



**CNEN/SP**

**ipen** *Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares*

GOVERNO DO BRASIL

**CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO RETICULADO POR  
RADIAÇÃO**

Elizabeth Sonoda Keiko DANTAS, Helena Katsuko NAKAHIRA, Ademar  
Benevolo LUGÃO e Maria Aparecida Faustino PIRES

IPEN-Pub-388

JUNHO/1993

SÃO PAULO

**CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO RETICULADO POR RADIAÇÃO**

Elizabeth Sonoda Keiko DANTAS, Helena Katsuko NAKAHIRA, Ademar Benevolo LUGÃO e  
Maria Aparecida Faustino PIRES

**DEPARTAMENTO DO CICLO DO COMBUSTÍVEL**

**CNEN/SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO – BRASIL**

INIS Categories and Descriptors

B14.00

POLYETHYLENES  
CROSS-LINKING  
THERMAL GRAVIMETRIC ANALYSIS  
SOLVENT EXTRACTION  
CHEMICAL RADIATION EFFECTS

## CARACTERIZAÇÃO DO POLIETILENO RETICULADO POR RADIAÇÃO

Elizabeth Sonoda Keiko DANTAS\*, Helena Katsuko NAKAHIRA\*\*,  
Ademar Benevolo LUGÃO\*\* e Maria Aparecida Faustino PIRES\*

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05422-970 - SÃO PAULO - BRASIL

### RESUMO

É fato conhecido que quando o polietileno PE é exposto à radiação ionizante (elétrons de alta energia, raios gama, etc) ocorre a reticulação ("crosslinking") das cadeias poliméricas, promovendo um aumento inicial no peso molecular, causando uma melhora na resistência térmica do material. Atualmente, no Brasil, com o aumento cada vez maior da demanda de PE - reticulado, utilizado na fabricação de fios e cabos para as indústrias automotivas e eletro-eletrônicas, visando obter com a reticulação materiais termofixos, é necessário que se conheça o comportamento desses materiais disponíveis no mercado perante a radiação. O objetivo principal deste trabalho é observar as mudanças mais importantes nas propriedades termoquímicas do polietileno quando submetido a diferentes doses de radiação, visando seu emprego no isolamento de fios e cabos elétricos. Para avaliar e caracterizar o PE reticulado utilizou-se das técnicas termogravimétricas (TGA) e extração com solventes. A partir das curvas TG procurou-se obter informações sobre o tempo de indução oxidativa.

\* Supervisão de Caracterização Química

\*\* Supervisão de Pesquisa e Novas Aplicações

Trabalho Apresentado no Simpósio Franco-Brasileiro de  
Ciência dos Materiais - 16 a 21 de Março de 1991 - Ouro  
Preto - MG - Brasil.

**CHARACTERIZATION OF RADIATION-CROSSLINKED POLYETHYLENE  
COMPOUNDS**

**Elizabeth Sonoda Keiko DANTAS, Helena Katsuko NAKAHIRA,  
Ademar Benevolo LUGÃO and Maria Aparecida Faustino PIRES**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
CAIXA POSTAL 11049 - PINHEIROS  
05422-970 - SÃO PAULO - BRAZIL**

**ABSTRACT**

Is well known that when polyethylene (PE) is exposed to an ionizing radiation (electron beam, gamma ray, etc) a crosslinking of polymeric chains occur, promoting a molecular weight growth that causes an increase in the thermal stability of the polymer. Actually, in Brazil, with the increase in the demand of crosslinked PE used for wires and cables in the automotive and electronic industries, become essential to investigate the radiation effects on the available commercial products. The main objective of this work is to observe the most important changes that occur in the thermo chemical properties of the polyethylene when it is submitted to different irradiation doses, to aim at its use as an insulator of wire and cables. To characterize the crosslinked PE there has been used thermogravimetric analysis (TGA) and solvent extraction. The induction time of oxidation process was measured by TGA.

\* Paper presented at French-Brazilian Materials Sciences Symposium, March 16-21, 1992 - Ouro Preto - Minas Gerais - Brazil.

