
ESTUDO DO EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE COM FEIXE DE ELÉTRONS SOBRE O TERPOLÍMERO ACRILONITRILA BUTADIENO ESTIRENO – ABS

Tânia R. L. Landi*

Leonardo G. de Andrade e Silva*

Resumo

As resinas de ABS (acrilonitrila, butadieno e estireno) são terpolímeros formados por um componente elastomérico e dois componentes termoplásticos amorfos. A utilização desse terpolímero na engenharia tornou-se importante por suas propriedades mecânicas e, principalmente, pelas respostas às tensões ou deformações aplicadas. Os materiais poliméricos, quando submetidos à ação da radiação ionizante, sofrem modificações pela transferência de energia a esses materiais, provocando principalmente excitação e ionização das moléculas, gerando reações químicas capazes de produzir modificações permanentes na estrutura físico-química dos polímeros. As modificações induzidas podem resultar na degradação ou reticulação do material polimérico, que por sua vez poderá resultar na melhoria de algumas de suas propriedades.

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da radiação ionizante nas propriedades do terpolímero ABS com feixe de elétrons a diferentes doses. As propriedades estudadas foram: resistência à tração, resistência ao impacto Izod com entalhe;

* Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN – CNEN/SP
E-mail: lgasilva@ipen.br

resistência à flexão e índice de fluidez. Os resultados dos experimentos mostraram que até a dose de 500 kGy, numa taxa de dose de 22,6 kGy/s, em presença de ar, predomina o processo de reticulação do ABS.

Abstract

The ABS (acrylonitrile, butadiene, styrene) resins are terpolymers formed by an elastomer and two thermoplastics amorphous components. The engineering use of this terpolymer became important due their mechanical properties and mainly, for the responses of this to tensions or deformations applied. The polymeric materials, when submitted at ionizing radiation are modified by the transference of energy to these materials, introducing excitation and ionization of the molecules, generating chemical reactions that can produce permanent modifications in the polymeric physicochemical structure. The induced modifications can result in the polymeric material degradation or crosslinking, which can result in the improvement of some properties. This work has, as objective, to study the electron beam ionizing radiation effect, at different doses, in the properties of the polymer ABS. The studied properties were: tensile strength at break; Izod impact strength; flexural strength and melt flow index. From the experimental results, it was showed that for doses until 500 kGy at dose rate of 22.6 kGy/s, in the presence of air, the crosslinking process of ABS prevails.

1 INTRODUÇÃO

O grande interesse no desenvolvimento das pesquisas envolvendo polímeros tem como objetivo aumentar significativamente a qualidade do produto. O terpolímero ABS (acrilonitrila, butadieno e estireno) é formado por um componente elastomérico e dois componentes termoplásticos amorfos¹. Os componentes do terpolímero possuem diferentes composições químicas e coexistem em duas fases, cuja compatibilidade é controlada por sua estrutura e microestrutura química. Em todos os modelos químicos de ABS, a fase contínua (matriz) consiste no copolímero de estireno e acrilonitrila (SAN) e em um elastômero baseado no butadieno formando a fase dispersa². Em razão da elevada energia de coesão e do parâmetro de solubilidade da poli(acrilamida) [28,7 (MJ/m³)^{1, 2}], aumentando-se sua concentração, ocorrerá uma melhoria nas propriedades térmicas e químicas do ABS resultante.

Entretanto, essa melhoria nas propriedades térmicas e químicas virá em detrimento da processabilidade. Assim, o teor de acrilonitrila nos polímeros comerciais gira em torno de 20% a 30%. Para se conseguir um produto de alto impacto, há a necessidade de incorporar cerca de 20% de borracha nitrílica reticulada. Essa reticulação reduz a compatibilidade entre o copolímero estireno e acrilonitrila (SAN) e a borracha. As principais propriedades da resina ABS são: resistência química que varia de média a alta, rigidez alta, dureza alta, estabilidade dimensional excelente, contração de moldagem alta e propriedades dielétricas boas³.

