100	0,9024 ± 0,0014		100	0,9112 ± 0,0007
	150	0,9017 ± 0,0013		150	0,9120 ± 0,0008
	250	0,9040 ± 0,0008		250	0,9136 ± 0,0009
3	0	0,901 ± 0,005	6	0	0,9157 ± 0,0007
	50	0,9057 ± 0,0010		50	0,9161 ± 0,0009
	75	0,9043 ± 0,0017		75	0,9158 ± 0,0014
	100	0,9043 ± 0,0012		100	0,9148 ± 0,0011
	150	0,9044 ± 0,0012		150	0,9155 ± 0,0008
	250	0,9057 ± 0,0010		250	0,9170 ± 0,0006

ii) - Grau de Cristalinidade:

Os valores do grau de cristalinidade foram determinados utilizando os valores de densidade descritos na Tabela 09 e figura 31. Os valores encontrados para o grau de cristalinidade encontram-se na tabela 10 e figura 32.

Tabela 10 : Os valores de grau de cristalinidade da amostra 1 e 6

AMOS- TRA	D.IRRAD (Kgy)	DENSIDADE (g/cm ³)	GRAU DE CRISTAL. (%)
1	0	0,8955 ± 0,0023	50,1 ± 2,2
	50	0,9001 ± 0,0014	55,9 ± 1,7
	75	0,8982 ± 0,0019	53,7 ± 2,3
	100	0,8984 ± 0,0027	54,0 ± 3,3
	150	0,8983 ± 0,0017	53,8 ± 2,1
	250	0,9000 ± 0,0010	55,8 ± 1,2
6	0	0,9157 ± 0,0007	41,9 ± 0,5
	50	0,9161 ± 0,0009	42,1 ± 0,6
	75	0,9158 ± 0,0014	41,9 ± 1,0
	100	0,9148 ± 0,0011	41,2 ± 0,8
	150	0,9155 ± 0,0008	41,7 ± 0,6
	250	0,9173 ± 0,0006	43,0 ± 0,4

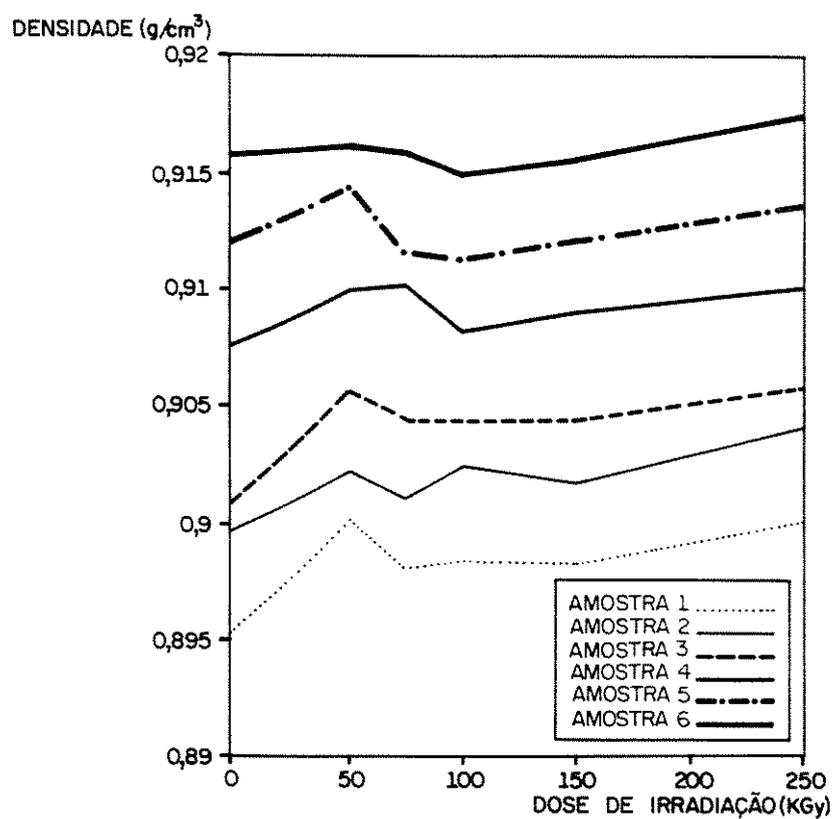


Figura 31 - Densidade das amostras de 1 a 6 em função das doses de irradiação.

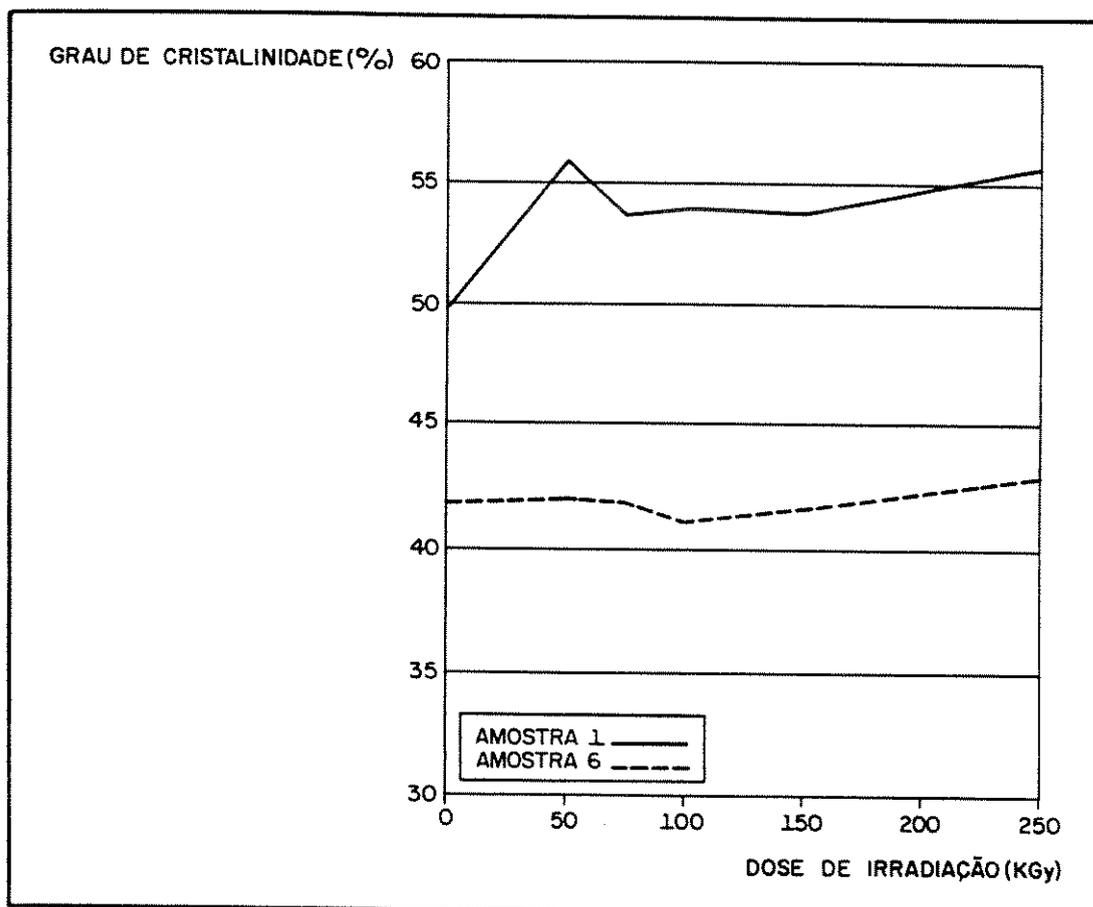


Figura 32 - Grau de cristalinidade das amostras 1 e 6 em função das doses de irradiação.

Tanto o PEBD como o PP, apresentaram variação não-significativa nas densidades, com as doses de irradiação. Quanto à cristalinidade, percebemos na Figura 32 que a amostra 1 (PP) apresentou uma variação nos seus valores maior (6,4 % com um limite de 99 % de confiança) do que PEBD (2,3 %), com o aumento das doses de irradiação.

2.2.5. Determinação do Grau de Reticulação:

Este ensaio foi realizado para se averiguar o efeito das doses de irradiação nas diferentes composições das amostras, quanto ao grau de reticulação⁽¹⁷⁾.

i) - Procedimento :

Um extrator de refluxo foi montado com um balão de fundo redondo (500 ml) e um condensador. As amostras foram cortadas em fatias finas, não excedendo as dimensões de 4mm x 2mm x 0,2mm, e introduzidas em um recipiente em forma de cesta, conforme está mostrado na Figura 33.

Pesou-se cerca de 1 grama de amostra e introduziu-se na cesta. Colocou-se cerca de 260g de tolueno e 2,6g de antioxidante fenólico 44S36 no balão de fundo redondo e deixou-se sob refluxo por 24 horas.

Após a extração, a cesta foi colocada em uma estufa a uma temperatura de 90 °C e secada até

atingir massa constante (cerca de 12 horas). O recipiente foi resfriado em dessecador sob vácuo e pesado, para obter a diferença de massa.

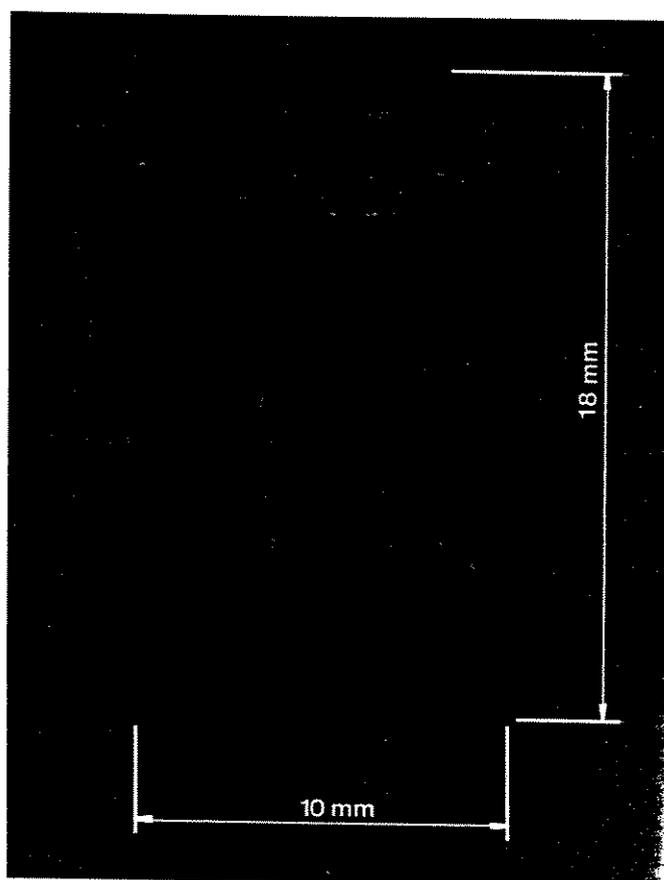


Figura 33 - O recipiente (cesta) utilizado para acomodar a amostra durante a extração com tolueno.

ii) - Resultados

Os valores do grau de reticulação são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 - Grau de reticulação de PEBD, PP e da blenda PEBD/PP

AMOSTRA	DOSE DE IRRADIAÇÃO (KGY)	GRAU DE RETICULAÇÃO (%)
1	0	0,32 ± 0,02
	50	0,04 ± 0,01
	75	0,3 ± 0,2
	100	1,4 ± 0,1
	150	64 ± 1
	250	57 ± 2
3	0	0,6 ± 0,2
	50	46 ± 1
	75	34 ± 4
	100	59 ± 1
	150	63 ± 2
	250	66 ± 1
6	0	0,18 ± 0,06
	50	69 ± 1
	75	70 ± 1
	100	74 ± 1
	150	83 ± 1
	250	84 ± 1

Para melhor ilustrar, a Figura 34 apresenta graficamente os mesmos resultados que a Tabela 11.

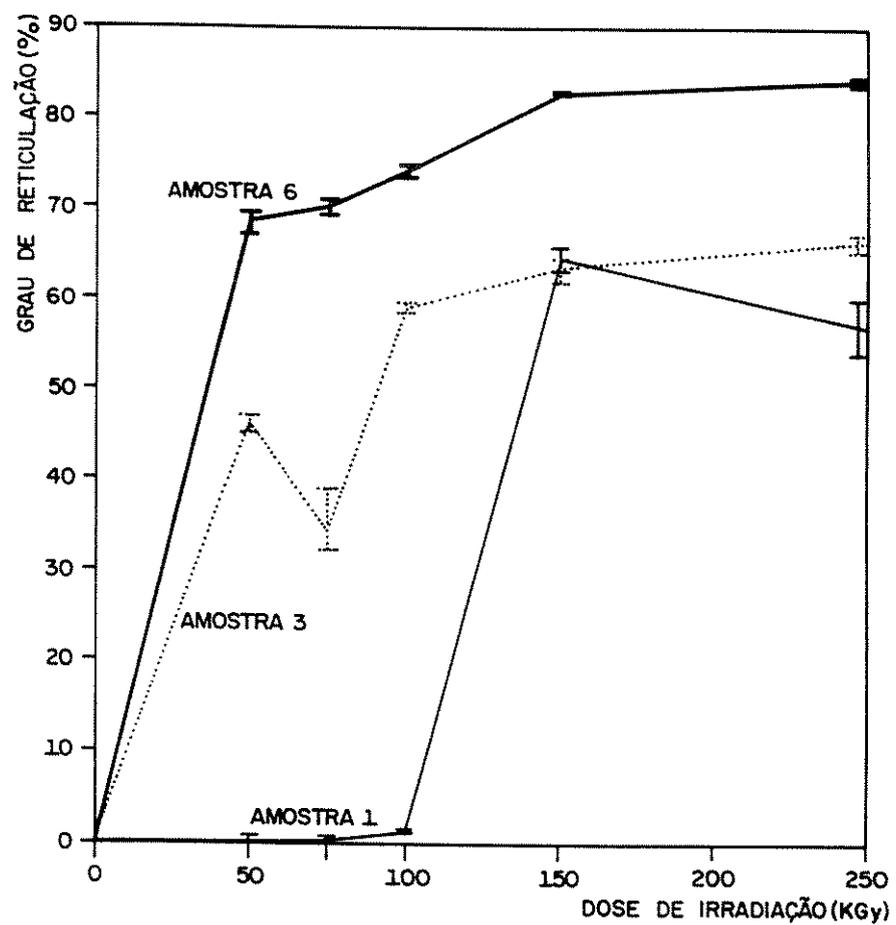


Figura 34 - Grau de reticulação das amostras 1, 3 e 6 em função da dose de irradiação.