## INTRODUÇÃO

A reticulação de isolantes de fios, cabos e tubos termo-retráteis tem sido utilizada industrialmente há várias décadas. Os termoplásticos em especial sofrem mudanças profundas após a reticulação. A rede tridimensional formada na fase amorfa restringe a movimentação molecular, tornando-os praticamente termofixos.

Na década de 50, Paul Cook utilizava pela primeira vez, as propriedades de memória de polímeros reticulados por radiação, lançando industrialmente os primeiros tubos termo-retráteis para a indústria eletro-eletrônica.

No Brasil, a Pirelli desenvolveu e iniciou a produção industrial de fios irradiados há cerca de 10 anos, utilizando o acelerador do IPEN/CNEN - São Paulo.

Várias outras grandes indústrias seguiram este caminho e desenvolveram, em colaboração com o IPEN, a técnica de processamento dos polímeros por irradiação.

## EFEITOS DA RADIAÇÃO NO POLIETILENO

Quando o polietileno é exposto a radiação ionizante (elétrons de alta energia, raios gamas, etc.) ocorrem mudanças nas suas propriedades físicas e elétricas devido a reticulação ("CROSSLINKING") da cadeia polimérica, a formação de insaturação e o rompimento de cadeias.

Dessas reações, a reticulação é a reação tecnologicamente mais importante no que se refere às alterações nas propriedades do material polimérico. A reticulação promove um crescimento inicial no peso molecular, causando um aumento na resistência térmica do material, tornando-o praticamente insolúvel.

Em geral, um acréscimo na dose de irradiação leva a um acréscimo na insolubilidade, muda as propriedades do material sob tensão e aumenta a estabilidade dimensional com a temperatura.

Por meio da radiação é possível passar por uma série de estruturas, cada qual com propriedades mecânicas típicas: de polímero cristalino para material amorfo e altamente elástico indo até a um material vítreo.

Os polietilenos (PE) em geral, contém co-mônômeros para controlar as propriedades mecânicas e anti-oxidante para a estabilização contra degradação térmica e por UV.

Estes aditivos alteram profundamente o comportamento do polímero frente à radiação. Vários trabalhos já abordaram o efeito de co-mônômeros<sup>(3)</sup> e anti-oxidantes<sup>(2)</sup> em PE irradiados. No Brasil, entretanto não são fabricadas resinas específicas para o processamento por irradiação.

Na prática, para definir a dose de radiação ótima necessária para se obter material polimérico com determinadas características, é preciso que se faça um controle analítico caracterizando esse material. A quantidade de "crosslinking" (que é a proporção de carbono reticulado em relação ao não reticulado) é geralmente obtida pelo método da extração por solvente com a determinação do conteúdo de gel no polímero. A análise termogravimétrica (TGA) tem sido utilizada para medidas da resistência térmica dos polímeros, para a avaliação da estabilidade oxidativa, do tempo de indução oxidativa, razão de degradação do polímero e outros parâmetros.

Nesse trabalho procurou-se conhecer o comportamento frente à radiação de resinas de PEAD fabricadas no Brasil, determinando a dose necessária para atingir 70% de gel (valor numérico para fios e cabos)<sup>(4)</sup> e avaliação da estabilidade oxidativa dessas resinas frente à radiação através do método termogravimétrico.

## PARTE EXPERIMENTAL

### 1- Material

Foram submetidos à radiação de elétrons os polietilenos de alta densidade (placas extrudadas) fornecidas pela Solvay. Na tabela 1 tem-se as especificações desses polietilenos de alto peso molecular

Tabela 1: Especificações do polietileno

AMOSTRA PEAD	ÍNDICE DE FLUIDEZ ( g / 10 min ) sob 5 Kg.	DENSIDADE ( g / cm <sup>3</sup> )
B5923	0.45	0.945
B4921	0.40	0.952
B3003	1.40	0.953
B2008	0.45*	0.958
B2002	1.00	0.958

\* Sob 2,16 Kg

## 2- Irradiação dos Polímeros:

O equipamento de irradiação usado foi um acelerador de elétrons do tipo Dynamitron II de 1,5 Mev e 25 mA.