A resistência aos produtos químicos está diretamente ligada à quantidade de acrilonitrila presente na resina. Quanto maior a porcentagem de acrilonitrila, maior a resistência química. Geralmente, as resinas de ABS são resistentes à água, a soluções alcalinas, a ácidos orgânicos, a ácidos minerais diluídos e a muitas soluções salinas, mas são atacadas por hidrocarbonetos aromáticos, acetona, éteres, ésteres, hidrocarbonetos clorados, ácidos minerais e orgânicos⁴.

O ABS pode ser produzido por polimerização em emulsão, polimerização em massa ou pelos dois processos combinados. Os principais componentes da matriz ABS são os copolímeros de estireno-acrilonitrila (SAN). A produção separada de borracha e a matriz de SAN tem uma vantagem, pois as propriedades de cada componente podem ser controladas independentemente, e é possível usar diferentes processos de produção para a borracha e para a matriz de SAN. A polimerização em massa inicia com uma base de borracha feita separadamente. O composto é produzido em um processo contínuo em diversos estágios. O índice de borracha é limitado a 20% em peso por razões de viscosidade.

Por meio do balanceamento desses três componentes, obtêm-se excelentes relações custo/performance para o ABS, tornando-o capaz de abranger uma grande variedade de produtos para o mercado, como componentes em puxadores e terminais de portas de geladeira, carcaças de eletrodomésticos (batedeira, máquina de lavar roupa, liquidificador, telefone, porta de forno de microondas), tampas de bateria estacionária, carcaças de aspirador de pó, gabinetes de microcomputadores, além de aplicações na indústria automobilística, eletroeletrônica e de brinquedos, dentre outras.

Seu uso é muito difundido por sua aparência, pois o ABS aceita em sua superfície decoração de *hot stamping* e *silk screen*, podendo ainda ser metalizado e cromado⁵.

Nos últimos anos, vem crescendo a utilização industrial da radiação ionizante. Esse processo possui duas aplicações economicamente viáveis: a modificação de polímeros por meio de reticulação e de degradação e a esterilização de produtos farmacêuticos.

A interação da radiação de alta energia com a matéria pode promover três efeitos principais: alterações nos núcleos atômicos, tendo como consequência a formação de novos isótopos ou elementos; deslocamento de núcleos, fator importante; e distúrbios na eletrosfera, o que conduz à ionização e excitação. O tipo de efeito dependerá da energia de radiação envolvida no processo⁶.

Um dos tipos de radiação ionizante mais empregado em processos industriais é a radiação por feixe de elétrons de alta energia proveniente de aceleradores, em que elétrons incidentes com elétrons secundários gerados pela colisão com as moléculas dão origem a radicais livres, íons, íons radicais e produtos gasosos, dentre outros.

Os aceleradores de elétrons são usados quando se quer irradiar grandes superfícies com pequenas espessuras.

O estudo do efeito da radiação em polímeros é de grande interesse e importância, pois ao serem submetidos a radiação, sofrem modificações em suas propriedades⁷. Ao interagir com o polímero a energia da radiação é transferida para o sistema eletrônico dos átomos das moléculas. Essa energia transferida é suficiente para romper as ligações químicas, e as espécies formadas apresentam energia cinética alta, sendo possível, portanto, ocorrer a reticulação ou a cisão das cadeias poliméricas. O processo de reticulação induzido por radiação ionizante ocorre, principalmente, por meio da recombinação entre radicais formando redes tridimensionais do polímero irradiado. Os efeitos da reticulação são manifestados no aumento da massa molar, da viscosidade e na diminuição da solubilidade do polímero irradiado⁶.

Vários são os parâmetros que influenciam a eficiência do mecanismo de reticulação, tais como dose, taxa de dose, concentração, dentre outros. Entretanto, a sensibilidade à variação de tais parâmetros depende tanto do tipo e do tamanho das cadeias como da morfologia do polímero. Um aspecto importante da reticulação, do ponto de vista industrial, é o aumento da resistência mecânica dos polímeros com o aumento de redes tridimensionais do sistema⁸.