Este ensaio foi desenvolvido para avaliar o grau de reticulação das amostras. Pela observação da Figura 34, o PEBD (amostra 6) sob valor de irradiação baixo (50 KGy) alcançou um grau de reticulação de 69 %, enquanto que no PP (amostra 1) o grau de reticulação atingiu valores desta mesma ordem apenas a 150 KGy. A amostra 3 apresentou comportamento intermediário entre as amostras 1 e 6. Os resíduos de extração foram sujeitos a uma extração em decalina, na qual não se observou perda de massa

Os resíduos (material reticulado) do ensaio de determinação do grau de reticulação foram analisados por espectrofotometria de infravermelho. Nesta análise foi possível, no resíduo da amostra 1, identificar o iPP apenas nas amostras irradiadas à uma dose de 150 e 250 KGy, pois nas amostras não-irradiada e irradiadas com doses menores que 150 KGy o PP foi totalmente solubilizado. No resíduo da amostra 6 foi caracterizado a presença do PEBD em todas as amostras irradiadas, exceto para as amostras não -irradiadas em que o polímero foi solubilizado. Nos resíduos da amostra 3, os espectros de infravermelho obtidos foram similares ao mostrado na Figura 35, onde podemos identificar a banda de absorção característica do PP (10,2 μm ou 998 cm^{-1}). Este último dado nos permitiu afirmar que a presença do PP nos resíduos da amostra 3 irradiadas com 50 e 75 KGy, é devido a formação de uma copolímero etileno-polipropileno, pois nestas mesmas doses o PP foi

etileno-polipropileno, pois nestas mesmas doses o PP foi totalmente solubilizado na amostra 1.

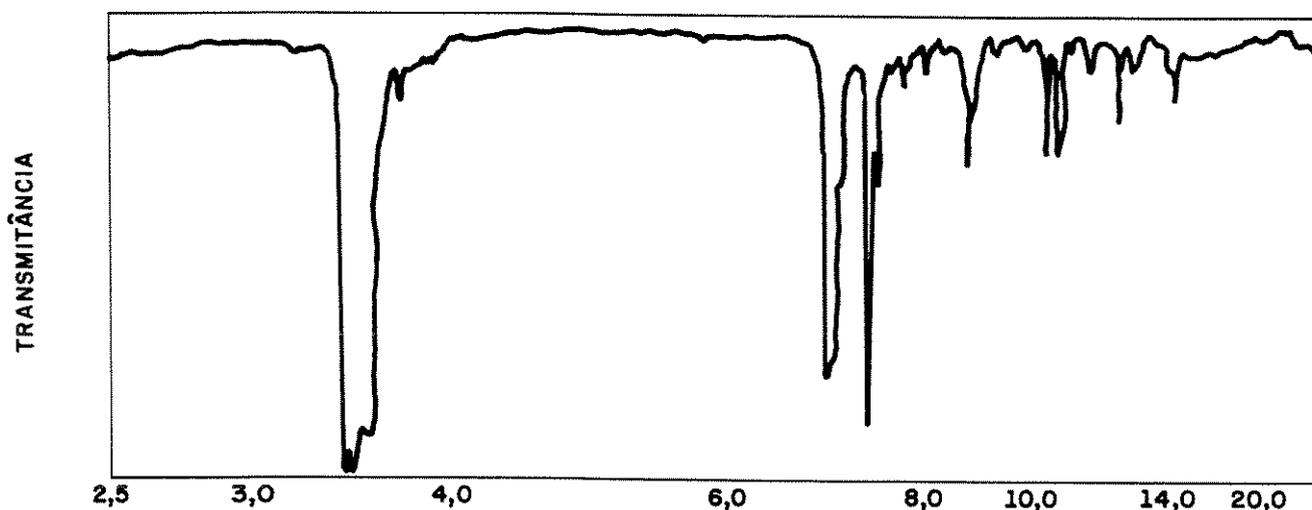


Figura 35 : Espectro de absorção no infravermelho do resíduo (do ensaio de reticulação) da amostra 3 irradiada com 50 KGy.

2.2.6. Determinação de massa molar :

i) - Procedimento :

As amostras foram adicionadas a 1,2,4-triclorobenzeno em concentrações de 0,05% a 0,1% em peso. As temperaturas utilizadas foram de 135 ° C para o polietileno e 140 ° C para o polipropileno. O fluxo no cromatógrafo foi mantido em 1,0 ml/min. e o volume das amostras injetadas foi de 300 μ l.

Para os cálculos dos pesos moleculares foi feita a calibração da coluna com padrões com PS monodisperso.

ii) - Resultados

Tabela 12 - Massas molares médias (Mn, Mw, Mz) e índice de polidispersão das amostras 1 e 6 da fração solúvel.

AMOSTRA	DOSE DE IRRADIAÇÃO	Mn x 10 ⁻³	Mw x 10 ⁻³	Mz x 10 ⁻³	D
1	0	24,5	217,2	746,9	8.8
	75	27,7	217,1	813,6	7.8
	100	21,5	188,1	835,3	8.7
	250	20,1	135,0	561,4	6.7
6	0	28,0	217,2	944,6	9.6
	75	10,3	305,4	2289,0	29.7
	100	6,2	38,4	226,7	6.1
	250	4,5	47,2	312,9	10.5

2.2.7. Microscopia eletrônica de varredura

i) - Procedimentos

Foram obtidos micrografias eletrônicas de varredura das amostras 1 e 6 e suas blendas 2,3,4 e 5. As amostras foram congeladas em nitrogênio líquido e fraturadas por flexão. Pequenos pedaços foram cortados, montados em um porta-amostras e recobertos com um filme de ouro, por evaporação. As micrografias obtidas são mostradas nas figuras de 36 e 37.

ii) - Resultados

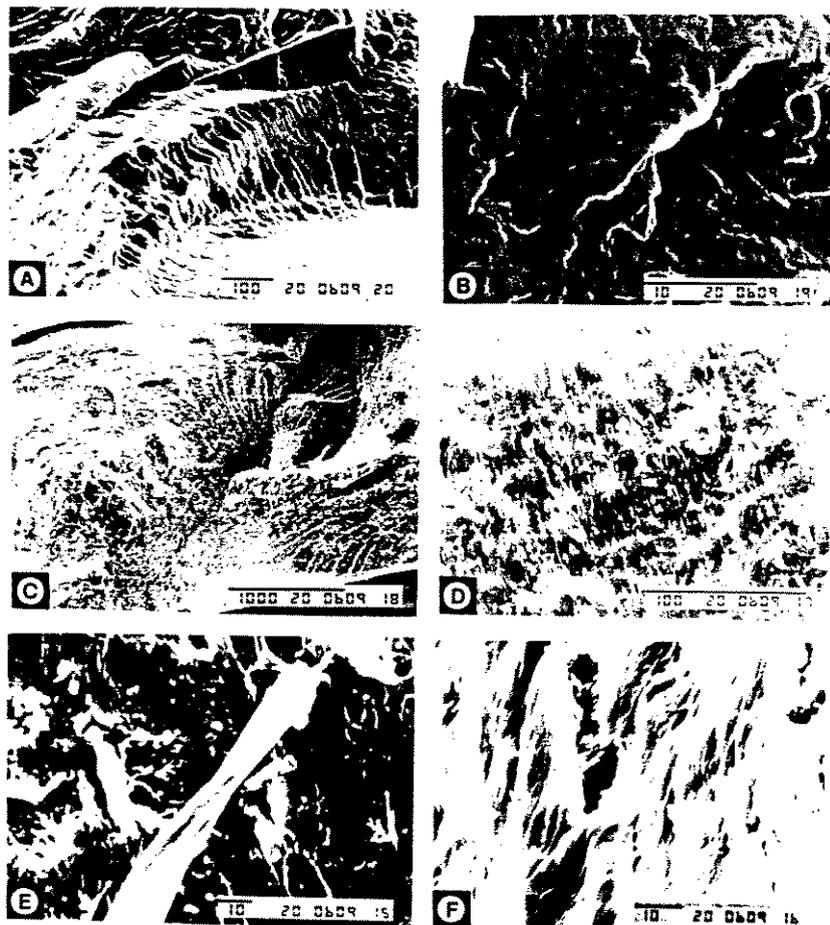


Figura 36 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras. a), b) - amostra nº1; c, d, e, f) - amostra nº3.

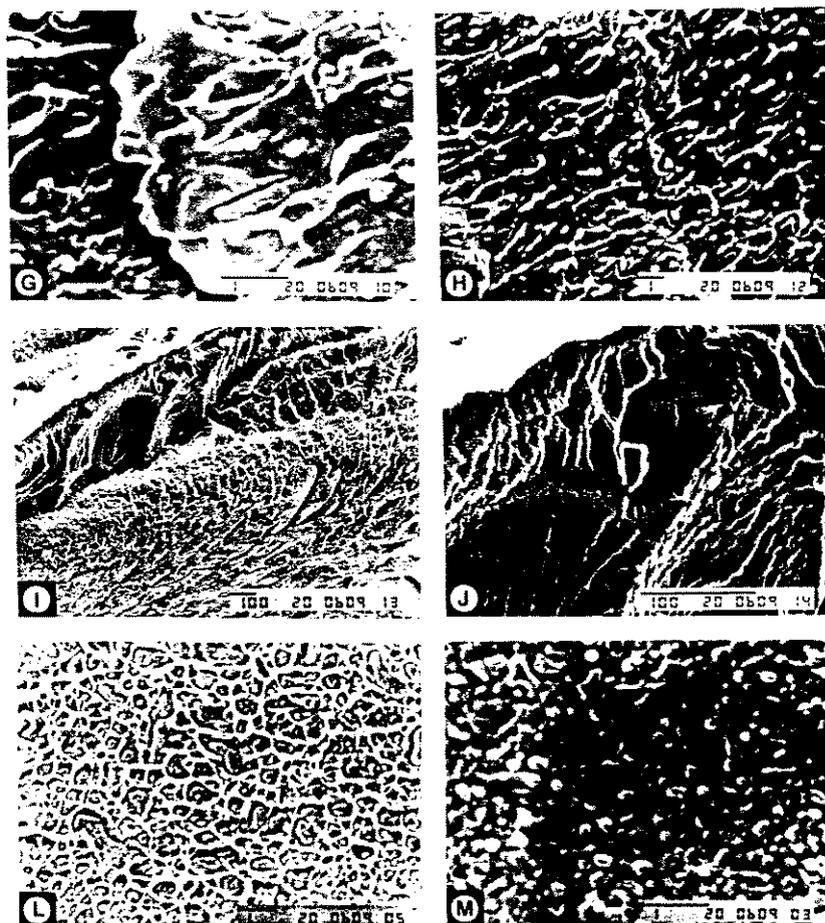


Figura 37 - Micrografias eletrônicas de varredura das amostras. g, h, i, j) - amostra nº4; l) - amostra nº5; m) - amostra nº6.

3. DISCUSSÃO :

Como é bem conhecido ^{(49),(50)}, a irradiação pode induzir mudanças em materiais poliméricos, como a reticulação e a degradação. Entretanto, o mecanismo do efeito da irradiação em polímeros não é sempre bem conhecido (50) devido à complexidade das estruturas deles e das variáveis de processo.

Nos itens abaixo, discutimos os resultados conseguidos através das diferentes técnicas utilizadas.

3.1. DSC :

As modificações estruturais induzidas pela irradiação foram avaliadas através de DSC, analisando as temperaturas e entalpias de fusão do PP e PEBD, as temperaturas de cristalização e decomposição e as entalpias de cristalização dos polímeros puros e suas blendas (que foram mostradas nas tabelas 2 e 3).

No DSC, as amostras sofreram um aquecimento seguido de um resfriamento controlado e um novo aquecimento. O termograma obtido no primeiro aquecimento é muito influenciado pela preparação dos corpos de prova, uma vez que a temperatura de injeção e resfriamento do fundido, a temperatura dos moldes, a pressão de injeção entre outras variáveis ^{(49),(51),(52)} interferem nas características das amostras.