## 3- Medida da Porcentagem de Gel

A porcentagem de gel foi determinada utilizando um extrator Soxhlet em solvente xileno por 24 horas, refluxado a temperatura de ebulição do solvente (138-141<sup>o</sup> C). A secagem do gel foi feita em estufa a vácuo durante 15 horas a 60<sup>o</sup> C. A porcentagem de gel é definida como:

$$\% \text{ Gel} = W_2 / W_1 \times 100$$

onde:

$W_1$  = peso inicial da amostra;

$W_2$  = peso final da amostra após extração com o solvente.

A massa inicial do material polimérico variou na faixa de 0,2 a 0,5 g.

Essas experiências foram realizadas segundo a norma ABSI / ASTM D2765-68.

#### 4- Medida do Tempo de Indução Oxidativa

O tempo de indução oxidativa das amostras foi obtido por meio de uma série de medidas isotérmicas utilizando-se o sistema modular de análises térmicas da Du Pont que consta de:

- analisador térmico, modelo 990;
- analisador termogravimétrico, modelo 951;

#### Parâmetros experimentais:

Cerca de 20-30 mg de amostra pesadas em um cadinho de platina aberto, numa atmosfera de oxigênio com fluxo de 40 ml / min, foram submetidas a uma corrida termogravimétrica isotérmica a 200°C.

As amostras foram submetidas a uma razão de aquecimento de 100°C / min até alcançar a temperatura desejada. Esse momento foi selecionado como tempo zero ( inicial ).

Foi utilizado um registrador para acompanhar a variação da massa em função do tempo. As análises foram realizadas em duplicata.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Cinco amostras de polietileno comercial foram irradiadas em feixe de elétrons com as doses de 50, 100, 200 e 500 kGy. A porcentagem de gel encontrada após cada reticulação é descrita na tabela 2. A figura 1 mostra o efeito da radiação ionizante na porcentagem de gel dos diferentes PEAD.

Podemos observar pela figura 1 que a porcentagem de gel para os polímeros estudados cresce rapidamente com o aumento da dose até o valor de aproximadamente 200 kGy. Após esse valor a porcentagem de gel não sofre grandes variações com o aumento da dose.

Tabela 2: Porcentagem de Gel em Função da Dose de Radiação Absorvida

DOSE (kGy)	PORCENTAGEM DE GEL ( % )				
	50	28,84	37,32	16,05	36,42
100	34,18	61,12	46,28	61,12	59,55
200	70,82	80,63	67,33	72,35	74,1
500	82,7	88,8	81,68	83,71	83,81

Tabela 3: Tempo de Indução Oxidativa, em Segundos, em Função da Dose de Radiação Absorvida

DOSE (kGy)	TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA ( % )				
	50	204	432	2290	261
100	177	252	820	222	195
200	120	216	615	120	189
500	117	120	471	110	105

