



CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

RETICULAÇÃO DO POLIMETILSILOXANO COMERCIAL (SILOPREN™ HV 3/522) INDUZIDA COM RADIAÇÃO IONIZANTE

YASKO KODAMA

Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do Grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear.

Orientador:
Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes

São Paulo
1997

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**“RETICULAÇÃO DO POLIDIMETILSILOXANO COMERCIAL
(SILOPREN® HV 3/522) INDUZIDA COM RADIAÇÃO
IONIZANTE”**

YASKO KODAMA

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear**

**Orientadora:
Dra. Selma Matheus Loureiro Guedes**

**SÃO PAULO
1997**



*Aos meus pais, cujas dedicação, amor e empenho permitiram a realização de
mais esta etapa, eu dedico*

*Sinceros agradecimentos à Dra. Selma pela orientação e principalmente pela
oportunidade de desenvolvimento tanto profissional quanto espiritual.*

AGRADECIMENTOS

- IPEN/CNEN - SP pela oportunidade da realização deste trabalho.
- CNPq pela bolsa de mestrado.
- Cláudio Jacobs Lorena, Gerente de Produtos da BAYER, pela doação do SILOPREN® HV 3/522
- Eng.º Carlos Gaia da Silveira e Eng.ª Elizabeth S. Ribeiro Somessari (IPEN) pelas irradiações.
- Edson Gonçalves Moreira pelos ensaios de TG e DSC da termodecomposição, e discussão dos resultados.
- Msc. Valdir Canavel (IQUSP) pelos ensaios de FTIR-fotoacústico e pelas discussões durante o desenvolvimento do trabalho.
- Eng.º Frederico C. N. Mendes Jr. da DP Instrumentos Científicos, pelos ensaios de DSC à temperatura baixa.
- Msc. Adelina Miranda (IPEN) pelos ensaios de tração e a ajuda prestada.
- Dr. Jivaldo do Rosário Matos do "LATIG" - Laboratório de Análise Térmica Ivo Giolito (IQUSP), pela utilização dos equipamentos de análise térmica, orientação e discussão dos resultados.
- Luciana Valéria Nogueira (IQUSP), pela obtenção dos espectros de RPE à 77K.
- Voith S.A Máquinas e Equipamentos pelos ensaios de dureza.
- Aos amigos Mauro, Hugo, Luci e Andrea pelas sugestões e por tudo mais que permitiu a realização deste trabalho.
- A todos que direta ou indiretamente me apoiaram durante este período.

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xiii
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xvi
1 - INTRODUÇÃO	1
2 - ASPECTOS GERAIS	4
2.1 - SILICONA	4
2.2 - RADIAÇÃO IONIZANTE	8
2.2.1 - A INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO IONIZANTE COM A MATÉRIA	11
2.2.2 - RADIÓLISE DE POLÍMEROS	14
3 - MÉTODOS	17
3.1 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	18
3.2 - CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL	20
3.3 - ENSAIOS DE TRAÇO	22
3.4 - DUREZA SHORE A	23
3.5 - TERMOGRAVIMETRIA	24
3.6 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	25
3.7 - ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO	27
4 - PARTE EXPERIMENTAL	30
4.1 - SILICONE	30

4.2 - IRRADIAÇÕES	30
4.3 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA	31
4.4 - ENSAIOS MECÂNICOS	31
4.4.1 - ENSAIOS DE TRAÇÃO	31
4.4.2 - DUREZA SHORE A	32
4.5 - CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL	32
4.6 - ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS	32
4.6.1 - FRAÇÃO DE VOLUME	33
4.6.2 - FRAÇÃO SOL	33
4.7 - ENSAIO DE ANÁLISE TÉRMICA	33
4.7.1 - TERMOGRAVIMETRIA	34
4.7.2 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	34
4.8 - ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO	34
5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES	36
5.1 - OXIDAÇÃO RADIOLÍTICA	36
5.2 - FORMAÇÃO DE RADICAIS	41
5.3 - RETICULAÇÃO	49
5.3.1 - POLIDISPERSIVIDADE	49
5.3.2 - DENSIDADE DE RETICULAÇÃO	51
5.4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS	63
5.4.1 - ENSAIOS DE TRAÇÃO	66
5.4.1.1 - RESISTÊNCIA DE PROPAGAÇÃO DO RASGO	66
5.4.1.2 - RESISTÊNCIA AO ALONGAMENTO E À TRAÇÃO NA RUPTURA	68
5.4.2 - DUREZA SHORE A	74
5.5 - COMPORTAMENTO TÉRMICO	77
5.5.1 - A INFLUÊNCIA DA CARGA NA ESTABILIDADE TÉRMICA	77
5.5.2 - A INFLUÊNCIA DA DOSE NA ESTABILIDADE TÉRMICA	83
5.5.3 - TERMODECOMPOSIÇÃO	86
5.5.4 - PROPRIEDADES TÉRMICAS	88
CONCLUSÕES	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

LISTA DE ABREVIACÕES E SÍMBOLOS

δ :	coeficiente de reticulação.
ϵ :	deformação do corpo de prova do ensaio de RT.
$[\eta]$:	viscosidade intrínseca
$[\eta] \bar{M}$:	parâmetro de calibração universal do GPC.
λ :	comprimento de onda.
μ_m :	momento magnético
μ :	parâmetro de solubilidade.
v :	velocidade do movimento espelho.
V_e :	densidade de reticulação.
σ :	tensão.
A :	área da seção transversal do corpo de prova.
a :	constante de acoplamento hiperfino.
AL:	alongamento na ruptura.
DMS:	dimetilsiloxano.
DS _A :	dureza Shore A.
DSC:	calorimetria exploratória diferencial.
DTG:	derivada da curva TG.
e :	espessura dos corpos de prova.
E:	energia cinética adquirida pelo elétron.
E :	módulo de elasticidade.
F :	força aplicada (N)
f :	frequência dos feixes de luz monocromática.
FTIR:	espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier.
g :	fração gel.

$G_{(S)}$:	número de cisões da cadeia principal por 100eV de energia absorvida.
$G_{(X)}$:	número de reticulações formadas por 100eV de energia absorvida.
GPC:	cromatografia de permeação em gel.
hv:	energia do fóton incidente.
H:	campo magnético externo.
l:	número quântico.
I_B :	potencial de ionização do elétron (equação de Einstein).
kGy:	unidade de dose absorvida.
l:	comprimento inicial do corpo de prova.
Δl :	variação do comprimento do corpo de prova.
M	massa molar
\bar{M} :	massa molar média.
\bar{M}_{am} :	massa molar média da amostra.
\bar{M}_c :	massa molar média entre duas reticulações sucessivas.
$\bar{M}_{n(0)}$:	massa molar média numérica inicial.
\bar{M}_n :	massa molar média numérica.
\bar{M}_w :	massa molar média em massa.
\bar{M}_z :	massa molar média z.
MPH:	moléculas poliméricas.
n	número de unidades de repetição.
n_e :	núcleos equivalentes magneticamente.
po:	densidade de degradação, número médio de cisões na cadeia por unidade de monômero e por unidade de dose.
PDES:	polidietilsiloxano.
PDMS:	polidimetilsiloxano.
PS:	poliestireno.
q_0 :	densidade de reticulação, proporção das unidades de monômero reticuladas por unidade de dose.
r	dose absorvida
R:	índice de polidispersividade.
r_g :	dose gel.
RMN:	ressonância magnética nuclear.

RPE:	ressonância paramagnética eletrônica.
RR:	resistência de propagação do rasgo.
RT:	resistência à tração na ruptura .
RTV:	processo convencional de vulcanização à temperatura ambiente.
r_v :	dose virtual.
s:	fração sol.
SCC:	silicona com carga (SILOPREN [®] HV 3/522).
SSC:	silicona sem a carga reforçante.
TD:	taxa de dose.
T_c	temperatura de cristalização
T_f :	temperatura de fusão cristalina.
T_g :	transição vítrea.
TG:	termogravimetria.
V_2 :	fração de volume do polímero intumescido ao equilíbrio.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de uma planta de processamento com um acelerador de elétrons Dynamitron [14]. _____	9
Figura 2 - Decaimento do ^{60}Co . _____	10
Figura 3 - Coeficiente de atenuação atômico para a água [16]. _____	13
Figura 4 - Representação esquemática do espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica [21]. _____	19
Figura 5 - Representação esquemática de um cromatógrafo de permeação em gel [4]. _____	20
Figura 6 - Esquema do ensaio de tração [4]. _____	22
Figura 7 - Durômetro Shore e esquema do penetrador [23]. _____	24
Figura 8 - Esquema do TGA 50 Shimadzu [19]. _____	25
Figura 9 - Representação esquemática da célula DSC [4]. _____	26
Figura 10 - Curva DSC ideal de um polímero semi-cristalino [4]. _____	26
Figura 11 - Esquema de um espectrofotômetro FTIR [20]. _____	28
Figura 12 - Representação esquemática do acessório fotoacústico [4]. _____	29
Figura 13 - Espectro FTIR fotoacústico do SSC. _____	36
Figura 14 - Espectro FTIR fotoacústico do SCC. _____	37
Figura 15 - Espectro FTIR do SiO_2 [28]. _____	38
Figura 16 - Espectro FTIR fotoacústico do SCC irradiado com raios γ (300kGy). _____	39
Figura 17 - Efeito da dose nas alturas (cm) das bandas de absorção dos espectros FTIR fotoacústico do SCC. _____	39
Figura 18 - Esquema das reações de formação de radicais. _____	42
Figura 19 - Espectros RPE do SCC irradiado com raios γ e medido à 77K. _____	44
Figura 20 - Espectro RPE à temperatura ambiente do SCC irradiado com raios γ à 77K. _____	48

Figura 21 - Curva GPC da parte solúvel do SCC. _____	50
Figura 22 - Efeito da dose e da taxa de dose (TD) na fração sol (s) do SCC. _____	53
Figura 23 - Variação de $(s + \sqrt{s})$ em função $(r_g + r_v)/(r + r_v)$ do SCC irradiado com raios γ . _____	55
Figura 24 - Variação de $(s + \sqrt{s})$ em função $(r_g + r_v)/(r + r_v)$ do SCC irradiado com elétrons. _____	56
Figura 25 - Efeito da dose e da taxa de dose (TD) na densidade de reticulação (V_e) do SCC. _____	60
Figura 26 - Efeito da dose e da taxa de dose (TD) sobre \overline{Mc} . _____	63
Figura 27 - Efeito da dose e da taxa de dose (TD) na resistência de propagação do rasgo (RR) do SCC. _____	66
Figura 28 - Efeito da dose na resistência de propagação do rasgo (RR) e no $\overline{Mc}^{1/2}$ do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons. _____	68
Figura 29 - Efeito da dose no alongamento na ruptura (AL) do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons. _____	69
Figura 30 - Efeito da dose na resistência à tração na ruptura (RT) do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons. _____	70
Figura 31 - Efeito da dose no alongamento na ruptura (AL) e no $\overline{Mc}^{1/2}$ do SCC irradiado com raios γ . _____	71
Figura 32 - Efeito da dose no alongamento na ruptura (AL) e no $\overline{Mc}^{1/2}$ do SCC irradiado com feixe de elétrons. _____	71
Figura 33 - Efeito da dose na resistência à tração na ruptura (RT) e no \overline{Mc} do SCC irradiado com raios γ . _____	72
Figura 34 - Efeito da dose na resistência à tração na ruptura (RT) e no $\overline{Mc}^{1/2}$ do SCC irradiado com raios γ . _____	73
Figura 35 - Efeito da dose na resistência à tração na ruptura (RT) e no \overline{Mc} do SCC irradiado com feixe de elétrons. _____	73
Figura 36 - Efeito da dose na resistência à tração na ruptura (RT) e no $\overline{Mc}^{1/2}$ do SCC irradiado com feixe de elétrons. _____	74
Figura 37 - Efeito da dose na dureza Shore A (DS_A) do SCC. _____	75
Figura 38 - Efeito da dose na dureza Shore A (DS_A) e no $\overline{Mc}^{-2/3}$ do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons. _____	76
Figura 39 - Curva TG-DTG do SSC em nitrogênio. _____	78
Figura 40 - Curva TG-DTG do SSC em ar _____	78

Figura 41 - Curva TG-DTG do SCC em nitrogênio. _____	79
Figura 42 - Curva TG-DTG do SCC em ar. _____	80
Figura 43 - Curvas TG do SSC e do SCC em atmosferas dinâmicas de ar e de nitrogênio. _____	81
Figura 44 - Curvas TG em atmosfera dinâmica de nitrogênio do SCC não irradiado e irradiado com 50, 100 e 200kGy. _____	84
Figura 45 - Curvas DTG, em atmosfera dinâmica de nitrogênio, do SCC não irradiado e irradiado com 50, 100 e 200kGy. _____	85
Figura 46 - Curvas DSC do SSC e do SCC em nitrogênio. _____	87
Figura 47 - Curvas DSC do SSC e do SCC em ar. _____	87
Figura 48 - Curvas DSC do SCC com resfriamento controlado e "quenched" ____	89
Figura 49 - Curvas DSC do SCC não irradiado e irradiado com resfriamento controlado. _____	90
Figura 50 - Curva DSC do SCC "quenched". _____	91
Figura 51 - Curva DSC do SCC irradiado "quenched". _____	92
Figura 52 - Temperatura de transição vítrea do SCC não irradiado e irradiado. _	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Energia de ligação para o SCC e seus produtos radiolíticos	41
Tabela 2 - Efeito da dose na fração sol (s) do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons.	52
Tabela 3 - Valores do parâmetro de solubilidade (μ) em função da dose.	58
Tabela 4 - Efeito da dose na densidade de reticulação (ν_e) do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons.	59
Tabela 5 - Massa molar entre reticulações (\overline{Mc}) em função da dose.	62
Tabela 6 - Propriedades mecânicas do SCC irradiado	65
Tabela 7 - Efeito da dose na raiz quadrada da massa molar média entre reticulações ($\overline{Mc}^{1/2}$) do SCC irradiado com raios γ e feixe de elétrons.	67
Tabela 8 - Efeito da dose e da taxa de dose (TD) na $\overline{Mc}^{-2/3}$ do SCC.	75
Tabela 9 - Influência das diferentes atmosferas sobre o intervalo de termodecomposição do SSC e do SCC.	82
Tabela 10 - Teor dos resíduos e das perdas de massa do SSC e do SCC nas atmosferas de N_2 e de ar.	83
Tabela 11 - Variação das temperaturas iniciais e finais da termodecomposição em N_2 do SCC irradiado com diferentes doses com relação ao não irradiado.	85

RETICULAÇÃO DO POLIDIMETILSILOXANO COMERCIAL (SILOPREN® HV 3/522) INDUZIDA COM RADIAÇÃO IONIZANTE

Yasko Kodama

RESUMO

A reticulação do polidimetilsiloxano comercial contendo carga de reforço e aditivos, SILOPREN® HV 3/522 (SCC), foi induzida com raios γ e feixe de elétrons provenientes de uma fonte de ^{60}Co e de um acelerador, respectivamente. As irradiações foram feitas na presença de ar, à temperatura ambiente e na ausência de peróxidos ou mesmo catalisadores, na faixa entre 0 e 300kGy. Não foi possível observar nenhuma oxidação radiolítica no SCC irradiado, por espectroscopia na região do infravermelho. O aumento da densidade de reticulação (V_e), ocorreu devido às reações entre os radicais macromoleculares, os quais foram investigados por ressonância paramagnética eletrônica. Acima de 13kGy a fração sol foi praticamente constante, embora a V_e aumente e a massa molar média entre as reticulações (\bar{M}_c) sofra decréscimo, mostrando a predominância da reticulação intramolecular. A parte solúvel do SCC investigado por GPC, mostrou que o polímero é polidisperso. A distribuição da massa molar, por aproximação, foi considerada aleatória. A dose gel do SCC irradiado com feixe de elétrons concorda com o decréscimo da fração sol e, a sua polidispersividade permaneceu constante durante a irradiação. A taxa de dose (TD) não influenciou no aumento da V_e nas doses mais baixas. Até 30kGy, o número de reticulações formadas por 100eV de energia absorvida ($G_{(x)}$) de 0,77 é igual para ambos os processos de irradiação. Acima desta dose ocorre uma considerável redução dos valores de $G_{(x)}$ ($G_{(x)} \gamma = 0,11$ e $G_{(x)} e^- = 0,21$). A resistência à tração na ruptura (RT) decresceu, a porcentagem de alongamento (AL) e a resistência de propagação do rasgo (RR) decresceram com $\bar{M}_c^{1/2}$ e a dureza Shore A aumentou com $\bar{M}_c^{-2/3}$. A TD influenciou

somente na RT e no AL. A atmosfera determinou a temperatura de início da termodecomposição, não houve influência da presença da carga neste dado, mas influenciou na estabilidade térmica, no final do evento e, também sobre a faixa de termodecomposição. Conseguiu-se diferenciar o SiO_2 da carga adicionada, do SiO_2 formado pela reação do Si da cadeia polimérica com o O_2 do ar. Ocorreu um aumento de 20K da estabilidade térmica até 100kGy e depois decresce 10 K e a dose causou um aumento na temperatura final do evento. O SCC não irradiado sofreu decomposição térmica em um única etapa, enquanto o irradiado, qualquer que seja dose, em multietapas. A radiação ionizante provocou uma redução de 9K da temperatura de fusão cristalina (T_f). Quando se fez o "quenching", observou-se a cristalização do SCC, elevação de 3K da T_f e ambos, não irradiado e irradiado passaram ao estado amorfo. O aumento da V_c diminuiu a cristalinidade e aumentou a temperatura de transição vítrea (T_g) do SCC de 5,5K.

COMMERCIAL POLYDIMETHYLSILOXANE (SILOPREN® HV 3/522) CROSSLINKING INDUCED BY IONIZING RADIATION

Yasko Kodama

ABSTRACT

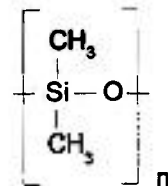
Crosslinking was induced by gamma rays from ^{60}Co source and electron beam from accelerator on commercial polydimethylsiloxane containing filler and additives, SILOPREN® HV 3/522 (SCC). Irradiation was made in air, at room temperature and without peroxides or catalysers, on the range between 0 and 300kGy. It was not possible to observe any oxidation induced by radiation, using FTIR. The crosslinking density (V_c) increase involves reaction between macromolecular radicals that were investigated by electron spin resonance (ESR). Above 13kGy the sol fraction is almost constant, although V_c increased and the average molecular weight between crosslinks (\bar{M}_c) decreased, showing intramolecular crosslinking predominance. SCC's soluble part was investigated by GPC and showed that the polymers is polydisperse. The molecular weight distribution by approximation was considered random. The gel dose of SCC irradiated with electron beam agrees to sol fraction decrease and its polydispersivity stayed the same during irradiation. Dose rate did not affect V_c increase in the low doses. Until 30kGy, the number of crosslinks formed by 100eV of absorbed dose ($G_{(X)}$) was 0,77 for both irradiation processes. Above this dose a considerable reduction of the values of $G_{(X)}$ occurred ($G_{(X)}=0,11$ and $G_{(X)}=0,21$). Tensile strength at break (TS) decreased, elongation percentage (EL) and tear strength decreased with $\bar{M}_c^{1/2}$ and Shore A hardness increased with $\bar{M}_c^{-2/3}$. Dose rate affected TS and EL. The atmosphere affected the initial temperature of thermal decomposition. The filler did not affect this parameter but affected thermal stability, the end of the event and also on the decomposition temperature range. It was possible to recognize the SiO_2 used as filler that formed by Si polymer chain reaction with

O₂ from the air. Thermal stability increased 20K up to 100kGy then decreased 10K and also the end temperature of the event increased with the dose. Non irradiated SCC decomposed in only one step thermally while the irradiated sample decomposed in several steps. Ionizing radiation induced fusion temperature (T_f) reduction of 9K. When quenching was used the SCC crystallization is observed, T_f increased 3K and both non irradiated and irradiated went to amorphous state. The increment decreased the cristallinity and increased the SCC T_g in 5,5K.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O estudo aqui apresentado visa a reticulação do SILOPREN[®] HV 3/522, que é um dos 46 tipos de SILOPREN[®] que a Bayer produz. O SILOPREN[®] HV 3/522 é composto pelo polidimetilsiloxano (PDMS) acrescido de carga de reforço (SiO₂) e aditivos, e será denominado neste trabalho como SCC, silicona com carga. O PDMS pode ser considerado um polímero inorgânico por apresentar a cadeia principal composta por átomos alternados de silício e oxigênio e ser representado como:



As siliconas são obtidas a partir de monômeros de silanos. Os silanos são substâncias que tem um átomo de Si totalmente substituído e, para a preparação de polímeros devem possuir alguns grupos hidrolizáveis, como cloro ou alcóxi. As siliconas são os produtos formados pela hidrólise e condensação dos silanos, que são também chamadas de siloxanos ou poliorganosiloxanos [1].

O elastômero ou borracha de silicona pertence a um dos três grupos principais da classificação das siliconas e, os demais são os fluídos e as resinas. As borrachas de silicona apresentam boa estabilidade térmica e oxidativa, boa resistência a produtos químicos e dielétricas. Por causa destas propriedades encontram aplicações diversas como por exemplo em partes elétricas (fios e cabos)

e mecânicas (anéis de vedação, recobrimento de rolos, etc.), em utensílios domésticos (anéis de vedação de painéis elétricos e ferros a vapor, vedação de fornos, etc.), no processamento de alimentos e em artefatos médicos (próteses, catéteres, etc.) [2,3]. É importante ressaltar que devido à inércia fisiológica dos polisiloxanos, eles são utilizados para a construção de órgãos artificiais e implantes cirúrgicos [4]. Entretanto para que a borracha de silicóna mantenha a forma e tenha as propriedades necessárias para a sua aplicação é preciso que seja reticulada. Assim as suas propriedades plásticas serão convertidas em elásticas quando ocorrerem as reticulações entre as cadeias do polímero.

Apesar de um dos mais importantes métodos utilizados comercialmente ser a reticulação com peróxidos, que utiliza o calor como principal agente [2,5], existem outros métodos como a vulcanização à temperatura ambiente (RTV), mas que necessita de um agente de reticulação e a reticulação utilizando-se radiação ionizante, que não necessita de calor e nem de agentes de reticulação. Além disso, o processo de reticulação com a radiação ionizante possui a vantagem de não formar subprodutos. A reticulação induzida pela radiação é completamente uniforme comparada à reticulação com agentes químicos, devido à dispersão não homogênea dos agentes de reticulação neste processo [6]. Estas vantagens impulsionaram o estudo deste trabalho, cujo interesse posterior será a obtenção de biomateriais, como por exemplo, catéteres cardiovasculares.

O fato do SCC ser um material cuja aplicação está na fabricação de produtos que entram em contato com alimentos, de artigos farmacêuticos ou médicos, é importante que o artefato reticulado não contenha nenhum componente que seja tóxico ou cause algum tipo de sensibilização. Quando for utilizado no processamento de alimentos ou como um artefato médico, os subprodutos indesejáveis formados durante a sua reticulação com agentes químicos precisam ser eliminados. Este inconveniente não acontece na reticulação induzida com a radiação ionizante, que ocorre na presença de ar, à temperatura ambiente e na ausência de peróxidos ou mesmo catalisadores [7].

A reticulação de polímeros utilizando-se a radiação ionizante envolve alterações químicas que resultam em melhorias significativas das propriedades físicas, mecânicas e biológicas. A aplicação comercial dos polímeros está relacionada com algumas propriedades como a resistência mecânica, estabilidades química e térmica. O objetivo deste trabalho é reticular o SCC utilizando a radiação ionizante, que resulta em alterações químicas. Estas alterações modificam as propriedades mecânicas e térmicas do SCC. As alterações de algumas propriedades mecânicas do SCC estão relacionadas com o grau de reticulação. As propriedades mecânicas e térmicas dependem da morfologia do polímero. A estabilidade térmica está relacionada com as transformações químicas, enquanto que as temperaturas de fusão (T_f) e transição vítrea (T_g) representam mudanças morfológicas [4]. Quando o polímero apresenta o estado físico caracterizado por quase total ausência de organização entre as moléculas, é considerado amorfo. O polímero é considerado cristalino, ou melhor semi-cristalino, já que na prática não se atinge 100% de cristalinidade, quando as suas moléculas estão orientadas, ou alinhadas umas em relação às outras. O SCC pode ser considerado um polímero semi-cristalino. Devido a dependência das propriedades térmicas com a morfologia do polímero, foram estudadas as alterações provocadas nestas propriedades promovidas no SCC irradiado.

No Capítulo seguinte serão abordadas noções gerais sobre a silicona, a radiação ionizante e a sua interação com a matéria e com os polímeros. Nos outros Capítulos serão dadas as noções básicas sobre os métodos utilizados para investigar as alterações morfológicas e químicas assim como as alterações das propriedades mecânicas provocadas pela radiólise do SCC; a seguir, vem a parte experimental; em seguida serão apresentados os resultados experimentais obtidos no estudo da reticulação do SCC induzida com raios γ e com feixe de elétrons, que serão então discutidos.

CAPÍTULO 2

ASPECTOS GERAIS

Neste Capítulo serão abordados os aspectos gerais sobre a matéria-prima utilizada, a reticulação, a radiação ionizante e sua interação com a matéria.

2.1 - SILICONA

A matéria-prima utilizada neste trabalho é o SCC, composto pelo PDMS, que é um elastômero de silicona, acrescido de carga de reforço e aditivos. O termo "silicona" é utilizado para descrever uma família de compostos que possuem átomos alternados de silício e oxigênio em sua cadeia principal. Este termo foi criado no início do século por Wöhler e aplicado por Kipping e colaboradores, por acharem que as siliconas possuíam estruturas semelhantes às cetonas orgânicas, por isso silicocetonas ou, simplificando-se, siliconas [1,6]. Dependendo do comprimento da cadeia e dos grupos orgânicos ligados a ela, podem ser fluídos, borrachas ou resinas sólidas.

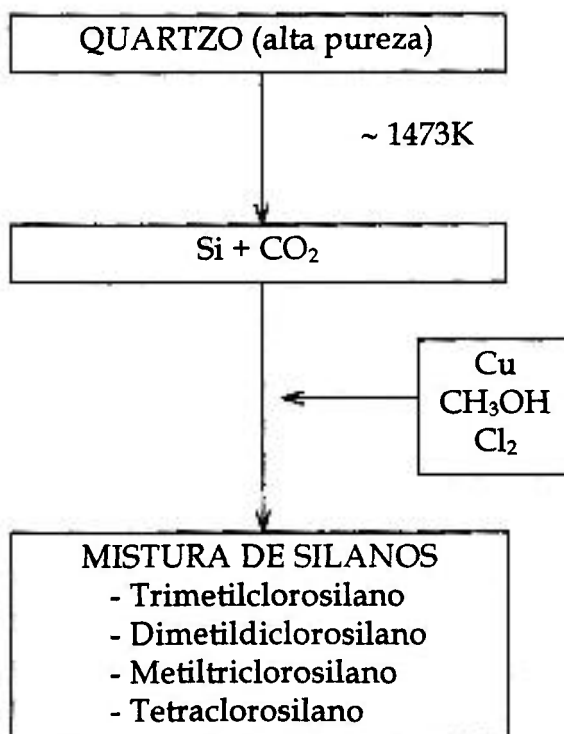
As siliconas foram introduzidas em pequena escala comercial somente em meados dos anos 40, embora os pesquisadores pioneiros Friedl e Crafts tivessem atuado nesta área a mais de um século atrás. Dentro de um intervalo de trinta anos, encontraram várias aplicações industriais [2].

A ampla aplicação das siliconas foi possível devido às suas propriedades, que diferem apreciavelmente dos outros polímeros: baixas tensões superficiais,

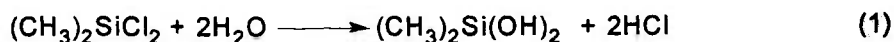
características hidrofóbicas, estabilidade térmica, resistência à oxidação, permeabilidade à gases (O_2 , N_2), resistência à produtos químicos, aplicabilidade em uma ampla faixa de temperatura (218 à + 453K) sem a perda significativa de suas propriedades físicas e ser biologicamente inerte [8]. A baixa energia de rotação em torno do eixo da ligação Si-O (7 kJ/mol), a grande variabilidade nos ângulos das ligações Si-O-Si (143°) e a alta energia de ligação (443 kJ/mol) associada ao caráter parcialmente iônico dessas ligações são as propriedades responsáveis pela alta mobilidade e a estabilidade térmica das siliconas [9].

