

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA FIBRA DE POLIARAMIDA IRRADIADA POR RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E GAMA*

Anderson Oliveira da Silva¹

Karollyne Gomes de Castro Monsoreos²

Suzane de Sant' Ana Oliveira³

Géssica da Silva Nicolau⁴

Pedro Guilherme Sousa Passalini⁵

Ricardo Pondé Weber⁶

Sérgio Neves Monteiro⁷

Resumo

O presente trabalho avalia as mudanças estruturais e superficiais na fibra de poliaramida exposta a diferentes tempos e doses de radiação ultravioleta. Este estudo objetiva identificar se as possíveis alterações na macromolécula acarretam uma diminuição das propriedades ou não. Esta avaliação foi realizada por meio das análises físico químicas de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), por análise termogravimétrica (TGA) e por microscopia eletrônica por varredura (MEV), antes e após a exposição a dois tempos de radiação ultravioleta e duas doses diferentes de radiação gama. Os resultados mostraram que os tempos e doses de radiações ultravioleta e gama não acarretam modificações estruturais significativas na fibra de poliaramida.

Palavras-chave: Poliaramida; Degradação; Radiação ultravioleta; Radiação gama.

PHYSICAL-CHEMICAL CHARACTERIZATION OF POLYARAMIDE FIBER IRRADIATED BY ULTRAVIOLET AND GAMMA RADIATION

Abstract

The present work evaluates the structural and superficial changes in the polyaramide fiber exposed to different times and doses of ultraviolet and gamma radiation. This study aims to identify if possible changes in the macromolecule cause a decrease in properties or not. This evaluation was carried out by physical-chemical analyzes of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), by thermogravimetric analysis (TGA) and by scanning electron microscopy (SEM), before and after the two-time exposure of ultraviolet radiation and two different doses of gamma radiation. The results showed that the times and doses of ultraviolet and gamma radiation do not lead to significant structural changes in the polyaramid fiber.

Keywords: Polyaramide; Degradation; Ultraviolet radiation; Gamma radiation.

¹ *Químico, doutorando em Ciência dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.*

² *Tecnóloga em Polímeros, doutoranda em Ciências dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.*

³ *Tecnóloga em Processos Metalúrgicos, doutoranda em Ciências dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.*

⁴ *Tecnóloga em Polímeros, mestranda em Ciências dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.*

⁵ *Engenheiro mecânico, mestrando em Ciências dos Materiais, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ – Brasil.*

⁶ *Engenheiro mecânico, Doutor em Ciências dos Materiais, Professor Pesquisador, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.*

⁷ *Engenheiro Metalurgista, Ph.D, Professor Titular, Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ - Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Um dos problemas encontrados na área de materiais poliméricos, é a utilidade destes após sua exposição a longos períodos à agentes de envelhecimento ambientais. As mudanças nas suas propriedades físicas, químicas e mecânicas quando expostos a um ambiente degradativo, são iniciadas pelo rompimento de ligações covalentes na cadeia principal ou lateral da molécula; as quais, gerarão espécies reativas (radicais livres) responsáveis pela propagação e continuação da degradação no material [1-2]. Estes agentes podem ser: calor, luz, radiação de alta energia, tensão mecânica, ataques químicos ou biológicos, e outros [3-5].

Quando sujeito a radiações de alta energia que apresentam menores comprimentos de onda e maiores energias resultantes de ondas eletromagnéticas (fótons, raios X ou gama) ou de partículas que se propagam com alta velocidade, o material polimérico pode sofrer uma diminuição do seu peso molecular devido às cisões na cadeia principal (C-C), assim como, aumentar o seu peso devido a reticulação atribuída a recombinação intermolecular dos radicais livres formados após degradação. Se o polímero é resistente à radiação, não são esperadas alterações significativas no seu peso molecular e, em consequência, nas suas propriedades físicas e químicas [6-8].

De acordo com Bittencourt [7], a poliaramida é um polímero que degrada por exposição a diversos agentes de envelhecimento, incluindo, por radiações ultravioleta e gama. Esta fibra sintética, devido à sua alta resistência mecânica, ao seu alto módulo de elasticidade, ótima tenacidade e baixa deformação até a fratura, é amplamente empregada em blindagens balísticas civis e militares, roupas térmicas, reforço em pneus e em peças de borracha, cordas e cabos, e artigos esportivos.