Segundo Yuchen e colaboradores (53) o polietileno é um típico polímero cristalino suscetível de reticulação quando exposto à irradiação. Realmente pela análise dos dados da Tabela 2, percebemos que tanto na 1ª como na 2ª corrida, a temperatura de fusão do PEBD (Figuras 19 e 21) sofreu uma pequena diminuição com o aumento da dose de irradiação, o que concorda inclusive com o trabalho de Rizzo e colaboradores (46). Isto é reafirmado por Wunderlich⁽⁵⁴⁾, que diz que a reticulação induzida por irradiação inibiria a reorganização dos cristais durante o aquecimento. Com relação ao iPP (resultados nas Tabelas 2 e 3 e Figuras 18 e 20), percebeu-se uma diminuição mais pronunciada da temperatura de fusão com o aumento nas doses de irradiação, indicando que a perfeição dos cristais de iPP é mais afetada pela irradiação que a do PEBD. Esta menor resistência à irradiação do PP é atribuída à presença de carbonos terciários.

As temperaturas de fusão no segundo aquecimento das amostras irradiadas foram menores que os valores correspondentes observados na 1ª corrida. Isto também pode ser atribuído à reticulação, que inibe a recristalização do polímero. No entanto, isto foi menos evidente que na referência 46, onde utilizou-se doses de irradiações maiores.

Em doses de irradiação similares às utilizadas neste trabalho não acontecem significantes modificações na perfeição dos cristais de PEBD como foi previamente encontrado (46,55). No entanto, já para o iPP, as modificações são mais acentuadas e isto também pode ser percebido pelas maiores diferenças entre T_f^1 e T_f^2 .

Como foi comentado anteriormente (página 55) o surgimento, nos termogramas das 2^{as} corridas, de dois picos de fusão, ocorreu até aproximadamente 100 KGy; isto pode ser atribuído segundo Yuchen e colaboradores (53), à fusão de cristais pequenos e imperfeitos. Já Aslanian (77), afirma que o aparecimento do segundo pico de fusão no termograma, para estas amostras irradiadas, é devido à transição da rede ortorrômbica para uma hexagonal.

Yuchen e colaboradores mostram uma segunda maneira de se conhecer a eficiência da reticulação, que é pelo abaixamento nas temperaturas de cristalização (através da análise da inclinação da reta de temperatura de cristalização vs. dose de irradiação). Na utilização deste método percebemos pela Figura 22 que a mudança na temperatura de cristalização com a dose de irradiação é mais acentuada no PEBD ($T_c = 8,2$ °C e coeficiente angular da reta = $0,0312$ °C / kGy) do que na temperatura de cristalização do iPP ($T_c = 5,3$ °C e coeficiente angular da reta = $0,0195$ °C / kGy). As doses utilizadas neste trabalho foram menores que as utilizadas nas referências 46 e 55, nas quais estas variações nas

temperaturas de cristalização foram ainda maiores.

A ocorrência de reticulação como resultado da irradiação pode também ser confirmada pela relação entre o conteúdo de gel e a dose de irradiação, que é mostrada na Tabela 11 e Figura 34.

As cristalinidades do PEBD e PP, mostradas na Tabela 4, foram calculadas usando as entalpias de fusão (1ª e 2ª corridas). Há relatos na literatura que divergem sobre este ponto. Segundo Jenkins e Keller (57), o PE não sofre significativa diminuição na cristalinidade com o aumento das doses de irradiação; já Kostoski e colaboradores ⁽⁴⁷⁾ afirmam que tanto o PEBD como o PP mostram diminuição da cristalinidade com o aumento das doses de irradiação. Neste trabalho, os termogramas de primeiro aquecimento mostram que houve um leve aumento na cristalinidade de ambas as amostras em concordância também com Grego et alii ⁽⁵⁵⁾.

O grau de cristalinidade no segundo aquecimento foi, no caso do PEBD e no PP não-irradiado e irradiado com 50 kGy, maior que os valores correspondentes no primeiro aquecimento devido a recristalização das macromoléculas, a qual diminui as imperfeições nos cristais. Para as amostras 1 irradiadas com doses de 100, 150 e 250 kGy, os valores do grau de cristalinidade no segundo aquecimento foram menores que os correspondentes no primeiro aquecimento devido à

irradiação causar imperfeições nos cristais de PP.

O grau de cristalinidade sofre uma diminuição com o aumento das doses de irradiação devido ao efeito da reticulação ⁽⁵⁷⁾, a qual retarda a cristalização do fundido. Este fenômeno é mais acentuado nas blendas em que a quantidade de um componente é muito superior à do outro⁽⁴⁶⁾. Em particular, no caso das blendas de PEBD e iPP, este comportamento pode ser explicado da seguinte forma: a) - Em blendas com 75 % m/m de PP, a já observada em (46) dificuldade de cristalização do PP é devido à presença do PE fundido mais viscoso. b) - Em blendas com aproximadamente 25 % m/m de iPP, a dificuldade de cristalização do PE é devido a reticulação e ao efeito simultâneo da presença do PP sólido, que cristaliza antes do PEBD, no resfriamento.

Os resultados da Tabela 4, mostram também que o grau de cristalinidade do PP é bastante diferente, na amostra pura e na blenda (amostra 3).

3.2. Espectrofotometria de infravermelho :

A determinação da homogeneidade das misturas de PP e PEBD foi feita determinando-se a relação entre a razão das absorbâncias do PEBD/PP e a estimativa do desvio padrão dos espectros retirados (Tabela 6). Os resultados encontrados mostraram que a homogeneidade é maior nas vizinhanças de 50 % e diminui quando há grande

excesso de um dos componentes.

Através da espectrofotometria de infravermelho foi acompanhado também o efeito das doses de irradiação sobre a degradação dos materiais. Para isto, os filmes preparados foram irradiados e acompanhou-se o crescimento da banda de 1725 cm^{-1} do polietileno e 1720 cm^{-1} do polipropileno. Os valores dos índices de carboníla encontrados (Tabela 7 e Figura 25) mostraram que o polipropileno é mais suscetível a degradação que o PEBD, de acordo com a literatura (32),(34),(59) .

Sob as doses de irradiação utilizadas nesse trabalho, os valores de índice de carboníla do polietileno praticamente não alteraram, enquanto que no polipropileno houve um aumento de cerca de 20 vezes sobre os valores iniciais. Vale a pena ressaltar que entre 100 e 150 kGy houve um aumento muito grande no índice de carboníla do PP , de 0,14 para 0,31, o que nos leva a afirmar que doses dessa ordem provocam um aumento acentuado na degradação do PP.

3.3. Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas das blendas de PEBD/iPP têm sido investigadas (46),(47),(60). Alguns trabalhos (61),(62),(63),(64),(65) referem-se às variações das propriedades mecânicas com a forma de preparação das

amostras. As propriedades mecânicas destes tipos de polímeros são extremamente sensíveis ao processo de mistura, à temperatura de injeção e à taxa de resfriamento. Isto tem demonstrado que a presença de um componente afeta a cinética de cristalização e a morfologia do outro, em uma blenda.

As formas das curvas de tensão versus alongamento (Figura 30) indicam que as amostras com altas concentrações de PEBD apresentaram valores de tensão máxima menores que as amostras com altos conteúdos de PP. Face a estes comportamentos e confirmando o exposto por Ehrenberg em (43), observamos que o PEBD é muito mais dúctil que o PP.

Os resultados encontrados para o alongamento mostram um efeito sinérgico nas amostras com composições 3,4 e 5, concordando com trabalhos de vários autores^{(9),(66),(67)}. Este efeito é devido a uma cristalinidade mais homogênea isto é, a uma distribuição mais homogênea de cristais no sólido. Isto confere à blenda uma tenacidade maior, até mesmo que a dos dois polímeros puros. Isto também vai de encontro ao exposto por Robertson e Paul⁽⁶⁸⁾, segundo os quais apesar da leve incompatibilidade entre o PP e PEBD, existe alguma interação devido a natureza poliolefínica de ambos.

No caso da amostra 2 ocorreu uma leve incompatibilidade, conforme mostra a Figura 28, pois

segundo Kostoski e colaboradores ⁽⁴⁷⁾, a redução no alongamento à ruptura, pode ser atribuída ao caráter bifásico da blenda. Alguns autores ^{(62),(69)} têm encontrado por análise de raio X e análise óptica-térmica, que a presença de uma segunda fase, ainda que de morfologia esferolítica similar, traz pequenos interesferolitos na delimitação que causa a quebra da blenda sem a ocorrência de estiramento, e a este acontecimento pode-se atribuir uma incompatibilidade dos dois componentes.

Com relação ao efeito da irradiação gama nas propriedades mecânicas das blendas, poucos trabalhos são encontrados na literatura. Tem havido um número muito pequeno ^{(46),(60),(70),(71),(72),(73)} de estudos sobre o efeito de baixas doses de irradiação no comportamento das blendas.

As amostras irradiadas, de acordo com as Figuras 27,28 e 29, apresentaram propriedades mecânicas significativamente diferentes daquelas das não-irradiadas. Em particular, o alongamento à ruptura apresentou no geral uma diminuição nos seus valores à medida que se aumentou a dose de irradiação; por exemplo este comportamento foi nitidamente observado nas amostras 1,2, e 3, de maneira concordante com as referências 70 e 74. Já na amostra 4 esta diminuição não foi tão evidente. Na amostra 5 (80 % em peso de PEBD) e principalmente na 6 (PEBD) observamos uma elevação no valor do alongamento com o aumento da dose de irradiação. A explicação deste efeito é o fato de que na faixa de

irradiação utilizadas (50-250 kGy), o PEBD reticula enquanto que o iPP e suas blendas com alto conteúdo de iPP se degradam, o que concorda com a referência 47.

A tensão máxima foi avaliada através da Figura 29. Alguns autores^{(44),(47)} não esperam que baixas doses de irradiação causem mudança significativa na tensão máxima; apesar disso, observamos que na faixa de 50 e 75 KGy todas as composições apresentaram um aumento desta propriedade.

Em nossas amostras a composição e a dose de irradiação influenciaram drasticamente na tensão máxima, e isto concorda com 46, 47 e 60. Por exemplo : as amostras 1 (iPP) e 2 (80% em peso de iPP) apresentaram uma brusca queda nos valores de tensão máxima para os valores de irradiação acima de 75 KGy. Isto ocorreu apenas em amostras com altos teores de iPP devido ao fato de que como foi mencionado anteriormente, este polímero sofre predominantemente cisão de cadeia ao invés de reticulação em altas doses de irradiação.

Os valores de módulo de Young, E, foram menores para as amostras com altos conteúdos de PEBD. A irradiação provocou um acentuado aumento nos valores de E para o PP e amostra 2 (80 % em peso de PP), embora estes resultados sejam bastante questionáveis quanto à representatividade, pois os desvios padrão foram grandes. Já para o PEBD , amostras 4 (40 % em peso de PP) e 5 (20 % em peso de PP) houveram muito pouca alteração nos seus

valores. Este comportamento ressalta ainda os comentários de Robertson e Paul⁽⁶⁸⁾, que afirmam que o módulo e a tensão máxima são propriedades pouco sensíveis quanto às mudanças estruturais provocadas pela irradiação em PEBD.

Os resultados dos ensaios de tração foram coerentes com os resultados encontrados em DSC, que mostram que o PEBD é modificado pela radiação, de maneira diferente do IPP.

3.4. Densidade :

Segundo Rizzo e colaboradores⁽⁴⁶⁾, informações sobre as modificações estruturais induzidas pela irradiação também podem ser obtidas através de medidas de densidade. Como já foi comentado no item 2.2.4, houve um leve aumento nos valores da densidade (Tabela 9 e Figura 31), o que pode ser atribuído ao fato de que as doses de irradiação utilizadas não foram suficientemente grandes para provocarem muitas alterações na estrutura e perfeição dos cristais das amostras. Já quanto à tendência observada, do aumento das densidades com a dose de irradiação, isto pode ser devido a reticulação dos polímeros.

Com respeito à reticulação em polímeros irradiados, existem dois pontos de vista opostos. O primeiro, com base nas afirmações de Carkovic e

colaboradores ⁽⁷⁵⁾, sugere que a reticulação na maioria das vezes ocorre na região cristalina, concordando com os resultados de SAXS e estudos de DSC realizados por Jiang⁽⁷⁶⁾ e Aslanian ⁽⁷⁷⁾. Um segundo ponto de vista é com base nos resultados obtidos por GPC, dos quais Keller⁽⁷⁸⁾ concluiu que ocorre uma reticulação intra ou intermolecular, na região amorfa. Segundo os nossos resultados de densidade (Tabela 9 e Figura 31), a reticulação ocorreu predominantemente na região amorfa. Yunchem ⁽⁵³⁾ mostra que um gradual aumento da densidade com a dose de irradiação se deve à reticulação intra ou intermolecular em regiões amorfas. As modificações nos cristalitos resultariam em um abaixamento na densidade das amostras. No entanto, se analisarmos a variação da densidade provocada pela irradiação encontrados em nosso trabalho (variação máxima de 0,5 %), podemos considerar que esta variação está dentro do erro experimental do ensaio.

3.5. Determinação do grau de reticulação :

Alguns métodos ^{(53),(80)} podem ser utilizados para a determinação do grau de reticulação do polímero. Neste trabalho determinamos o teor de material reticulado por extração em tolueno, gravimetricamente. A utilização de um antioxidante é para evitar a oxidação dos polímeros durante as 24 horas de refluxo.

Os resultados (Tabela 11 e Figura 34)

mostram uma reticulação maior do PEBD que do iPP, frente à irradiação. A amostra 3 (blenda contendo 60 % de iPP em peso) mostrou um comportamento similar ao PEBD, sendo que analisando os espectros de infravermelho destas amostras irradiadas com doses de 50 e 75 KGy, constatamos que houve a formação de um copolímero etileno/propileno.