Nos anos 30 Rochow descobriu o “processo direto” para a produção de clorosilanos, que conduziu à produção economicamente viável das siliconas. As primeiras borrachas de silicona suportavam temperaturas extremas mas tinham baixas resistências à tração e ao alongamento [2,6].

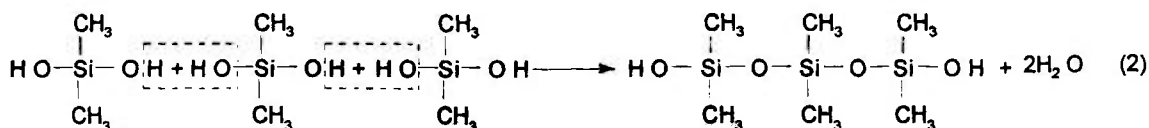
Na produção do PDMS, presente no SCC, o quartzo (SiO_2) de alta pureza é reduzido a silício (Si) em um forno de arco elétrico. O silício é convertido a metilclorosilano por meio da reação com metanol e cloro na presença de cobre como catalisador, segundo o esquema [10]:



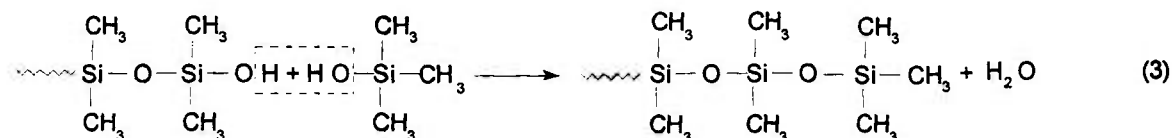
Os clorosilanos obtidos por este processo reagem com a água. O dimetilclorosilano é difuncional e reage com a água formando silanóis, como pode ser observado na Equação 1.



Os silanóis reagem entre si formando oligômeros e polímeros de siloxanos, como mostra a Equação 2.



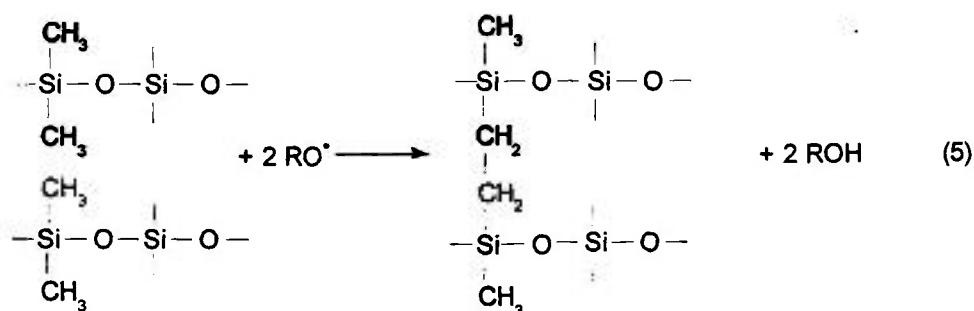
O trimetilclorosilano é monofuncional e é utilizado como unidade terminal de cadeia no controle da massa molar do polímero de silicona, mostrado na Equação 3.



Os polímeros de silicona geralmente tem o dimetilsiloxano como unidade de repetição. É introduzido, também, alguns grupos vinila (0,8 - 4% no SCC) na sua estrutura, que melhoram as propriedades de reticulação pela diminuição do processo de reversão, provocado pela inversão da Equação 3 [2,6]. A reticulação é necessária para que o material tenha as propriedades adequadas para a sua utilização.

Os agentes de reticulação mais empregados na reticulação de borrachas de silicona utilizando-se aquecimento são os peróxidos orgânicos. Para a escolha destes peróxidos considera-se o processo, a aplicação e as dimensões do produto final (principalmente a espessura), já que os diferentes peróxidos tornam-se reativos em temperaturas e taxas diferentes. Os peróxidos orgânicos (ROOR) ao

alcançarem sua temperatura de decomposição, Equação 4, capturam átomos de hidrogênio dos grupos metila das moléculas poliméricas lineares adjacentes produzindo radicais livres, que reagem levando à reticulação, Equação 5 [6].



O peróxido de 2,4-dicloro de benzoíla é o peróxido orgânico mais comum usado como agente de cura do SCC, por possuir a temperatura de cura mais baixa (377-393K) e a maior taxa de reticulação. Às vezes é utilizado uma combinação de agentes de cura, quando as extrusões ou as moldagens requerem pós moldagem. Para o SCC é efetuada uma cura inicial com pequena quantidade de peróxido de 2,4-dicloro de benzoíla em temperatura da ordem de 385K, o suficiente para manusear o produto sem deformação. O produto é então moldado e curado em forno em temperaturas maiores, 433-444K no caso do peróxido de dicumila, permanecendo na sua forma final [2]. No uso específico de produtos que tenham uma pureza maior, como é o caso do SCC, é necessário uma etapa para eliminar os subprodutos tóxicos formados, que é feito a 473K com ar quente por 6 horas [11].

A radiação de alta energia também pode ser utilizada para vulcanizar as borrachas de silicona, produzindo uma borracha flexível e resistente à reversão [2]. A interação da radiação eletromagnética com os materiais poliméricos pode conduzir à formação de redes estruturais tridimensionais, as quais geralmente melhoram todas as propriedades físicas ou químicas do substrato original. Essas

redes estruturais se formam sob uma grande variedade de condições de irradiação como o tipo da radiação, a dose e a taxa de dose (TD) e a atmosfera.

2.2 - RADIAÇÃO IONIZANTE [12,13]

São consideradas radiações ionizantes ou radiação de alta energia um grande número de tipos diferentes de radiações que ionizam diretamente ou indiretamente as moléculas do meio irradiado. Elas podem ser classificadas de acordo com suas propriedades de carga e massa. Dentre as com massa, tem-se: os feixes de partículas carregadas leves como β^- e elétrons, de carga negativa e, as partículas pesadas, como prótons ou partículas alfa, de carga positiva; os fragmentos de fissão (leves e pesados); as partículas sem carga como o nêutron e o neutrino [12].

As partículas que possuem carga ionizam diretamente o meio irradiado e podem ser geradas por máquinas aceleradores de partículas, como por exemplo os aceleradores de elétrons.

A Figura 1 mostra o esquema de uma planta de processamento com um acelerador de elétrons Dynamitron [14]. As amostras passam sob a câmara de colimação para receberem o feixe de elétrons. Os elétrons emitidos pelo cátodo são acelerados pelo campo magnético ou eletrostático no vácuo. Passam por uma janela fina de titânio e pelo ar antes de atingir a amostra [14].

O acelerador de elétrons do IPEN de energia de até 1,5 MeV trabalha com a corrente máxima de 15mA, pode ser considerado como de média energia.

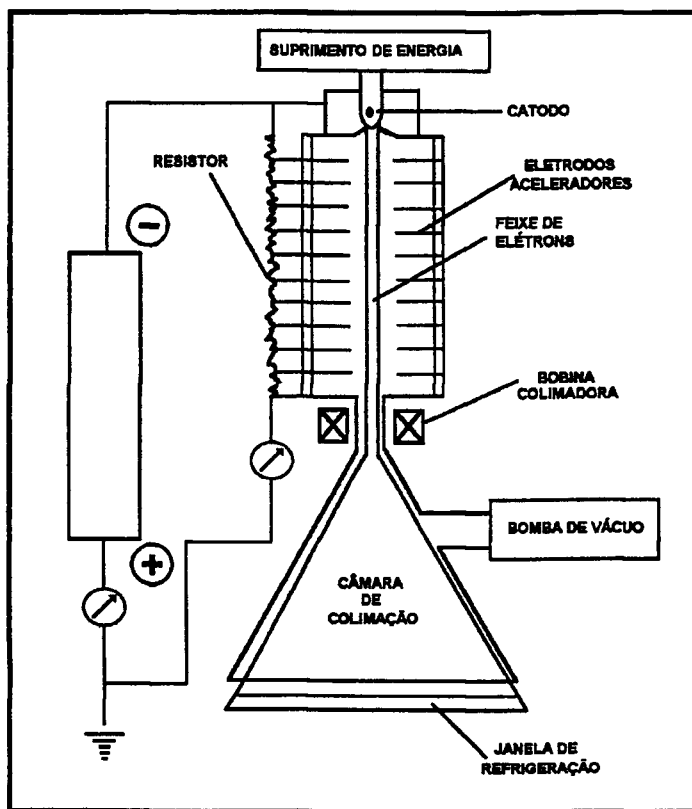
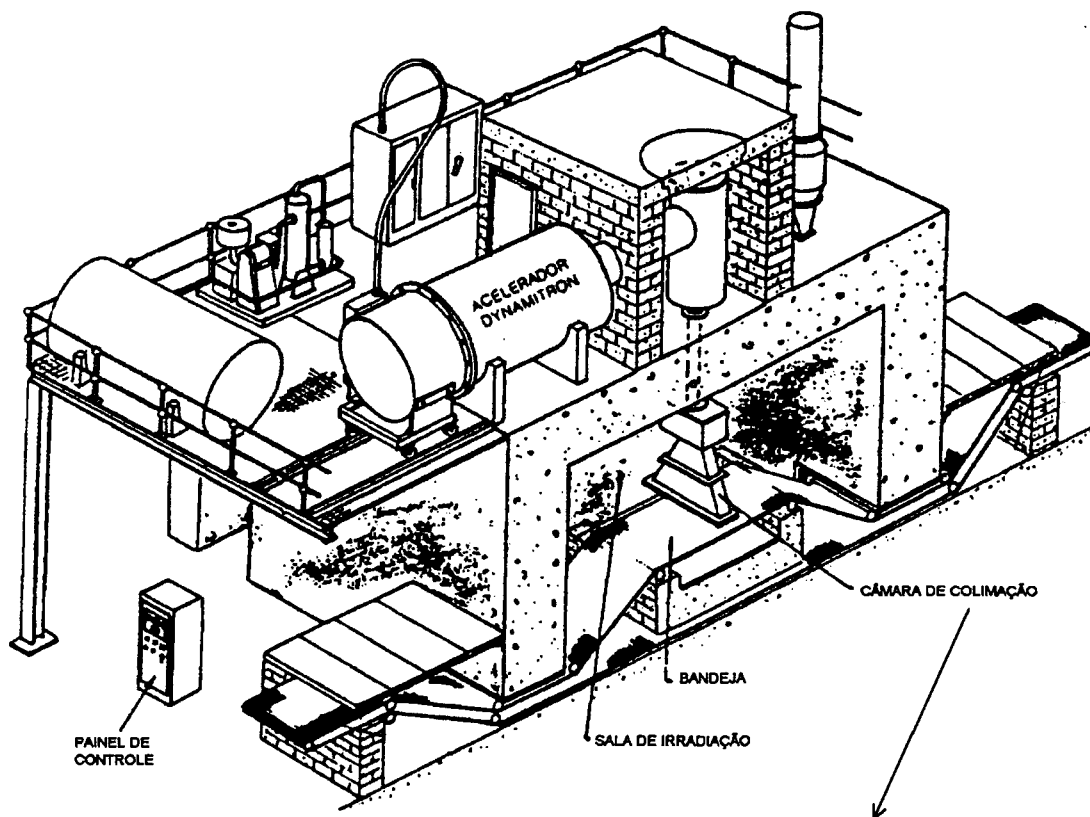


Figura 1 - Esquema de uma planta de processamento com um acelerador de elétrons Dynamitron [14].

Os tipos de radiação sem massa são as radiações eletromagnéticas como os raios γ e os raios X. São ondas eletromagnéticas da mesma natureza que a luz visível ou ultravioleta mas de comprimento de onda (λ) muito menor. Como a energia da radiação (E) é inversamente proporcional ao λ pela relação $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$, onde h é a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{Js}$), c é a velocidade da luz ($2,998 \times 10^8 \text{ m/s}$) e ν é a frequência, quanto menor o λ maior a E . Desta forma, para os raios X que tem o λ menor que 100nm, a E transportada é maior do que 1200 kJ/mol. Para os raios γ cujo λ é de $9,9 \times 10^{-4} \text{nm}$ a E é de $120 \times 10^6 \text{ kJ/mol}$ e, para os elétrons, o λ é de $8,27 \times 10^{-4} \text{nm}$ e a E é de $145 \times 10^6 \text{ kJ/mol}$. As E transportadas tanto pelos raios γ quanto pelo feixe de elétrons são muito maiores do que as energias de ligação entre os átomos presentes em uma estrutura polimérica, que são da ordem de 419 kJ/mol. Isto faz com que estas ligações sejam facilmente rompidas.

As duas fontes de radioisótopos comerciais de radiação ionizante mais utilizadas são o ^{60}Co que emite radiação γ , com meia vida de 5,27 anos e energia média de $2,00 \times 10^{-13} \text{J}$ (1,25MeV), e o ^{137}Cs que também emite radiação γ com energia de $1,06 \times 10^{-13} \text{J}$ (0,66MeV) e meia vida de 30 anos.

O radionuclídeo utilizado na fonte do IPEN é o ^{60}Co que decai a ^{60}Ni , estável, com emissão de dois fótons γ de energias de $1,87 \times 10^{-13} \text{J}$ (1,17MeV) e $2,13 \times 10^{-13} \text{J}$ (1,33MeV), como mostra a Figura 2.

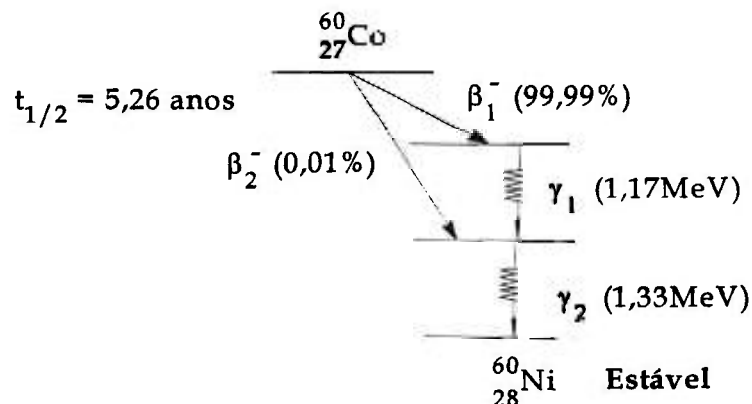


Figura 2 - Decaimento do ^{60}Co .

Quando se comparam os processos de irradiação utilizados neste trabalho, a penetração dos elétrons é função aproximadamente linear com a sua energia, no intervalo entre $1,602 \times 10^{-13}$ a $1,602 \times 10^{-12}$ J (1 a 10 MeV), sendo que os elétrons de $3,20 \times 10^{-13}$ J são completamente absorvidos por 1 cm de água. A intensidade da radiação γ é reduzida a 1/10 do seu valor inicial quando atravessa 43,2 cm de água ou 4,1 cm de chumbo, tendo um poder de penetração muito maior quando comparado ao do elétron de mesma energia [12]. Por isso, os aceleradores de elétrons de baixa ou alta energia são mais úteis para a reticulação de amostras finas (< 6 mm de espessura) de polímeros às altas taxas de dose, da ordem de 10^5 kGy/h. Uma vantagem é a possibilidade de poder cessar a emissão dos elétrons de alta energia quando se desliga a máquina. Os materiais poliméricos de grande dimensão requerem um poder de penetração de alta energia dos raios X ou dos raios γ , que por sua vez requerem tempos de irradiação mais longos para o término da irradiação devido à baixa taxa de dose, da ordem de 1 kGy/h [15].

2.2.1 - A INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO IONIZANTE COM A MATÉRIA [12,15]

Quando fótons de alta energia (raios X ou raios γ) interagem com a matéria, a maior parte da energia é absorvida no meio para arrancar os elétrons dos átomos do material, e é quase inteiramente dependente da composição atômica, e não da estrutura molecular, pois quanto maior o número atômico e a quantidade dos elementos, mais elétrons vão existir para permitir que ocorra a interação.

Quando a radiação eletromagnética atravessa a matéria, a sua intensidade decresce, principalmente pelo espalhamento e absorção da energia pelas moléculas irradiadas. Os três processos principais de absorção da energia são o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares.

No efeito fotoelétrico um fóton é absorvido completamente com a emissão de um elétron do átomo. A energia cinética deste elétron é igual à diferença entre a energia do fóton e do potencial de ionização do elétron no átomo de acordo com

a equação de Einstein, $E = hv - I_B$, onde E é a energia cinética adquirida pelo elétron, hv é a energia do fóton incidente, e I_B é o potencial de ionização do elétron. Devido aos vários elétrons em um átomo terem diferentes potenciais de ionização, a energia do elétron arrancado que estava ligado em uma molécula ou átomo, chamado de fotoelétron, variará.

No efeito Compton a energia incidente é absorvida para promover a liberação de um elétron, normalmente chamado de elétron Compton. Como resultado desta interação, o fóton incidente desaparece, e um fóton secundário é criado, com energia menor e direção diferente do fóton incidente. A mudança de direção é requerida pela conservação da energia e do momento antes e após a interação. No processo Compton, a interação ocorre com os elétrons da camada externa da ligação mais suscetível, e que podem ser considerados "livres", onde o potencial de ionização destes elétrons deve ser muito menor que a energia do fóton incidente. Uma interação Compton pode ser considerada uma colisão elástica entre um fóton e uma ligação fácil de romper ou os elétrons livres que podem ter sido formados da interação da radiação com o meio [15].

A produção de pares acontece quando as radiações eletromagnéticas tem energia acima de $2mc^2$ ($1,63 \times 10^{-13} \text{J}$), pois a energia da massa em repouso de um elétron ou pósitron é $8,18 \times 10^{-14} \text{J}$. Mas o que se observa, é que para materiais com densidade próxima a da água, a produção de pares só ocorre em energias acima de $1,28 \times 10^{-12} \text{J}$ (8MeV), como mostra a Figura 1. A produção de pares envolve a interação dos fótons com o núcleo do átomo [12,15]. A energia é absorvida para a produção de pares elétron-pósitron. O elétron ou o pósitron perde energia no meio provocando reações químicas e físicas. O pósitron pode sofrer aniquilação ao se chocar com um elétron emitindo dois raios γ em sentidos opostos, com energias de $8,18 \times 10^{-14} \text{J}$.

A importância relativa dos três processos dependem da energia dos fótons [15]. Esta dependência pode ser observada na Figura 3 que mostra o coeficiente de atenuação atômica para a água [16]. Como nem todos os fótons interagem com a

matéria, o coeficiente de atenuação indica a fração dos fótons incidentes liberados pela fonte de energia que são absorvidos por unidade de espessura do material. Este coeficiente de atenuação é constante para um determinado material e para um determinado valor de energia da radiação.

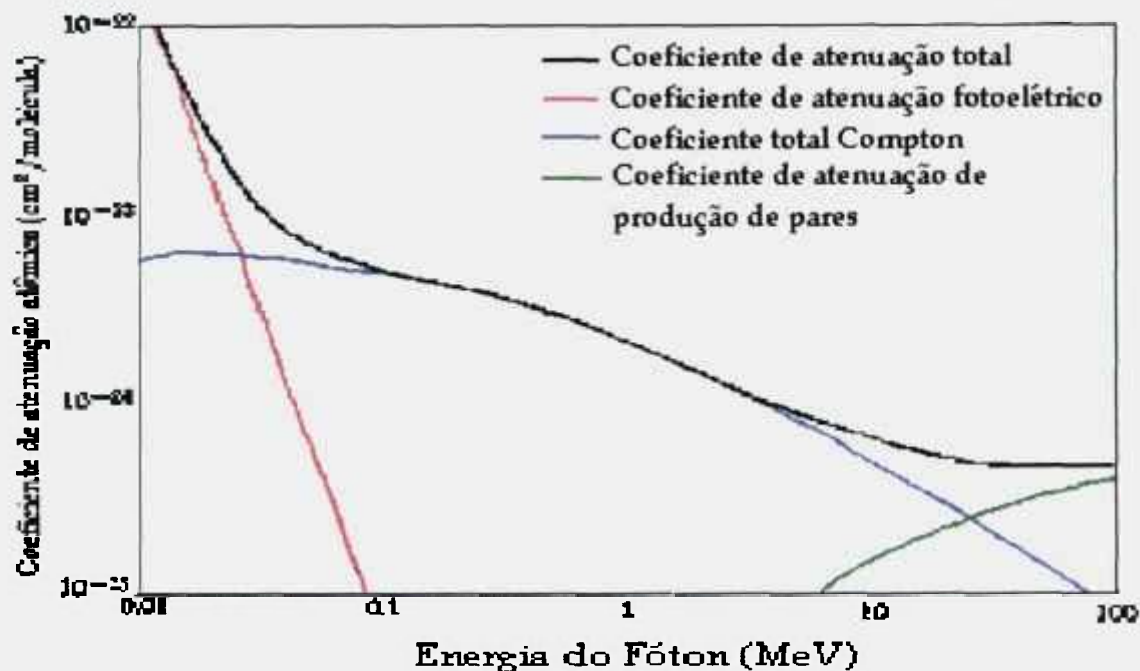


Figura 3 - Coeficiente de atenuação atômico para a água [16].

Assim, os materiais que possuem densidades próximas à da água, como o SCC cuja densidade é de $1,12 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$, apresentam um comportamento bem próximo ao da água. A faixa de energia dos raios γ próxima a $1,602 \times 10^{-13} \text{ J}$ faz com que prevaleça o efeito Compton quando o SCC é irradiado.

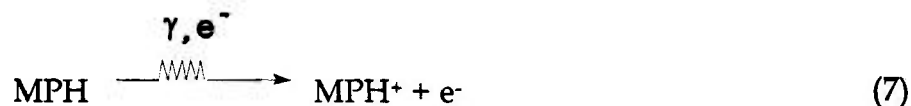
Os processos mais importantes de interação dos elétrons com a matéria são: a emissão de radiação, para elétrons com altas energias, de $(1,602 \text{ a } 16,02) \times 10^{-12} \text{ J}$ (10 a 100 MeV), a colisão elástica para elétrons de energia baixa, $< 1,602 \times 10^{-14} \text{ J}$ (100 keV) e a colisão inelástica para elétrons de energia entre $1,602 \times 10^{-14}$ e $1,602 \times 10^{-12} \text{ J}$. Devido a energia fornecida pelo acelerador de elétrons do IPEN ser de $2,403 \times 10^{-13} \text{ J}$ (1,5 MeV), a interação que ocorre com o SCC irradiado é a colisão inelástica.

Na colisão inelástica as partículas carregadas que se movem com alta velocidade em um meio absorvente perdem a maior parte de sua energia cinética por interação eletrostática com os elétrons do meio. Quando atingem uma molécula em seu percurso, uma parte de sua energia é transferida através do campo elétrico dos elétrons da molécula e como resultado estes elétrons são expelidos (ionização) ou deslocados de seus estados fundamentais (excitação). Alguns dos elétrons liberados podem ter uma energia cinética o qual é suficiente para ionizar e excitar mais moléculas [12].

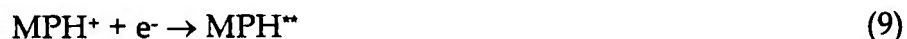
2.2.2 - RADIÓLISE DE POLÍMEROS

Na irradiação de polímeros os objetivos de maior interesse são geralmente a modificação das propriedades físicas e mecânicas tais como, o fluxo e o comportamento mecânico, a condutividade, a emissão de luz, a fusão e a solubilidade.

A radiação de alta energia pode ser considerada como um agente que inicia reações químicas via radical ou iniciadores iônicos [17]. As reações primárias na radiólise das moléculas poliméricas (MPH) são as de formação de íons e moléculas excitadas, Reações 7 e 8.



As reações secundárias levam à formação de espécies superexcitadas (MPH^{**}) por processos de captura de elétron e neutralização de carga, Reação 9 [12]. Também os elétrons provenientes do efeito Compton ou da colisão inelástica podem reagir aumentando o efeito provocado pela radiação ionizante.



As moléculas superexcitadas perdem energia por conversão interna, passando ao estado excitado, representado pela Reação 10.



As moléculas excitadas sofrem cisão heterolítica e homolítica. A cisão heterolítica levará à formação de íons que não será considerado neste trabalho. Já a cisão homolítica dará origem aos radicais poliméricos, Reações 10 e 11.



O radical H. altamente energético pode migrar e arrancar outro hidrogênio ligado à cadeia, Reação 13, dando origem a outro radical polimérico. Estes radicais podem reagir formando reticulações entre as cadeias dando origem a uma rede tridimensional.



Quando a cisão ocorrer na cadeia principal, formam-se moléculas poliméricas menores, com conseqüente perda nas propriedades mecânicas. Este efeito pode ser acompanhado com medidas da massa molar média, que decresce com o aumento da dose [15,17]. Por outro lado, ocorre predominantemente a reticulação quando predomina a formação das ligações entre as cadeias levando a um aumento da massa molar. Muitas vezes a formação da estrutura reticulada é de tal forma que a partir de um determinado grau de reticulação o polímero não solubiliza, sendo impossível a determinação da massa molar média por medidas viscosimétricas ou GPC.

Os principais efeitos da radiação de alta energia nos materiais poliméricos, isto é as mudanças nas propriedades químicas e físicas, dependem da eficiência das reações de reticulação e de cisão, $G_{(X)}$ e $G_{(S)}$, respectivamente número de reticulações formadas e número de cisões por 100eV de energia absorvida.

CAPÍTULO 3

MÉTODOS

Neste Capítulo serão abordadas noções básicas sobre os métodos utilizados neste trabalho para investigar as alterações morfológicas e químicas, bem como as alterações das propriedades mecânicas provocadas pela irradiação no SCC.

A radiólise de polímeros leva a formação de radicais. Para o estudo dos radicais formados no SCC irradiado foi utilizada a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Estes radicais reagem formando uma rede polimérica que torna o polímero insolúvel. Por isso, a cromatografia de permeação em gel (GPC) foi utilizada para a determinação da distribuição da massa molar da parte solúvel do SCC não irradiado. A interação da radiação com o material leva a alterações estruturais e por isso, para a investigação destas alterações foi utilizada a espectroscopia fotoacústica na região do infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Estas alterações provocam mudanças nas propriedades macroscópicas do polímero. Para avaliar a influência da dose na estabilidade térmica e obter o teor da carga adicionada ao polímero foi utilizada a termogravimetria (TG). A calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi utilizada para avaliar o comportamento durante a termodecomposição e, em temperaturas baixas para se observar a temperatura de transição vítrea (T_g) a temperatura de fusão cristalina (T_f) e a temperatura de cristalização (T_c). A variação do comportamento mecânico foi avaliado pelos ensaios mecânicos, que foram os de resistência à tração (RT) e alongamento (AL) na ruptura, além da resistência de propagação do rasgo (RR) e da dureza Shore A (DS_A). A seguir serão dadas noções básicas de cada um dos métodos utilizados.

3.1 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

A espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) tem o mesmo princípio que a ressonância magnética nuclear (RMN), exceto que a frequência aplicada é na região das microondas ao invés da radiofrequência. Em RPE são registradas as transições dos spins dos elétrons desemparelhados e não dos spins nucleares. Além disso, os espectros de absorção são registrados na forma da 1ª derivada enquanto que em RMN são registrados os próprios espectros de absorção. Um elétron tem momento angular e momento magnético (μ_m). Quando é submetido a um campo magnético externo (H), ocorre uma interação entre o μ_m e o H de modo a permitir dois níveis eletrônicos de energia. A diferença entre estes dois níveis de energia é proporcional à intensidade do campo aplicado. Se uma onda eletromagnética com um fóton de energia igual a esta diferença de energia for aplicada ao elétron, este absorverá energia da onda eletromagnética [18], segundo a Equação 14:

$$E = h\nu = \frac{\mu_m H}{I} = a\beta H \quad (14)$$

onde h é a constante de Planck, ν é a frequência da microonda, β é o magnéton de Bohr ($9,2732 \times 10^{-24} \text{ JT}^{-1}$), a é o fator de desdobramento cujo valor é de 2,0023 para elétrons livres e que varia muito pouco para os radicais livres [19]. O número quântico I tem valor $\frac{1}{2}$ para o elétron. O elétron desemparelhado dos radicais orgânicos normalmente está deslocalizado na molécula e interage magneticamente com numerosos núcleos, resultando em uma sobreposição de desdobramentos hiperfinos [20].