No presente trabalho, um estudo físico-químico é realizado buscando identificar as possíveis mudanças estruturais na superfície da fibra de poliaramida irradiada por tempos e doses diferentes de radiação ultravioleta e gama. As mudanças físicas na superfície da fibra são analisadas por microscopia objetivando avaliar os efeitos das degradações na superfície lisa da fibra.

2 DESENVOLVIMENTO

Utilizou-se para o estudo, fibras de poliaramida da marca Twaron®, de trama T750 e de gramatura 460 g/m². Estas foram fornecidas pela empresa Teijin Aramid, sob a forma de bobina do tipo 3360 dtex - 2000/1000. As amostras foram separadas em 5 (cinco) grupos de avaliação, de acordo com as condições de ensaio, “como recebido” ou degradados por radiação ultravioleta ou gama, conforme apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Grupos de avaliação da fibra de aramida no presente estudo.

Grupos de avaliação	Condições de degradação
CR	Como recebido
UV 300	Irradiado com 300 horas de UV-B
UV 600	Irradiado com 600 horas de UV-B
GAMA 150	Irradiado com dose de 150 kGy
GAMA 300	Irradiado com dose de 300 kGy

As fibras de aramida foram expostas às radiações ultravioleta e gama. As fibras irradiadas por UV-B seguiram as condições da norma ASTM G154 [9], expostas por dois tempos diferentes de 300 e 600 horas. O ensaio foi realizado em uma câmara de sistema acelerado de envelhecimento para não metálicos – Ultravioleta “B” marca Comexim, modelo C-UV. A radiação gama foi realizada em um irradiador de pesquisa Brookhaven, equipado com uma fonte de ^{137}Cs , a uma taxa de dose de aproximadamente 1,3 kGy/h; localizado no laboratório do Instituto de Defesa Química, Radiológica e Nuclear (IDQBRN) do Centro Tecnológico do Exército (CTEx). Para o estudo, foram utilizadas duas (2) doses diferentes de 150 e 300 kGy. Para verificar a existência de alterações na macromolécula das fibras irradiadas em comparação com a fibra “como recebida”, fez-se o uso da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), realizada por meio de um espectrômetro modelo Thermo Scientific Smart ITR is50 FT-IR, modelo Nicolet, na região entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , empregando-se a técnica de refletância total atenuada (ATR). Essa ferramenta serviu para identificar possíveis variações no comprimento de onda e absorções características da fibra. Essas alterações foram determinadas por meio do índice de oxidação (IO), Equação 1, atribuído à razão entre as bandas 1639 cm^{-1} e 1537 cm^{-1} , com o pico referência 821 cm^{-1} , correspondente à vibração fora do plano do grupo C-H; considerado praticamente inalterado após exposição a radiações [7-8,10-11].

$$\text{IO} = \frac{(1639 \text{ ou } 1537)}{(821)} \quad (1)$$

Por meio da análise termogravimétrica (TGA), foram determinadas, para grupo de avaliação, a perda de massa, a temperatura de início “onset” (T_0) e a temperatura de máxima taxa de perda de massa (T_d); considerada igual à do “pico” de máxima intensidade na primeira derivada da curva termogravimétrica (TGA). Esse ensaio foi feito em um analisador termogravimétrico da marca TA Instruments, modelo TGA-Q500. As amostras de poliaramida foram retiradas de cada grupo de avaliação pesando cerca de 5,0 mg e aquecidas de 25°C a 500°C , sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 40 mL/min, na velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

As mudanças estruturais nas superfícies das fibras de poliaramida CR e degradadas, foram obtidas por análises microscópicas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo Quanta FEG 250 da marca FEI (IME), utilizando-se energia do feixe de elétrons de 5 kV e magnificação de 12000x.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra o espectro de FTIR da poliaramida “como recebido” e suas bandas características de absorbância.