3.6. Massa molar

Analisando os valores encontrados para as massas molares dos polímeros e comparando com o grau de reticulação, podemos tecer os seguintes comentários:

Na amostra 1 (PP), os valores de massa molar das amostras irradiadas a 75 KGy sofreram um desprezível aumento quando comparado com as amostras não irradiadas, uma vez que o grau de reticulação praticamente não se alterou. Nas amostras submetidas à doses de 100 KGy, os valores de massa molar foram menores, porém o método utiliza somente a parte solúvel das amostras. Assim a leve diminuição da massa molar pode ser entendida, lembrando que o material reticulado não se torna solúvel no 1,2,4 triclorobenzeno. Além disso, é de se esperar que as frações do polímero de massa molar mais elevada sejam as que reticulem com maior eficiência. Daí se justifica que o extrato tenha uma massa molar menor que o material de partida.

No caso do polietileno, os valores de

massa molar desde as primeiras doses foram menores que as amostras não irradiadas. A explicação para isto é o fato do PE reticular, seguindo os mesmos argumentos expostos no parágrafo anterior.

3.7. Microscopia eletrônica de varredura :

Analisando-se a Figura 36.A, observamos a formação de "terraços" e "degraus" na fratura do PP. Isto é bastante diferente do encontrado para o PEBD (Figura 37.L), onde regiões esferulíticas (redondas) aparecem nitidamente.

As micrografias mostraram também que para as blendas com conteúdos iguais ou maiores que 40 % de PE, a mistura dos dois polímeros é bastante íntima, evidenciando uma certa compatibilidade entre os mesmos. Isto se deve ao fato de haver uma boa adesão entre as fases⁽⁸²⁾, conforme mostra a Figura 36.D. Esta adesão pode ser entendida admitindo-se que a tensão interfacial entre PEBD e PP seja muito pequena.

Uma rede uniforme pode ser vista nas Figuras 36.C e 37.H, I e J , sendo que esta rede apresenta uma certa orientação (conforme Figuras 36.F e 37.H).

As amostras 2,3 e 4 apresentam um tipo de fratura similar a amostra 1 (PP), mesmo nos casos em que se percebe facilmente a presença do PE disperso. Na

b)- O iPP também mostrou um aumento no módulo quando irradiado;

c)- O PEBD apresentou valores maiores de alongamento máximo quando as doses de irradiação foram aumentadas, enquanto que no iPP houve uma diminuição do alongamento máxima;

- O processo de irradiação provoca a formação de copolímeros nas blendas.

5. PERSPECTIVAS

Este trabalho nos capacitou a entender aspectos do comportamento de mistura ou blendas de PEBD e iPP e também o efeito da radiação gama sobre estes materiais. No entanto, muitos pontos não foram enfocados como por exemplo :

a) - Influência da radiação gama sobre as propriedades elétricas dos polímeros;

b) - O comportamento destes materiais, expostos ao intemperismo após a irradiação;

c) - A morfologia do sistema e as modificações nela provocadas pela irradiação;

d) - Caracterização dos copolímeros formados;

amostra 4 , a rede formada pelo PE é contínua (Figura 37.H) , fato este que pode ser o responsável pelo fato de esta amostra ter propriedades de resistência à tração e alongamento que seguem o padrão do PEBD, e não o do PP.

4. CONCLUSÃO

Dos resultados deste trabalho tiramos as seguintes conclusões :

- A reticulação, tanto nos homopolímeros como nas blendas, ocorreu predominantemente na região amorfa (de acordo com resultados de DSC)

- A degradação do PEBD sob a radiação gama em presença de ar é muito menor que a do iPP.carbonila;

- As doses de radiação necessárias para alcançar a reticulação são muito menores no PEBD que no iPP.

- Os resultados dos ensaios mecânicos mostraram um comportamento significativamente diferente do PEBD quando comparamos com o iPP, frente à radiação gama:

a)- O PEBD apresentou aumento na tensão máxima em todas as doses, enquanto que no iPP o aumento ocorreu apenas até 75 KGy;

produtos sujeitos à esforços mecânicos e intempérie, como é o caso de cabos e fios telefônicos.

6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

- (1) BRYDSON, J. A.. Polyethylene and aliphatic polyolefins other than polyethylene, and diene rubbers. In: - . PLASTICS MATERIALS. London. Butterworth & Co.(Publishers) Ltda. 1975. p.182-247.
- (2) COTTS, D. B. and Reyes, Z.. Polymers in the spacecraft environment In: - ELECTRICALLY CONDUCTIVE ORGANIC POLYMERS FOR ADVANCED APPLICATIONS. New Jersey. Noyes Data Corporation. 1986. p.18-19.
- (3) MANO, E.B.. INTRODUÇÃO A POLÍMEROS. São Paulo. Editora Edgard Blucher Ltda.. São Paulo. 1985. 111p.
- (4) POLISUL PETROQUÍMICA S/A. Polietileno de alta densidade. CATÁLOGO DA POLISUL PETROQUÍMICA S/A. 40p.
- (5) AGNELLI, J.A.. APOSTILA DO CURSO DE DEGRADAÇÃO ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS. São Paulo. ABPol. 1990. 115p.

- (6) MANSON, J. A. and SPERLING, L. H.. General behavior of polymer mixtures. In : - POLYMER BLENDS AND COMPOSITES. New York. Plenum Press. 1976. p.51-75.
- (7) KRYSZEWSKI, M.. Recent progress in the studies on the preparation and properties of polymer blends. In: MARTUSCELLI, E. et alii. POLYMER BLENDS PROCESSING MORPHOLOGY AND PROPERTIES. New York. Plenum Press. New York. 1980.
- (8) HAGE JR., E.. COMPÓSITOS E BLENDS POLIMÉRICAS. Campinas. Instituto Latino-Americano IBM Brasil. 1989 . 203p.
- (9) CLÁUDIO, J.L. M.. TESE DE MESTRADO. ESTUDO DE PROPRIEDADES MECÂNICAS E DA MORFOLOGIA DE BLENDS POLIMÉRICAS CONSTITUÍDAS DE POLIPROPILENO ISOTÁTICO E POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE. São Carlos. Universidade Federal de São Carlos. 1986. 245p.
- (10) PEREIRA NUNES, S., SIQUEIRA, D.F. and GALEMBECK, F.. Adhesion and morphology of PVDF/PMMA and compatibilized PVDF/PS interfaces. **Polymer**. Great Britain. 32. n°6. p.990-998. 1991.
- (11) CHARLESBY, A.. Radiation Processing of polymers. In : PROGRESS IN RUBBER AND PLASTIC TECHNOLOGY. Silver Spring. 1. n° 2. p.51-63. 1985.

- (12) BRADLEY, R.. RADIATION TECHNOLOGY HANDBOOK. New York. Marcel Dekker ,Inc.. New York. 1984. 334p.
- (13) ATOLINO, W. J. T.. Reticulação de elastômeros por irradiação e sua aplicação na indústria de fios e cabos. In: Associação Brasileira de Tecnologia da Borracha. ANAIS DO CONGRESSO BRASILEIRO DA BORRACHA. 1989. P. 97-105.
- (14) MARTENS, S.C.. Chemical crosslinked polyethylene. In: BALBIT, R.O. THE VANDERBILT RUBBER HANDBOOK. Norwalk. R.T. Vanderbilt Company Inc.. 1978. p.308-318.
- (15) FISCHER, T.M.. Crosslinked polyethylene-electron beam radiation curing vs. peroxide curing in wire and cable constructions. In: EDITOR. ANAIS DO INTERNATIONAL WIRE & CABLE SYMPOSIUM PROCEEDINGS. Nevada. 1986. p.43-46.
- (16) BRUCE, S.B.. Radiation curing for wire and cable applications. **Radiation Curing**. p.2-7. 1977.
- (17) ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Fios e Cabos Elétricos - Ensaio de Determinação de Grau de reticulação. Norma ABNT 03.015-NBR 7292(1982).
- (18) MCLAUGHLIN, W. L and et alii. Radiation processing and dosimetry/Radiation sources for processing. In: - DOSIMETRY FOR RADIATION PROCESSING. London.

Taylor & Francis. 1989. p.1-49.

- (19) CHAPIRO, A.. Historical outline of radiation effects in polymers. **American Chem. Society Symposium Series. 346.** p.31-36. 1987.
- (20) PHILLIPS, D.C.. Effects of radiation on polymers. **MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY.** Oxfordshire. 4. p.85-91. jan/1988.
- (21) BRADLEY, R.. Radiation crosslinked butyl rubber and plastic blends. **J. of Indust. Irradiation. Tech..** 1. n°2. p.179-189. 1983.
- (22) SIDNEY, L.. Electron beam effects on polymers. **Radiation Curing.** 14. n° 3. p.20-23. 1987.
- (23) MANWEI, Z.. Perspective of radiation processing. In: - THE OUT LOOK OF NUCLEAR TECHNOLOGY DEVELOPMENT IN THE 1990'S - SIXTH PACIFIC BASIC NUCLEAR CONFERENCE. Beijing. 1987. p.845-852.
- (24) CHAPIRO, A.. Chemical modifications in irradiated polymers. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.** Amsterdam. B32. p.111-114. 1988.
- (25) FISHER, W.K.. Chemiluminescent emission of irradiated polyethylene. **J. Ind. Irr. Technol.** USA. 3. n° 2. p.95-167. 1985.
- (26) KELEN, T.. POLYMER DEGRADATION. New York. Van Nostrand Reinhold Company. New York.

1983. 211p.

- (27) NIELSEN, L.E.. Crosslinking - Effect on physical properties of polymers. **J. Macromol. Chem..** Missouri. 1969. C3(1). p.69-103.
- (28) DALINKEVICH, A.A. et alii. Radiochemical oxidation of polyethylene : Effect of the dose rate on the mechanical properties. **Khimiya Vysokikh Energii.** USSR. 21 n° 3. p. 219-224. 1987.
- (29) STINE, K. E.. BECKMAN INFRARED LABORATORY MANUAL. Bekman Instruments. Inc. Fullerton. 1975. 22p.
- (30) HASLAM, J.. et alii. Polyolefine and hydrocarbon polymers and composites. In: - IDENTIFICATION AND ANALYSIS OF PLASTICS. Bristol. Heyden and Son. 2ª ed.. p.326-401. 1981.
- (31) HAMMOUD, A.N. et alii. Characterization of electron-irradiated biaxially oriented polypropylene films. **IEEE Transactions on Nuclear Science.** 35. n° 3. p.1026-1029. 1988.
- (32) CANEVAROLO JR, S.V.. DISSERTAÇÃO DE MESTRADO. INVESTIGAÇÃO DA DURABILIDADE DE MATERIAIS POLIMÉRICOS APLICADOS EM COLETORES SOLARES ATRAVÉS DO ENVELHECIMENTO NO INTEMPERISMO ACELERADO. São Carlos. Universidade Federal de São Carlos. 1982. 137p..
-
- (33) "Analysis and testing of polymers". cap.13. p.106-

- (34) RAMBY, B. and RABEK, J. F.. Photodegradation and photo-oxidation of particular polymers. IN : PHOTODEGRADATION, PHOTOOXIDATION AND PHOTOSTABILIZATION OF POLYMERS PRINCIPLES AND APPLICATIONS. New York. John Wiley & Sons. cap. 4. 1975.
- (35) HUTSON, G. V. and SCOTT, G.. Mecanism of phosphite stabilizers in polyolefins subjected to ultraviolet irradiation. *J. Polym. Sci. (Symp)*. 40. p.67-71. 1973.
- (36) VOGEL, A. I. et alii. Análise Térmica. IN:ANÁLISE INORGÂNICA QUANTITATIVA. 4ª Edição. Rio de Janeiro. Ed. Guanabara Dois. 1981. p.637.
- (37) PORTER, R. S. and JOHNSON, J. F.. ANALYTICAL CALORIMETRY. New York. Plenum Press. 1ª. Edição. 1974. p.17.
- (38) WENDLANDT, W. W. M.. Differential thermal analysis instrumentation. IN: THERMAL METHODS OF ANALYSIS. New York. John Wiley & Sons. Second edition. 1974. p.192-318.
- (39) RODRIGUEZ, F.. Physical states and transition. In: PRINCIPLES OF POLYMER STATES. New York. Hemisphere Publishing Corporation. second edition. 1982. p.33-50.