O equipamento é composto por uma fonte de microondas (klystron) da ordem de GHz com potência variável; por um guia de ondas que permite irradiar a amostra com as microondas; por uma cavidade ressonante; por um campo magnético homogêneo e estacionário para provocar desdobramento espectroscópico; por um campo magnético variável sobreposto ao campo

magnético estacionário, para varrer continuamente a região de absorção da amostra; por um detetor, para medir a energia eletromagnética absorvida; por um osciloscópio e/ou registrador de gráficos x-y e por um computador acoplado, Figura 4 [18].

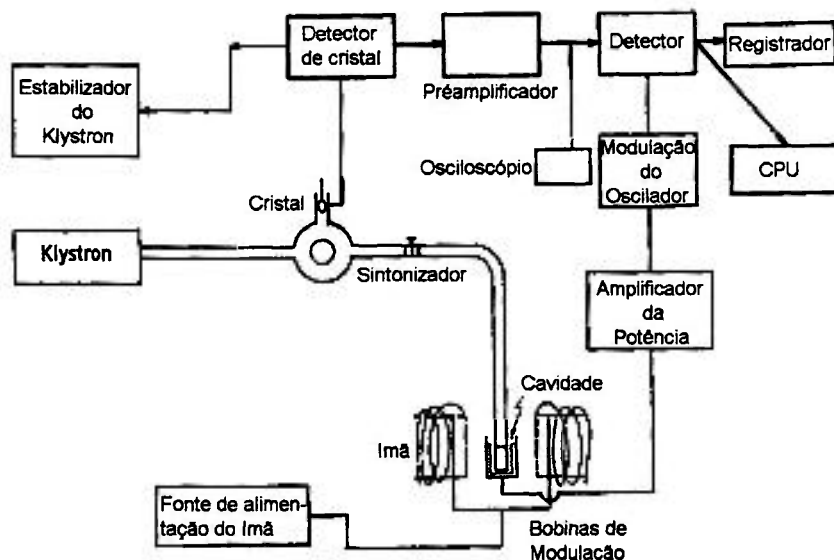


Figura 4 - Representação esquemática do espectrômetro de ressonância paramagnética eletrônica [21].

As medidas por RPE fornecem informações sobre as vizinhanças dos radicais livres em compostos orgânicos e inorgânicos. Assim, é possível observar radicais livres produzidos na radiólise de polímeros e substâncias biológicas, em células e organismos vivos, em íons de elementos de transição; etc.

A interpretação dos espectros de RPE é feita calculando-se o valor de a , a distância entre as linhas hiperfinas, que é a constante de acoplamento hiperfino, as respectivas intensidades, a concentração da amostra, os tempos de relaxação e a largura das linhas. Calcula-se o número de núcleos que interagem com o elétron a partir do número de linhas, que é normalmente $2n_e I + 1$ linhas para n_e núcleos equivalentes magneticamente e, da distribuição das intensidades das linhas espectrais [20].

3.2 - CROMATOGRAFIA DE PERMEACÃO EM GEL

A cromatografia de permeação em gel, às vezes chamada de cromatografia por exclusão de tamanho, é o método mais usado para se determinar a distribuição de massa molar. A separação é feita em uma coluna cromatográfica empacotada com um material altamente poroso que separa as moléculas do polímero de acordo com o volume hidrodinâmico das moléculas e não com a massa molar em si. As moléculas pequenas são capazes de difundir-se pelos poros do material de empacotamento da coluna com mais eficiência, então percorrem a coluna de forma mais lenta. Portanto as frações de massa molar mais alta eluem primeiro [4]. A Figura 5 mostra a representação esquemática de um cromatógrafo de permeação em gel.

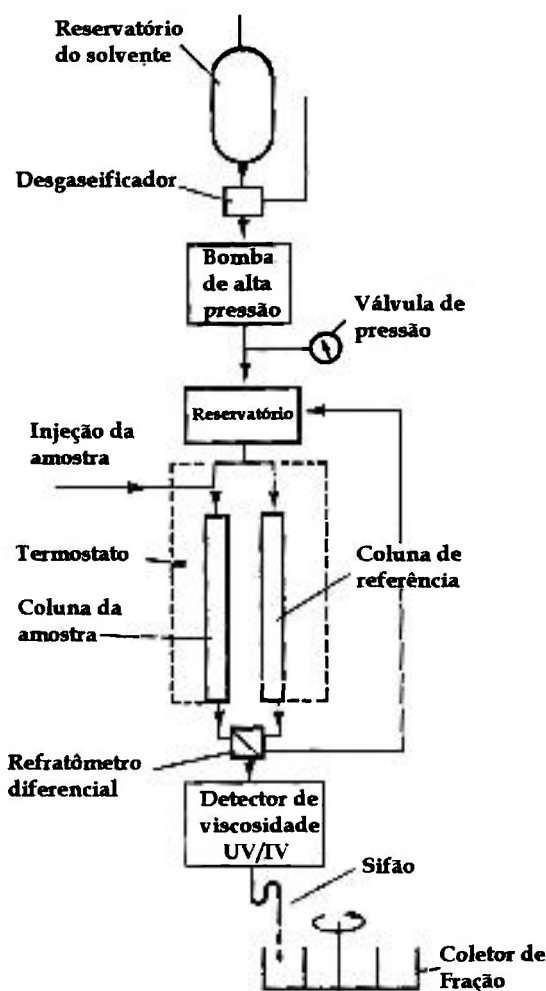


Figura 5 - Representação esquemática de um cromatógrafo de permeação em gel [4].

A amostra diluída é introduzida no cromatógrafo com a temperatura controlada por um termostato. O solvente de alta pureza mantido no reservatório é bombeado para o cromatógrafo e elui a amostra pela coluna conduzindo as frações para o detetor, que são coletadas em seguida.

Os empacotamentos mais comuns das colunas consistem de pérolas finas, semi-rígidas de poliestireno reticulado com divinilbenzeno e intumescido com solvente, ou pérolas porosas rígidas de vidro ou sílica. A detecção das frações do polímero é normalmente feita por índice de refração ou por detetores espectroscópicos de ultravioleta ou infravermelho [4]. Os tipos de detetores espectroscópicos são escolhidos de acordo com a faixa espectral que a amostra absorve a radiação.

Freqüentemente são utilizados padrões de poliestireno com índices de polidispersividade próximo a um, que estão disponíveis em uma faixa de massa molar média de $600-2,5 \times 10^3$ kg/mol. Para obter a massa molar média de um polímero diferente do padrão, utiliza-se o método de calibração universal. O produto da viscosidade intrínseca ($[\eta]$) pela massa molar média (\bar{M}), chamado de parâmetro de calibração universal, é independente do tipo de polímero [22]. O $\log([\eta] \bar{M})$ pode ser considerado constante para todos os polímeros para uma dada coluna, temperatura e volume de eluição. Assim, relacionando o padrão de poliestireno com a amostra tem-se que:

$$[\eta]_{PS} \bar{M}_{PS} = [\eta]_{am} \bar{M}_{am} \quad (15)$$

Como as \bar{M}_{PS} das diversas frações do padrão de PS são conhecidas, traça-se então uma curva da \bar{M} pelo tempo ou volume de retenção. A amostra (\bar{M}_{am}) é então eluída (mesmo solvente, mesma temperatura e mesmo volume de eluição), e apresenta o seu próprio tempo ou volume de retenção. Como tanto a amostra quanto os padrões são bem diluídos no mesmo solvente, pode-se considerar que $[\eta]_{PS} = [\eta]_{am}$. Obtém-se a distribuição da \bar{M}_{am} diretamente da curva de calibração.

3.3 - ENSAIOS DE TRAÇÃO

Para os ensaios de RT, AL e RR é aplicada uma carga crescente a uma das extremidades do corpo de prova, com a outra mantida fixa, até que o corpo de prova sofra rompimento, como pode ser observado na Figura 6 [4].

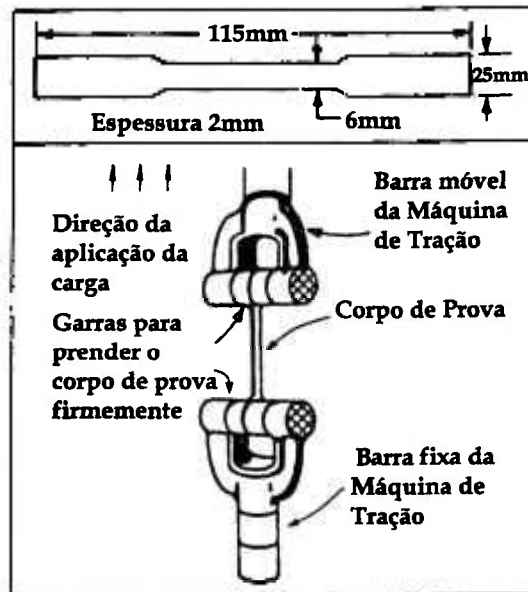


Figura 6 - Esquema do ensaio de tração [4].

A resistência à tração é determinada alongando-se um corpo de prova de dimensões uniformes. A tensão (σ) é a força aplicada (F) dividida pela área da seção transversal (A):

$$\sigma = F/A \quad (16)$$

A deformação (ϵ), é a variação do comprimento (Δl) do corpo de prova dividido pelo comprimento inicial (l):

$$\epsilon = \frac{\Delta l}{l} \quad (17)$$

Multiplicando-se ϵ por 100 obtém-se a % do alongamento (AL).

O módulo de elasticidade (E) é a razão entre a σ e a ϵ :

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (18)$$

que é uma medida da resistência à força de tração. Como ε é adimensional, E tem a mesma unidade que a σ .

O ensaio de RR é efetuado de maneira semelhante ao ensaio de RT, utilizando-se corpos de prova contendo um corte que induz a propagação do rasgo. Na RR é medida a força aplicada para que o corpo de prova sofra rompimento induzido pelo entalhe. Assim,

$$RR = \frac{F}{e} \quad (19)$$

onde e é a espessura das peças testadas em mm.

3.4 - DUREZA SHORE A

A dureza é um termo geral que descreve uma combinação de propriedades, como a resistência à penetração, à abrasão e ao arranhamento. A medida da resistência à penetração superficial de um polímero é efetuada utilizando-se o durômetro [4].

O durômetro tipo Shore é um instrumento de bolso que mede a dureza de penetração em borrachas e produtos poliméricos. É aplicado manualmente sobre o corpo de prova e a leitura é observada em um marcador tipo relógio, como pode ser visto na Figura 7.

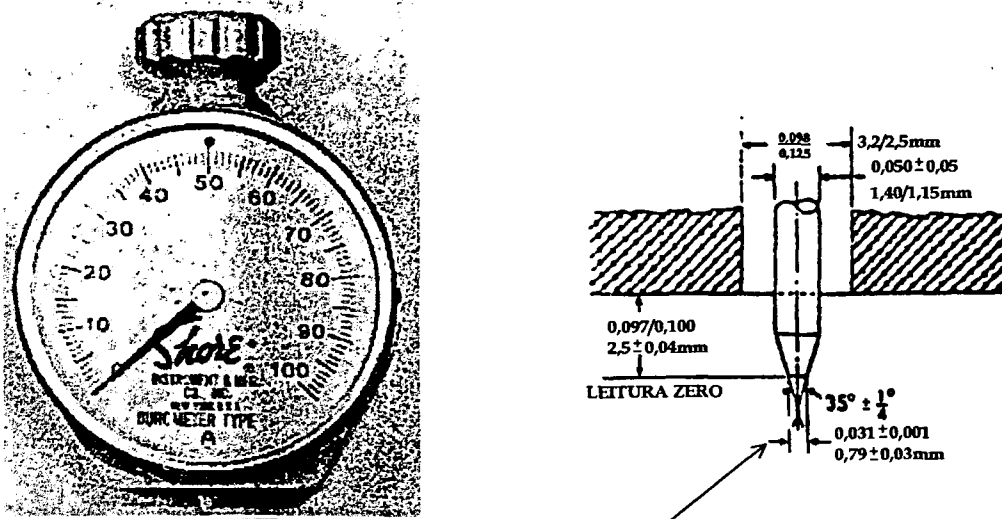


Figura 7 - Durômetro Shore e esquema do penetrador [23].

A dureza à penetração está relacionada inversamente com a penetração e, depende de E e do comportamento viscoelástico do material [23].

3.5 - TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria (TG) é um método que permite determinar continuamente a massa da amostra durante o processo de aquecimento. Mostra a região de temperatura onde a perda de massa acontece, e quantifica-a. É possível investigar reações como desidratação, decomposição, oxidação, evaporação e adsorção. A TG é usada principalmente para determinar a estabilidade térmica de polímeros, além de possibilitar a caracterização por perda de uma substância conhecida e o teor de voláteis como plastificantes ou aditivos [4,24].

No processo não isotérmico as perdas de massa são medidas continuamente em uma balança sensível (termobalança) com o aumento da temperatura em atmosfera inerte (N_2 , Ar), de ar ou de O_2 . Os dados são registrados em curvas termogravimétricas de massa versus temperatura. A amostra é pesada em cadinho na própria termobalança e submetida ao aquecimento no forno, que é controlado por um termopar que registra a temperatura do forno, Figura 8. Após colocada a amostra no prato da

termobalança, zera-se a mesma. Neste ponto o anteparo impede que chegue qualquer sinal emitido pela lâmpada na fotocélula. As perdas de massa são detectadas por uma fotocélula quando ocorre um desequilíbrio da balança que permite a passagem da luz. O sinal é enviado a um computador acoplado.

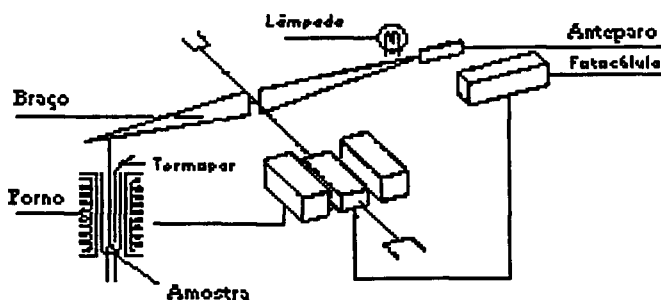


Figura 8 - Esquema do TGA 50 Shimadzu [19].

As curvas das perdas de massa são registradas em massa ou em porcentagem versus tempo ou temperatura. A primeira derivada destas curvas fornece melhor informação quanto ao início e ao término de cada evento. Também pode ser observado se o evento ocorre em uma única etapa ou em multietapas e em que ponto a perda de massa é máxima.

3.6 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) é uma técnica que permite detectar a diferença entre o fluxo de calor que percorre a amostra e a substância referência durante o processo de aquecimento, ou resfriamento a uma razão específica de aquecimento ou resfriamento em ambientes idênticos. Podem ser medidas as T_f , T_g , temperaturas de cristalização, de oxidação, além de outras. Também são medidos os valores de entalpia em tais processos [24].

No ensaio de DSC a amostra e uma referência inerte são aquecidas, normalmente em atmosfera de nitrogênio, onde as transições térmicas que ocorrem na amostra são detectadas e medidas. A amostra e a referência são aquecidas em fornos separados e é fornecida energia para manter as temperaturas

da amostra e da referência constantes, Figura 9.

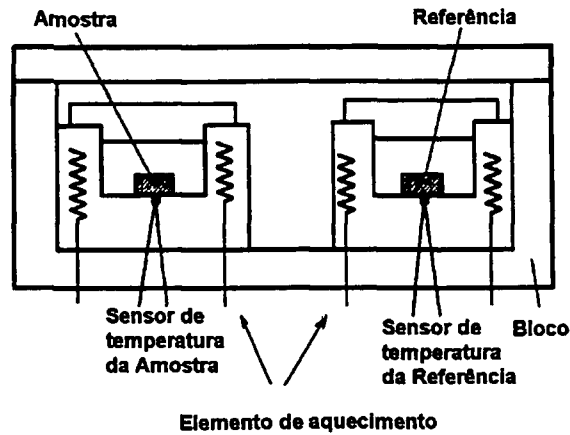


Figura 9 - Representação esquemática da célula DSC [4].

A Figura 10 mostra uma curva DSC ideal de um polímero semi-cristalino. No ponto A observa-se uma mudança da linha base, característico da T_g que é considerada uma transição de segunda ordem. Na temperatura da T_g começa a ocorrer rotação interna das cadeias macromoleculares do polímero amorfo ou da porção amorfa de um polímero cristalino, e o coeficiente de expansão do volume muda repentinamente, com mudança drástica do calor específico [24].

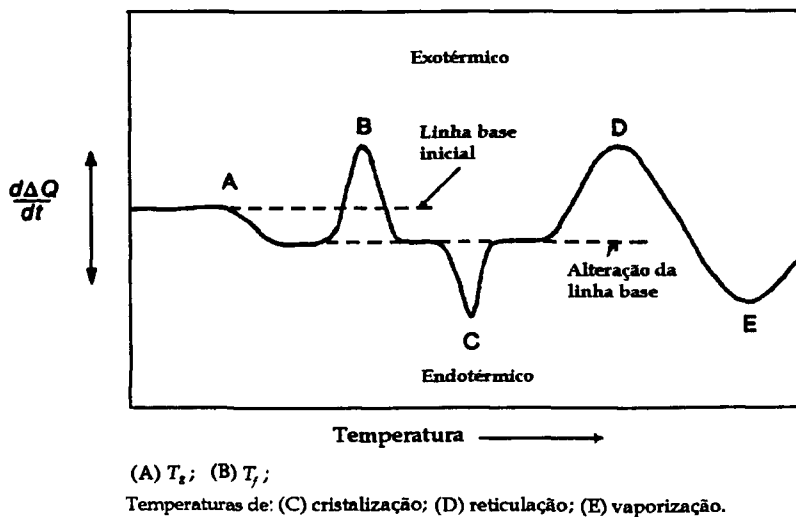


Figura 10 - Curva DSC ideal de um polímero semi-cristalino [4].

Os pontos B e C correspondem às temperaturas de cristalização e fusão cristalina respectivamente. O ponto D corresponde à temperatura de reticulação, quando

este processo ocorrer por meio de aquecimento e o ponto E à temperatura de volatilização.

3.7 - ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO

Quando a luz infravermelha, de mesma frequência da vibração de uma ligação, incide em uma molécula, ocorre absorção de energia e aumento da amplitude daquela vibração, passando a um estado excitado. Os dois modos fundamentais de vibração das moléculas é o estiramento, onde a distância entre os dois átomos aumenta ou diminui, permanecendo no mesmo eixo de ligação, e a deformação, onde a posição do átomo muda em relação ao eixo original da ligação. Quando a molécula volta ao estado fundamental, a energia absorvida é liberada em forma de calor [25].

A espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR) permite observar as frequências das vibrações características de absorção na região do infravermelho das ligações dos grupos funcionais presentes no material analisado e as suas alterações principais.

Na Figura 11a pode-se observar o esquema de um espectrofotômetro baseado na transformada de Fourier. Esta técnica utiliza um interferômetro constituído por dois espelhos planos, perpendiculares entre si, e um divisor do feixe, a 45° em relação aos espelhos, Figura 11b. A luz modulada proveniente da fonte é colimada e passa ao divisor que separa em dois feixes iguais que se dirigem para cada um dos espelhos, cujos caminhos óticos são igualados pelo compensador [20]. Os feixes de luz refletido e transmitido encontram-se em fase quando retornam ao divisor interferindo construtivamente, Figura 11c. Quando a luz policromática ilumina o interferômetro, o sinal de saída corresponde à transformada de Fourier do espectro pois representa a soma de todas as curvas de cossenos puras produzidas pelos sinais fornecidos pelo detetor, de frequência (f), devido aos vários feixes de luz monocromática de comprimentos de onda (λ), e

com o espelho se movendo com velocidade (v), Equação 20. Cada frequência tem uma intensidade de modulação f , proporcional à frequência da radiação incidente e à velocidade do espelho.

$$f=2v/\lambda \quad (20)$$

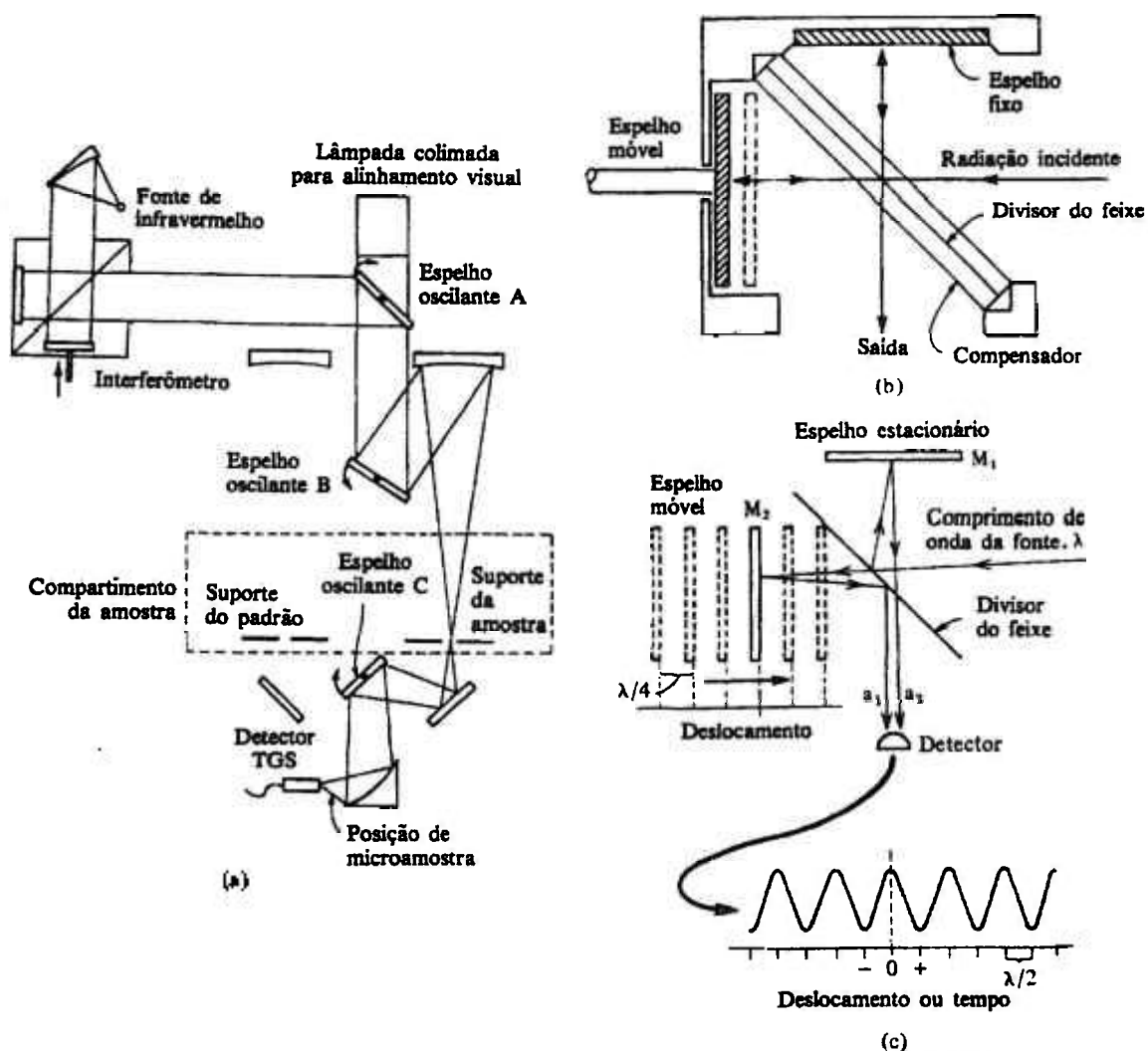


Figura 11 - Esquema de um espectrofotômetro FTIR [20].

O espectro é obtido pelo tratamento de dados que transforma inversamente o interferograma [20].

Utiliza-se o acessório fotoacústico quando não é possível a obtenção da amostra adequada para se obter um bom espectro por FTIR, na forma de filme fino ou plano, quando a amostra não é solúvel ou não possa ser pulverizada, ou seja opaca.

No acessório fotoacústico a amostra é lacrada em uma câmara sem ar e, exposta à radiação IV de intensidade modulada. A energia em forma de calor liberada após a absorção da radiação pela amostra causa uma mudança de pressão modulada na atmosfera da câmara, a qual é detectada por um microfone altamente sensível, Figura 12.

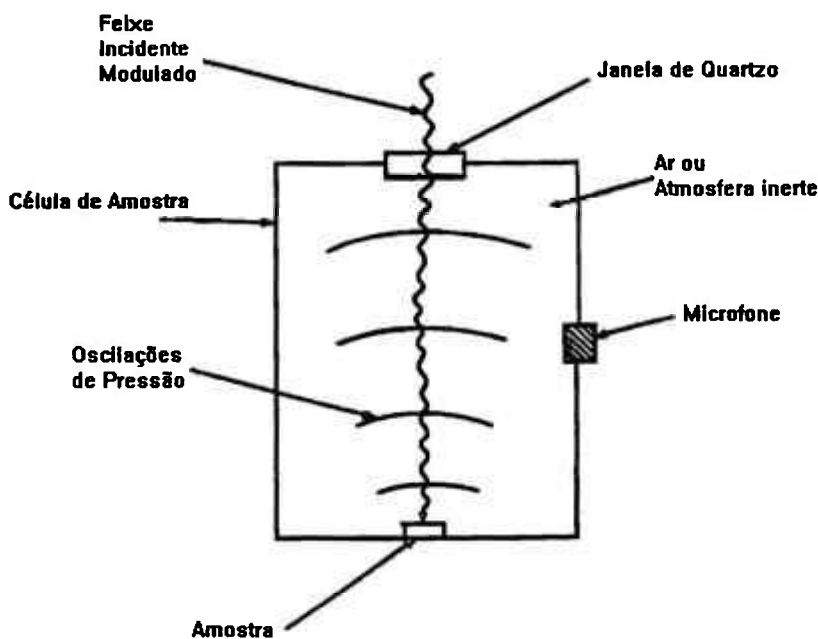


Figura 12 - Representação esquemática do acessório fotoacústico [4].

O espectro é plotado em número de onda (cm^{-1}) versus unidade arbitrária do sinal fotoacústico amplificado [4].

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1 - SILICONE

O material estudado foi o SILOPREN HV® 3/522. O SILOPREN HV® 3/522 (SCC) é composto por 69,4% em massa de polidimetilsiloxano (PDMS), produzido por policondensação, cujo número de unidades monoméricas é de 2000 a 4000 e, contém 0,8 - 4% de grupos vinílicos; por 4,2% em massa de aditivos, que são óleos, silanos e oligômeros; e por 26,4% em massa de carga reforçante, que é a sílica pirogênica [10]. Nos estudos por análise térmica foi utilizado também o SILOPREN HV® 3/522 sem a carga reforçante (SSC).

4.2 - IRRADIAÇÕES

As irradiações foram realizadas à temperatura ambiente e na presença de ar, com raios γ provenientes de uma fonte de ^{60}Co da Yoshizawa Kiko Co, tipo panorâmica, com taxa de dose (TD) de 1,0 kGy/h e doses (r) de 12 a 300kGy e, com feixe de elétrons provenientes de um acelerador Dynamitron da Radiation Dynamics, com TD de $2,0 \times 10^5$ kGy/h (r de 25 a 300kGy), e TD de $1,2 \times 10^5$ kGy/h ($r = 15\text{kGy}$) e $1,6 \times 10^5$ kGy/h ($r = 20\text{kGy}$).

4.3 - RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Foi cortada uma amostra de SCC, com dimensões de 1 X 2 X 30mm acondicionada em tubo de suprasil e selado na presença de ar. O tubo foi colocado em uma garrafa térmica contendo N₂ líquido e irradiado com raios γ com dose de 28kGy. Após o término da irradiação o tubo foi mantido na temperatura do N₂ líquido. Os espectros de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram obtidos em um espectrômetro BRUKER ER 200D-SRC, à 77K e à temperatura ambiente. Nestes experimentos não foi utilizado nenhum padrão qualitativo ou quantitativo. Os radicais orgânicos foram detectados na região entre 3000 e 3600X10⁻⁴T.

4.4 - ENSAIOS MECÂNICOS

O SCC foi prensado entre duas placas de policarbonato de 150 X 150 X 6mm, com o auxílio de espaçadores de alumínio, de forma a se obter placas de 2mm de espessura com uma superfície uniforme e livre de bolhas, utilizando-se uma prensa hidráulica Carver modelo C com carga de 2 toneladas. O conjunto foi irradiado com raios γ com doses de 12 a 300kGy e, com feixe de elétrons (janela de poliestireno) com doses de 25 a 300kGy.