O sistema de feixes de elétrons usa a eletricidade para gerar elétrons em um ponto central. Esses elétrons são focados, em forma de feixe linear, por campos magnéticos e acelerados quase à velocidade da luz por diferença de potencial. Esse processo é similar àquele que ocorre no interior de um tubo de televisão, em que se projeta um feixe de elétrons sobre uma tela para criar uma imagem.

O processo por feixe de elétrons é, portanto, uma técnica de manufatura na qual o foco do feixe de alta energia dos elétrons produzido pelo acelerador de elétrons é usado para promover transformações químicas no produto a ser irradiado.

A tecnologia de feixe de elétrons não cria nenhuma radioatividade no material irradiado, portanto é um processo limpo, seguro e não-poluinte.

Por meio de um controle rígido da taxa de dose e da dose de radiação, bem como da presença de outros componentes, a reticulação e a degradação podem ser controladas com o objetivo de melhorar as propriedades dos polímeros irradiados.

As modificações introduzidas nas moléculas poliméricas pela radiação ionizante dependem do tipo e das características dos polímeros (massa molar, grau de cristalinidade e estrutura molecular) bem como das condições e do meio em que os polímeros foram irradiados (presença de oxigênio, solventes e aditivos)⁹.

Este trabalho tem como objetivo estudar o efeito da radiação ionizante, neste caso feixe de elétrons, sobre as propriedades do ABS, por ser esse polímero de características bem diferentes das daqueles estudados até o momento e também por não terem sido encontrados, na literatura, estudos sobre o efeito da radiação nesse terpolímero. Dentre as propriedades do ABS, foram estudadas as propriedades de resistência à tração na ruptura, resistência ao impacto Izod com entalhe, resistência à flexão e índice de fluidez.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Preparação das amostras

Este trabalho foi realizado com a resina de ABS Cycolac MAS 1000 fornecida pela Indústria de Plástico GE do Brasil. A densidade da resina virgem é de $1,19\text{g/cm}^3$ e o índice de fluidez é de 19g/10 min. Primeiramente, a resina de ABS foi seca por quatro horas a uma temperatura de 100°C . Posteriormente, foi extrudada em extrusora tipo cascata 90/110 mm, rosca tipo universal. A temperatura de trabalho variou de 220°C a 260°C .

Foi utilizado apenas um molde para obtenção dos corpos-de-prova. Ele possui duas cavidades: uma para o corpo-de-prova de resistência ao impacto Izod e outra para o corpo-de-prova de resistência à tração.

2.2 Irradiação das amostras

As irradiações das amostras de ABS foram realizadas em um acelerador de elétrons tipo JOB 188 de energia de 0,5 a 1,5 MeV e corrente de 0,1 a 25 mA, do Centro de Tecnologia das Radiações (CTR) do IPEN. As amostras foram irradiadas nas doses de 25, 100, 300 e 500 kGy com uma taxa de dose de 22,6 kGy/s.

2.3 Caracterização das amostras

Nos corpos-de-prova das amostras de ABS não-irradiadas e irradiadas, foram realizados ensaios de resistência à tração na ruptura, resistência ao impacto Izod com entalhe, resistência à flexão e índice de fluidez. Para todos os ensaios realizados, os corpos-de-prova irradiados, bem como os não irradiados, foram acondicionados por um período de quarenta horas, em um ambiente de temperatura de $23\pm 2^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa de $50\pm 5\%$. Para cada ensaio realizado, utilizaram-se dez amostras referentes a cada dose de radiação estudada.

2.3.1 Resistência à tração na ruptura

A propriedade mecânica de resistência à tração traduz quanto o polímero resiste sob tensão.

Os ensaios de tração foram realizados segundo a norma ASTM D 638¹⁰ no dinamômetro da marca Instron (modelo 5567), com uma velocidade de ensaio de 50 mm/min.