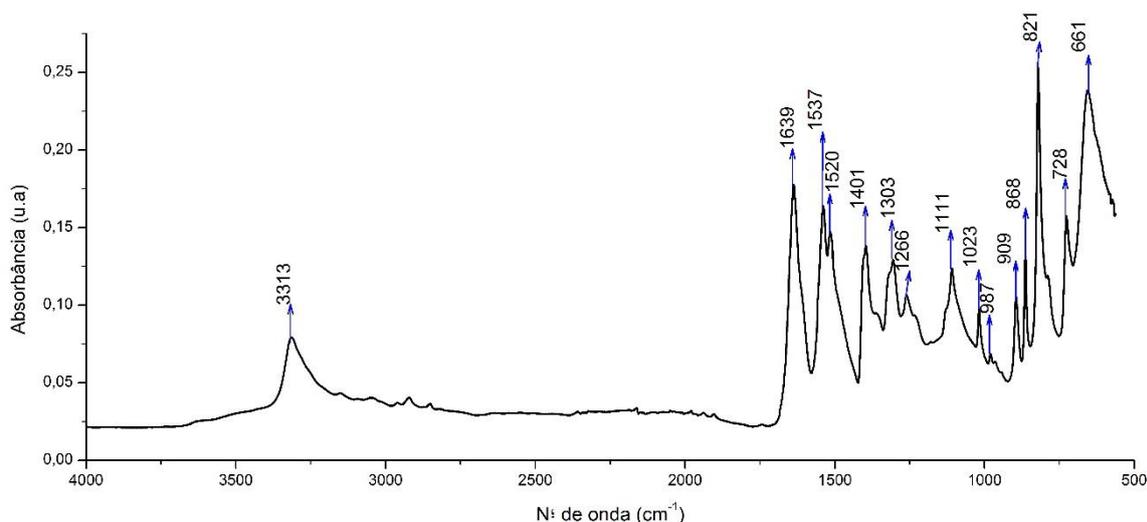


Figura 1. Espectrograma de FTIR em absorbância da fibra de poliaramida “como recebido”.

As bandas de absorção da poliaramida estão diretamente relacionadas aos grupamentos amidas e ao anel aromático da macromolécula. A configuração trans dos grupos C=O e N-H produz a banda 3313 cm^{-1} correspondente ao estiramento N-H, e a banda em 1639 cm^{-1} , atribuída ao estiramento da carbonila (C=O) [8]. Na região entre as bandas 1537 e 1303 cm^{-1} têm-se respectivamente a Amida II e a Amida III, que são atribuídas a combinação do estiramento C-N e flexão N-H. A região entre 1500 cm^{-1} e 1401 cm^{-1} correspondem as bandas absorventes dos grupos aromáticos, referenciadas a flexão no plano C-H. Em 821 cm^{-1} observa-se a flexão fora do plano C-H [7-8, 12].

Os espectrogramas da fibra de poliaramida sujeita ao tempos e doses de radiação UV-B e gama, são mostrados na Figura 2. Os espectrogramas mostram que as radiações ultravioleta e gama não produziram novos grupos funcionais após as degradações.

A Tabela 2 apresenta as intensidades dos picos bem como os índices de oxidação para cada condição estudada. Observa-se que as intensidades normalizadas dos picos para a Amida I (1639 cm^{-1}) variaram quando comparados ao material CR, apresentando um leve aumento da intensidade nas condições UV 300 e Gama 150, indicando que possíveis carboxilas e/ou grupos aldeídos foram gerados após cisão (C-N) da cadeia principal. Observa-se que as intensidades dos picos apresentaram uma redução nas condições UV 600 e Gama 300, indicando cisão da cadeia principal, sendo que na condição UV 600 por foto-oxidação [7-8].

No caso da banda 1537 cm^{-1} (Amida II), observa-se um aumento da intensidade normalizada após a exposição aos agentes de envelhecimento, indicando uma possível oxidação da poliaramida por meio da formação de radicais livres [8]. Isso sugere que, a radiação produz na fibra de poliaramida aromática, uma redução no peso molecular, associada à cisão da cadeia principal e da degradação oxidativa, ocorrendo predominantemente, nas moléculas da superfície da fibra. Essas observações estão coerentes com a literatura [7].