4.4.1 - ENSAIOS DE TRAÇÃO

Os ensaios de resistência de propagação do rasgo (RR) e de resistência à tração (RT) e alongamento na ruptura (AL) foram realizados num dinamômetro da INSTRON, utilizando-se uma célula de carga de 1kN e velocidade de afastamento das garras de 500 mm/min. As medidas de espessura foram feitas utilizando-se um micrômetro de relógio da Mitutoyo de escala 0 - 25mm \pm 0,05mm.

Os ensaios de RR foram efetuados segundo a norma ASTM D 624-91 e a respectiva faca de corte tipo C, e os ensaios de RT e AL segundo a norma ASTM D 412-87 e a respectiva faca de corte tipo C.

4.4.2 - DUREZA SHORE A

Os ensaios de DS_A foram efetuados segundo a norma ASTM D 2240-91. Cada ensaio foi efetuado utilizando-se três corpos de prova da RT empilhados, de modo a se obter a espessura mínima de 6mm. Os valores da DS_A foram obtidos utilizando-se um durômetro Shore A da Microtest de escala $0 - 100 \pm 1$.

4.5 - CROMATOGRAFIA DE PERMEAÇÃO EM GEL

O ensaio por cromatografia de permeação em gel (GPC) da parte solúvel do SCC foi realizado no equipamento da Waters, utilizando-se colunas Styragel HT3 + HT4 + HT5 (500 - 10⁶ MM), a fase móvel é o tolueno (Merck, grau GPC) com fluxo de 1 mL/min e o sistema de detecção do equipamento atua na região do infravermelho. As temperaturas da coluna e do detetor foram de 318K. Foram utilizados padrões de poliestireno para a padronização do equipamento.

4.6 - ENSAIOS FÍSICO-QUÍMICOS

As amostras foram cortadas em duplicata, em tamanho de 2 x 25 X 30mm das placas de SCC irradiadas com raios γ utilizadas nos ensaios mecânicos. As amostras para a irradiação com feixe de elétrons foram obtidas cortando-se pequenas placas de SCC, em duplicata com dimensões de 2 X 25 X 50mm, embaladas e seladas com filme de polietileno para que pudessem ser fixadas na bandeja e a seguir irradiadas. As pesagens foram efetuadas em balança analítica da Mettler com escala de $0 - 160g \pm 0,0001g$.

4.6.1 - FRAÇÃO DE VOLUME

A fração de volume foi determinada por meio de ensaios de intumescimento, onde as amostras foram pesadas e os ensaios efetuados colocando-se as amostras imersas em tolueno de grau analítico por 15 horas. Após esse período, as amostras foram colocadas entre dois pedaços de papel de filtro para retirar o excesso de solvente e pesadas novamente. Utilizando-se as amostras irradiadas com a dose mais baixa, de 13kGy, e uma dose mais alta, de 75kGy, foi determinado esse tempo de imersão de 15 horas, quando não ocorre mais variação da massa da amostra imersa, indicando que se atingiu o equilíbrio dinâmico de difusão.

4.6.2 - FRAÇÃO SOL

Os ensaios de determinação da fração sol foram efetuados utilizando-se um extrator Soxhlet de 150mL de capacidade, balão de fundo redondo de 300mL e manta de aquecimento. A extração foi mantida durante 3 dias com taxa de extração de aproximadamente 2 refluxos/hora, utilizando-se tolueno de grau analítico como solvente. As amostras foram pesadas antes da extração e após a extração. Foram secas em estufa por 3 horas a 373K e pesadas novamente. Para se determinar o tempo de extração, foram utilizadas amostras irradiadas com duas doses, uma de 13kGy e a outra de 75kGy, e foram obtidas as massas secas após cada extração de um período de 8 horas, num total de 5 dias. O tempo estabelecido correspondeu ao menor tempo de extração em que as massas das amostras secas se tornaram constantes.

4.7 - ENSAIO DE ANÁLISE TÉRMICA

Os materiais estudados por TG e por DSC, foram o SCC e o SSC.

4.7.1 - TERMOGRAVIMETRIA

O equipamento utilizado foi o TGA-50H da Shimadzu, com massa de amostra entre 5 e 6mg, pesadas em cadinho de platina. Os ensaios foram realizados sob atmosfera dinâmica com fluxo de N₂ ou de ar comprimido de 50 mL/min, entre 298 e 1173K, com razão de aquecimento de 10K/min.

4.7.2 - CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

O equipamento utilizado foi o DSC-50 Shimadzu no estudo da termod decomposição. A massa das amostras variaram entre 5 e 7mg, que foram pesadas em cadinho de alumínio com tampa perfurada. Os ensaios foram realizados em atmosfera dinâmica de N₂ para se obter uma atmosfera inerte e, de ar comprimido para se obter uma atmosfera oxidante, com fluxo de 30 mL/min. O intervalo de temperatura de ensaio foi de 298 a 873K com razão de aquecimento de 10 K/min.

No estudo em temperaturas baixas, foi utilizado o TA 4000/DSC 2010 TA Instruments, contendo um acessório LNCA de auto abastecimento. A massa das amostras foram de 17mg para o material não irradiado e 11mg para o irradiado pesadas em cápsulas de alumínio. O intervalo de temperatura foi de 123 a 333K com razão de aquecimento de 10 K/min.

4.8 - ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO

O SCC foi colocado em um porta amostra de aço inoxidável de 10mm de diâmetro. Após a obtenção do espectro FTIR fotoacústico do material não irradiado, o conjunto foi irradiado com doses acumulativas de 11, 25, 40, 55, 94, 159 e 300kGy. E a cada dose foi obtido um espectro.

Os espectros foram obtidos no espectrofotômetro FT-IR da BOMEN com

acessório fotoacústico da NITEC, modelo 200. O gás utilizado na purga foi o He e a referência utilizada o carvão ativo. Os espectros foram registrados na região de 450-4000 cm^{-1} , número de varreduras igual a 32, resolução 4 cm^{-1} e beamsplitter de KBr.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - OXIDAÇÃO RADIOLÍTICA

Uma técnica que permite observar as variações de grupos funcionais é a espectroscopia na região do infravermelho (IV). Como a irradiação promove alterações estruturais no SCC, foram obtidos espectros FTIR fotoacústicos para se observar estas alterações. A Figura 13 mostra o espectro FTIR fotoacústico do SCC.

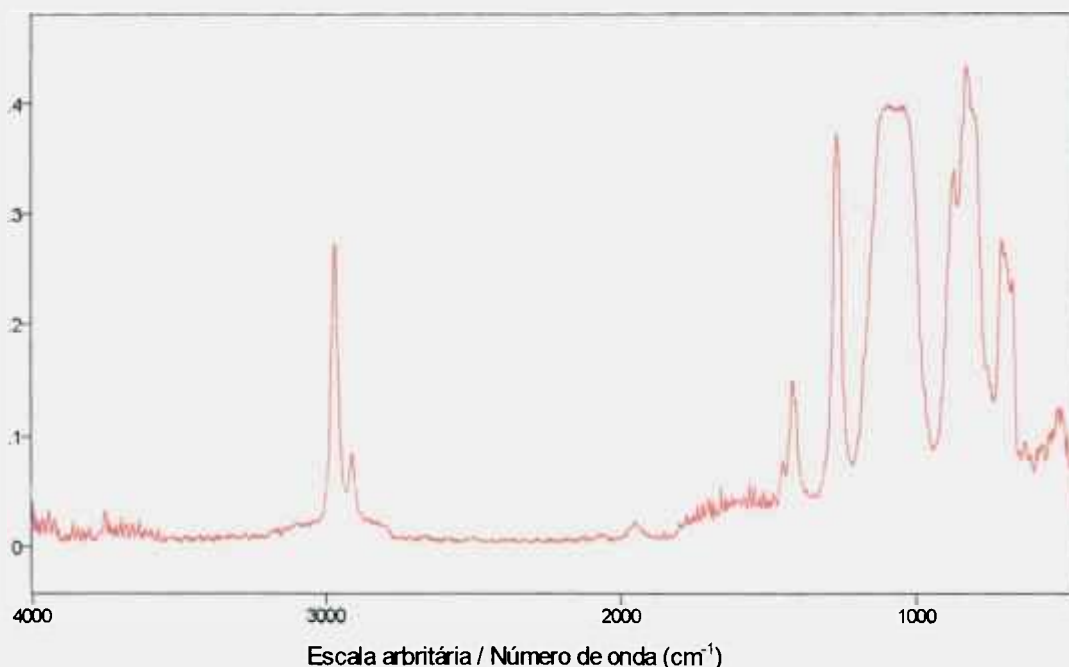


Figura 13 - Espectro FTIR fotoacústico do SCC.

Observa-se que o SSC apresenta as frequências de 650-850 cm^{-1} que correspondem às deformações axiais das ligações Si-C e de 600-900 cm^{-1} , que corresponde à deformação axial Si-O. As frequências de 659 cm^{-1} , 684 cm^{-1} , 703 cm^{-1} , 824 cm^{-1} , 862 cm^{-1} correspondem à deformação axial da ligação Si-CH₃, e as frequências de 1052 cm^{-1} e 1116 cm^{-1} à deformação axial Si-O. As frequências de 1262 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} correspondem à deformação angular simétrica no plano da ligação Si-CH₃. As frequências de 1408 cm^{-1} , 1948 cm^{-1} , 2907 e 2964 cm^{-1} correspondem à deformação axial simétrica da ligação C-H [20, 26, 27].

A Figura 14 mostra o espectro FTIR fotoacústico do SCC não irradiado.

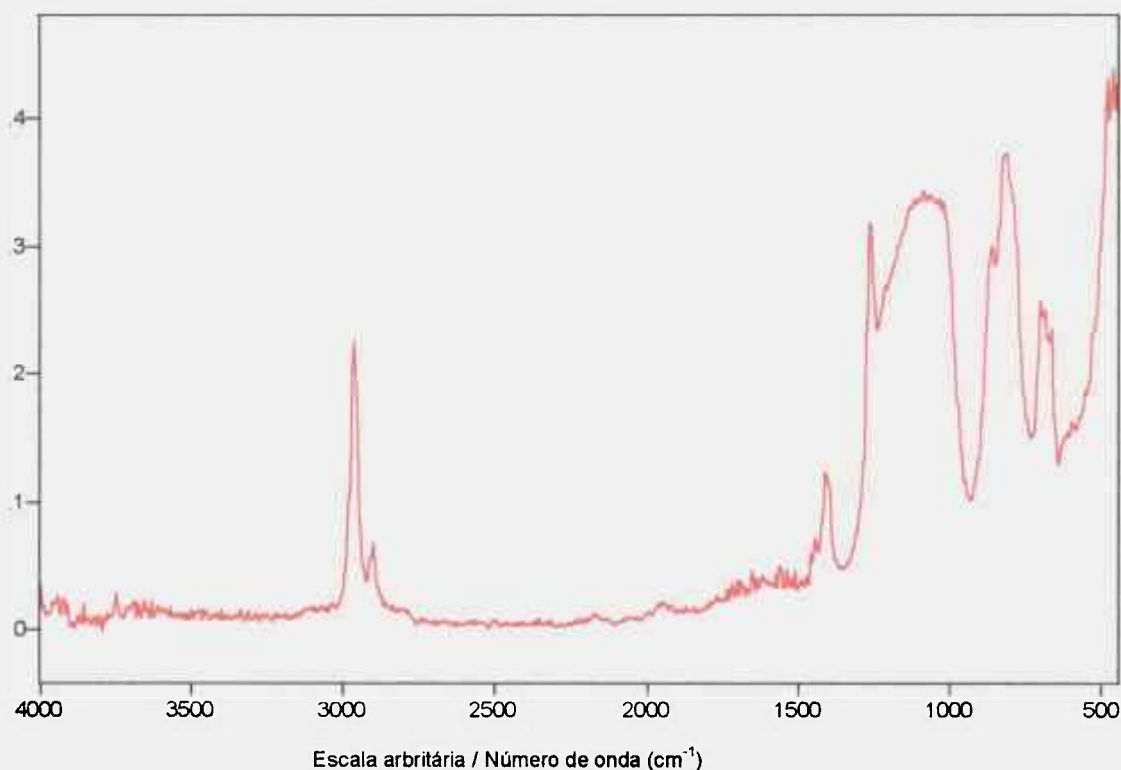


Figura 14 - Espectro FTIR fotoacústico do SCC.

O espectro da Figura 14 mostra que o SCC apresenta as mesmas vibrações das ligações Si-O, Si-C e C-H presentes no SSC, Figura 13. Uma diferença que se observa é que aparece uma banda em 450 cm^{-1} , que não foi encontrada na

literatura atribuição para ela. Além do mais, as informações obtidas na região onde aparece esta banda são pouco significativas para este tipo de estudo do SCC. Outra diferença é o alargamento da banda em 1100cm^{-1} , devido à presença de 24% de carga no SCC. A carga, que é a sílica pirogênica (SiO_2), apresenta vibrações na mesma frequência das ligações da deformação axial da ligação Si-O na região de 1100cm^{-1} do silicone, só que mais larga, Figura 15. Apesar de ser observada a banda Si-O da carga, não se observa a banda de estiramento O-H cuja frequência é na região próximo a 3400cm^{-1} como visto no espectro padrão da sílica amorfa tipo Ultrasil [28], Figura 15, que possui normalmente grupos hidroxila isolados em sua superfície, sugerindo que tenha ocorrido a reação destes grupos no SCC [29].

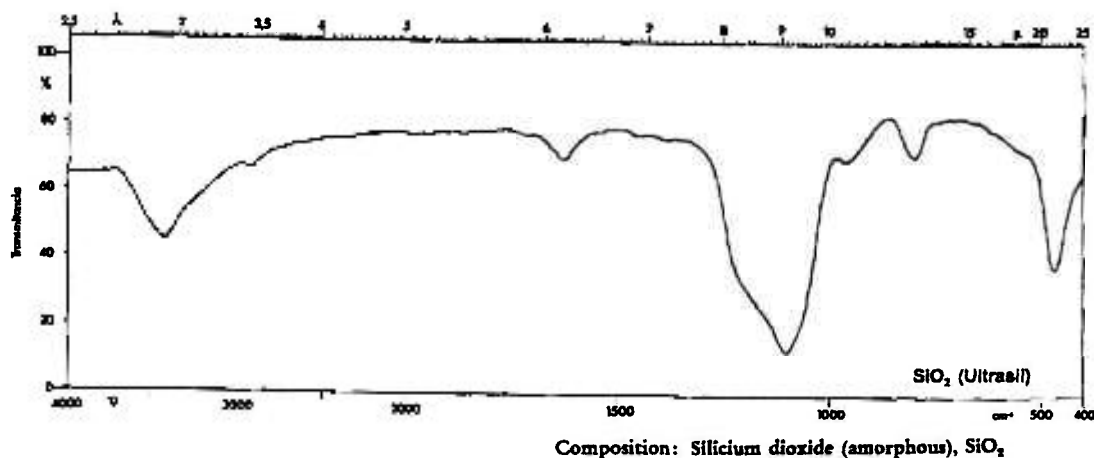


Figura 15 - Espectro FTIR do SiO_2 [28].

A Figura 16 mostra o espectro FTIR do SCC irradiado com 300kGy . Observa-se que as bandas são as mesmas que aparecem na Figura 14. No entanto foi realizado um estudo do efeito da dose sobre as intensidades destas bandas como mostra a Figura 17. Foram escolhidas as bandas mais intensas que correspondem às vibrações das ligações que podem sofrer cisão do SCC irradiado. Por isso foram utilizadas para este estudo as bandas que aparecem em 2964cm^{-1} correspondente à deformação axial simétrica C-H, em 1116cm^{-1} que corresponde à

deformação axial Si-O e a banda em 862cm^{-1} que corresponde à deformação axial Si-CH₃.

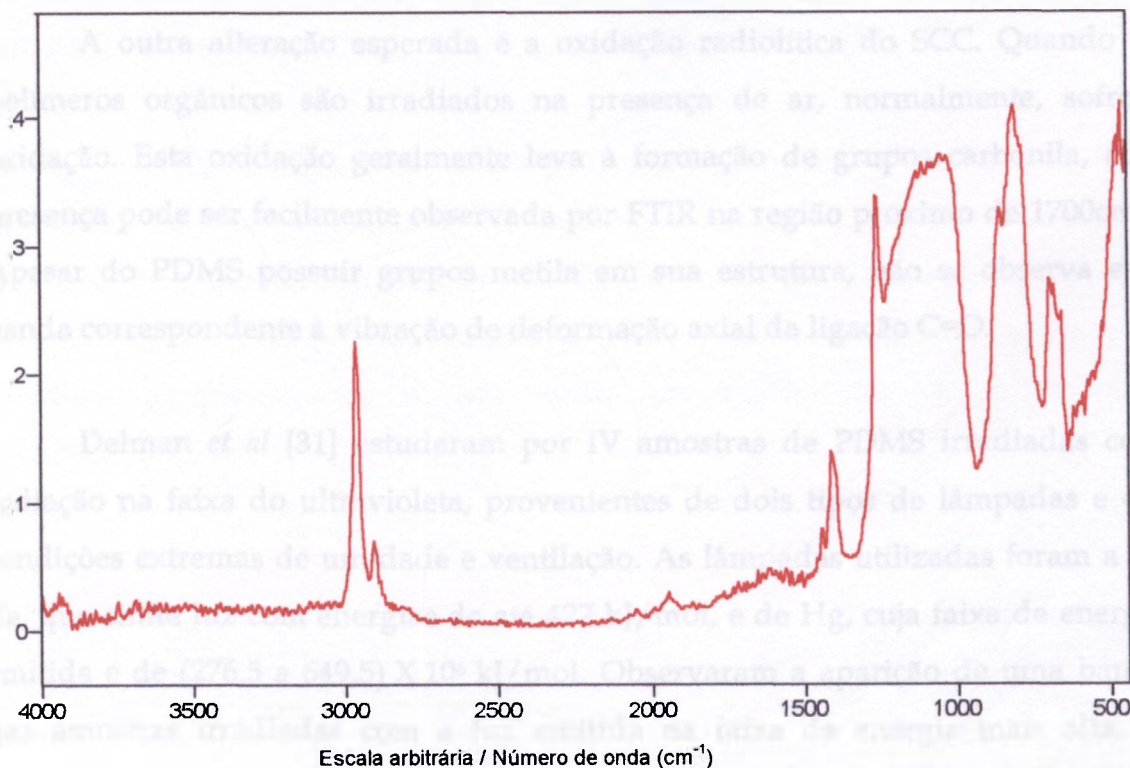


Figura 16 - Espectro FTIR fotoacústico do SCC irradiado com raios γ (300kGy).

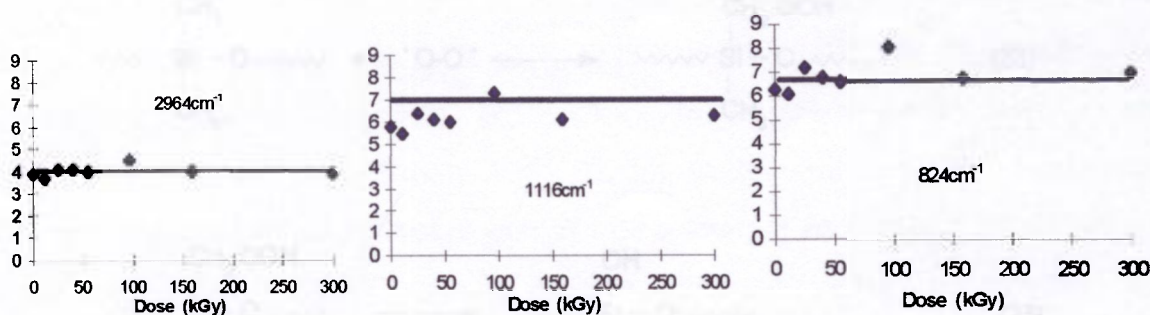
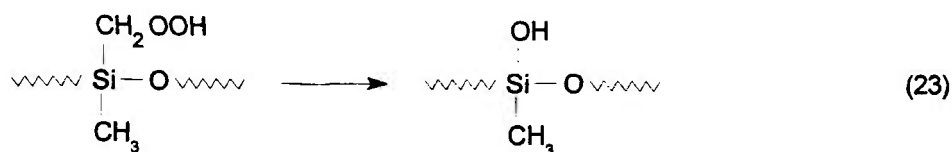
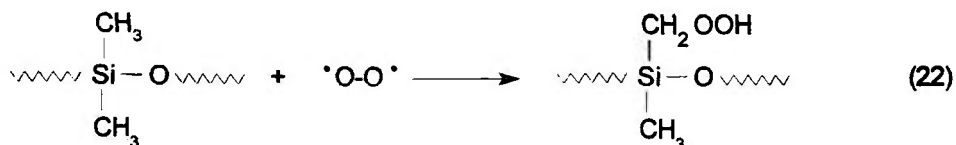


Figura 17 - Efeito da dose nas alturas (cm) das bandas de absorção dos espectros FTIR fotoacústico do SCC.

Observa-se que não ocorre alteração nas alturas das bandas com doses até 300kGy, confirmando que não ocorre reação química induzida pela radiação ionizante entre as moléculas do polímero e as partículas da carga [28].

A outra alteração esperada é a oxidação radiolítica do SCC. Quando os polímeros orgânicos são irradiados na presença de ar, normalmente, sofrem oxidação. Esta oxidação geralmente leva à formação de grupos carbonila, cuja presença pode ser facilmente observada por FTIR na região próximo de 1700cm^{-1} . Apesar do PDMS possuir grupos metila em sua estrutura, não se observa esta banda correspondente à vibração de deformação axial da ligação $\text{C}=\text{O}$.

Delman *et al* [31] estudaram por IV amostras de PDMS irradiadas com radiação na faixa do ultravioleta, provenientes de dois tipos de lâmpadas e em condições extremas de umidade e ventilação. As lâmpadas utilizadas foram a de Xe, que emite luz com energias de até 427 kJ/mol , e de Hg, cuja faixa de energia emitida é de $(276,5\text{ a }649,5) \times 10^6\text{ kJ/mol}$. Observaram a aparição de uma banda nas amostras irradiadas com a luz emitida na faixa de energia mais alta. A aparição desta banda foi devido à oxidação dos grupos metila, levando à formação de grupos hidroxila, Equações 21 a 23.



Assim eles observaram a aparição de uma banda em 3333cm^{-1} atribuída à ligação $\text{Si}-\text{OH}$, muito embora não se observe no SCC irradiado com raios γ , Figura

16. Observaram também que a banda em 1259cm^{-1} correspondente ao Si-CH₃, diminuiu de intensidade no PDMS irradiado; que a banda em $1111\text{-}1000\text{cm}^{-1}$ ficou mais estreita e a banda em 1089cm^{-1} correspondente ao Si-O sofreu alargamento. A banda em 866cm^{-1} que corresponde à ligação Si-CH₃ foi repostada por duas bandas: 897 e 851 cm^{-1} correspondentes à ligação Si-OH.

Apesar da energia transportada pelos raios γ provenientes da fonte de ^{60}Co , em média de 112×10^6 kJ/mol, ser muito maior que as energias de (276,5 a $649,5$) $\times 10^6$ kJ/mol da lâmpada de mercúrio utilizada por Delman *et al* [31], não foi possível observar por espectroscopia FTIR fotoacústica a oxidação do SCC irradiado na presença de ar. Isto mostra que o SCC comercial é altamente resistente à oxidação.

5.2 - FORMAÇÃO DE RADICAIS

A formação de radicais poliméricos é fundamental na reticulação induzida com radiação ionizante, que ocorre na presença de ar, à temperatura ambiente e na ausência de peróxidos ou catalisadores [7].

Quando as energias transportadas pelos raios gama de $1,87 \times 10^{-13}\text{J}$ (112×10^6 kJ/mol) e de $2,13 \times 10^{-13}\text{J}$ (128×10^6 kJ/mol), ou pelos elétrons acelerados de energias de $2,4 \times 10^{-13}\text{J}$ (145×10^6 kJ/mol), são localizadas em qualquer um dos átomos do SCC, as ligações químicas entre esses átomos, que são da ordem de 419 kJ/mol, Tabela 3 [31, 32, 33], podem ser rompidas facilmente, por serem da ordem de 10^6 vezes menor que a energia incidida. A localização, a dissipação ou a migração dessa energia absorvida depende da estrutura polimérica.

Tabela 1 - Energia de ligação para o SCC e seus produtos radiolíticos [31, 32, 33].

LIGAÇÃO	ENERGIA (kJ/mol)	LIGAÇÃO	ENERGIA (kJ/mol)
Si-O	444	C ₂ H ₅ - H	410
Si-CH ₃	326	C-C	347
H ₃ C-H	369	Si-Si	222
H-H	436		

Quando o SCC absorve a energia incidida sofre ionização e excitação direta e indireta. Neste último processo, o cátion polimérico pode reagir com outro elétron produzindo uma molécula polimérica superexcitada e que passa depois ao estado excitado. Este polímero excitado ou superexcitado pode sofrer cisão homolítica dando origem aos radicais poliméricos, ou cisão heterolítica ocorrendo formação de íons que não foram estudados neste trabalho. Estes processos podem ser observados na Figura 18.

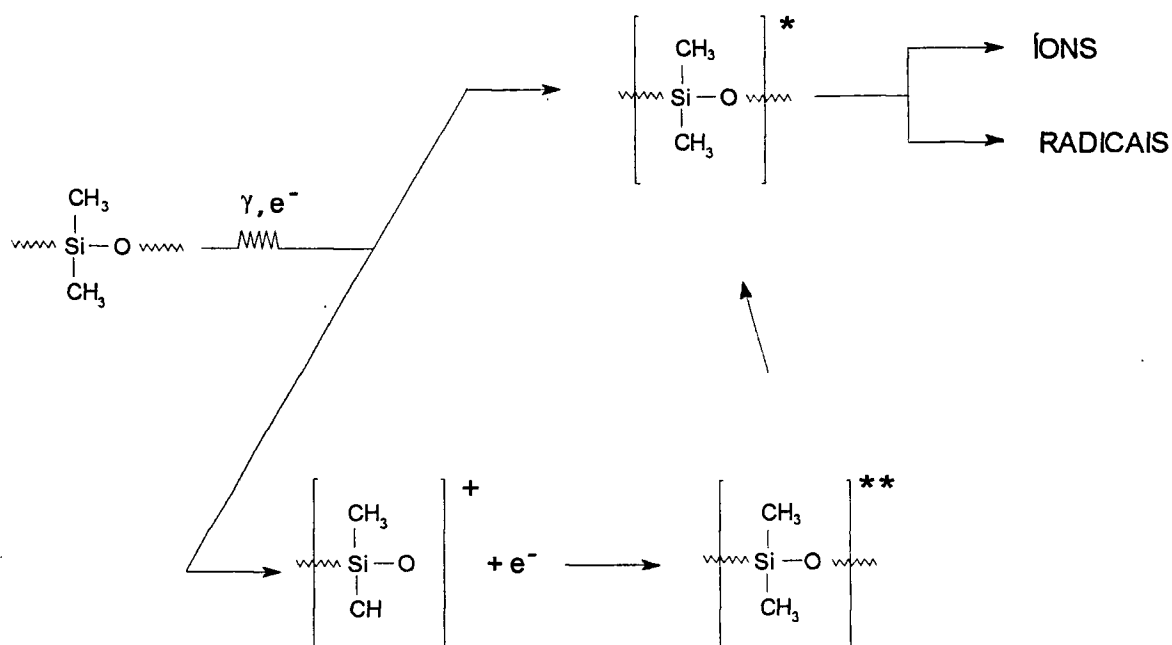
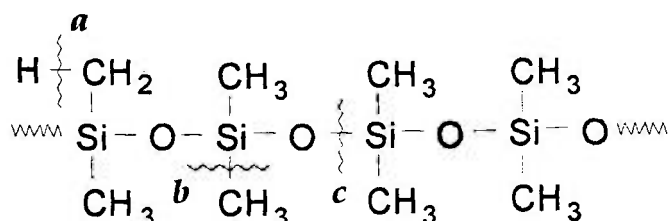


Figura 18 - Esquema das reações de formação de radicais.