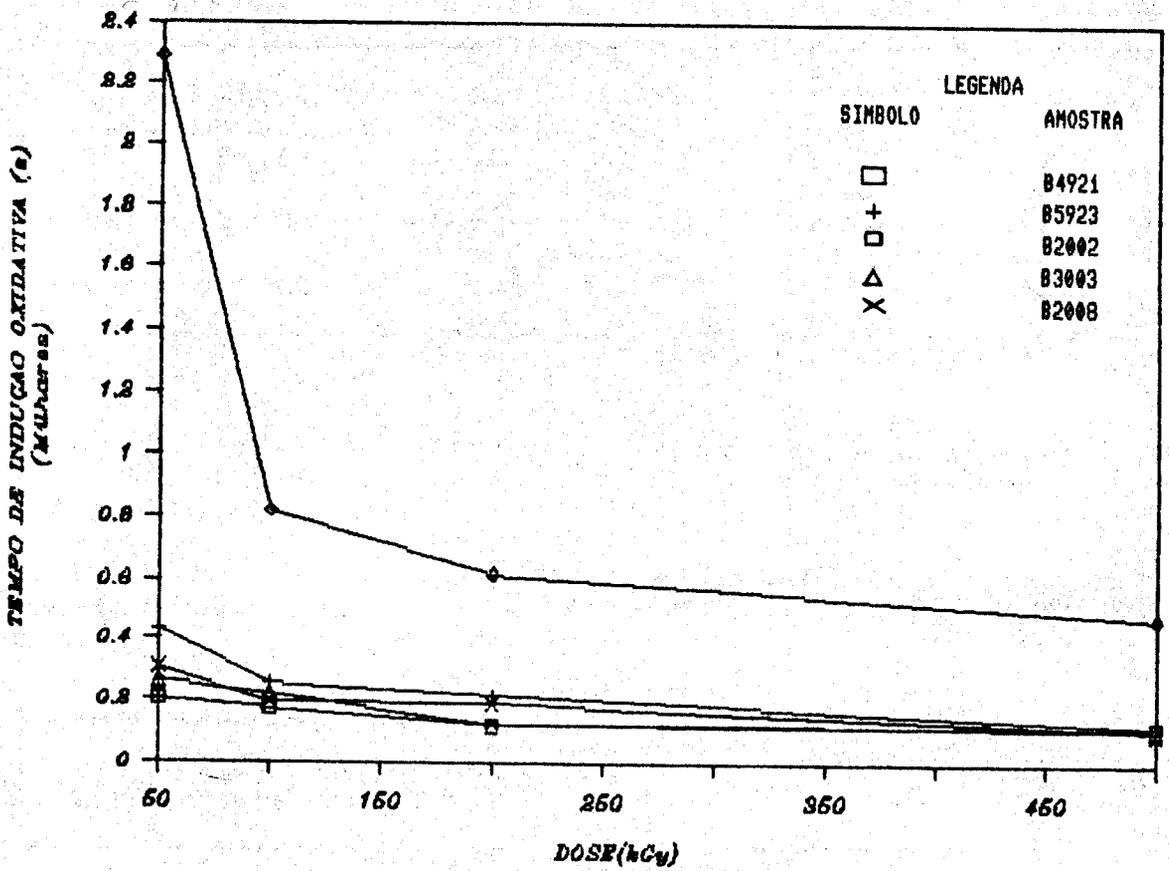


FIGURA 1. EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NA PORCENTAGEM DE GEL

Os tempos de indução oxidativa obtidos através das curvas termogravimétricas, das amostras de PEAD em função das doses, estão relacionados na tabela 3.

As curvas termogravimétricas isotérmicas, quando registradas sob condições bem definidas mostram as características da estabilidade térmica oxidativa do composto. Em geral, há um período de inatividade aparente seguido de um rápido consumo de oxigênio e a subsequente decomposição ( figura 2 ). As curvas mostram uma forma sigmoidal típica de oxidação de polímeros<sup>(1)</sup>. O intervalo de tempo até o fim da inatividade aparente foi considerado como o tempo de indução oxidativo.

Na figura 3 temos o tempo de indução oxidativa em função da dose de radiação absorvida, de todas as amostras. Pode-se observar que para todas as amostras estudadas, o tempo de indução diminui com a irradiação. Isso provavelmente é devido ao consumo de antioxidante pela radiação e mudança na sua composição química<sup>(1)</sup>.

Relacionando os vários tipos de polímeros irradiados com a porcentagem de gel e o tempo de indução oxidativa, podemos observar que:

- as amostras de PEAD identificados como B4921 e B3003 atingiram 70% de gel em 200 kGy, porém apresentaram tempos de oxidação muito curtos, mostrando estarem insuficientemente estabilizados.

- os PEAD identificados como B5923 e B2008 atingiram 70% de gel em uma dose menor, 150 kGy, e apresentaram maior resistência oxidativa nessa dose. Este seria o melhor balanço de propriedades para a irradiação.

- A amostra B2002 atingiu 70% de gel em doses superiores a 200 kGy, porém mostrou ser extremamente resistente à oxidação. Podemos observar que este polímero reticula em doses muito elevadas, prejudicando economicamente o processo.