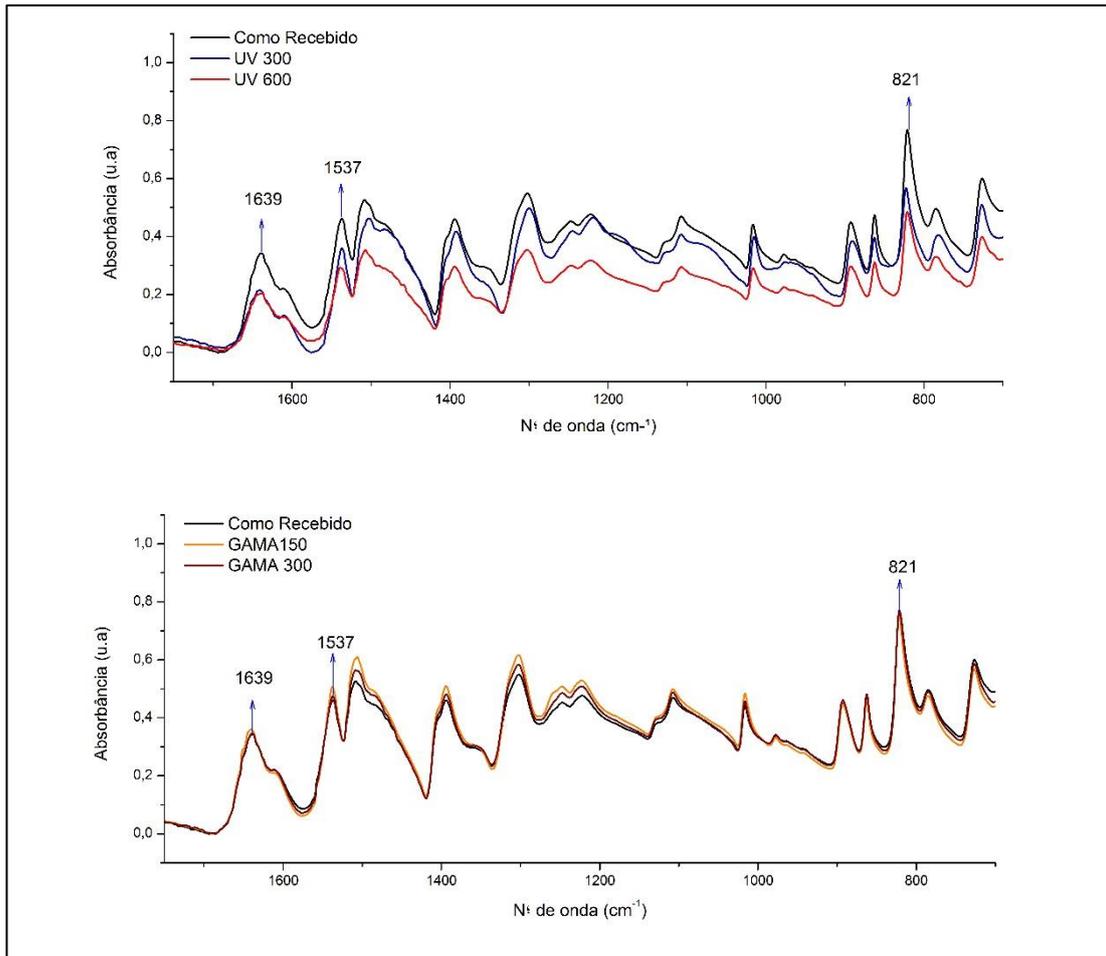


Figura 2. Espectrogramas de FTIR da fibra de poliaramida CR e irradiada pelos diferentes tempos e doses de radiações UV-B e gama; região entre 1750 – 700 cm^{-1} .

Tabela 2. Índices de oxidação dos “picos” das bandas características da poliaramida normalizados pela banda 821 cm^{-1} , antes e após radiações ionizantes.

Condições	Índice de Oxidação	
	(I/O) 1639 / 821	(I/O) 1537 / 821
CR	0,527	0,659
UV 300	0,541	0,746
UV 600	0,512	0,659
GAMA 150	0,571	0,733
GAMA 300	0,523	0,666

A Figura 3 mostra as curvas obtidas pelas análises de TGA da poliaramida, antes e após às radiações UV-B e gama. Os valores obtidos nas análises são mostrados na Tabela 3.