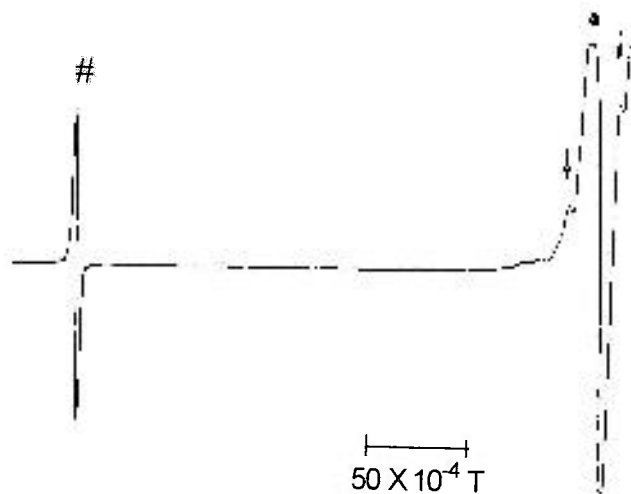
Os radicais poliméricos se formam da cisão homolítica das espécies excitadas e podem ser observados pela espectroscopia de RPE.

As ligações onde podem ocorrer as cisões homolíticas na molécula excitada do SCC irradiado são: duas no grupo lateral e uma na cadeia principal. A posição *a* envolve a quebra da ligação H-CH₂ do grupo metila, a posição *b* envolve a quebra da ligação Si-CH₃, com a saída do grupo metila e a posição *c* envolve a quebra da ligação Si-O, ocorrendo a cisão da cadeia principal.

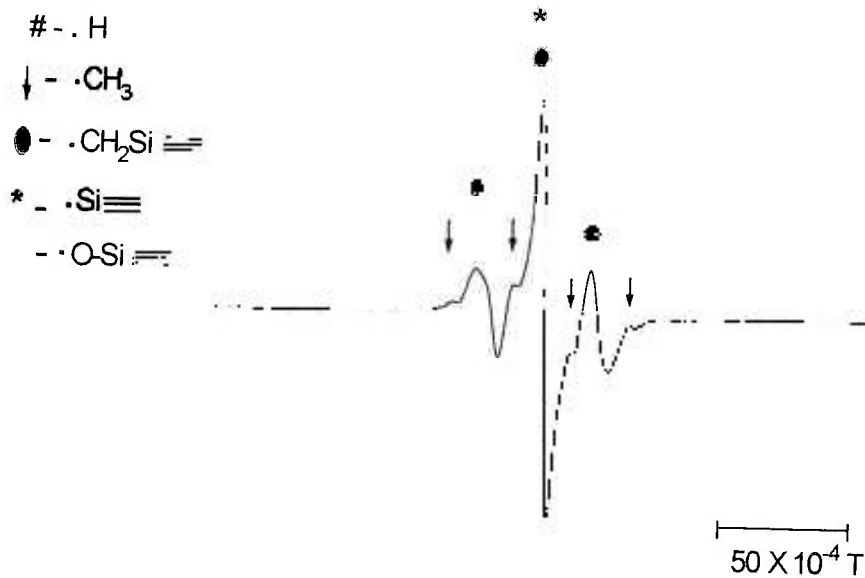


Devido à rapidez do processo induzido pela radiação ionizante, a formação da rede tridimensional ocorre entre 10^{-18} s a 10^{-2} s a partir do início da irradiação [34]. Os processos induzidos pela radiação ionizante não necessitam de calor. As técnicas para investigar as espécies formadas só conseguem detectar as espécies mais estáveis. Um recurso para que possam ser investigadas as espécies que não são estáveis à temperatura ambiente, é irradiar em temperaturas do N₂ líquido (77K) ou do He líquido (4K) e investigá-las também em temperaturas baixas.

A Figura 19 mostra dois espectros RPE do SCC irradiado e medido à 77K, em regiões de campos magnéticos diferentes.



a) $(3230 \pm 150) \times 10^{-4} \text{ T}$



b) $(3380 \pm 125) \times 10^{-4} \text{ T}$

Figura 19 - Espectros RPE do SCC irradiado com raios γ e medido à 77K.

No espectro **a** da Figura 19, obtido em $(3230 \pm 150) 10^{-4}T$, observa-se um dos picos do duplete do $H\cdot$, cuja constante hiperfina é de $508 \times 10^{-4}T$. Embora o $H\cdot$ participe de muitas reações, uma parte é estável à 77K. O $H\cdot$ é formado como consequência da cisão homolítica de ligações C-H (posição *a*), como mostra a Reação 24.



O $H\cdot$ apresenta um excesso de energia que permite migrar e arrancar outro átomo de hidrogênio intra ou intermolecular, mesmo a 77K [34], Reação 25.



O espectro **b** da Figura 19 obtido em $(3380 \pm 125) 10^{-4}T$, é constituído por 7 linhas: um quarteto de baixa intensidade, com constante de acoplamento de $23 \times 10^{-4}T$, que corresponde ao $\cdot CH_3$, formado pela cisão da ligação na posição *b*, conforme a Reação 26 e um triplete com uma constante de acoplamento de $21 \times 10^{-4}T$, com intensidades relativas de 1:2:1, que é atribuído ao $\cdot CH_2-Si\equiv$, formado da cisão da ligação na posição *a*, conforme a Reação 24.

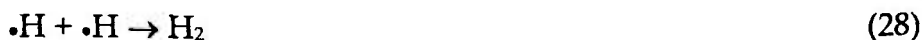


Ao pico central, além do $\cdot CH_2-Si$, é associado mais duas espécies, porque a intensidade é 3 vezes maior que a dos outros dois picos do triplete. O $\equiv Si\cdot$ é formado na reação 26 e 27 e, o $\equiv Si-O\cdot$ é formado da cisão da cadeia principal, Reação 27. Não ocorre acoplamento hiperfino pois tanto o spin nuclear do Si, como o do O é zero.



A formação do $\equiv\text{Si-O}\cdot$ envolve a cisão da cadeia principal, posição c. Mas essa reação não é predominante porque a dureza aumentou (Figura 34, ítem 5.4.2) enquanto que a % de alongamento diminuiu (Figura 30, ítem 5.4.1.2) após a irradiação [35]. Shultz [36] informa também que o $G_{(X)}/G_{(S)} > 5$.

O $\cdot\text{H}$ pode ainda reagir com outro $\cdot\text{H}$ ou com o $\cdot\text{CH}_3$ formando gases, Reações 28 a 30, que podem ser analisados e quantificados por cromatografia em fase gasosa acoplado a um espectrômetro de massa, mas não foram estudados neste trabalho.

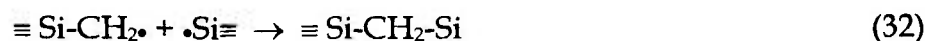


Campbell [37], determinou os G_{radical} para o polisiloxano irradiado à 77K com dose de 30kGy, no vácuo, contendo 100% de grupos metilas: $G_{\text{CH}_3} = 0,1$; $G_{\text{CH}_2} = 0,7$; $G_{\text{Si}\equiv} = 0,2$; e, contendo 80% de CH_3 e 10% de grupos vinílicos: $G_{\text{CH}_3} = 0,8$; $G_{\text{CH}_2} = 1,2$; $G_{\text{Si}\equiv} = 0,2$. A presença do grupo vinílico não interfere na formação e nem no decaimento do $\cdot\text{Si}\equiv$. Esse radical é formado pela interação direta da radiação, Reação 26, e não reage com o $\text{H}\cdot$. Entretanto a presença do grupo vinílico aumenta a concentração de $\cdot\text{CH}_3$, porque reage com o $\text{H}\cdot$ impedindo a formação de CH_4 , e aumenta a concentração de $\cdot\text{CH}_2$ porque impede a reação entre $\text{H}\cdot$ e $\cdot\text{CH}_2\text{-Si}\equiv$. Comparando as intensidades dos picos dos 3 radicais do espectro b da Figura 19 com esses valores de G_{radical} , observa-se que a concentração dos grupos vinílicos é baixa o suficiente para não afetar esses valores significativamente.

Turner [38] cita que as evidências parecem demonstrar que cada reticulação é formada pela combinação de um par de radicais livres. Assim, $G_{\text{radical}} = 2G_{(X)}$, mas os valores de $G_{\text{radical}} = 0,9$ e $G_{(X)} = 1,9$ encontrados em literatura, parecem indicar que ocorrem reações de reticulação não envolvendo radicais livres. O aumento da temperatura aumenta sempre o $G_{\text{gás}}(\text{H}_2+\text{CH}_4+\text{C}_2\text{H}_6)$, o $G_{(X)}$ aumenta até próximo a 373K depois começa a decair. Já o $G_{(S)}$ não aumenta com a diminuição da temperatura, como ocorre com outros polímeros.

O desaparecimento dos radicais poliméricos acontece próximo à temperatura de transição vítrea (T_g), onde inicia-se a mobilidade das cadeias poliméricas. Devido à alta viscosidade dos polímeros, a possibilidade da migração de radicais é favorecida por meio de uma seqüência de reações químicas que dependem da temperatura. Estas reações são aceleradas pela inclusão de gases que se difundem rapidamente (oxigênio ou hidrogênio) e podem reagir com os radicais poliméricos [38].

As reações de reticulação prováveis são:



A Reação 31 implica na formação de uma ligação fraca Si-Si, Tabela 1, que pode ser rompida durante a irradiação. Quando o PDMS é irradiado em temperaturas baixas no estado sólido, a formação da reticulação do tipo $\equiv \text{Si-Si}\equiv$ é suprimida, embora ainda ocorram a quebra das ligações $\text{CH}_3\text{-Si}\equiv$, evidenciado pela formação de metano e etano. Miller [30] cita ainda que o oxigênio inibe a reticulação do PDMS em cerca de um terço do valor de $G_{(X)}$ na ausência de

oxigênio e que as reações para a formação das reticulações não são por meio de ligações $\equiv \text{Si-Si} \equiv$ ou peróxido.

A Figura 20 mostra o espectro RPE do SCC irradiado à 77K e medido à temperatura ambiente. Observa-se um singlete que é atribuído ao $\cdot\text{Si}\equiv$ [34], uma vez que esse polímero é altamente resistente à oxidação, como foi observado por FTIR fotoacústico. Este radical pode ser formado pela cisão da ligação Si-CH_3 ou pela cisão da cadeia principal, posição *b* ou *c*, embora a reação de reticulação prevaleça. Este é um radical mais estável que todos os outros formados, os quais se recombinaam.

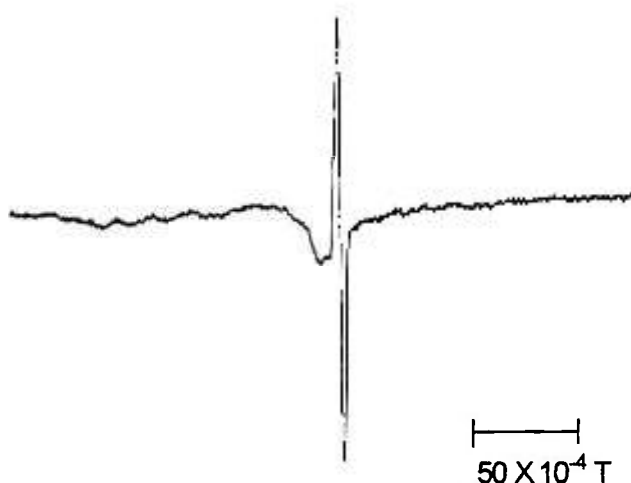


Figura 20 - Espectro RPE à temperatura ambiente do SCC irradiado com raios γ à 77K.

A reação dos radicais formados no SCC irradiado provocam a formação das reticulações entre as cadeias poliméricas. Estas alterações intrínsecas na molécula podem ser estudadas por GPC e por ensaios físico-químicos.

5.3 - RETICULAÇÃO

5.3.1 - POLIDISPERSIVIDADE

Em qualquer processo de polimerização, as cadeias poliméricas normalmente não terminam com o mesmo tamanho, sendo necessário lidar com a \bar{M} . Por isso a determinação da \bar{M} de polímeros é mais complexa do que de compostos de baixa M . O GPC é um dos métodos mais utilizados para se determinar a distribuição da M , como a própria \bar{M} de polímeros.

A Figura 21 mostra as \bar{M} e a distribuição da M da parte solúvel do SCC não irradiado, que são: $\bar{M}_w=506.560$ kg/kmol, $\bar{M}_n=275.572$ kg/kmol e $\bar{M}_z=847.029$ kg/kmol.

A \bar{M} é uma variável extremamente importante pois está diretamente relacionada com as propriedades físicas do polímero. Quanto mais estreita a faixa de distribuição da M , mais próximos são os valores da \bar{M} em massa (\bar{M}_w) e da \bar{M} numérica (\bar{M}_n). Se $\bar{M}_w \neq \bar{M}_n$, o polímero é considerado polidisperso e a distribuição da M não é uniforme [4].

O valor de \bar{M}_w / \bar{M}_n indica o índice de polidispersividade (R), que para o PDMS presente no SCC é de 1,84. Pode-se, então, considerar que o polímero contido no SCC é polidisperso.

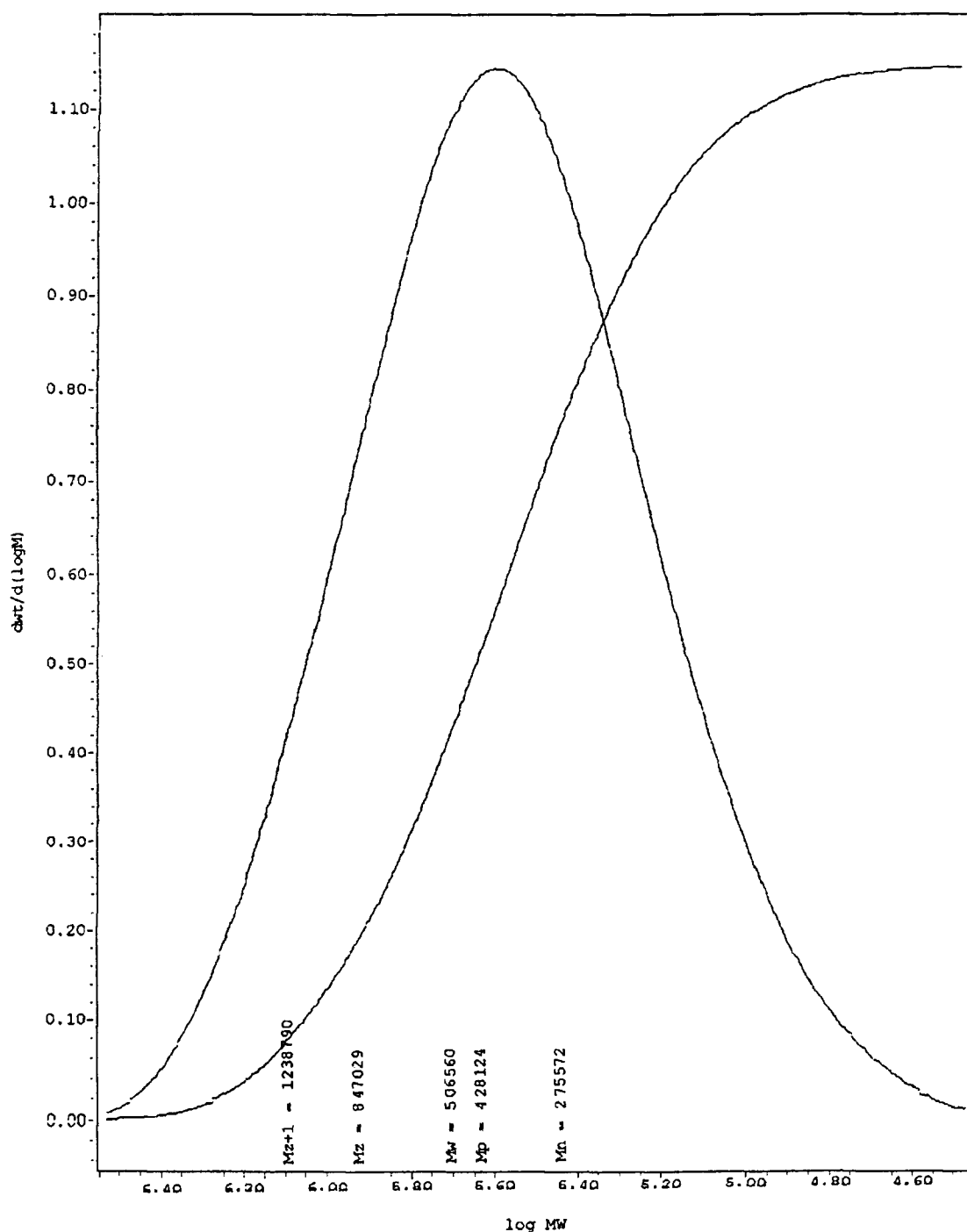


Figura 21 - Curva GPC da parte solúvel do SCC.

A explicação para esta polidispersividade é que, apesar da formação do polímero linear predominar, formam-se também estruturas cíclicas estáveis durante a polimerização das unidades de dimetilsilanol. A distribuição da M típica de um PDMS catalisado com base, apresentou cerca de 20% em massa de

uma fração abaixo de 100.000 kg/kmol, composta de polímeros lineares de cadeia curta, anéis cíclicos grandes e anéis cíclicos menores que representam os componentes voláteis do polímero total [6].

Segundo Olejniczak *et al.* [39] as distribuições da M onde $\overline{M}_w = \overline{M}_n = \overline{M}_z$ é considerada uniforme, quando $\overline{M}_z / \overline{M}_w = 2$ é considerada pseudo aleatória, e quando $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 2$ é considerada aleatória. As equações que relacionam a s e o δ para uma distribuição uniforme é $s = e^{[-\delta(1-s)]}$, para uma distribuição pseudoaleatória $s = 1/\delta$ e para uma distribuição aleatória $s + \sqrt{s} = 2/\delta$. No caso do SCC, $\overline{M}_z / \overline{M}_w = 1,67$ e $\overline{M}_w / \overline{M}_n = 1,84$, portanto a distribuição da M da parte solúvel do SCC não se trata de uma distribuição pseudoaleatória, nem é exatamente aleatória. Como a distribuição da M não se enquadra em nenhuma das citadas, mas devido à importância dos parâmetros que podem ser obtidos por meio das curvas das relações entre o s e o δ , será utilizada uma aproximação. A aproximação escolhida é a da distribuição aleatória por causa que os valores encontrados das relações entre as \overline{M} se aproximam mais deste tipo de distribuição da M .

5.3.2 - DENSIDADE DE RETICULAÇÃO

Quando os polímeros são irradiados e sofrem reticulação, isto resulta em mudança drástica de propriedades como o comportamento mecânico, a solubilidade e o intumescimento [17]. A Tabela 2 mostra a variação de s do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons. No SCC não irradiado o valor de $s = 0,76$ corresponde ao PDMS que é solúvel. A parte insolúvel é constituída de 24% de SiO_2 pirogênica utilizada como carga.

A Figura 22 mostra o efeito da dose no valor de s quando o SCC é irradiado tanto com raios γ quanto com feixe de elétrons. Observa-se que o valor de s decai acentuadamente, de 76% para 5%, até cerca de 13kGy. Acima desta dose, s decai

muito pouco, já que em 300kGy tem o valor de 2%. Não é observada a influência da TD.

Quando os materiais poliméricos que são expostos à radiação sofrem predominantemente a reticulação, as alterações que ocorrem sobre a sua distribuição da M levam à formação de um gel insolúvel (g). O g aumenta em função do número de reticulações [40]. A formação de g no SCC irradiado em doses baixas, observado na Figura 22, é devido ao aumento acentuado do número de reticulações nestas doses.

Tabela 2 - Efeito da dose na fração sol (s) do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons.

DOSE (kGy)	FRAÇÃO SOL	
	RAIOS γ	FEIXE DE ELÉTRONS
0	0,76	0,76
12	0,073	-
13	0,048	-
15	-	0,060
20	-	0,062
25	0,036	0,035
40	0,036	-
50	0,036	0,034
55	0,034	-
75	0,037	-
100	0,032	0,030
150	-	0,028
200	0,031	0,029
300	0,026	0,022

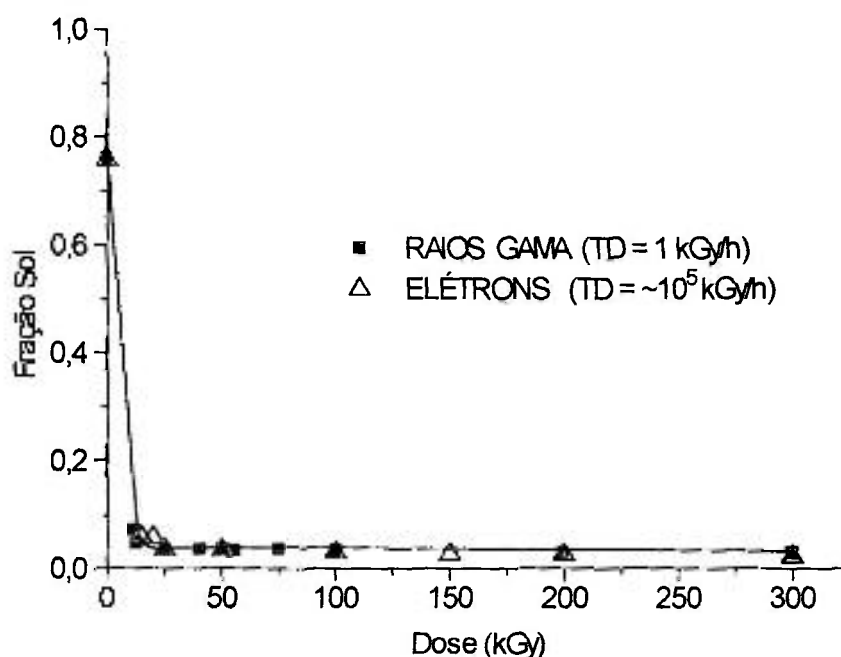


Figura 22 - Efeito da dose e da taxa de dose (TD) na fração sol (s) do SCC.

Independentemente da distribuição inicial da M , a formação da rede inicia com uma unidade reticulada pela \bar{M} da molécula, onde, o coeficiente de reticulação (δ) é igual a 1. Com o aumento da dose aumenta a fração inicial do polímero reticulado, enquanto s diminui. A relação entre s e a dose depende da \bar{M} inicial e da distribuição da M [17].

No início, conforme aumenta a dose, as reticulações entre as cadeias poliméricas vão se formando até que chega num ponto onde não é mais possível solubilizar o polímero. Este ponto é chamado de ponto gel. No ponto gel, ocorre uma mudança repentina, onde existe, em média, uma unidade reticulada por \bar{M} da molécula e, uma vez alcançada esta densidade de reticulação começam a se formar redes fechadas, teoricamente de \bar{M} infinita e em três dimensões. Esta estrutura de comportamento diferente da estrutura original é uma molécula teoricamente insolúvel, mas que pode intumescer. O δ , relacionado com a dose (r) e r_g ($\delta=r/r_g$), expressa a densidade de reticulação (V_e) em qualquer dose acima de r_g . Quando $r>r_g$, $\delta>1$, g aumenta, enquanto s diminui [17]. O ponto gel é melhor

determinado por medidas de solubilidade com doses acima de r_g e extrapolando a curva $s + \sqrt{s}$ versus a dose, para a dose onde $s + \sqrt{s} = 2$. O decréscimo da solubilidade depende não somente da eficiência da reticulação pela radiação, mas da distribuição da M . Uma das características da distribuição da M inicial aleatória é que \overline{M}_w é o dobro de \overline{M}_n . Durante a irradiação e, ocorrendo a reticulação, ambas aumentam, mas com diferentes extensões. Por isso, uma dose virtual r_v , é aplicada a uma distribuição aleatória que leva à proporção inicial $\overline{M}_w / \overline{M}_n$. E o gráfico $s + \sqrt{s}$ contra $(r_g + r_v / r + r_v)$ é uma linha reta [17]. Para uma distribuição inicialmente aleatória a relação que relaciona s com δ ou com r ($\delta = r/r_g$), é $s + \sqrt{s} = 2/\delta$. Este tipo de equação, foi usada para fornecer informações sobre r_g e os valores de \overline{M}_c , que é a massa molar média entre duas reticulações sucessivas do SCC irradiado com radiação ionizante. [17].

Olejniczak *et al.* [39] modificaram a equação de Charlesby-Pinner, Equação 34, considerando o efeito da distribuição da M sobre a relação entre s e r , obtendo a Equação 35,

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \frac{2}{q_0 \overline{M}_{n(0)} r} \quad (34)$$

$$s + \sqrt{s} = \frac{p_0}{q_0} + \left(2 - \frac{p_0}{q_0}\right) \left[\frac{(\delta v + 1)}{(\delta v + \delta)} \right] \quad (35)$$

onde: $\overline{M}_{n(0)}$ é a massa molar média numérica inicial; $\delta_v = r_v/r_g$; p_0 é a densidade de cisão, que é o número médio de cisões na cadeia por unidade de monômero e por unidade de dose; e q_0 é a proporção de reticulação, que é a proporção das unidades de monômero reticuladas por unidade de dose.

O valor de p_0/q_0 pode ser obtido da interseção do eixo quando r tende ao infinito no caso onde o ensaio da determinação da fração for muito preciso. Para

encontrar o valor de p_0/q_0 do SCC foi utilizada a alternativa onde o programa estima uma r_v para a melhor aproximação onde $(s + \sqrt{s})$ em função $(r_g + r_v)/(r + r_v)$ é uma linha reta. A intersecção no eixo das ordenadas dá o valor de p_0/q_0 . A r_g é obtida do gráfico no ponto onde $s + \sqrt{s} = 2$. Da inclinação da reta do gráfico $(s + \sqrt{s} - p_0/q_0)$ versus a dose, pode ser obtido a r_v .

Os valores de s obtidos experimentalmente foram utilizados num programa de computador utilizado por Olejniczak *et al.* [39] que calcula diretamente os valores de r_g , r_v , e p_0/q_0 . A curva de $(s + \sqrt{s})$ em função $(r_g + r_v)/(r + r_v)$ traçada pelo programa para o SCC irradiado com raios γ é mostrada na Figura 23. Foram encontrados os valores de $r_g = 9,75\text{kGy}$ (D_g); de $r_v = -9,61\text{kGy}$ (D_v) e de $p_0/q_0 = 0,21$ para o SCC irradiado com raios γ .

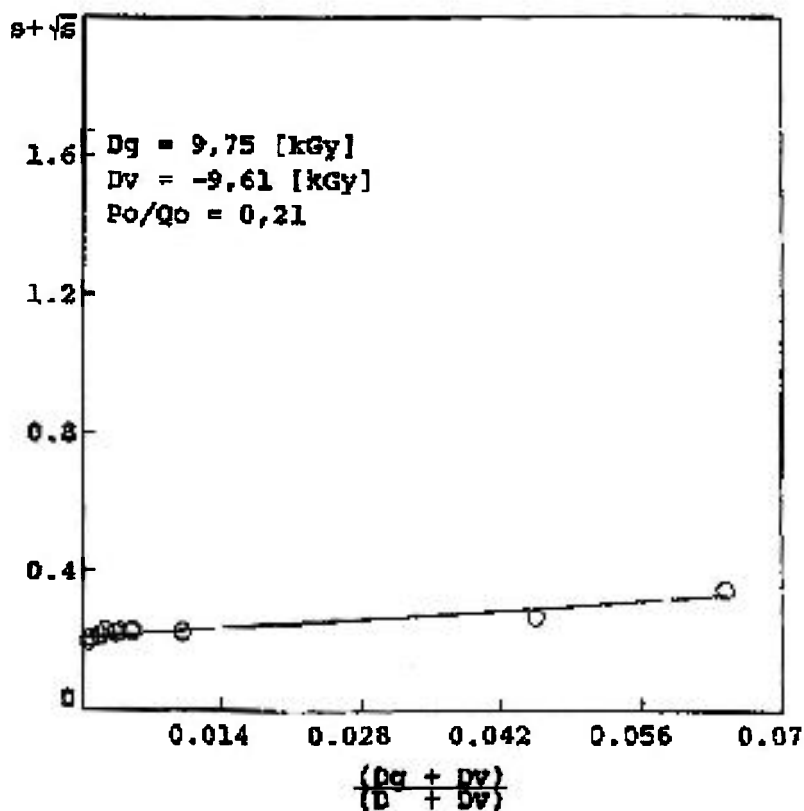


Figura 23 - Variação de $(s + \sqrt{s})$ em função $(r_g + r_v)/(r + r_v)$ do SCC irradiado com raios γ .

Segundo Olejniczak *et al.* [39] quando a curva $s + \sqrt{s}$ é côncava, $R < 2$ então r_v é negativo, significando que seria necessária uma certa dose para chegar $R=2$. Assim pelo valor encontrado negativo de r_v , é necessário uma dose de 9,61kGy para que se consiga atingir $R=1,84$ para o SCC irradiado com raios γ . Como p_0/q_0 , que é 0,21 verifica-se a predominância da reticulação.