Para cada corpo-de-prova, determinou-se a força necessária para ruptura do material.

2.3.2 Resistência ao impacto Izod com entalhe

Neste ensaio, é determinada a energia necessária para romper o corpo-de-prova por meio de uma ação de impacto, energia que consiste na soma da energia necessária para deformá-lo, para iniciar sua fratura e para propagar a fratura pela secção transversal até o rompimento final.

O ensaio de impacto escolhido foi o Impacto Izod com entalhe, utilizado para localizar a ruptura e produzir um estado triaxial de tensões.

Os ensaios de resistência ao impacto Izod com entalhe foram realizados de acordo com a norma ASTM D 256¹¹.

2.3.3 Resistência à flexão

Este ensaio tem como objetivo determinar a capacidade que um material possui em resistir à flexão gerada por forças aplicadas perpendicularmente ao eixo longitu-

dinal. As tensões induzidas pelas cargas de flexão são combinações de tensões de tração e de compressão. Os valores obtidos para flexão são calculados em função da tensão máxima suportada pelo corpo-de-prova. Os valores dessa propriedade foram determinados segundo a norma ASTM D 790¹².

2.3.4 Índice de fluidez

Este ensaio tem como objetivo determinar a velocidade de extrusão do polímero ABS fundido por meio de uma pequena matriz. A unidade usual do índice de fluidez é g/10 min, que é a massa extrudada em dez minutos.

Os ensaios de índice de fluidez foram realizados em plastômetro de extrusão, de acordo com a norma ASTM D 1238.¹³

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1, são apresentados os resultados dos ensaios das propriedades mecânicas de resistência à tração na ruptura, resistência ao impacto Izod com entalhe, resistência à flexão e índice de fluidez.

TABELA 1

Propriedades das amostras de ABS não irradiadas e irradiadas a diferentes doses de radiação

Dose (kGy)	Resistência à tração na ruptura (MPa)	Resistência ao impacto Izod (J/mm ²)	Resistência à flexão (N/mm ²)	Índice de fluidez (g/10min.)
0	36	*	72,22	22,8
25	39	*	74,32	12,5
100	40	63,25	78,50	11,5
300	43	38,81	77,63	2,5
500	45	15,88	81,68	**

(*) Amostras não romperam.

(**) Amostra não fluiu.

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, foi elaborado um diagrama de barras comparativo da resistência à tração na ruptura, resistência ao impacto Izod com entalhe, resistência à flexão e índice de fluidez do terpolímero ABS não-irradiado e irradiado a diferentes doses de radiação.

No Gráfico 1, é mostrada a resistência à tração na ruptura do ABS em função da dose de radiação.

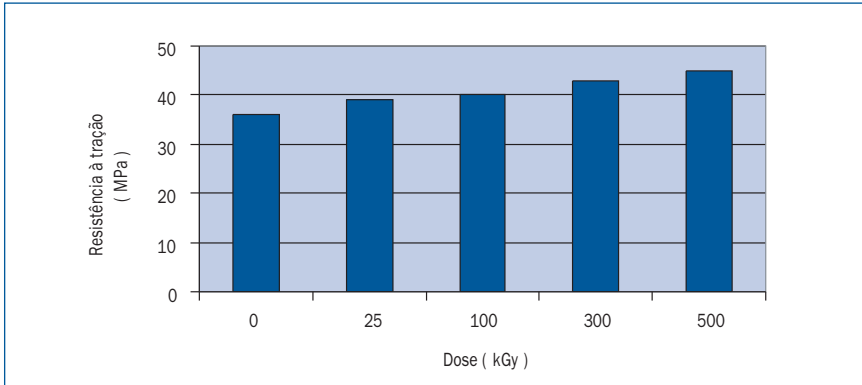


Gráfico 1 Resistência à tração na ruptura do ABS em função da dose de radiação

No Gráfico 1, é observado um aumento da resistência à tração na ruptura, à medida que a dose de radiação aumenta. Esse resultado indica que, aumentando-se a dose de radiação, existe um crescimento nas ligações cruzadas (reticulação), aumentando, portanto, a resistência à tração na ruptura do ABS.