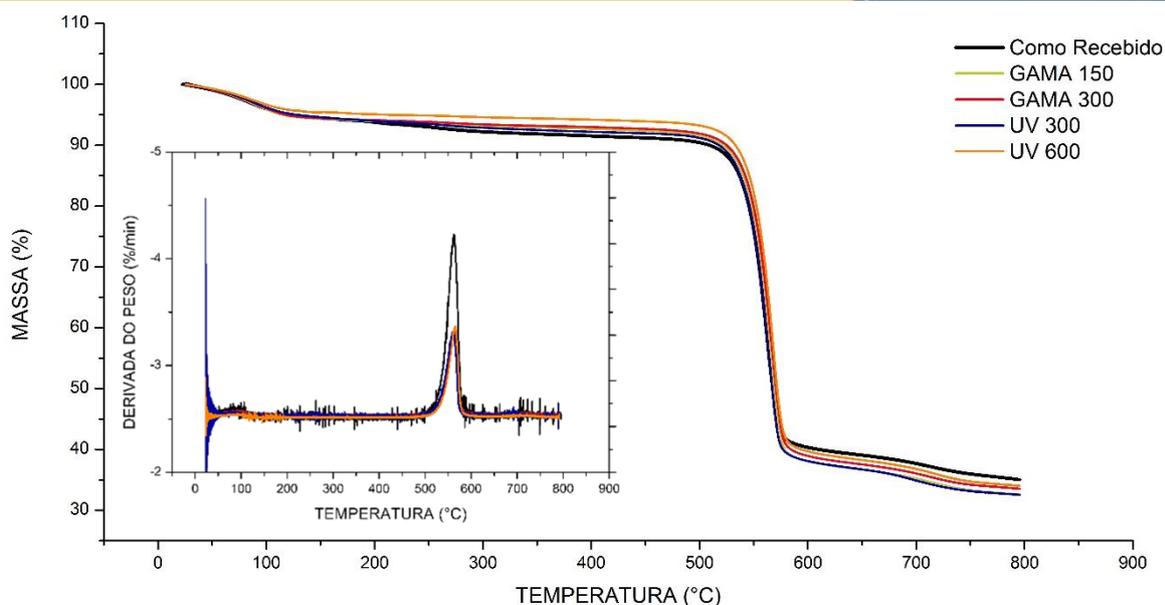


Figura 3. Sobreposição dos termogramas de TGA da poliaramida, antes e após radiações.

Tabela 3. Parâmetros obtidos na análise termogravimétrica para a poliaramida; antes e após radiações ionizantes.

Condições	Perda de Massa (%)				Temperaturas (°C)	
	Faixa de Temperaturas (°C)				(T_0)	(T_d)
	25-115	540-575	Total	Resíduo Total (%)		
CR	7,85	56,11	63,96	35,05	507,9	562,9
UV 300	7,28	54,94	62,22	32,53	508,9	562,4
UV 600	5,27	55,71	60,98	34,04	514,3	568,3
GAMA 150	6,80	55,86	62,66	32,59	508,6	564,4
GAMA 300	5,53	55,23	60,76	33,51	514,3	568,3

O primeiro estágio de perda mássica ocorre na faixa de 25 a 115 °C e é atribuído a eliminação da umidade (água) adsorvida nas fibras. Esse tem uma perda média de massa de aproximadamente 6% em peso. A partir de 500 °C inicia-se o segundo estágio de decomposição da fibra. Pode-se observar na Tabela 3 que a T_0 (onset) varia de 507 – 514°C, com um pico máximo de degradação (T_d) próximo de 565 °C. Essa perda mássica é resultante da quebra homolítica das ligações (anel benzênico, amidas e N-H) na cadeia da macromolécula [7].

Os resultados mostram que uma quantidade relativa (~33,5%) de resíduos gerados após o ensaio de TGA em todos os materiais avaliados. Segundo Nascimento [8], esse resíduo é geralmente composto por benzenonitrila e benzeno, devido a boa estabilidade térmica do anel aromático.