A Figura 24 mostra a curva traçada pelo programa de $(s + \sqrt{s})$ em função $(r_g + r_v)/(r + r_v)$ do SCC irradiado com elétrons.

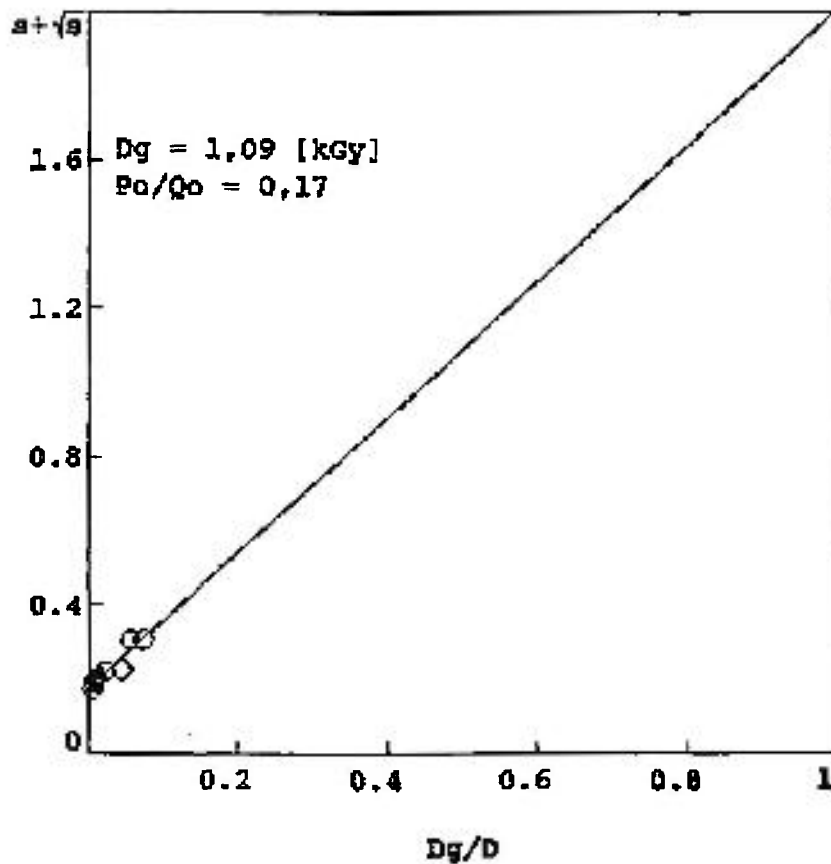


Figura 24 - Variação de $(s + \sqrt{s})$ em função $(r_g + r_v)/(r + r_v)$ do SCC irradiado com elétrons.

Para o SCC irradiado com elétrons, foram encontrados os valores de $r_g = 1,09\text{kGy}$; de $r_v = -0,01\text{kGy}$ e de $p_0/q_0 = 0,17$. Verifica-se que o valor de r_g do

SCC irradiado com elétrons é bem menor do que com raios γ , pois a TD do processo com elétrons, da ordem de 10^5 mais alta, faz com que os eventos ocorram de maneira mais rápida. Já o valor de r_v é praticamente nulo, mostrando que TD influencia de modo a que o SCC atinja $R=1,84$ sem a necessidade de r_v . O valor encontrado para po/qo , é de 0,17. Verifica-se que também ocorre a predominância da reticulação, só que com uma redução da relação po/qo de 4%.

Miller [30] explica que as recombinações dos radicais provenientes da cisão da cadeia principal podem ser influenciadas pelo aumento da viscosidade que conduz a valores mais altos de $G(x)$ e reduz os valores da relação po/qo quando comparados ao dímero. A sílica pirogênica presente no SCC aumenta a viscosidade e, por isto os valores da relação po/qo são baixos.

Embora os valores encontrados da r_g de 9,75kGy e 1,09kGy para o SCC irradiado com raios γ e feixe de elétrons respectivamente, observa-se na Figura 22 que conforme aumenta a dose já começa a se formar polímero insolúvel e, em cerca de 13kGy, se forma um polímero praticamente insolúvel. Isto mostra a coerência do valor encontrado da r_g para o SCC irradiado com feixe de elétrons mas não é coerente com raios γ . Pode ter sido devido a algum problema no cálculo feito pelo programa de computador utilizado.

Para se determinar a densidade de reticulação (V_e) do SCC, foram realizados ensaios de intumescimento, que é um método freqüentemente utilizado em polímeros reticulados, pois é uma situação onde ocorre a redução da solubilidade [17]. É baseado no intumescimento máximo em solventes de parâmetro de solubilidade (μ) conhecidos. O μ , inicialmente, era utilizado para caracterizar as forças de interação entre líquidos, é definido como a energia de vaporização (E_v) por unidade de volume do sistema. Este parâmetro foi estendido para os sistemas de soluções de polímeros. Este μ , que é o parâmetro de interação polímero-solvente, é proporcional à coesão do material ou à força de atração entre as moléculas que o compõem. A interação e o intumescimento serão máximos quando o μ do polímero for igual ao μ do solvente [41].

A fração de volume do polímero intumescido ao equilíbrio (V_2) foi calculada utilizando-se a Equação 36 [42].

$$V_2 = \frac{\frac{1}{\rho_b}}{\frac{m}{\rho_s} + \frac{1}{\rho_b}} \quad (36)$$

onde: m é a massa do solvente (foi utilizado o tolueno neste trabalho) absorvido por grama de borracha e ρ_b e ρ_s correspondem respectivamente às densidades da borracha ($1,12 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$) e do solvente, no caso tolueno.

Sendo V_1 (cm^3/mol) o volume molar do tolueno, foi calculada a V_e em moles de reticulações efetivas por volume (cm^3), utilizando-se a Equação 37 [43].

$$V_e = \frac{2,303 \log(1 - V_2) + V_2 + \mu V_2^2}{V_1 \left(V_2^{\frac{1}{3}} - \frac{V_2}{2} \right)} \quad (37)$$

Segundo Delides e Shepherd [44] o aumento da V_e com a dose provoca um aumento linear dos valores de μ . Por isso para cada dose tem-se um valor de μ . Estes valores de μ foram calculados usando a Equação 38, que é a equação da reta dos dados obtidos por Delides e Shepherd [44].

$$\mu = 1,25 \times 10^{-4} r + 0,4806 \quad (38)$$

A Tabela 3 lista os valores calculados de μ para as dose utilizados nas amostras para que pudessem ser determinadas as respectivas V_e .

Tabela 3 - Valores do parâmetro de solubilidade (μ) em função da dose.

DOSE (kGy)												
12	13	15	20	25	40	50	55	75	100	150	200	300
0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,49	0,49	0,49	0,49	0,50	0,50	0,52

Após calculados os valores de V_e em mol/cm³ para cada dose, a partir da Equação 37, estes valores foram divididos pela ρ_b , que é de $1,12 \times 10^3$ kg/m³, para que o valor de V_e seja em kmol/kg. A Tabela 4 mostra os valores de V_e em kmol/kg para o SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons.

Tabela 4 - Efeito da dose na densidade de reticulação (V_e) do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons.

DOSE (kGy)	V_e (10^5 kmol/kg)	
	RAIOS γ	FEIXE DE ELÉTRONS
0	0	0
12	7,1	-
13	10,7	-
15	-	10,0
20	-	12,1
25	24,2	17,0
40	27,7	-
50	33,4	34,8
55	31,2	-
75	33,9	-
100	40,2	49,1
150	-	58,9
200	48,2	64,3
300	59,8	91,1

A Figura 25 mostra o efeito da dose e da TD na V_e do SCC. Observa-se que para o SCC irradiado com raios γ , há um acentuado aumento da V_e até 30 kGy. Acima desta dose, o aumento passa a ser menos acentuado. Kuzminsky *et al.* [45] explicam que é devido ao efeito da reticulação sobre a reatividade dos radicais, porque com o aumento da V_e ocorre o decréscimo da possibilidade da formação

de radicais poliméricos, pois os radicais H. e $\cdot\text{CH}_3$ não podem sair da estrutura polimérica e reagir.

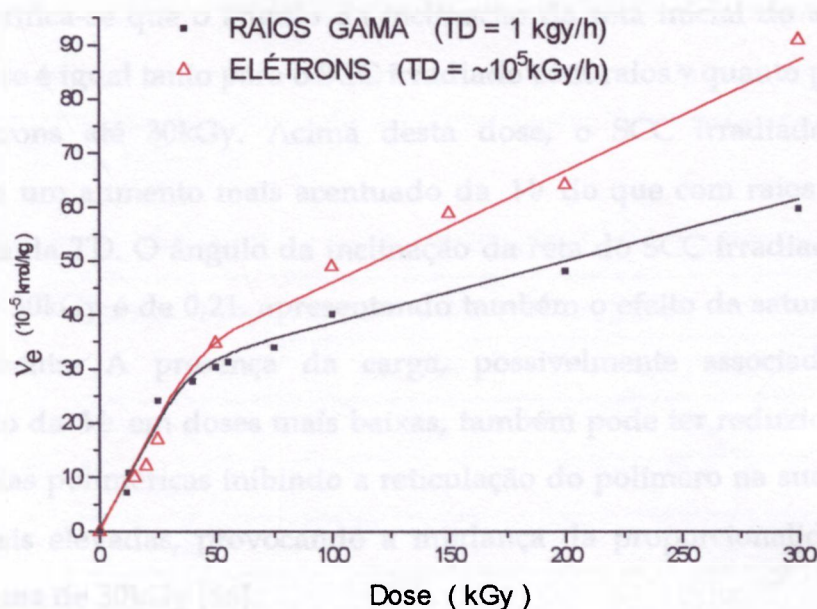


Figura 25 - Efeito da dose e da taxa de dose (TD) na densidade de reticulação (V_e) do SCC.

Rosiak *et al.* [42] obtiveram diretamente o valor $G_{(x)}$ da tangente da curva V_e (obtida por intumescimento) versus a dose. Observa-se na Figura 25, que a curva da V_e do SCC irradiado com raios γ e com elétrons, é constituída de duas retas com ângulos de inclinação diferentes, indicando que o aumento da V_e com a dose tem uma proporção até 30kGy e depois desta dose muda a proporção. Pelos resultados obtidos a partir da curva experimental, até a dose citada o $G_{(x)}$ é de 0,77 e muda para 0,11 com o aumento da dose, devido ao efeito de saturação citado por Delides e Shepherd [44] onde ocorre uma considerável redução dos valores de G em doses elevadas. Os valores encontrados em literatura [44] para o $G_{(x)}$ variam entre 1,6 a 4,5. Segundo Miller [30] o oxigênio inibe a reticulação do PDMS em cerca de um terço do valor de $G_{(x)}$ na ausência de oxigênio. Como as irradiações foram efetuadas na presença de ar, os valores encontrados de $G_{(x)}$ podem ter sido

influenciados pela atmosfera. Apesar de estar presente em considerável teor, a literatura [30] cita que a carga não reage com o PDMS irradiado. Mas a sua presença pode reduzir a mobilidade das cadeias poliméricas e inibir a reticulação do polímero na sua vizinhança levando a valores menores de $G_{(x)}$ [46].

Verifica-se que o ângulo da inclinação da reta inicial do aumento da V_e com a dose é igual tanto para o SCC irradiado com raios γ quanto para o irradiado com elétrons até 30kGy. Acima desta dose, o SCC irradiado com elétrons apresenta um aumento mais acentuado da V_e do que com raios γ , mostrando a influência da TD. O ângulo da inclinação da reta do SCC irradiado com elétrons acima de 30kGy é de 0,21, apresentando também o efeito da saturação observado anteriormente. A presença da carga, possivelmente associado ao aumento acentuado da V_e em doses mais baixas, também pode ter reduzido a mobilidade das cadeias poliméricas inibindo a reticulação do polímero na sua vizinhança em doses mais elevadas, provocando a mudança da proporcionalidade da V_e em doses acima de 30kGy [46].

Apesar de Delides e Shepherd [44] terem concluído que, pelos estudos feitos até o momento, o aumento da V_e para o PDMS é proporcional à dose, mas independe da massa molar e do tipo e intensidade da radiação, pode-se observar a influência da TD sobre a V_e somente acima de 30kGy. Esta influência da TD já não pôde ser observada na Figura 22, indicando que o método de determinação da V_e por intumescimento é mais sensível do que o método de determinação da s por extração.

Acima da r_g , as propriedades dependem da alteração da massa molar entre as reticulações das cadeias \overline{M}_c , que decresce com o aumento da dose [47]. Rosiak *et al.* [42] relacionam a V_e com \overline{M}_c entre os segmentos levando em conta os finais das cadeias, que é o dobro do número inicial de moléculas, e a $\overline{M}_{n(0)}$, usando a Equação 39.

$$V_e = \frac{1}{\bar{M}_c} - \frac{2}{\bar{M}n_{(0)}} \quad (39)$$

Assim,

$$\bar{M}_c = \frac{\bar{M}n_{(0)}}{\bar{M}n_{(0)}V_e + 2} \quad (40)$$

Substituindo os valores encontrados de V_e , determinados experimentalmente, os valores de \bar{M}_c foram calculados pela Equação 40, que são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Massa molar entre reticulações (\bar{M}_c) em função da dose.

DOSE (kGy)	\bar{M}_c (10^3 kg/kmol)	
	RAIOS γ	ELÉTRONS
12	12,8	-
13	8,74	-
15	-	9,32
20	-	7,77
25	4,03	5,65
40	3,52	-
50	3,22	2,81
55	3,13	-
75	2,89	-
100	2,44	2,01
150	-	1,68
200	2,04	1,54
300	1,65	1,09

A Figura 26 mostra o efeito da dose e da TD sobre o valor de \bar{M}_c . Este decréscimo de \bar{M}_c com a dose não depende da TD. A \bar{M}_c decresce sempre, e o decréscimo é mais acentuado até 30kGy.

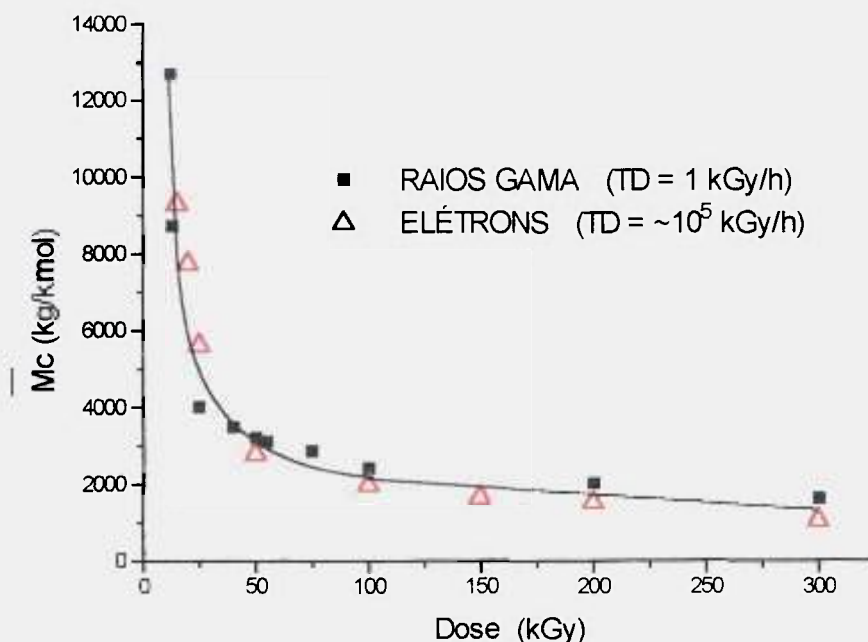


Figura 26 - Efeito da dose e da taxa de dose (TD) sobre \bar{M}_c .

Apesar de ser observado na Figura 22 que, com cerca de 13kGy, a reticulação ocorrida foi o suficiente para impedir a solubilização do SCC, observa-se na Figura 25 que a V_e continua aumentando. Isto mostra que acima dos 13kGy as reticulações que ocorrem são predominantemente intramoleculares, uma vez que \bar{M}_c diminui.

5.4 - PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades macroscópicas dos polímeros, tais como as propriedades mecânicas devem estar dentro de uma faixa específica, adequada para aquela aplicação, sendo as mais importantes as resistências à tração, à compressão, à

flexão e ao impacto, além da dureza, da resistência à abrasão e à propagação do rasgo [4]. Estas propriedades variam com o grau de reticulação do polímero.

Também a presença da carga influi nas propriedades mecânicas dos polímeros. As sílicas pirogênicas quando adicionadas à borracha de silicona para reforçá-la e para extendê-la, aumentam a dureza e a viscosidade. Os grupos hidroxila isolados na superfície da carga de sílica levam à formação de ligações de hidrogênio entre a superfície da carga e o polímero de silicona contribuindo para a produção de borrachas com alto alongamento [2]. Não foi possível executar os ensaios mecânicos no SCC não irradiado, pois, neste estado, as suas propriedades plásticas não permitem que sejam oferecidas respostas aos ensaios realizados.

A Tabela 6 mostra os valores da resistência à tração (RT) e alongamento (AL) na ruptura, resistência de propagação do rasgo (RR) e dureza Shore A (DS_A) no SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons. Nos itens seguintes serão discutidos o efeito da dose e da TD em cada uma destas propriedades.

Tabela 6 - Propriedades mecânicas do SCC irradiado

TIPO DE RADIACÃO	PROPRIE- DADE	DOSE (kGy)															
		0	12	13	15	20	25	31	40	50	55	75	100	125	150	200	300
γ	DS _A	0	-	35	-	-	50	56	51	-	57	58	61	-	-	65	73
	RT (MPa)	-	8,3	-	-	-	6,4	-	-	5,2	-	4,9	5,2	-	-	4,3	3,2
	AL (%)	-	2900	-	-	-	779,7	-	582,0	432,8	471,8	389,2	427,0	-	-	227,4	81,2
	RR (N/mm)	-	27,0	-	-	-	14,7	-	-	10,3	-	8,2	7,1	-	-	3,9	3,0
ELÉTRONS	DS _A	0	-	-	-	-	40	-	-	53	-	55	61	-	-	70	78
	RT (MPa)	-	-	-	8,4	6,7	7,0	-	-	6,3	-	5,3	5,0	4,5	3,9	2,5	1,0
	AL (%)	-	-	-	1550	1165	1312	-	-	840,2	-	568,3	250	180,6	127,6	101,3	31,7
	RR (N/mm)	-	-	-	-	-	19,5	-	-	8,5	-	6,6	5,2	-	-	2,3	1,1

DS_A - Dureza Shore A.

RT - Resistência à tração na ruptura.

AL - Alongamento na ruptura.

RR - Resistência de propagação do rasgo

5.4.1 - ENSAIOS DE TRAÇÃO

5.4.1.1 - RESISTÊNCIA DE PROPAGAÇÃO DO RASGO

A Figura 27 mostra o efeito da dose na RR do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons. A RR decresce sempre com o aumento da dose, mas ocorre uma queda acentuada da RR até cerca de 50kGy. Acima desta dose diminui mas não tão acentuadamente. Não ocorre a influência da TD sobre a RR.

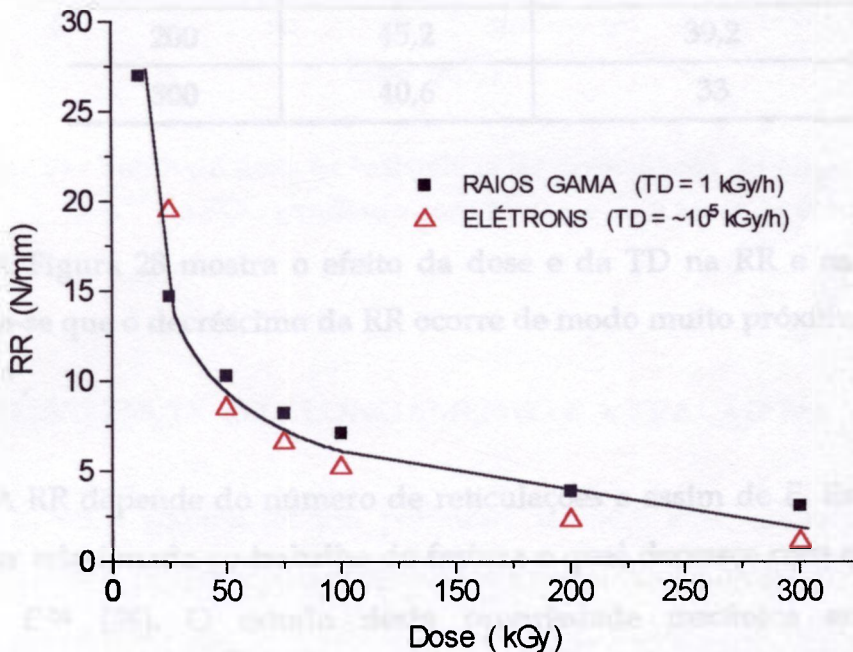


Figura 27 - Efeito da dose e da taxa de dose (TD) na resistência de propagação do rasgo (RR) do SCC.

Dakin [47] cita que as propriedades dependem da alteração de $\bar{M}c$. Esta dependência varia de acordo com a propriedade estudada. Assim, E aumenta com $\bar{M}c^{-1}$, a RT decresce, a RR e o AL decrescem com $\bar{M}c^{1/2}$ e a DS_A aumenta com $\bar{M}c^{-2/3}$. A Tabela 7 mostra os valores de $\bar{M}c^{1/2}$ para o SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons.

Tabela 7 - Efeito da dose na raiz quadrada da massa molar média entre reticulações ($\overline{Mc}^{1/2}$) do SCC irradiado com raios γ e feixe de elétrons.

DOSE (kGy)	$\overline{Mc}^{1/2}$	
	RAIOS γ	FEIXE DE ELÉTRONS
12	113	
15	--	96,6
25	63,5	75,2
50	56,7	53
75	53,7	--
100	49,4	44,8
150	--	40,9
200	45,2	39,2
300	40,6	33

A Figura 28 mostra o efeito da dose e da TD na RR e na $\overline{Mc}^{1/2}$ do SCC. Observa-se que o decréscimo da RR ocorre de modo muito próximo ao decréscimo de $\overline{Mc}^{1/2}$.

A RR depende do número de reticulações e assim de E . Esta dependência pode ser relacionada ao trabalho de fratura o qual decresce com o decréscimo de $\overline{Mc}^{1/2}$ e $E^{-1/2}$ [48]. O estudo desta propriedade mecânica em particular é importante, devido à utilização posterior do artefato. É importante notar que, quando o SCC é reticulado pela radiação ionizante, a sua RR decresce sempre, indicando que com o aumento da dose torna-se mais fácil a propagação do rasgo.

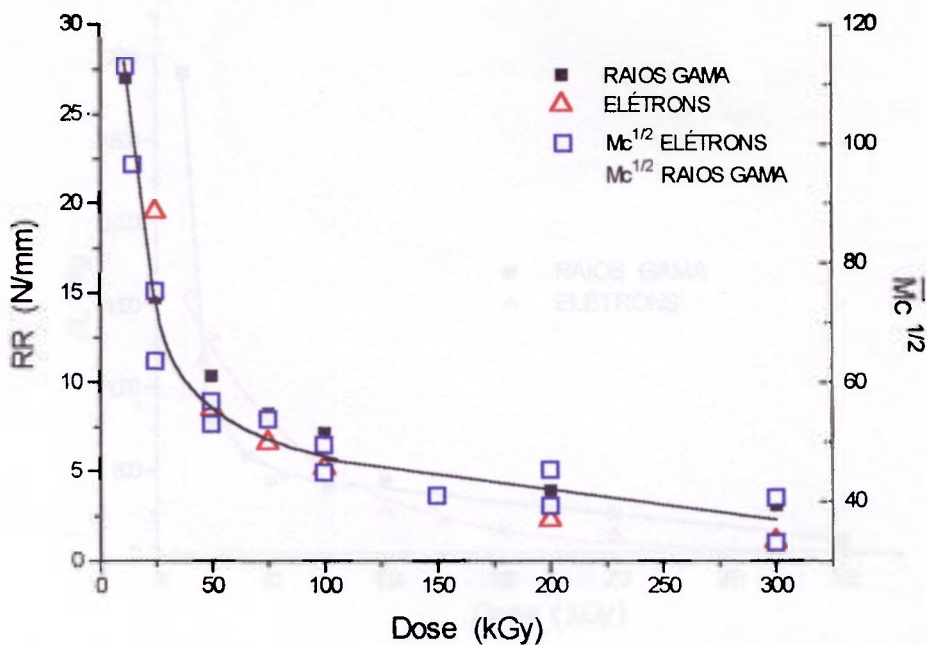


Figura 28 - Efeito da dose na resistência de propagação do rasgo (RR) e no $\overline{Mc}^{1/2}$ do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons.

5.4.1.2 - RESISTÊNCIA AO ALONGAMENTO E À TRAÇÃO NA RUPTURA

O E , ou a rigidez de um polímero, também está em função de forças intermoleculares, grupos endurecedores (tais como cargas de reforço) e aditivos, e aumenta com o aumento da V_c . Quanto maior o E , maior a resistência do material para ser alongado. Como os elastômeros possuem baixo valor do E , são possíveis alongações de algumas centenas de vezes antes da ruptura [49, 50].

A Figura 29 mostra o efeito da dose no AL do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons. Observa-se que o AL do SCC irradiado possui valores de 1500% para feixe de elétrons e 3000% para raios γ nas doses iniciais e decresce acentuadamente até 50kGy com raios γ , e 100kGy com feixe de elétrons. Acima destas doses, este decréscimo passa a ser menos acentuado.

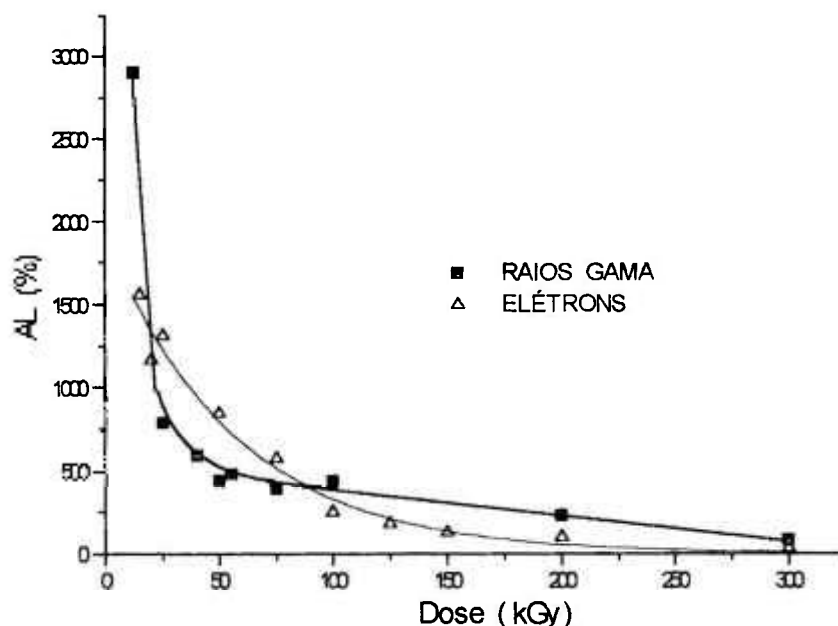


Figura 29 - Efeito da dose no alongamento na ruptura (AL) do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons.

O SCC irradiado com elétrons possui valores maiores de AL do que com raios γ , na faixa entre 20 e 90kGy, Figura 29. Fora deste ponto o comportamento se inverte, mostrando o efeito da TD sobre o AL.

A Figura 30 mostra o efeito da dose e da TD sobre a RT do SCC. A RT decresce sempre e, até 25kGy este decréscimo é mais acentuado para tanto com raios γ quanto com feixe de elétrons. Observa-se que, no intervalo entre 25 e 100kGy, o decréscimo da RT do SCC irradiado com raios γ é um pouco mais acentuado. Acima de 100kGy os valores da RT são mais baixos para o mesmo valor de dose quando o SCC é irradiado com elétrons, pois o decréscimo da RT ocorre de maneira mais acentuada. A RT do SCC não irradiado é zero, é esperado que a RT aumente até um ponto máximo e depois sofra decréscimo. Não foi possível observar este aumento porquê nas doses abaixo de 12kGy os corpos de prova não sofreram rompimento até o limite de afastamento das garras do equipamento.