- (40) AGGARWAL, S.L.. Physical constants of poly(ethylene) and poly (propylene). IN: BRANDRUP, J. and IMMERGUT, E. H.. POLYMER HANDBOOK. New York. John Wiley & Sons. second edition. 1975. p.V13-V28.
- (41) METTLER INSTRUMENTE A.G. Densidade de sólidos e líquidos". CATÁLOGO DA METTLER ME-33340. 17p.
- (42) GREENWOOD, C. T. and BANKS, W.. The polymer in the solid and liquid states. IN: - SYNTETIC HIGH POLYMERS. Edinburgh. Oliver & Boyd Ltda. 1968. cap. 4.
- (43) EHRENBERG, K.. ENSAIO DE TRAÇÃO. 3ª Edição. São Carlos. Universidade Federal de São Carlos. Set/1984. 43p..
- (44) NIELSEN, L.E.. Creep and stress relaxation. IN: - . MECHANICAL PROPERTIES OF POLYMERS AND COMPOSITES. New York. Marcel Dekler Inc..1. 1974. p.67-128.
- (45) AMERICAN STANDARD TEST METHOD. American Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics - ASTM-D-638-80. **Annual Book of ASTM Standards.** p.228. 1980.
- (46) RIZZO, G. et alii. Physico-Chemical properties of gama irradiated LDPE-iPP blends. **Radiat. Phys. Chem..** Great Britain. 21. nº 4. p.349-353. 1983.
-

- (47) GAL, O. et alii. Mechanical and thermal properties of gamma irradiated iPP-LDPE blends. **Radiat. Phys. Chem.**. Great Britain. 28. n° 3. p.269-272. 1986.
- (48) HENMAN, T.J.. Characterization of oxidised polyolefines by reaction with sulphur dioxide. IN: GRASSIE, N.. DEVELOPMENTS IN POLYMERS DEGRADATION-6. London. Elsevier Applied Science. 1985. p.107-144.
- (49) STANNETT, V.T.. et alii. DSC melting behavior of irradiated low density polyethylenes containing antioxidants. **Radiat. Phys. Chem.**. Great Britain. 28. n° 3. p.259-267. 1986.
- (50) KAWANO, Y. and SOARES, S.. Effects of X-rays isotatic polypropylene. In: ACADEMIA DE CIÊNCIA DO ESTADO DE SÃO PAULO. ANAIS DO VI JAPAN-BRAZIL SYMPOSIUM ON SCIENCE AND TECHNOLOGY. Campinas. Academia de Ciências do Estado de São Paulo.II. 1988. p.126-131.
- (51) GREBOWICZ, J. and PAKULA, T.. Crystallization and melting of components in blends of polyethylene and polypropylene. In: MARTUSCELLI, E. et alii. "Polymer Blends: Processing, Morphology and Properties". New York. Plenum Press. 1980. p. 87-100.
-

- (52) MARTUSCELLI, E. et alii. Properties of polyethylene-polypropylene blends : Crystallization behaviour. In: MARTUSCELLI, E. et alii. "Polymer Blends: Processing, Morphology and Properties". New York. Plenum Press. 1980. p. 49-69.
- (53) YUCHEN,, Q.I. and et alii. Heat shrinking behaviour of gama radiation crosslinked polyethylene. **Chinese Journal of Polymer Science.** 6. n°1. p.20-29. 1988.
- (54) SCHERER, A.E. and KLINE, D.E.. Density-dose behavior of irradiated poly(tetrafluorethylene) **J. Appl. Polym. Sci..** Pennsylvania.11. n° 3. p.341-355. 1967.
- (55) GREGO, R. and et alii. **J.Mat.Sci..** 1980. 15. 845.
- (56) KOSTOSKI, D. and ACAREVIC-POPOVIC, Z.. Ageing of gamma irradiated iPP-LDPE blends using high oxygen pressure. **Polymer Communications.** Great Britain. 29. p.142-144. 1988.
- (57) JENKINS, H. and KELLER, A.. Radiation-induced in physical properties of bulk polyethylene. Effect of crystallisation conditions. **J. Macromol. Sci. Phys..** B11. n° 3. p.301-323. 1975.
-

- (58) GEETHA, R. and et alii.. Radiation-Induced Degradation of Polyethylene: Effect of Processing and Density on the Chemical Changes and Mechanical Properties. **Polymer Degradation and Stability**. Great Britain. 21. p.91-98. 1988.
- (59) MONTEIRO, E. E. da C.. Aspectos gerais sobre polímeros . IN : -. APOSTILA DO CURSO DE INFORMAÇÃO SOBRE POLÍMEROS. Rio de Janeiro. Instituto de Macromolécula do Rio de Janeiro. 1989. 85p..
- (60) SPADARO, G. and et alii. Tensile properties of gamma irradiated LDPE-iPP blends. **Radiat. Phys. Chem..** Great Britain. 23. n° 4. p.445-448. 1984.
- (61) BARTLETT, D. W. et alii. Mechanical properties of blends containing HDPE and PP **Journal of Applied Polymer. Science..** Great Britain. 27. n° 7. p.2351-2360. july/1982.
- (62) IEH, J.W.. **Journal of Applied Polymer Science**. Great Britain. 28. p.605. 1983.
- (63) GALESKI, A. and et alii. Spherulite nucleation in polypropylene blends with low-density polyethylene. **Polymer**. Great Britain. 25. n°9. p.1323-1326. 1984.

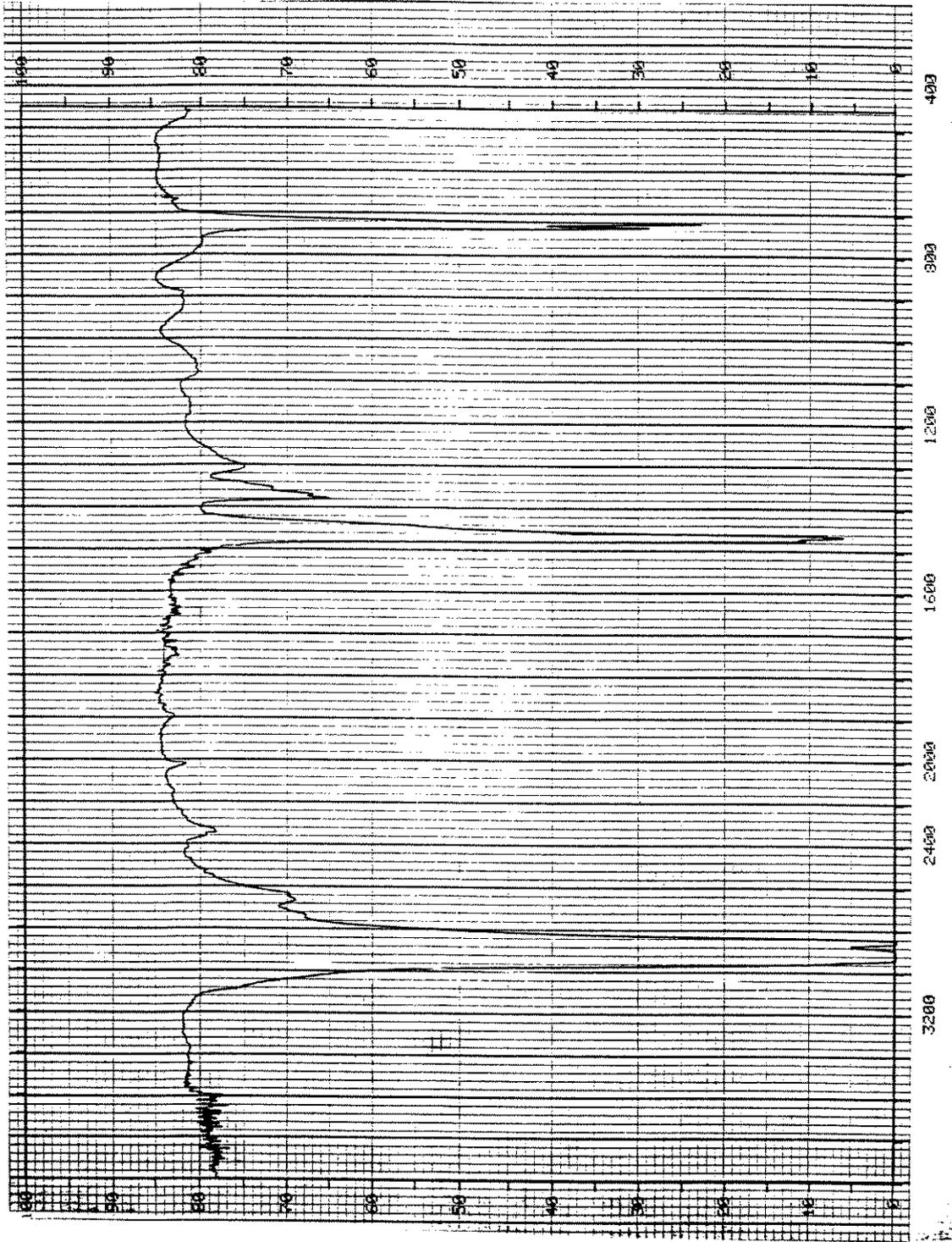
- (64) BRETAS, R.E.S.. APOSTILA DO CURSO- PROCESSAMENTO DE POLÍMEROS. São Carlos. Universidade Federal de São Carlos. 1984. 215p..
- (65) MOGAL, M. P. and et alii. Radiation induced changes in mechanical and electrical properties of insulating materials. **Bulletin of radiation protection**. 11. N° 1 & 2. p.115-117. 1988.
- (66) MINKOVA, L. and et alii. DSC and thermomechanical investigations of LDPE films irradiated with fast electrons. **J. Macromol.Sci. Phys..B27**. n ° 1. p.99-118. 1988.
- (67) MINKOVA, L. and et alii. WAXS and SAXS investigation of the supermolecular structure of LDPE films irradiated with fast electrons. **J. Macromol.Sci. Phys.. B27**. n° 1. p.1-17. 1988.
- (68) ROBERTSON, R.E. and PAUL, D.R.. Stress-strain behaviour of polyolefin blends.**Journal of Applied Polymer Science**. 17. n° 8. p.2579-2595. 1973.
- (69) DEANIN, R.D. and SANSONE, M.F.. Polyblends of polyethylenes and polypropylene : compatibility and practical properties. **Polymer Prepr.. 19**. n° 1. p.211-215. 1978.
-
- (70) DOLE, M.. THE RADIATION CHEMISTRY OF MACROMOLECULES.

London. Academic Press. 1972.

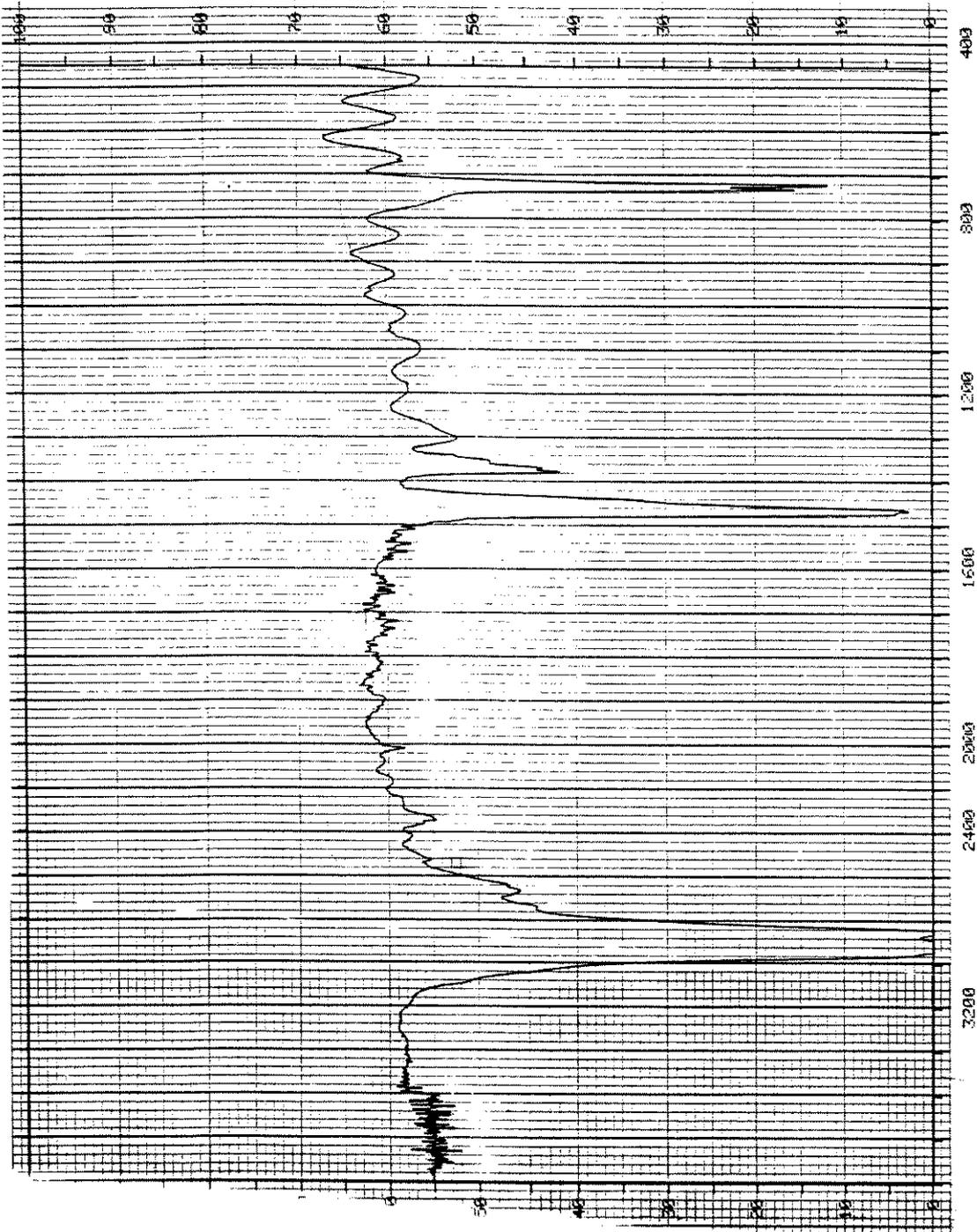
- (71) DONGYUAN, L. and et alii. The effect of radiation cross-linking on the mechanical properties of polyethylene sheets. **Radiat. Phys. Chem.**. Great Britain. 29. n° 3. p.175-177. 1987.
- (72) MINKOVA, L. & NIKOLOVA, M.. Thermomechanical and some mechanical properties of irradiated films prepared from polymer blends. **Polymer Degradation and Stability**. 1989. 23. p.217-226.
- (73) RIZZO, R. and SPADARO, G.. Mechanical properties of low density polyethylene-isotactic polypropylene blends. I-Effect of mixing time. **Eur. Polym. J.**. Great Britain. 24. n ° 4. p.303-306. 1988.
- (74) DUNN, T. S. and WILLIAMS, J.L.. Radiation stability of polypropylene. **J. Indust.Irrad. Tech.**. 1. n° 1. p.33-49. 1983.
- (75) CARKOVIC, L. and et alii. **Colloid. Polym. Sci.**. 252. p.738. 1974.
- (76) YINXIA, L. and et alii. **Polymer Symposium Preprints**. p.95. 1983.
- (77) ASLANIAN, V.M. and et alii. Effect of radiation on the crystallinity of low-density polyethylene. **Polymer**. Great Britain.28. p.755-757. 1987.
-

- (78) KELLER, A. and UNGAR, G.. Radiation effects and crystallinity in polyethylene. **Radiat. Phys. Chem.**.. England. 22. n°1-2. p.155-181. 1983.
- (79) MINKOVA, L. and NIKOLOVA, M.. Melting of irradiated films prepared from polymer blends. **Polymer Degradation and Stability**. Great Britain. 25. p.49-60. 1989.
- (80) NOVAKOVIC, Lj, and et alii. The thermomechanical method for evaluation of the crosslinking parameters in irradiated polyethylene. **Radiat. Phys. Chem.**.. Great Britain.33. n° 3. p.237-240. 1989.
- (81) HAGE JR., E.. Miscibilidade e compatibilidade de polímeros em blendas poliméricas.**Artigo fornecido pelo autor no VI Japan-Brazil Symposium on Science and Technology**. Unicamp. 1988.
- (82) SHAW, T. and et alii. Methods for determining polymer-polymer miscibility. IN: POLYMER-POLYMER MISCIBILITY. New York. Academic Press. p.136-140. 1979.