No Gráfico 2, é mostrada a resistência ao impacto Izod com entalhe do ABS em função da dose de radiação.

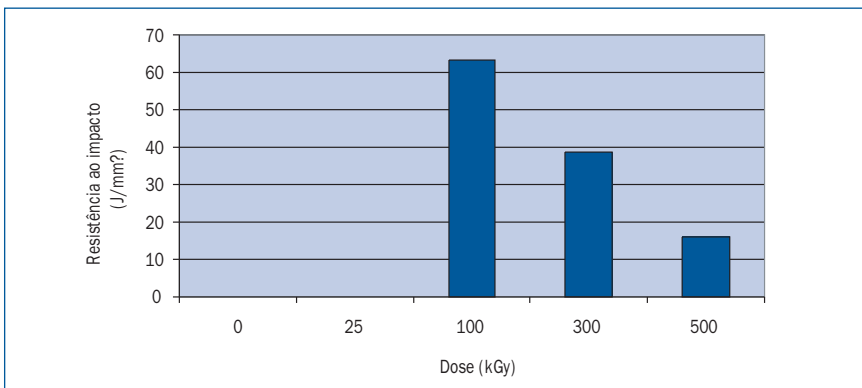


Gráfico 2 Resistência ao impacto Izod com entalhe do ABS em função da dose de radiação

No Gráfico 2, observa-se que os corpos-de-prova de ABS, quando não irradiados ou irradiados a 25 kGy, não romperam. À medida que se aumentou a dose de radiação, observa-se que a resistência ao impacto diminuiu, indicando o aumento da rigidez do material, que se torna mais frágil em razão da reticulação do ABS.

No Gráfico 3, é mostrada a resistência à flexão do ABS em função da dose de radiação.

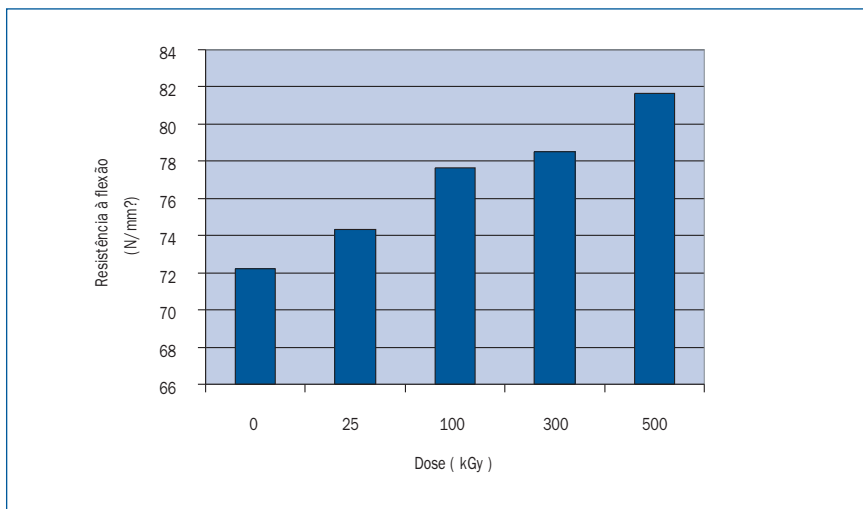


Gráfico 3 Resistência à flexão do ABS em função da dose de radiação

No Gráfico 3, observa-se que, com o aumento da dose de radiação, as amostras de ABS tornaram-se mais rígidas, apresentando aumento significativo nos resultados do ensaio de resistência à flexão, comprovando a reticulação do ABS com o aumento da dose de radiação.

No Gráfico 4, é mostrado o índice de fluidez do ABS em função da dose de radiação.