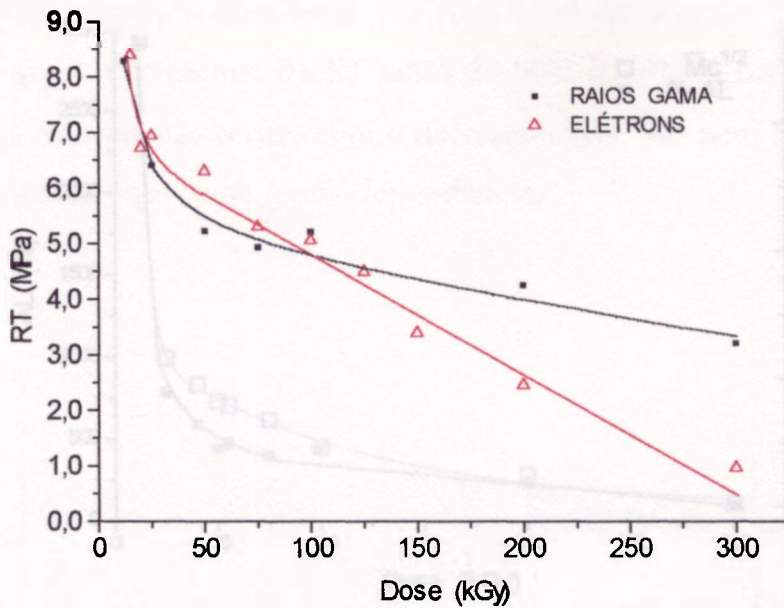


Figura 30 - Efeito da dose na resistência à tração na ruptura (RT) do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons.

A queda acentuada da RT, Figura 30, ocorre nas mesmas doses onde ocorre o aumento acentuado da V_e , Figura 25. A mesma influência da TD sobre a V_e também é observada sobre a RT.

A conformação preferida para o PDMS é a trans, que faz com que as metilas fiquem separadas a uma distância que as torna fortemente atrativas. As repulsões estéricas são reduzidas pelas ligações relativamente longas (1,89Å) e pelos amplos ângulos da ligação Si-O-Si (143°). Quando o PDMS é alongado, isto requer um aumento no número das formas gauche de energia maior [51]. Após a formação da rede, diminui a mobilidade das cadeias com o aumento excessivo da V_e , e isto faz com que a força necessária para romper seja cada vez menor, pois não se consegue mais alongar as cadeias, que já estão ligadas umas às outras.

Nas Figuras 31 e 32 pode ser observado o comportamento da $\overline{M}_c^{1/2}$ comparado ao AL quando o SCC é irradiado com raios γ e feixe de elétrons respectivamente.

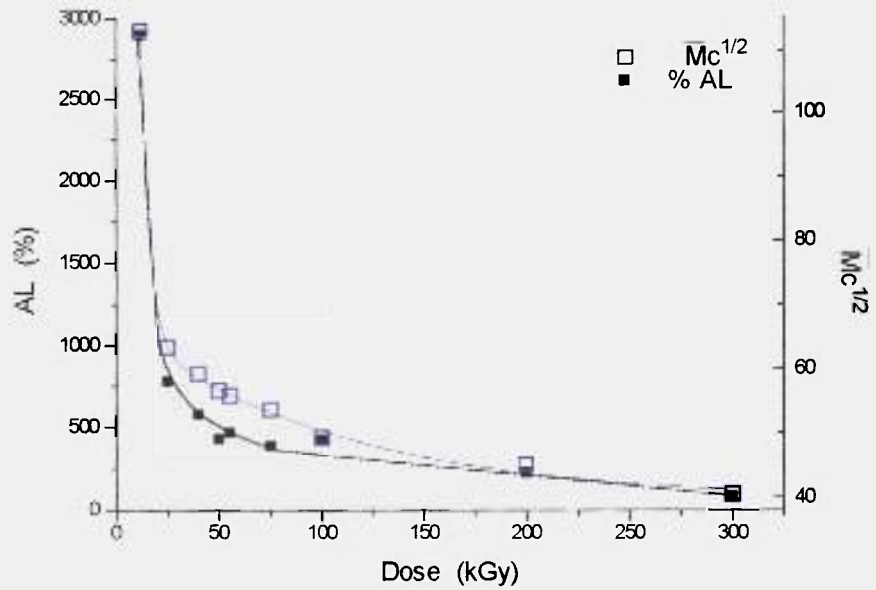


Figura 31 - Efeito da dose no alongamento na ruptura (AL) e no $\overline{Mc}^{1/2}$ do SCC irradiado com raios γ .

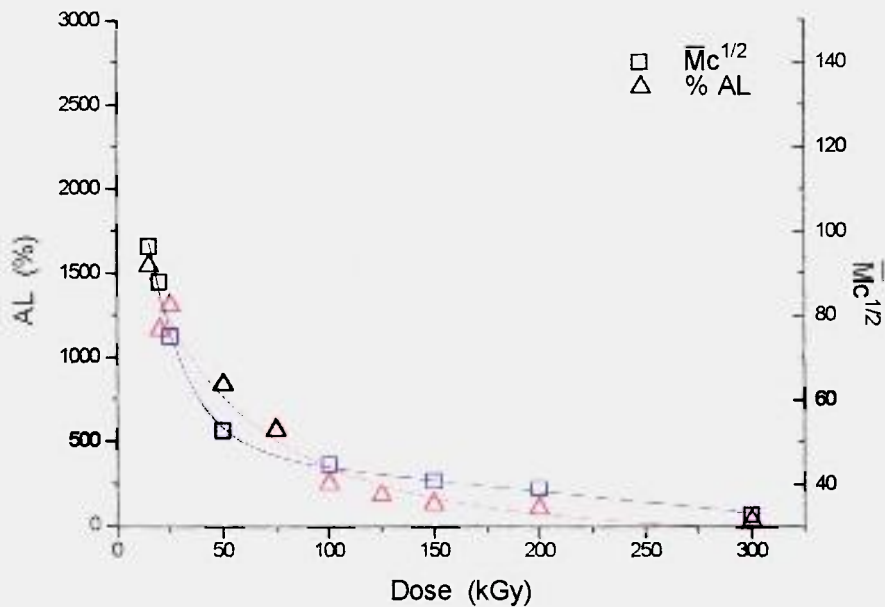


Figura 32 - Efeito da dose no alongamento na ruptura (AL) e no $\overline{Mc}^{1/2}$ do SCC irradiado com feixe de elétrons.

Observa-se que, tanto a RT, quanto a \overline{Mc} do SCC irradiado, decrescem com a dose. Dakin [47] cita que a RT decresce com o decréscimo de \overline{Mc} , mas não explica como ocorre esta dependência. As Figuras 33 e 35 mostram o efeito da

dose na RT e no \overline{Mc} e as Figuras 34 e 36 mostram o efeito da dose na RT e no $\overline{Mc}^{1,2}$ do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons respectivamente. Observa-se que o decréscimo da RT tanto do SCC irradiado com raios γ quanto com feixe de elétrons não ocorre com o decréscimo da \overline{Mc} nem da $\overline{Mc}^{1,2}$, não foi possível encontrar aqui como é esta dependência.

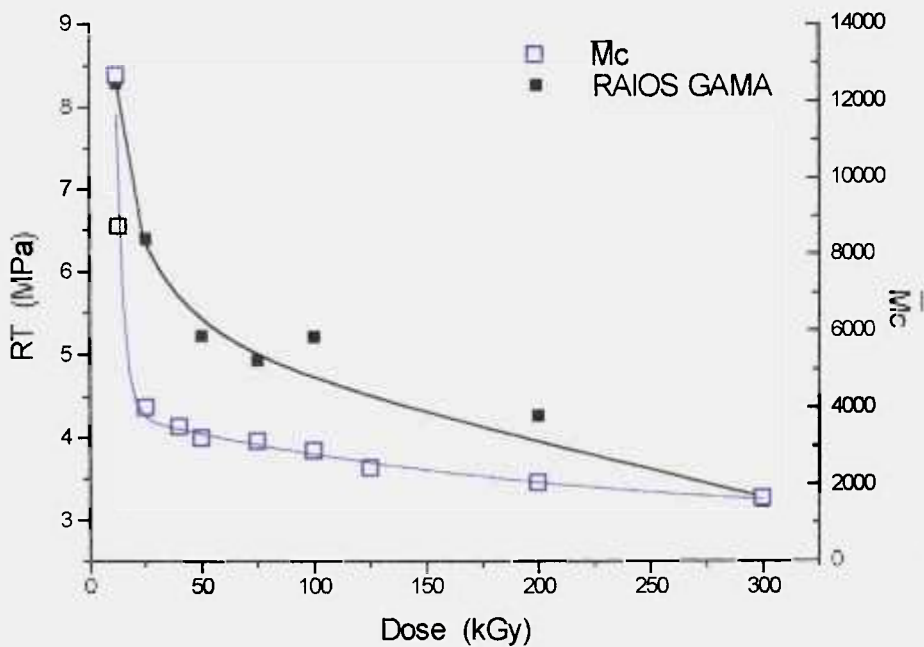


Figura 33 - Efeito da dose na resistência à tração na ruptura (RT) e no \overline{Mc} do SCC irradiado com raios γ .

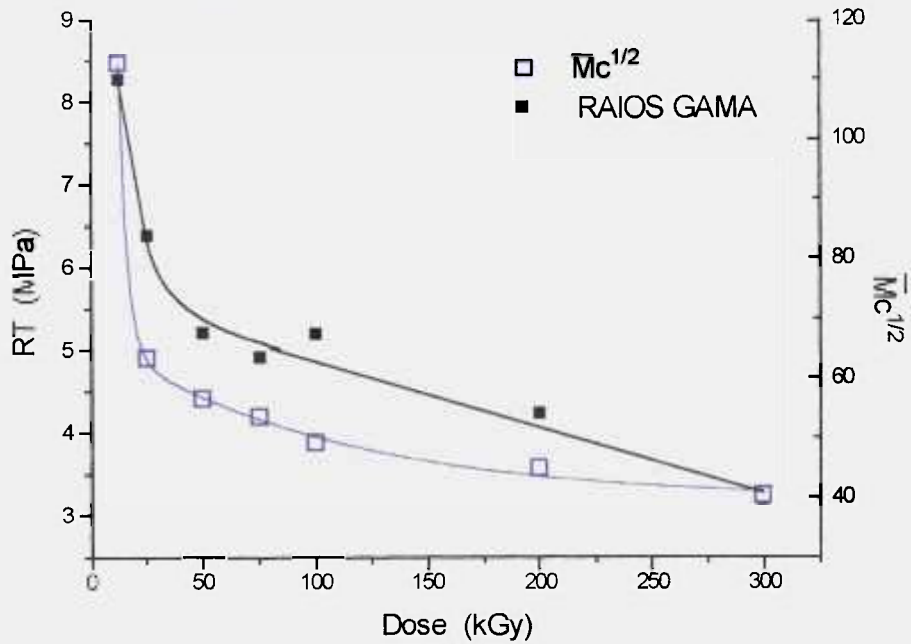


Figura 34 - Efeito da dose na resistência à tração na ruptura (RT) e no $\overline{Mc}^{1/2}$ do SCC irradiado com raios γ .

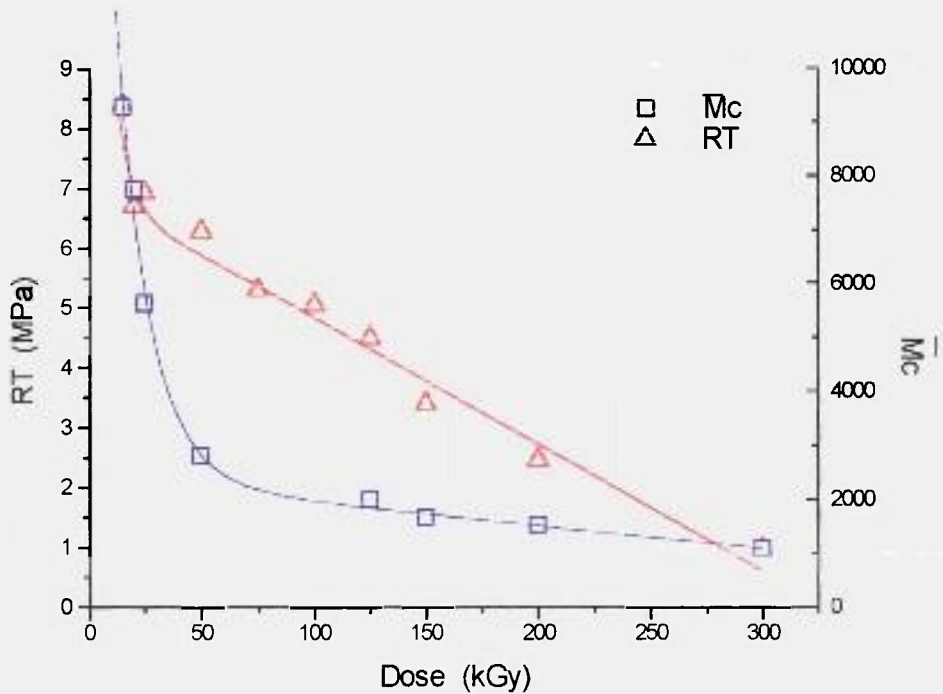


Figura 35 - Efeito da dose na resistência à tração na ruptura (RT) e no \overline{Mc} do SCC irradiado com feixe de elétrons.

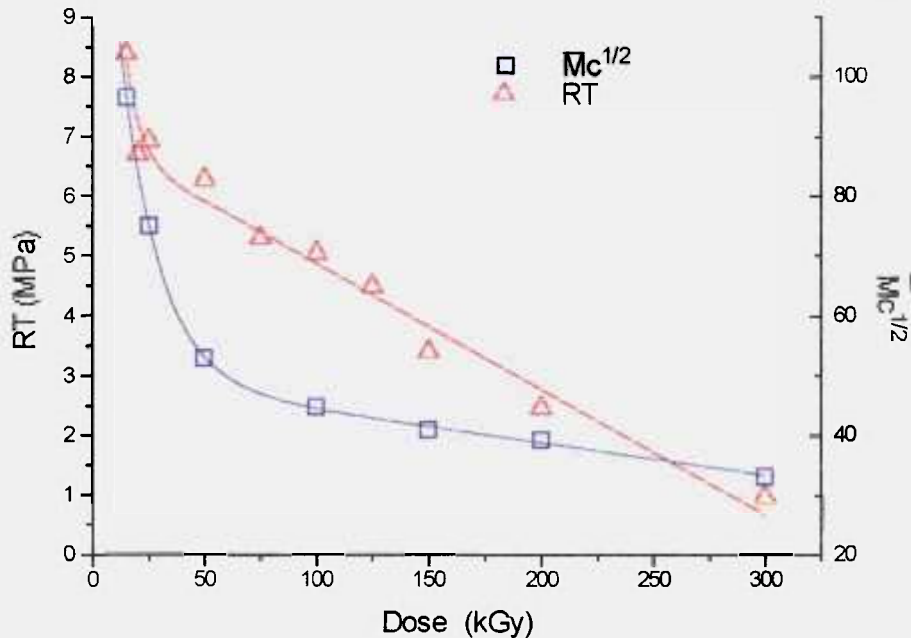


Figura 36 - Efeito da dose na resistência à tração na ruptura (RT) e no $\bar{M}_c^{1/2}$ do SCC irradiado com feixe de elétrons.

5.4.2 - DUREZA SHORE A

O intervalo de DS_A para a aplicação prática se encontra entre 25 e 75. Atinge-se esta faixa pela combinação das características moleculares e cargas inertes [2]. A Figura 37 apresenta o efeito da dose na DS_A do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons mas não mostra o efeito da TD porque as curvas são coincidentes. Ocorre sempre o aumento da DS_A , o qual é mais acentuado até próximo de 50kGy. A partir desta dose, o aumento passa a ser menos acentuado. O aumento da V_e faz com que as cadeias poliméricas fiquem ligadas de forma que aumente cada vez mais a dificuldade da penetração do penetrador do durômetro, porque a penetração depende do afastamento das cadeias poliméricas.

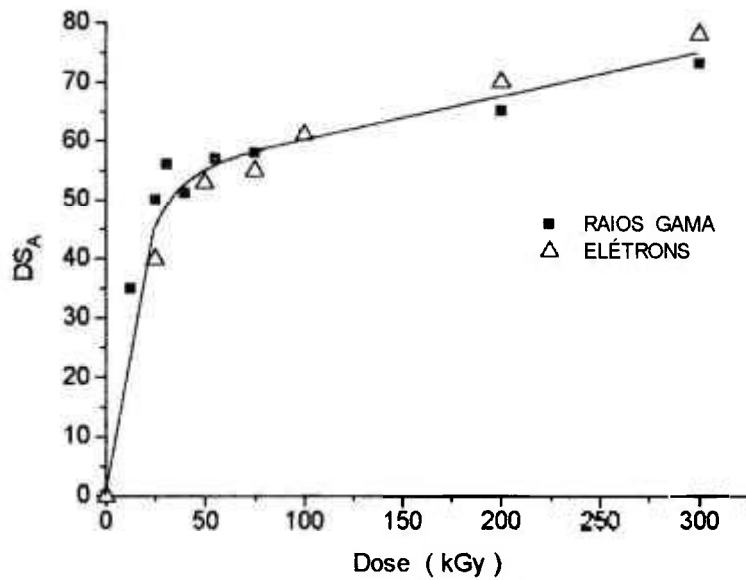


Figura 37- Efeito da dose na dureza Shore A (DS_A) do SCC.

A Tabela 8 mostra os valores de $\overline{Mc}^{-2/3}$ do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons.

Tabela 8 - Efeito da dose e da taxa de dose (TD) na $\overline{Mc}^{-2/3}$ do SCC.

DOSE (kGy)	$\overline{Mc}^{-2/3}$	
	RAIOS γ	FEIXE DE ELÉTRONS
12	0,00184	0,00226
13	0,00236	0,00255
25	0,00395	0,00315
31	--	--
40	0,00432	--
50	0,00459	0,00502
55	0,00468	--
75	0,00493	--
100	0,00551	0,00628
150	--	0,00709
200	0,00621	0,0075
300	0,00716	0,00945

A Figura 38 mostra a variação da DS_A e da $\overline{Mc}^{-2/3}$ com a dose para o SCC irradiado tanto com raios γ quanto com feixe de elétrons. Observa-se que o aumento da dureza é semelhante ao aumento da $\overline{Mc}^{-2/3}$, para ambos os tipos de radiação [47].

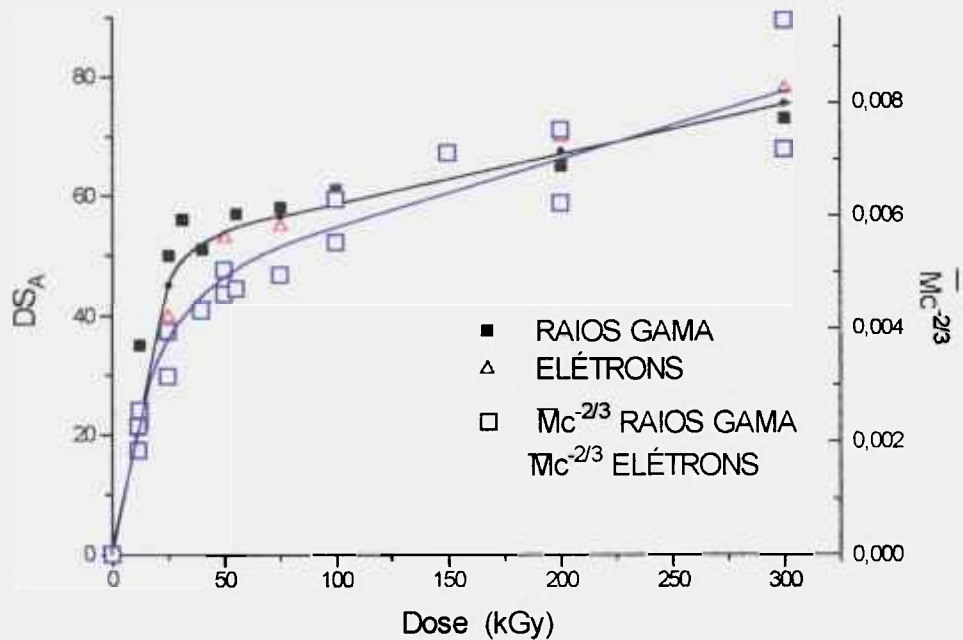


Figura 38 - Efeito da dose na dureza Shore A (DS_A) e no $\overline{Mc}^{-2/3}$ do SCC irradiado com raios γ e com feixe de elétrons.

A radiação ionizante afeta de forma diferente as propriedades mecânicas no intervalo de dose estudado. A RR, o AL e a RT decrescem sempre e, a DS_A aumenta sempre com o aumento da dose. Estas alterações são mais pronunciadas em doses mais baixas, até cerca de 50kGy, mostrando que estão relacionadas com o decréscimo da \overline{Mc} . O efeito da TD só pode ser observado sobre a RT e o AL, mostrando que estas propriedades são mais sensíveis a este efeito.

Além das propriedades mecânicas, as propriedades térmicas também são importantes quando leva-se em consideração a utilização dos polímeros. As alterações que ocorrem nas propriedades estruturais provocadas pela radiação

ionizante no SCC, também provocam alterações nas propriedades térmicas, que serão estudadas a seguir.

5.5 - COMPORTAMENTO TÉRMICO

5.5.1 - A INFLUÊNCIA DA CARGA NA ESTABILIDADE TÉRMICA

A TG permite uma análise rápida e efetiva da “composição básica” (óleo, polímero, negro de fumo e cargas minerais e/ou cinzas) dos compostos elastoméricos, devido às diferentes estabilidades térmicas relativas e volatilidade dos seus componentes básicos, quando submetidos ao aquecimento. Diferentes procedimentos de termogravimetria, envolvendo variações na atmosfera e razões de aquecimento, vêm sendo usadas para se determinar a influência da estrutura do polímero, da composição e dos sistemas de estabilização na estabilidade térmica [52].

As perdas de massa das curvas TG das Figuras 39 a 45 são dadas em porcentagem (TGA %) e as derivadas destas curvas (DrTGA) em mg/min.

A Figura 39 mostra a curva TG e a DTG do SSC em atmosfera de nitrogênio. A termodecomposição ocorre na faixa entre 663 e 863K. A DTG mostra que o evento ocorre em uma única etapa, com perda total de massa. Em atmosfera de ar, Figura 40, a decomposição inicia numa temperatura menor, a 603K.

Comparando-se as Figuras 39 e 40, observa-se na Figura 40, que Si da cadeia polimérica reage com o oxigênio do ar formando SiO_2 , com o teor de 36,1%.

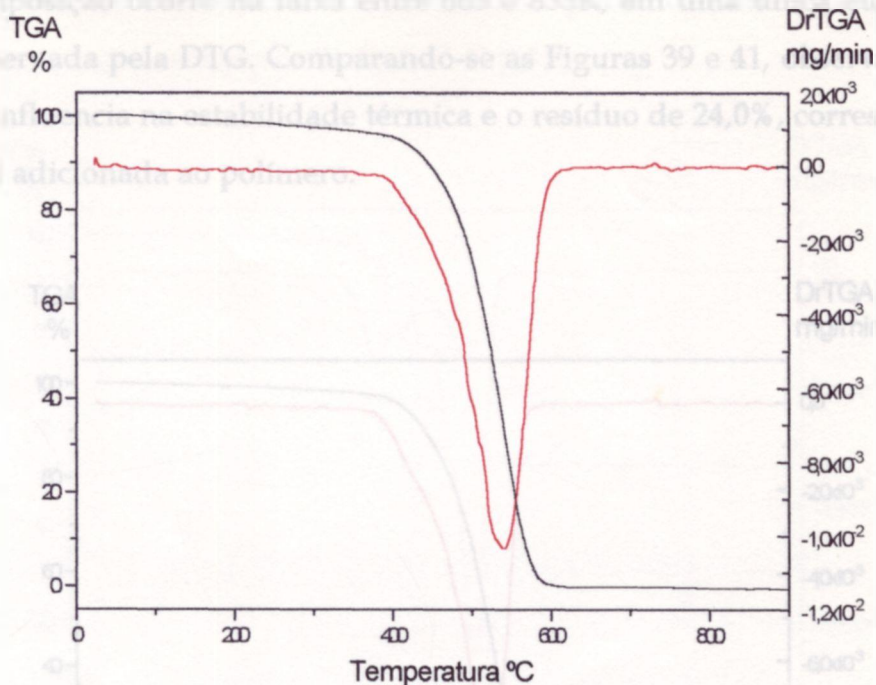


Figura 39 - Curva TG-DTG do SSC em nitrogênio.

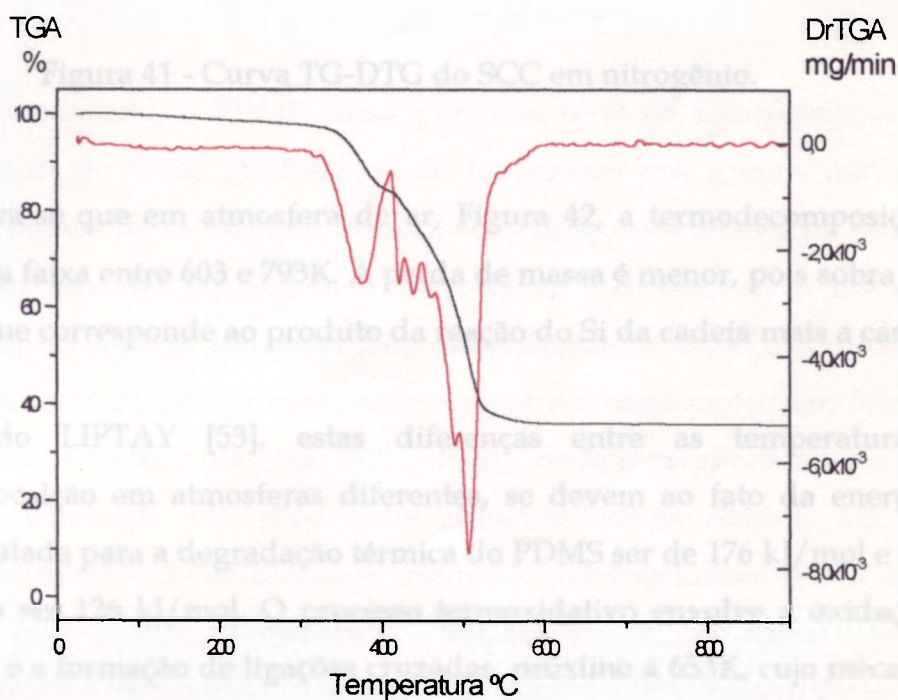


Figura 40 - Curva TG-DTG do SSC em ar

A curva TG do SCC obtida em atmosfera de nitrogênio, Figura 41, mostra

que a decomposição ocorre na faixa entre 663 e 833K, em uma única etapa, que pode ser observada pela DTG. Comparando-se as Figuras 39 e 41, observa-se que a carga não influencia na estabilidade térmica e o resíduo de 24,0%, corresponde à carga que foi adicionada ao polímero.

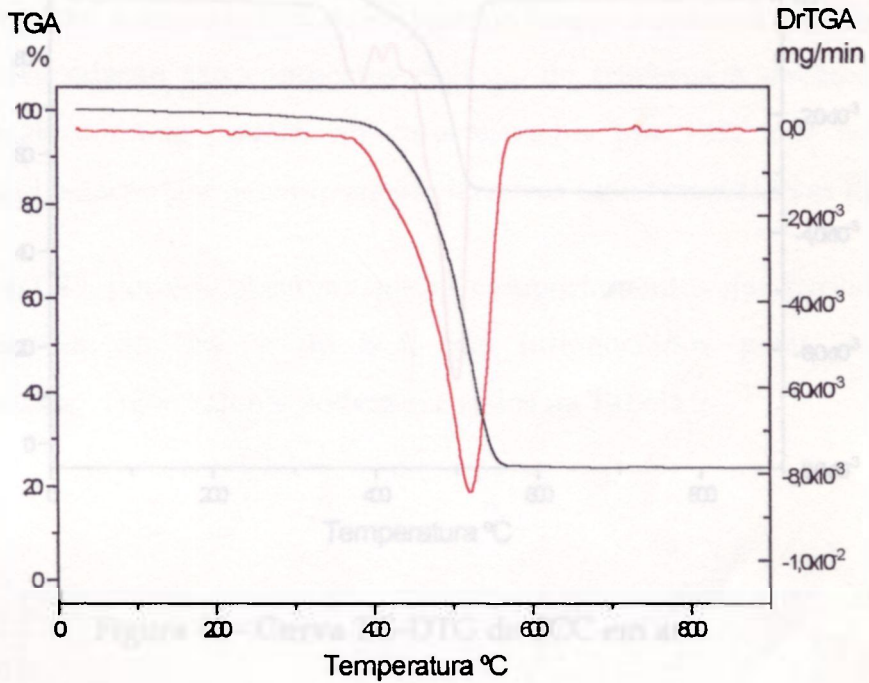


Figura 41 - Curva TG-DTG do SCC em nitrogênio.