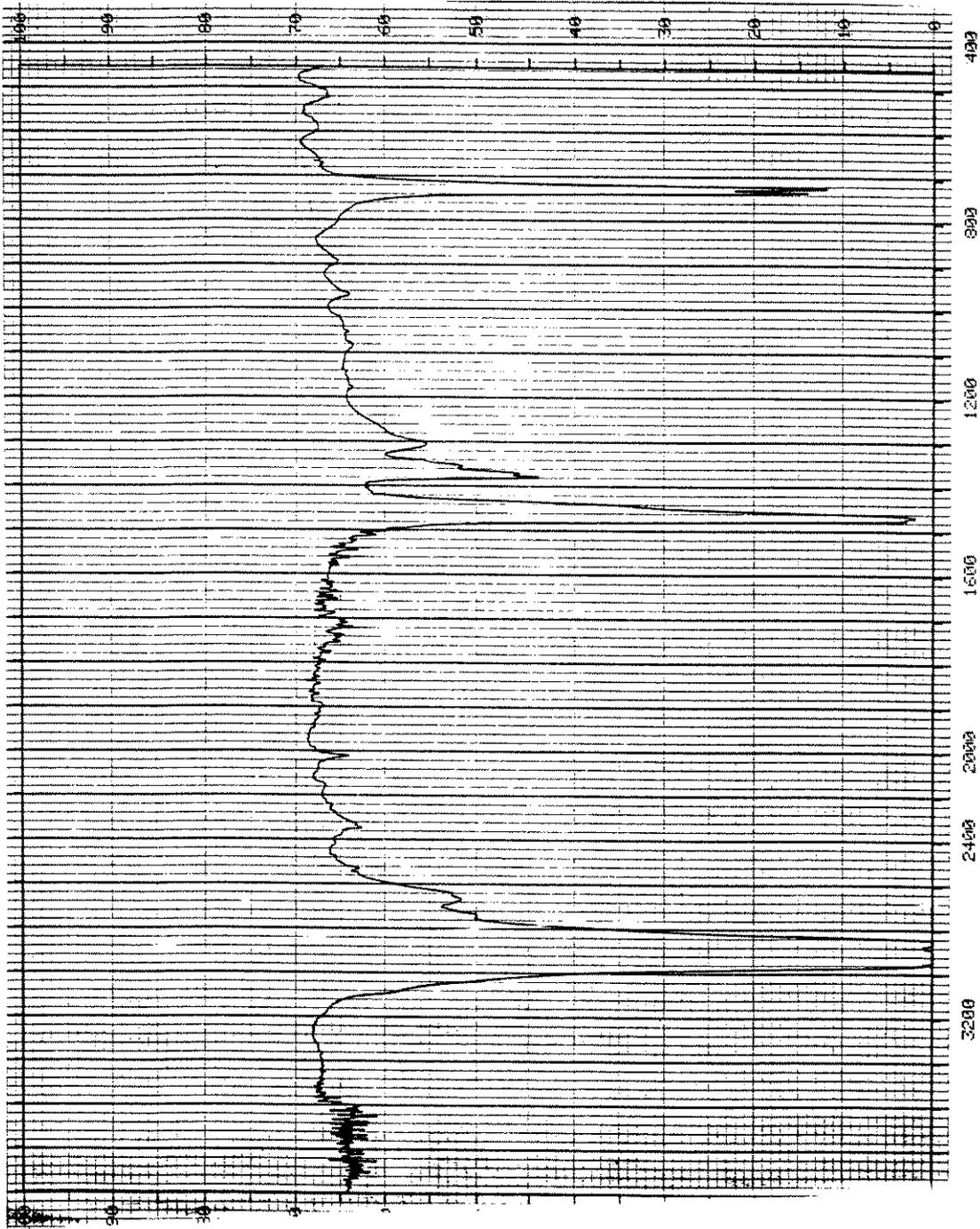
7. APÉNDICE



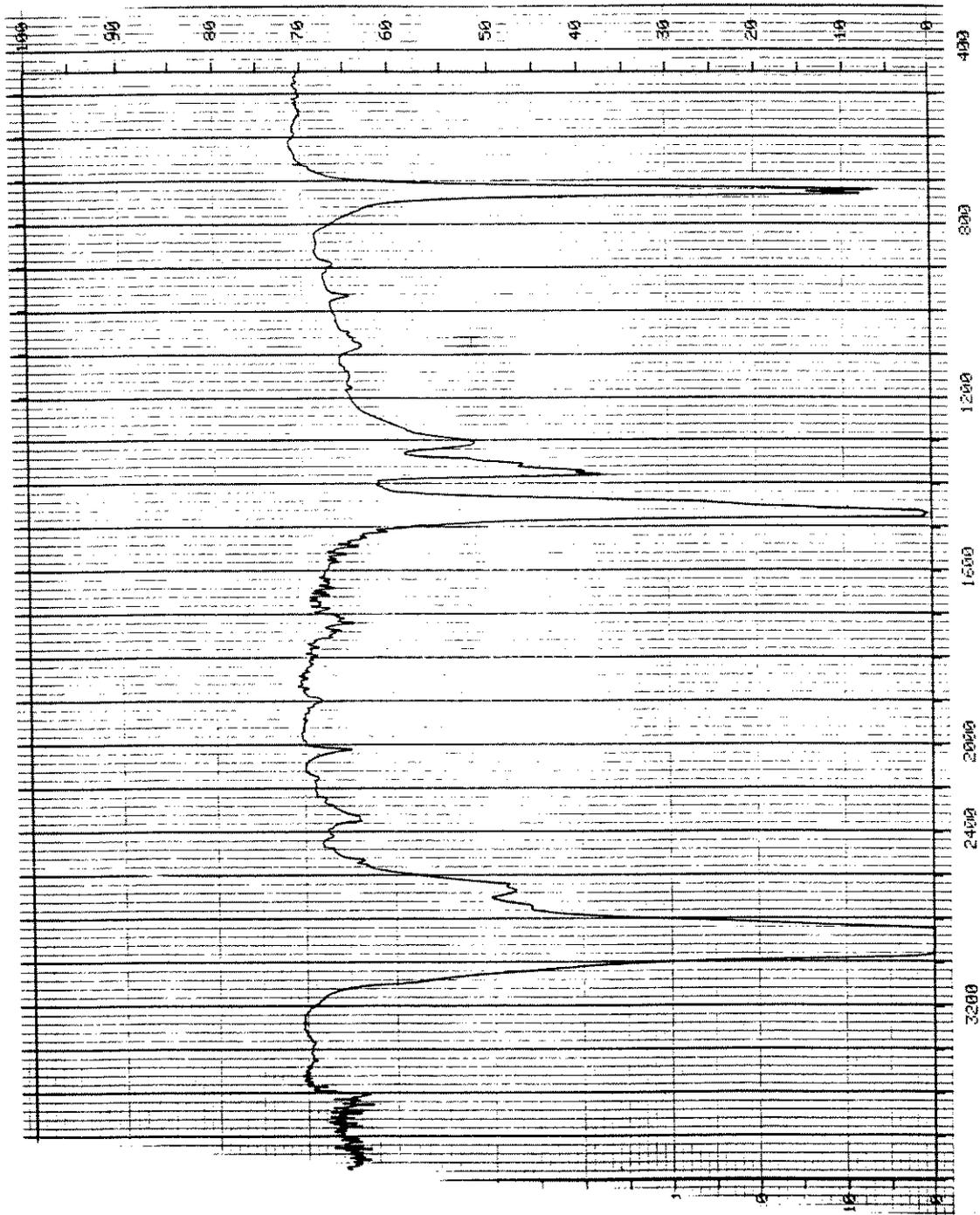
ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE NÃO IRRADIADO



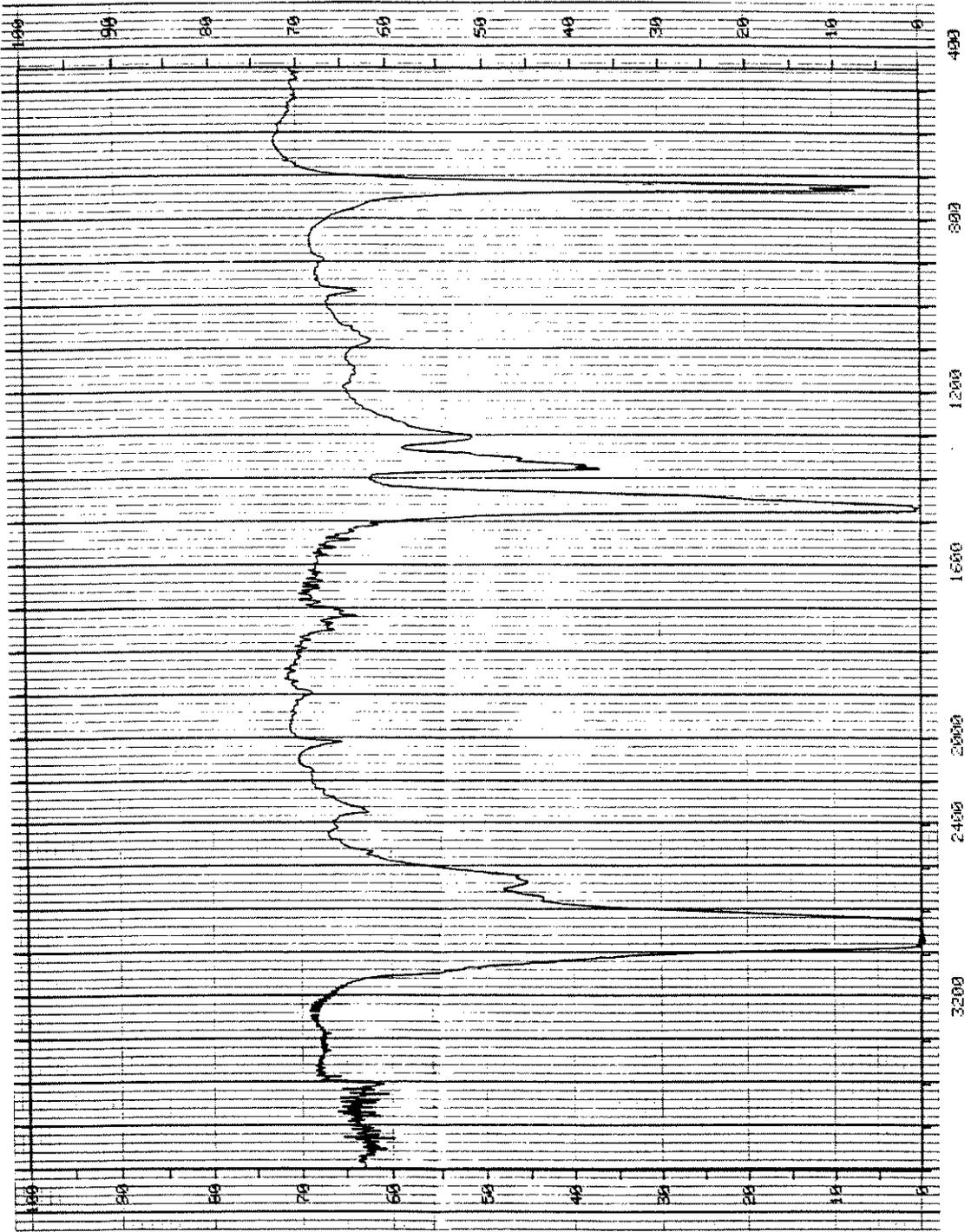
ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE IRRADIADO COM 50 kGy