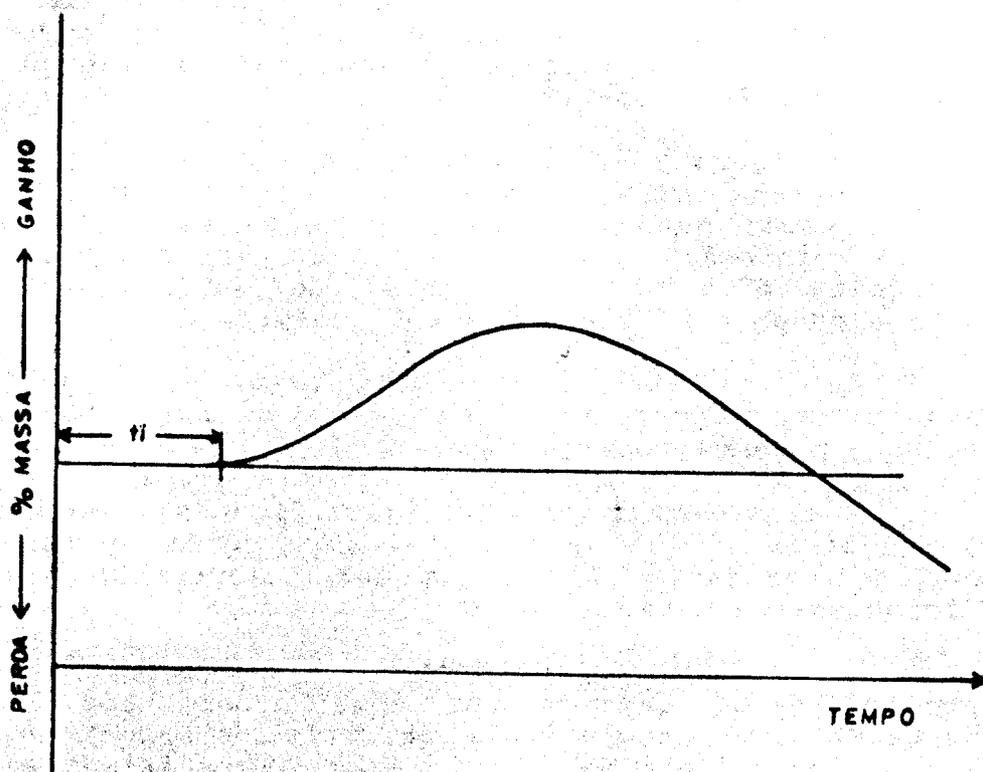


FIGURA 2. CURVA TERMOGRAVIMÉTRICA ISOTÉRMICA TÍPICA DE POLÍMERO ESTABILIZADO

CONDIÇÕES: 200°C; FLUXO O<sub>2</sub>: 40 mL/min

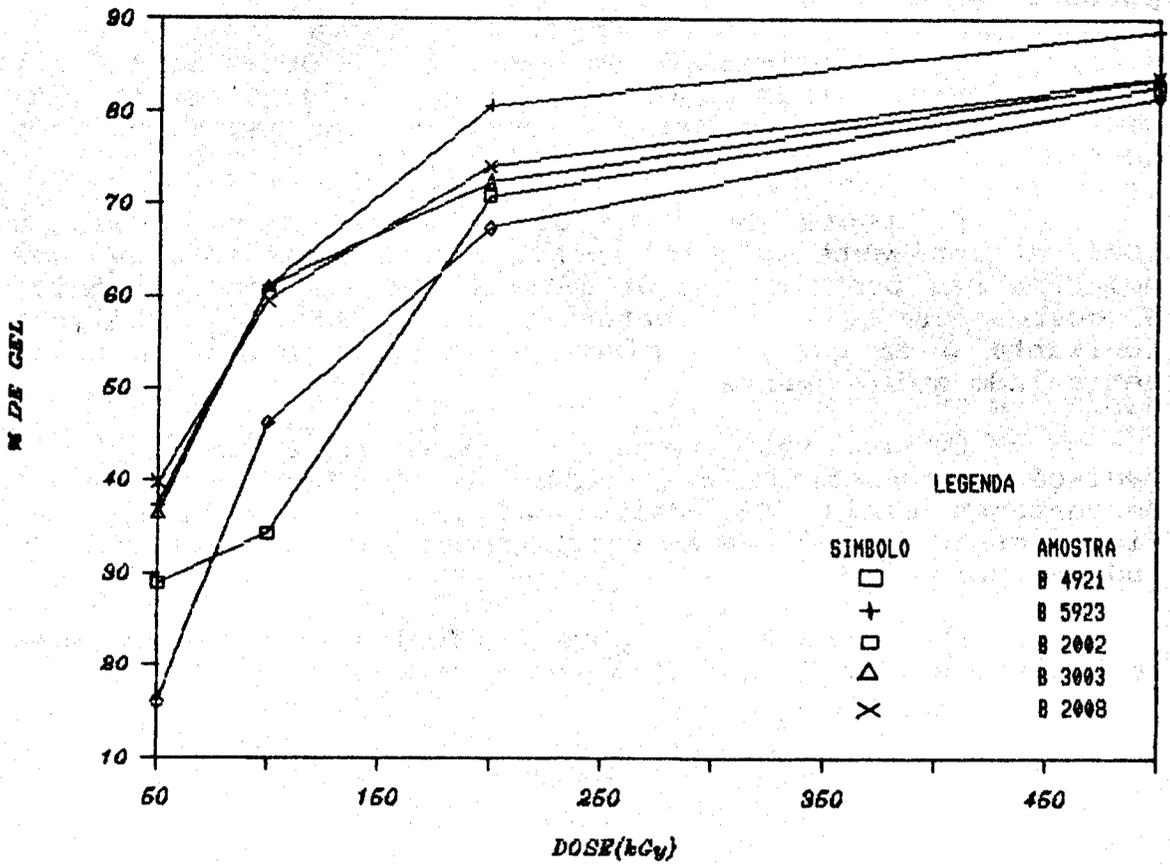


FIGURA 3. EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO TEMPO DE INDUÇÃO OXIDATIVA

## CONCLUSÃO

Através de uma criteriosa seleção da dose de irradiação pode-se efetuar um sensível aumento na reticulação dos polímeros demonstrada pelos valores da porcentagem de gel.

Para a otimização da dose, para a obtenção dos 70% de gel, deve-se levar em conta o tempo de indução oxidativa, visando não só a resistência do material mas também o fator econômico.

Do ponto de vista de aplicação tecnológica, a radiação ionizante em doses relativamente baixas promove uma melhoria nas propriedades do material. No aspecto econômico o custo por quilo de material reticulado por radiação ionizante é de quatro a cinco vezes menor que o material reticulado quimicamente.