Dessa maneira, os resultados experimentais mostram que as curvas termogravimétricas para as fibras de poliaramida, antes e após radiações estão de acordo com os trabalhos de Nascimento [8] e Bittencourt [7]; nos quais afirmam que, as radiações UV-B e Gama (com tempos e doses próximos aos encontrados no presente trabalho) não produzem alterações significativas na estabilidade térmica do material estudado.

A Figura 4 apresenta, por microscopia eletrônica de varredura, a superfície das fibras de poliaramida antes e após os tempos e doses de radiações UV-B e gama.

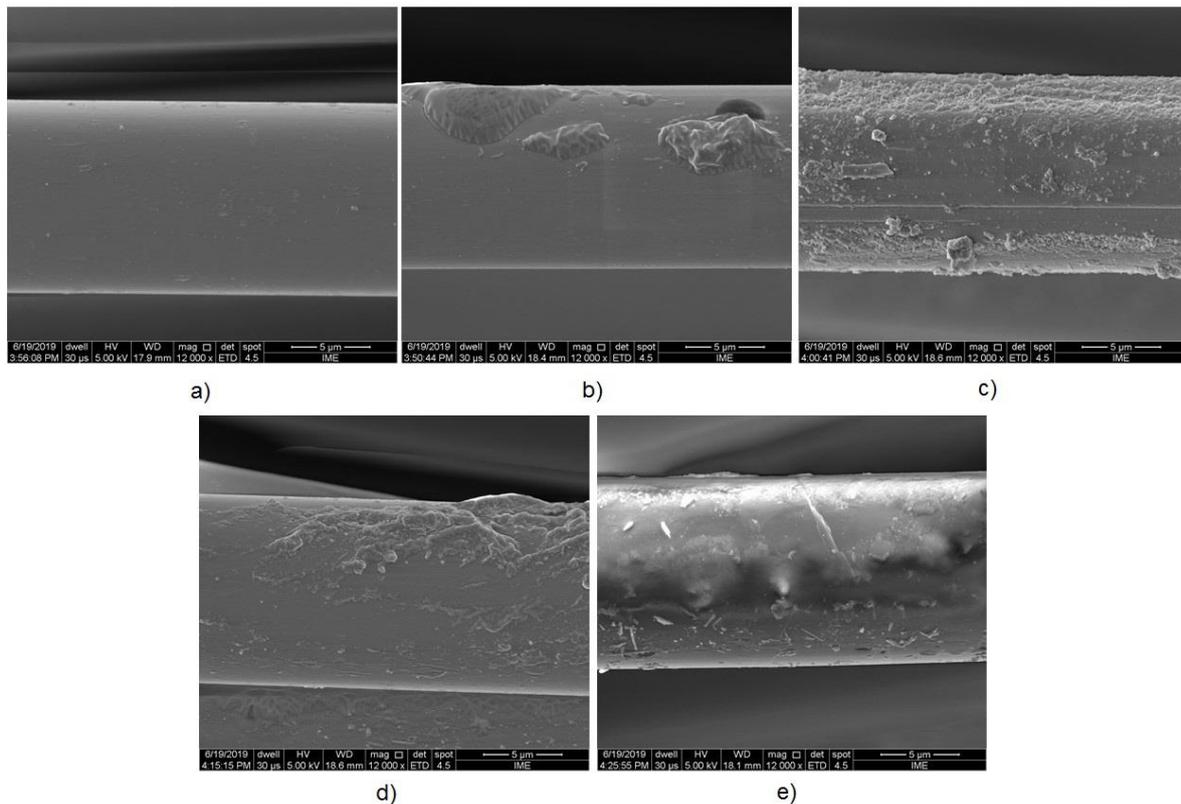


Figura 4. Microscopias superficiais da fibra de poliaramida antes e após exposição às radiações. Poliaramida “Como Recebida” (a); Poliaramida irradiada com 300 horas (b) e 600 horas (c) de radiação UV-B; Poliaramida irradiada com doses de 150 kGy (d) e 300 kGy (e) de radiação gama.