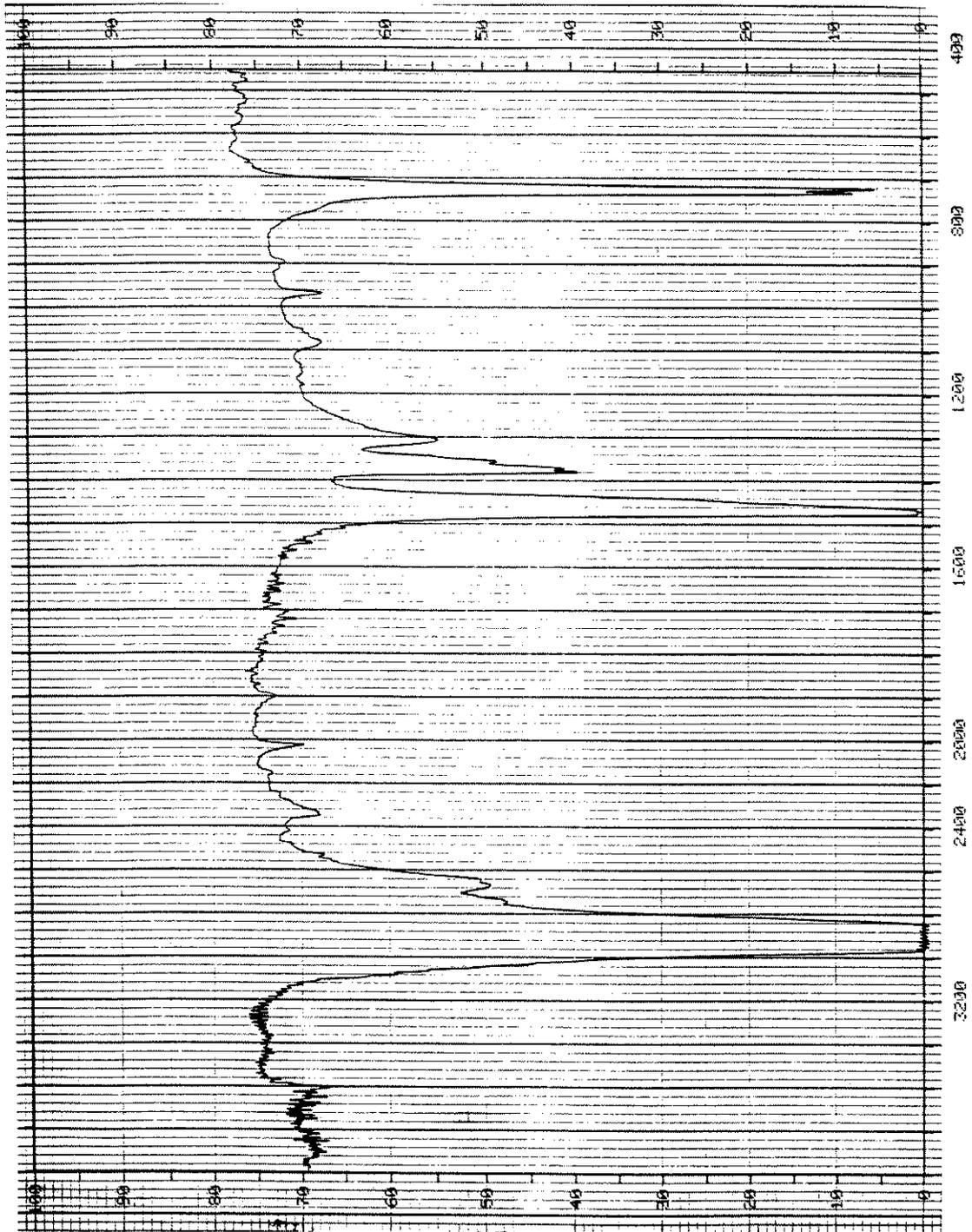
ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE IRRADIADO COM 75 kGy



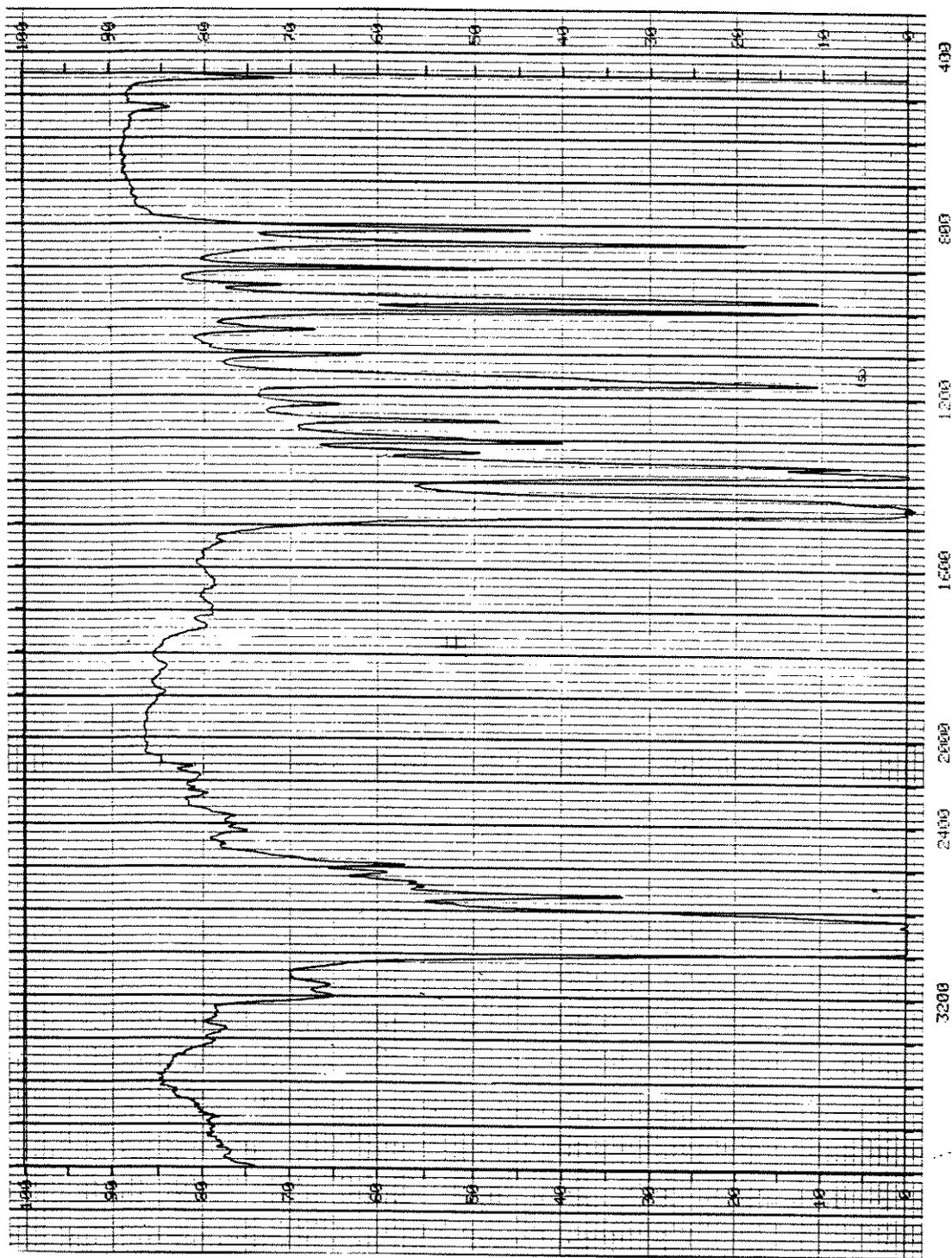
ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE IRRADIADO COM 100 kGy



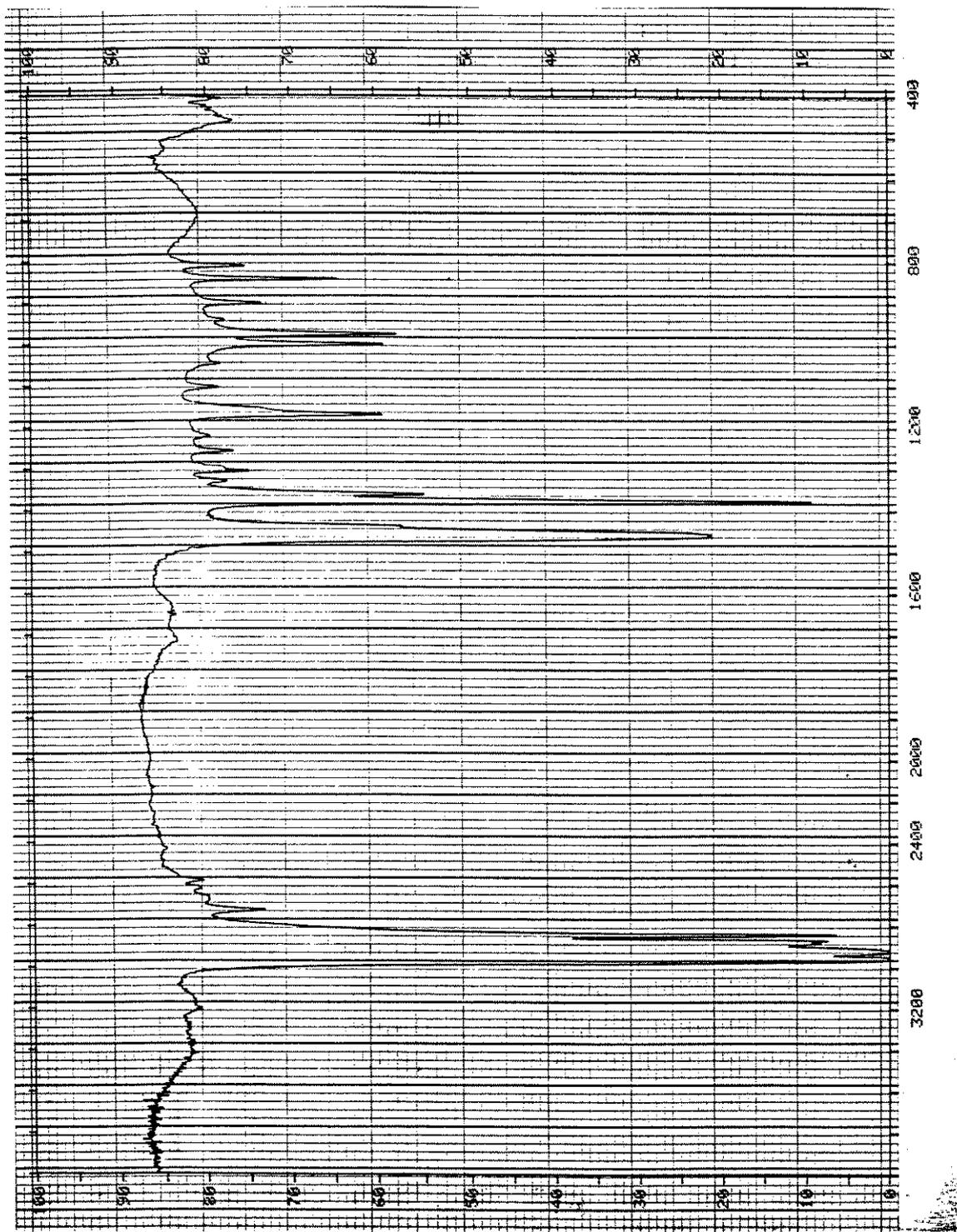
ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE IRRADIADO COM 150 kGy



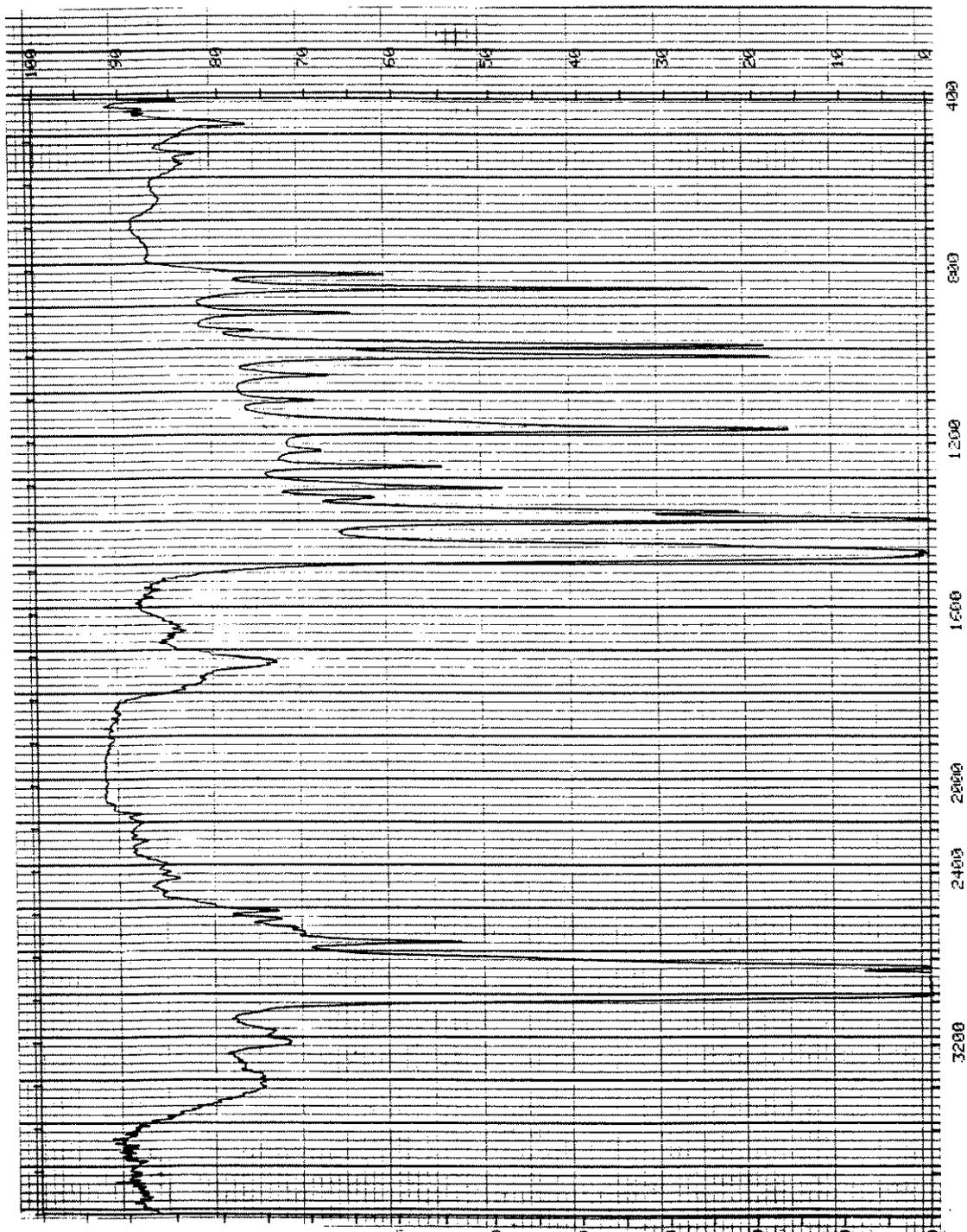
ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE IRRADIADO COM 250 kGy