É possível, portanto, caracterizar a dose de radiação necessária para que um polímero atinja a porcentagem mínima de reticulação para sua utilização em fios e cabos levando-se em consideração reticulação/tempo de indução/custo.

São necessários, porém, estudos posteriores para conhecer o efeito de aditivos sob a radiação.

## BIBLIOGRAFIA

1. GAL, O.; NOVAKOVIC, Lj.; MARKOVIC, V.; STANNETT, V.T. Thermogravimetric studies of the thermoxidative stability of irradiated and unirradiated polyethylene. Part I. Effect of antioxidant. Radiat.Phys.Chem., 22(35):627-34, 1988.
2. JAWORSKA, E.; KAKUSKA, I.; STRZELCZAK-BURLINSKA, G.; MICHALIK. Irradiation of polyethylene in the presence of antioxidants. Radiat.Phys.Chem., 37(2):285-90, 1991.
3. JOSHI, M.S.; SINGER, K.; SILVERMAN, J. Radiation induced. Crosslinking of polyethylene in the presence of bifunctional vinyl monomers. Radiat.Phys.Chem., 9:475-88, 1977.
4. UENO, K.; UDA, I.; TADA, S. Radiation-crosslinked polyethylene for wire and cable applications. Radiat.Phys.Chem., 37(1):89-91, 1991.