Observa-se nas microfotografias 4 (b) e 4 (c) que os tempos adotados de exposição à radiação ultravioleta acarretou uma rugosidade na superfície da fibra de poliaramida, quando comparadas com a microscopia do material CR (Figura 4 (a)). Essa mudança superficial pode estar atribuída a foto-oxidação gerada pela radiação. Do mesmo modo, observa-se nas microscopias 4 (d) e 4 (e) que a radiação gama também gerou uma rugosidade na superfície da fibra, evidente na condição Gama 150. Por outro lado, na condição Gama 300, observa-se que a mudança superficial da fibra foi maior, possivelmente ocasionada por uma degradação térmica do material atribuída à realização do processo degradativo na ausência de oxigênio. Dependendo do polímero, esse processo pode aumentar ou não o rendimento da reticulação ou da cisão em suas ligações [4].

4 CONCLUSÃO

Os tempos e doses de radiações ultravioleta e gama não acarretam modificações estruturais significativas na fibra. Os resultados sugerem que as radiações produzem na fibra de poliaramida aromática, uma redução no peso molecular que está associada à cisão da cadeia principal e da degradação oxidativa, ocorrendo predominantemente, nas moléculas da superfície da fibra. As microscopias mostraram que em todas as condições de degradação estudadas houve mudanças superficiais, rugosidade e degradação térmica (na condição Gama 300), na fibra de poliaramida.

Ademais, estes resultados sugerem que a adesão da fibra de poliaramida com uma matriz polimérica pode ser melhorada devido a um melhor atrito gerado pela rugosidade das fibras por meio das radiações estudadas.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Microscopia Eletrônica (IME) e ao Laboratório de Apoio Instrumental (IMA-UFRJ) pela contribuição nas análises, e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

- 1 Kabanov VYa, Feldman VI, Ershov BG, Polikarpov AI, Kiryukhin DP, Apel PYu. Radiation Chemistry of Polymers. High Energy Chemistry. 2009; 43(1): 1-18.
- 2 Chapiro A. Chemical modifications in irradiated polymers. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1988; B32: 111-114.
- 3 Mantia FP, Morreale M, Botta L, Mistretta MC, Ceraulo M, Scaffaro R. Degradation of polymer blends: A brief review. Polymer Degradation and Stability. 2017; doi: 10.1016/j.polyimdegradstab.2017.07.011.
- 4 De Paoli MA. Degradação e Estabilização de Polímeros, São Paulo: Artliber Editora. 2009: 286 p.
- 5 Ferry M, Ngono-Ravache Y, Aymes-Chodur C, et al. Ionizing radiation Effects in Polymers. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2016; doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.02095-6.
- 6 Silva AO, Monsore KGC, Oliveira SS, Weber RP, Monteiro SN. Ballistic behavior of a hybrid composite reinforced with curaua and aramid fabric subjected to ultraviolet radiation. J Mater Res Technol. 2018, v.7, p.584-591. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.09.004>.
- 7 Bittencourt GA. Efeito da radiação gama em blindagens balísticas compósitas de poliaramida. 2011. 175f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
- 8 Nascimento RF. Influência do intemperismo no desempenho mecânico e balístico de tecido produzido com fibra de poliaramida. 2015. 141f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.
- 9 ASTM G 154-16, Standard Practice for Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2016. <https://doi.org/10.1520/g0154-16>.
- 10 Rodríguez-Uicab O, Avilés F, Gonzalez-Chi PI, Canché-Escamilla G, Duarte-Aranda S, Yazdani-Pedram M, Toro P, Gamboa F, Mazo MA, Nistal A, Rubio J. Deposition of

- carbon nanotubes onto aramid fibers using as-received and chemically modified fibers. Applied Surface Science. 2016; 385: 379-390.
- 11 Jia, C, Chen P, Liu W, Li B, Wang Q. Surface treatment of aramid fiber by air dielectric barrier discharge plasma at atmospheric pressure. Applied Surface Science. 2011; 257: 4165-4170.
 - 12 Zhang YH, Zhang J, Chen J, Hao X, Wang S, Feng X, Guo Y. Effects of solar UV irradiation on the tensile properties and structure of PPTA fiber. Polymer Degradation and Stability. 2006; 91: 2761- 2767.