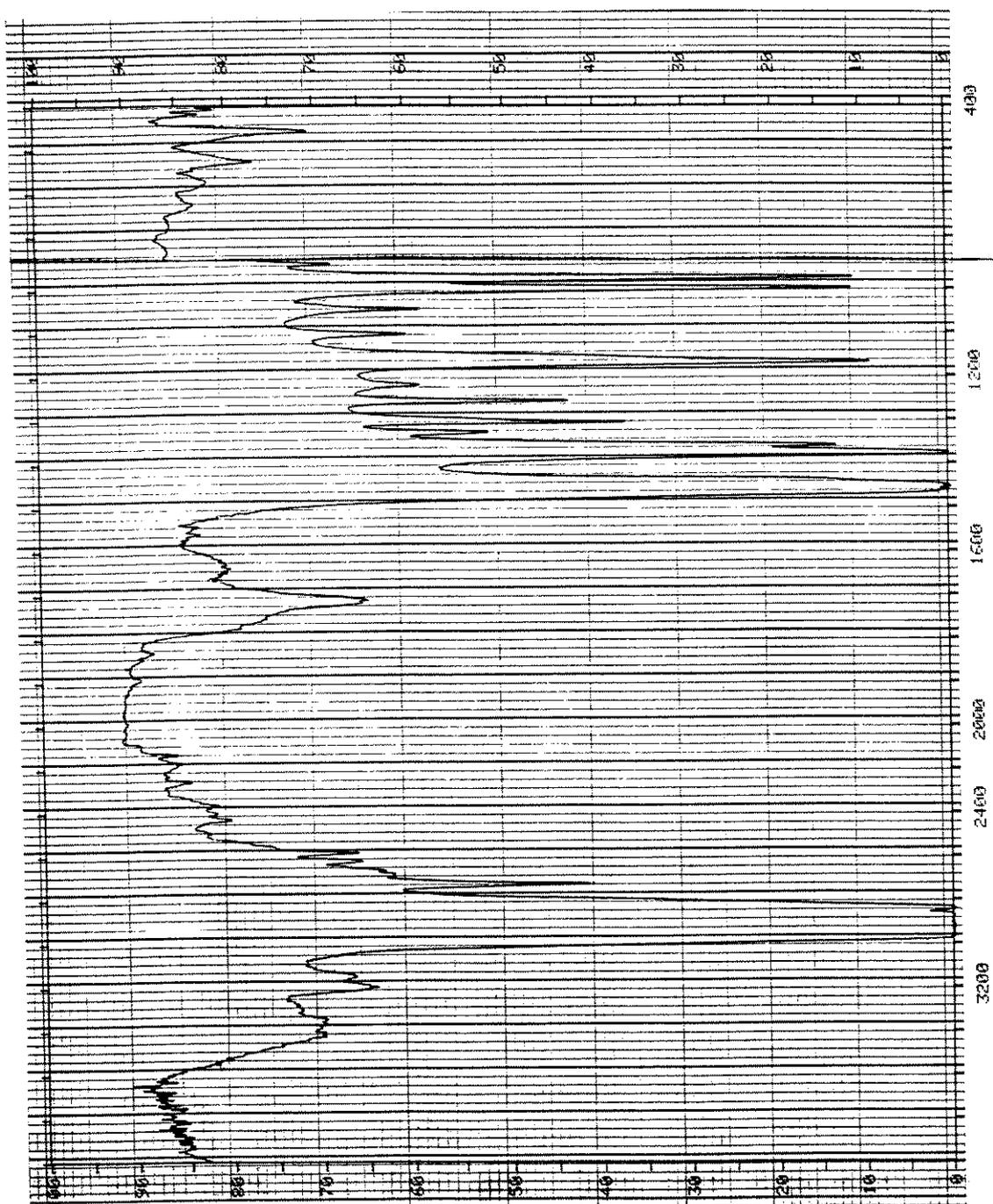
ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIPROPILENO NÃO IRRADIADO



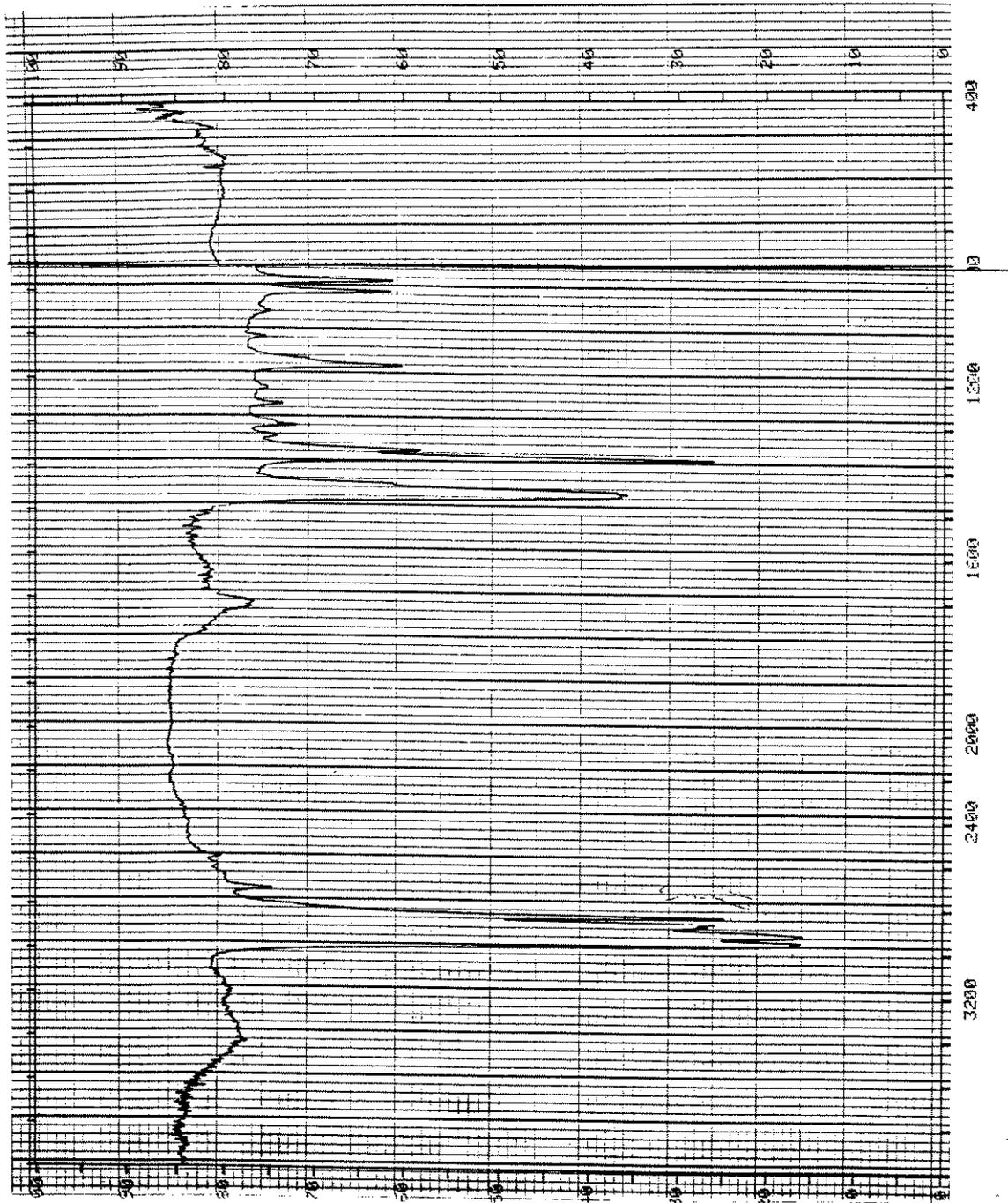
ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIPROPILENO IRRADIADO COM 50 kGy



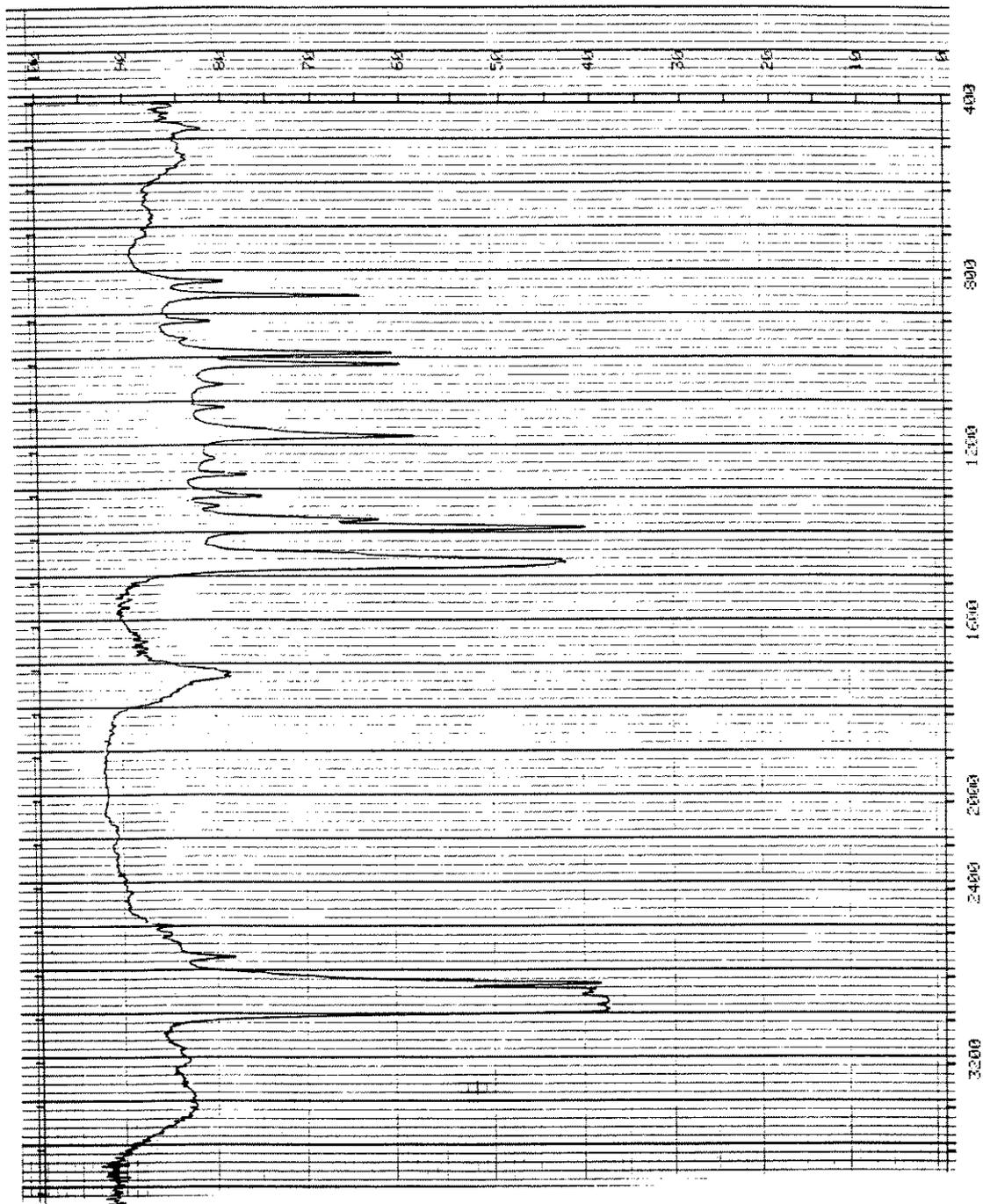
ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIPROPILENO IRRADIADO COM 75 kGy



ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIPROPILENO IRRADIADO COM 100 K GY



ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIPROPILENO IRRADIADO COM 150 kGy



ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DO POLIPROPILENO IRRADIADO COM 250 kGy