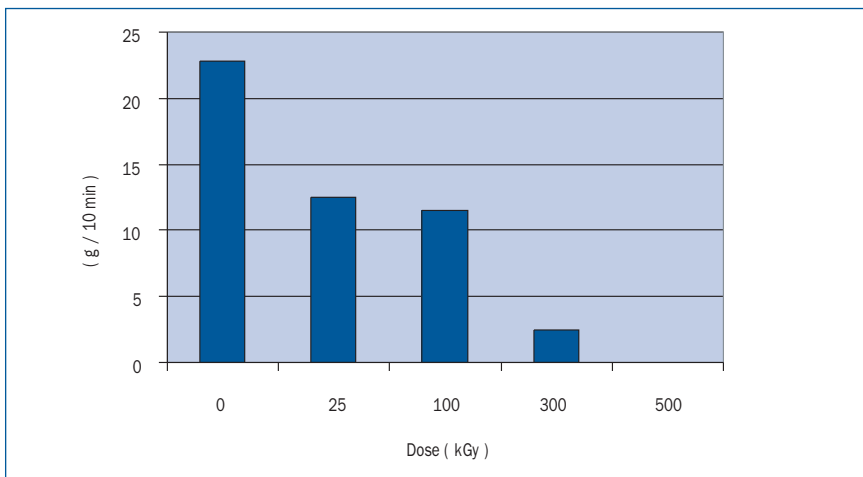


Gráfico 4 Índice de fluidez das amostras de ABS em função da dose de radiação

No Gráfico 4, observa-se que, com o aumento da dose de radiação, as amostras de ABS a 500kGy não fluíram, indicando que houve aumento da reticulação do ABS à medida que se aumentou a dose de radiação.

4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Observou-se que, com o aumento da dose de radiação, a cadeia polimérica do ABS sofreu modificações nas propriedades mecânicas, aumentando a resistência à tração na ruptura, indicando que houve reticulação do ABS. Assim sendo, o terpolímero necessita de maiores esforços para atingir determinada velocidade de deformação. À medida que se aumentou a dose de radiação, observou-se que a resistência ao impacto diminuiu, indicando que a rigidez do material aumentou tornando-o mais frágil.

Com o aumento da dose de radiação, as amostras de ABS tornaram-se mais rígidas, apresentando aumento significativo nos resultados do ensaio de resistência à flexão, comprovando a reticulação do ABS.

No ensaio de índice de fluidez, observou-se que a amostra de ABS não fluiu quando irradiada a 500 kGy, comprovando a reticulação do material.

Sendo assim, pode-se afirmar que quando o ABS é submetido a diferentes doses de radiação até 500 kGy, com feixe de elétrons, predomina a reticulação de suas moléculas sobre a degradação.

REFERÊNCIAS

1. Artigo disponível em: <<http://www.gepsa.com.br>> Acesso em: mar. 2003.
2. BARROS, B. C. *Estudo do comportamento físico e morfológico da blenda poliamida 6.6 e acrilonitrila butadieno estireno*. 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1998.
3. SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. 199 6p. 487-488.
4. MORTON, M. *Rubber technology*. Van Nostrand Reinhold, 1998. p. 178.
5. Artigo disponível em: <<http://members.tripod.com/-zemarco/tectip.htm>> Acesso em: mar. 2003.
6. O'DONNELL, J. H., SANGSTER, B. *Principles of radiation chemistry*. London: Edward Arnold Publishers, 1970. p. 8-21.
7. CORISH, P. J. Radiation effects on polymers radiation process. In: CORISH, P. J. *Polymer processing & applications*. New York: Pergamon, 1992. p. 581-597.
8. SPINKS, J. W. T. *Introduction to radiation chemistry*. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1990.
9. CHARLESBY, A. Crosslinking and degradation of polymers. *Radiat. Phys. Chem.* v. 18, n. 1-2, p. 59-66, 1981.
10. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for tensile properties of plastics*. (ASTM D 638).
11. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for impact resistance properties of plastics*. (ASTM D 256).
12. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for flexion resistance properties of plastics*. (ASTM D 790).
13. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. *Standard test method for melt flow index*. (ASTM D 1238).