Observa-se que em atmosfera de ar, Figura 42, a termodecomposição do SCC ocorre na faixa entre 603 e 793K. A perda de massa é menor, pois sobra 52,3% de resíduo, que corresponde ao produto da reação do Si da cadeia mais a carga.

Segundo LIPTAY [53], estas diferenças entre as temperaturas de termodecomposição em atmosferas diferentes, se devem ao fato da energia de ativação calculada para a degradação térmica do PDMS ser de 176 kJ/mol e para a termoxidação ser 126 kJ/mol. O processo termoxidativo envolve a oxidação do grupo metila e a formação de ligações cruzadas, próximo a 653K, cujo mecanismo pode envolver a quebra da ligação silício-metila, com a formação de radicais peróxi e hidroperóxi. A quebra da cadeia polimérica devido ao aquecimento, inicia-se na temperatura próxima a 673K e está restrita à cadeia principal do

polímero. A análise dos produtos volatilizados prova que são rompidas as ligações siloxano e não as ligações Si-C ou C-H [53].

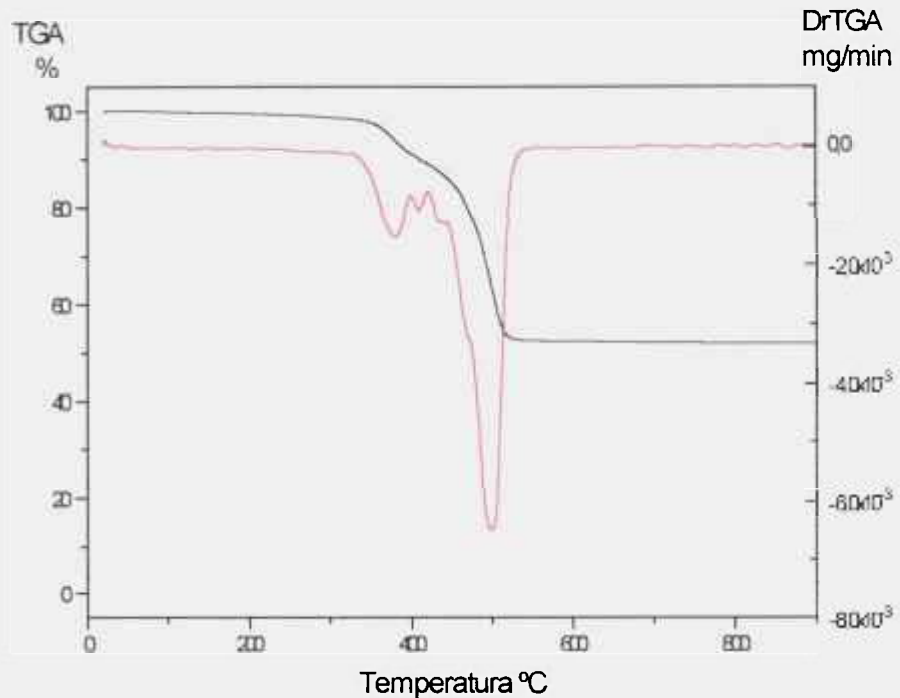


Figura 42 - Curva TG-DTG do SCC em ar.

Sob aquecimento, o PDMS passa por uma série de transformações, que ocorrem a partir de 503K: a) abstração de hidrogênio dos grupos metila com formação de pontos de reticulação, b) formação de grupos silanol na cadeia, c) abertura heterolítica das ligações Si-O das cadeias, e d) reações de troca entre grupos Si-O-Si de cadeias próximas [56]. Na ausência de ar, ocorre quebra do PDMS a cerca de 623K. Este processo acontece por rearranjo molecular, formando compostos cíclicos de fórmula geral $[(CH_3)_2SiO]_n$, onde n geralmente varia de 3 a 11. Predominantemente são produzidos dimetilsiloxanos cíclicos, em maior quantidade hexametilciclotrisiloxano e octametilciclotetrasiloxano (cerca de 70% do total), junto com pequenas quantidades de siloxanos lineares, hexametilsiloxano e octametilsiloxano. A formação do hexametilciclotrisiloxano em grande quantidade pode ser atribuída à baixa entalpia de ativação desta reação, que é consequência da estrutura em hélice da cadeia do polisiloxano,

devido à orientação dipolo-dipolo das ligações Si-O. A energia de ativação relativamente baixa do processo de quebra do polímero sugere que o rearranjo ocorre via estado de transição que diminui a barreira energética requerida normalmente para a quebra térmica da ligação [53, 55]. A degradação térmica do DMS, em atmosfera de N₂ e condições dinâmicas, foi investigada por Grassie e Macfarlane [56], que determinaram que a taxa de reação é maior a 716K e que os produtos de degradação são compostos cíclicos, de trímeros à decâmeros. Os elastômeros mais comuns podem ser caracterizados por DSC por meio dos processos de degradação por decomposições térmicas ou termoxidativas [58].

Na Figura 43, pode-se observar que os comportamentos das curvas TG de termodecomposição do SSC e do SCC são influenciados pelas diferentes atmosferas do forno, cujos valores podem ser vistos na Tabela 9.

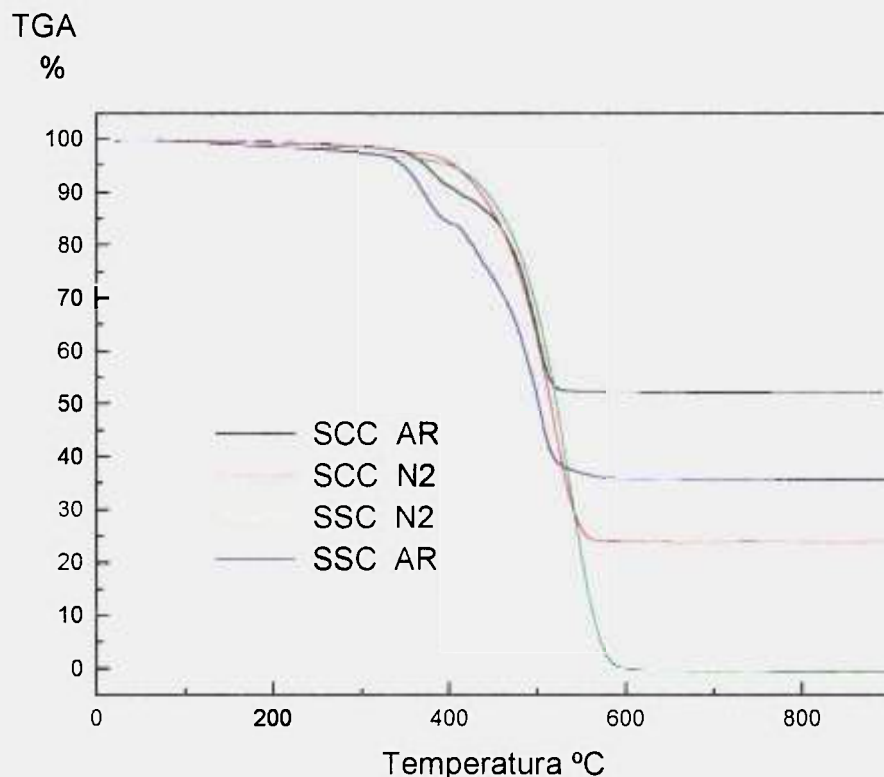


Figura 43 - Curvas TG do SSC e do SCC em atmosferas dinâmicas de ar e de nitrogênio.

A atmosfera determina a temperatura de início da termodecomposição, não havendo influência da presença da carga sobre este dado. Não há influência da

atmosfera sobre o final do evento na termodecomposição do SSC. Não se observa influência da carga na estabilidade térmica do SCC. Na termodecomposição do SCC, observa-se a influência da carga sobre o final do evento nas diferentes atmosferas e também sobre a faixa de termodecomposição, que termina em temperaturas menores que o SSC.

Tabela 9 - Influência das diferentes atmosferas sobre o intervalo de termodecomposição do SSC e do SCC.

Intervalo da Termodecomposição	SSC		SCC	
	AR	N ₂	AR	N ₂
Início (K)	603	663	603	663
Final (K)	863	863	793	833

A Tabela 9 mostra que a termodecomposição do SSC e do SCC em ar inicia-se na temperatura de 603K, e em atmosfera de N₂ na temperatura de 663K. O final do evento do SSC ocorre na temperatura de 863K tanto em atmosfera de ar quanto de N₂. Já o final do evento do SCC ocorre na temperatura de 793K em atmosfera de ar e em atmosfera de N₂ na temperatura de 833K.

Pode-se observar a estabilidade térmica relativa e o teor de resíduo dos materiais, obtido nas diferentes atmosferas, na Figura 43. Isto permite, diferenciar o SiO₂, proveniente da carga adicionada, do SiO₂ que é formado pela reação do Si da cadeia polimérica com o O₂ do ar, pois nota-se que, para cada material, obtém-se um teor de resíduo diferente em cada atmosfera. A Tabela 10 mostra os teores dos resíduos e das perdas de massa nas atmosferas de ar e N₂ na termodecomposição do SSC e do SCC.

Tabela 10 - Teor dos resíduos e das perdas de massa do SSC e do SCC nas atmosferas de N₂ e de ar.

TEOR	SSC		SCC	
	AR	N ₂	AR	N ₂
Massa (mg)	5,759	5,860	5,363	5,628
Perda de massa (%)	63,9	100,4	47,7	76,0
Resíduo (%)	36,1	0	52,3	24,0

Por meio dos teores de resíduo, calculados a partir dos dados das curvas TG das amostras SCC, obtidas sob diferentes atmosferas, pode-se calcular estequiometricamente o teor de SiO₂ correspondente à carga e aquele formado pela reação do Si da cadeia molecular com o O₂ do ar. Partindo-se de 52,3% de resíduo, que corresponde ao teor total de SiO₂, Figura 42, e subtraindo-se 24,0% referente à carga (resíduo da Figura 41) obtém-se 28,3% de SiO₂ que corresponde ao Si proveniente do polímero. Esse valor está contido em 76,0% (perda de massa do SCC), que descontado o teor de carga e calculando-se o teor correspondente de SiO₂ proveniente da reação da cadeia polimérica, chega-se ao valor de 37,2% de SiO₂. Comparando-se com o valor obtido pela curva TG do polímero sem carga em atmosfera de ar, Figura 40, observa-se uma ligeira diferença entre os valores cujo excedente provavelmente corresponde ao Si dos aditivos.

Como a radiação ionizante promove a formação de uma rede tridimensional do SCC, estudaremos o efeito da dose na sua estabilidade térmica.

5.5.2 - A INFLUÊNCIA DA DOSE NA ESTABILIDADE TÉRMICA

Grande parte das aplicações da termogravimetria tem sido na caracterização de polímeros [57]. Vários fatores afetam na extensão do rearranjo

que ocorre durante o processo de degradação térmica, inclusive o grau de reticulação [6].

Na Figura 44 pode-se observar os diferentes comportamentos na termodecomposição, em atmosfera de nitrogênio, do SCC não irradiado e irradiado com diferentes doses. Os valores das temperaturas iniciais e finais da termodecomposição do SCC e as variações destes valores com a dose são mostrados na Tabela 11. Assim, se observa que ocorre um aumento pouco significativo, da ordem de 20K da estabilidade térmica até 100kGy e depois começa a decrescer, também não muito significativamente, 10K. Já a influência da dose no final do evento é mais pronunciado, ocorrendo um aumento na temperatura final de 65 a 80K, no intervalo de 50 a 200kGy. Essa influência pode ser melhor observada na Figura 45, onde o SCC não irradiado sofre decomposição térmica em um única etapa, enquanto o irradiado, qualquer que seja a dose, em multietapas.

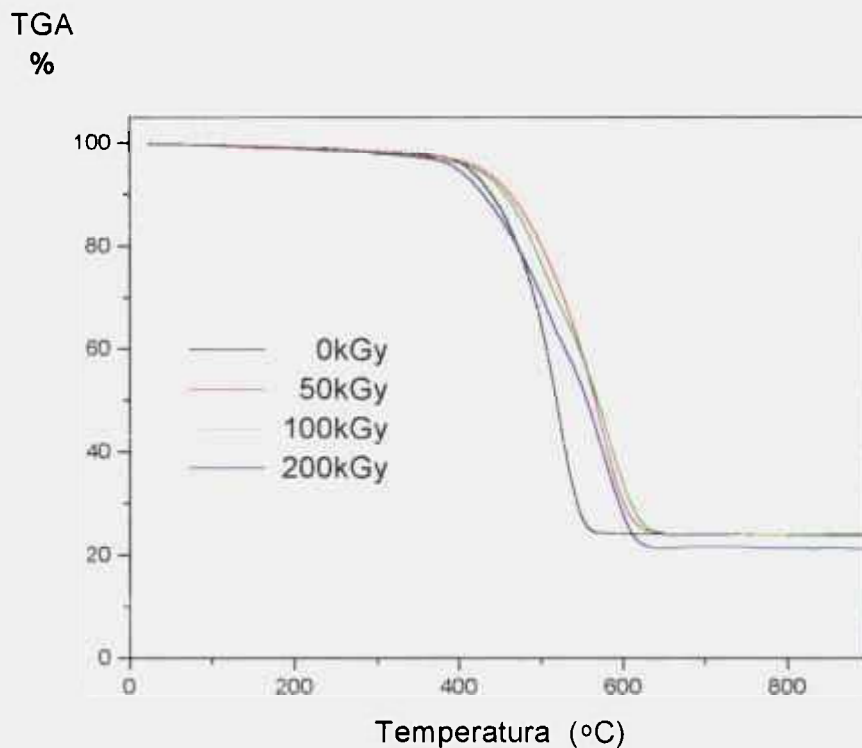


Figura 44 - Curvas TG em atmosfera dinâmica de nitrogênio do SCC não irradiado e irradiado com 50, 100 e 200kGy.

Tabela 11 - Variação das temperaturas iniciais e finais da termodecomposição em N₂ do SCC irradiado com diferentes doses com relação ao não irradiado.

Dose (kGy)	Temperatura (K)		Variação (K)	
	Início do evento	Final do evento	Início do evento	Final do evento
0	653	838	-	-
50	673	903	20	65
100	673	918	20	80
200	643	903	3	65

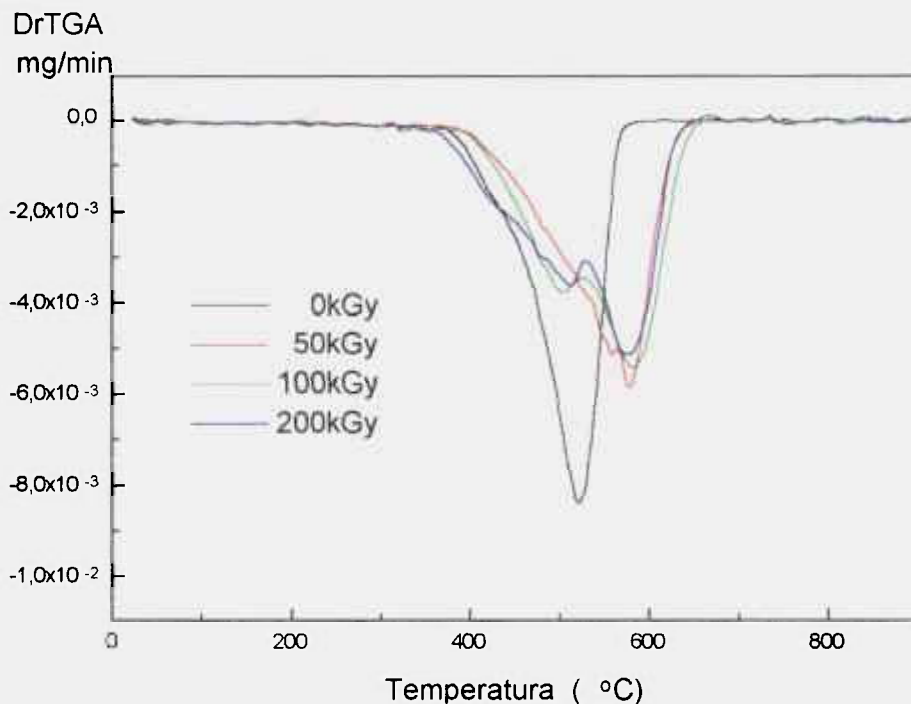


Figura 45 - Curvas DTG, em atmosfera dinâmica de nitrogênio, do SCC não irradiado e irradiado com 50, 100 e 200kGy.

Sob o aquecimento, o PDMS passa por uma série de transformações, e o processo acontece por rearranjo molecular [56, 57, 58], a extensão deste rearranjo degradativo entre as ligações siloxano depende de vários fatores, inclusive o estado físico do polímero [6]. Observa-se pelas curvas que, o aumento da dose provoca alteração no rearranjo que ocorre durante a termodecomposição. Como

esta decomposição está restrita à cadeia principal do polímero, onde as ligações que são rompidas são as ligações siloxano e não as ligações Si-C ou C-H [56], o aumento da densidade de reticulação dificulta este rearranjo, fazendo com que o final do evento seja deslocado para temperaturas mais altas. Ocorre também uma sobra de resíduo menor do SCC irradiado com 200kGy, que é de 21,6%, em relação às outras doses, Figura 43. Elas mantiveram o mesmo teor de resíduo (24%) do SCC não irradiado, correspondente à carga adicionada ao polímero. Esta perda de massa de 2,4%, sugere ter sido devido à reação deste teor de carga com o polímero. Mas para que este fato seja certificado é necessário um estudo mais aprofundado, que não foi possível neste trabalho.

5.5.3- TERMODECOMPOSIÇÃO

A calorimetria exploratória diferencial (DSC), além de possibilitar determinar as energias envolvidas nos eventos térmicos durante a termodecomposição, permite também a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), as temperaturas e as energias envolvidas na fusão e na cristalização, quando existentes.

Analisando o comportamento das curvas DSC em N_2 do SSC e do SCC, Figura 46, observa-se que ocorre absorção de energia durante os eventos de termodecomposição.

Porém, na termodecomposição do SSC e SCC em ar, ocorre liberação de energia característico de reações de oxidação, Figura 47. Observam-se vários picos exotérmicos devido à complexidade do evento nesta atmosfera, e um pico bem definido do SCC mostrando a influência da carga na termodecomposição.

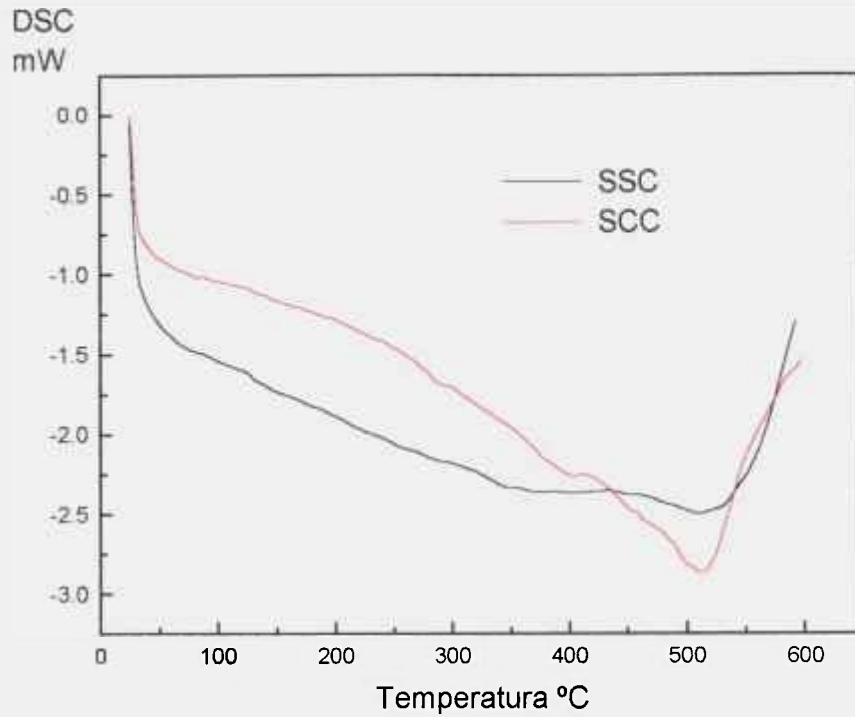


Figura 46 - Curvas DSC do SSC e do SCC em nitrogênio.

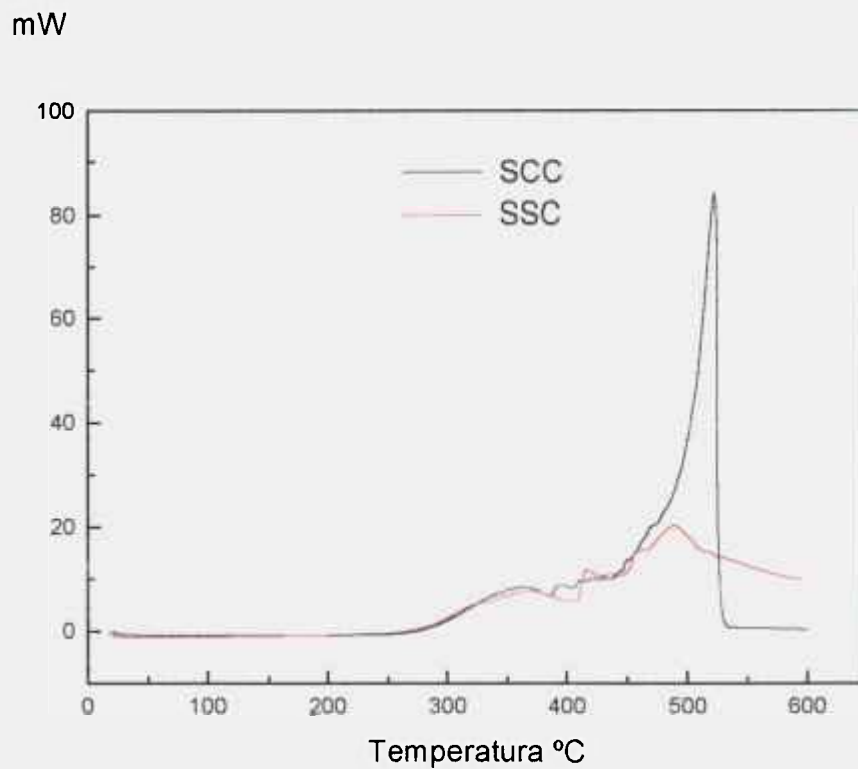


Figura 47 - Curvas DSC do SSC e do SCC em ar.

5.5.4 - PROPRIEDADES TÉRMICAS

As propriedades térmicas do SCC estudadas foram: as temperaturas de transição vítrea (T_g), cristalização e fusão cristalina (T_f).

O SCC é um material elastomérico. As borrachas ou os materiais elastoméricos geralmente são compostos de cadeias poliméricas longas de configuração irregular, estatisticamente aleatória no estado não deformado. Estas cadeias sofrem alongamento durante a deformação e retornam ao estado aleatoriamente “enovelado” durante a retração, cuja força retrativa está associada com a mudança de entropia devido ao alongamento das cadeias. Para que estes processos ocorram, a cadeia polimérica deve ter uma mobilidade alta, por isso não pode ter um grau de cristalinidade alto no estado não alongado. Além do mais, a temperatura de transição vítrea dos elastômeros convencionais deve estar bem abaixo do intervalo de temperatura normal de uso [52].

Pode ser verificado na Figura 48, onde observa-se as diferenças entre as curvas DSC do SCC com resfriamento controlado e com super resfriamento (“quenching”).

Um elastômero ideal deve sofrer cristalização durante o alongamento para que possa desenvolver uma resistência à tração alta. Mas não deve ter cristalinidade apreciável no estado não deformado para minimizar a dependência das propriedades com a temperatura e permitir graus altos de extensão e recuperação. Em alguns casos a cristalização e a fusão ocorrem em temperaturas próximas ou acima da temperatura ambiente (EPDM, Neoprenes), em outros, bem abaixo da temperatura ambiente (borracha natural, polidimetilsiloxano). Maurer [52] cita a importância da razão de resfriamento na obtenção do número máximo de informações sobre a cristalinidade do polímero. Utilizando o PDMS. Varma-Nair *et al.* [58] estudaram várias propriedades térmicas do PDMS e do PDES alterando as razões de resfriamento.

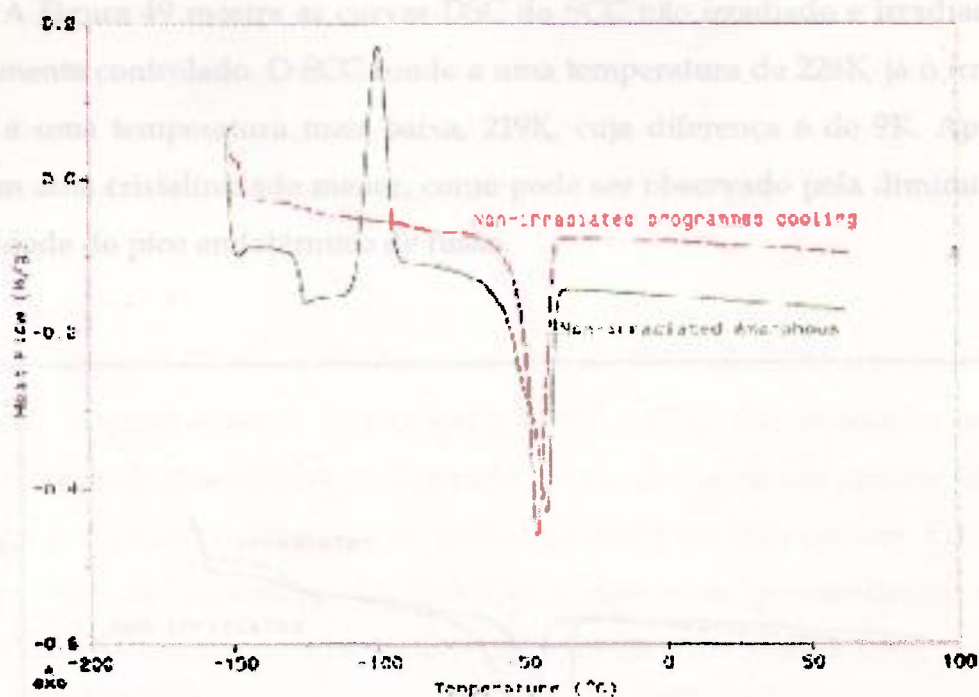


Figura 48 - Curvas DSC do SCC com resfriamento controlado e "quenched"

Na curva obtida com o resfriamento controlado, Figura 48, observa-se a T_f em 228K. E quando é feito o "quenching", o SCC torna-se amorfo e por isso sofre cristalização com o aumento da temperatura, fato que pode ser observado pelo pico exotérmico que aparece na temperatura de 173K. Ocorre também uma elevação de cerca de 3K na T_f quando utiliza-se o "quenching". O resultado encontrado por Varma-Nair *et al.* [58] é que o PDMS totalmente cristalino sofre fusão em 219K e cristalização a 185K, o PDMS que sofreu resfriamento de 10K/min apresenta este mesmo comportamento, já o PDMS que sofreu resfriamento de 2K/min se mostrou altamente cristalino apresentando um pico fino de fusão na mesma temperatura, mas não apresentou o pico de cristalização como as amostras anteriores. Pode-se observar que uma cristalinidade alta já foi atingida no SCC com o resfriamento de 10K/min. Sugere-se que a diferença entre as temperaturas de fusão e cristalização do SCC e das encontradas no estudo, feito por Varma-Nair *et al.* [58], seja devido à presença da carga que acaba influenciando nestes eventos.

A Figura 49 mostra as curvas DSC do SCC não irradiado e irradiado com resfriamento controlado. O SCC funde a uma temperatura de 228K, já o irradiado funde a uma temperatura mais baixa, 219K, cuja diferença é de 9K. Apresenta também uma cristalinidade menor, como pode ser observado pela diminuição da intensidade do pico endotérmico de fusão.

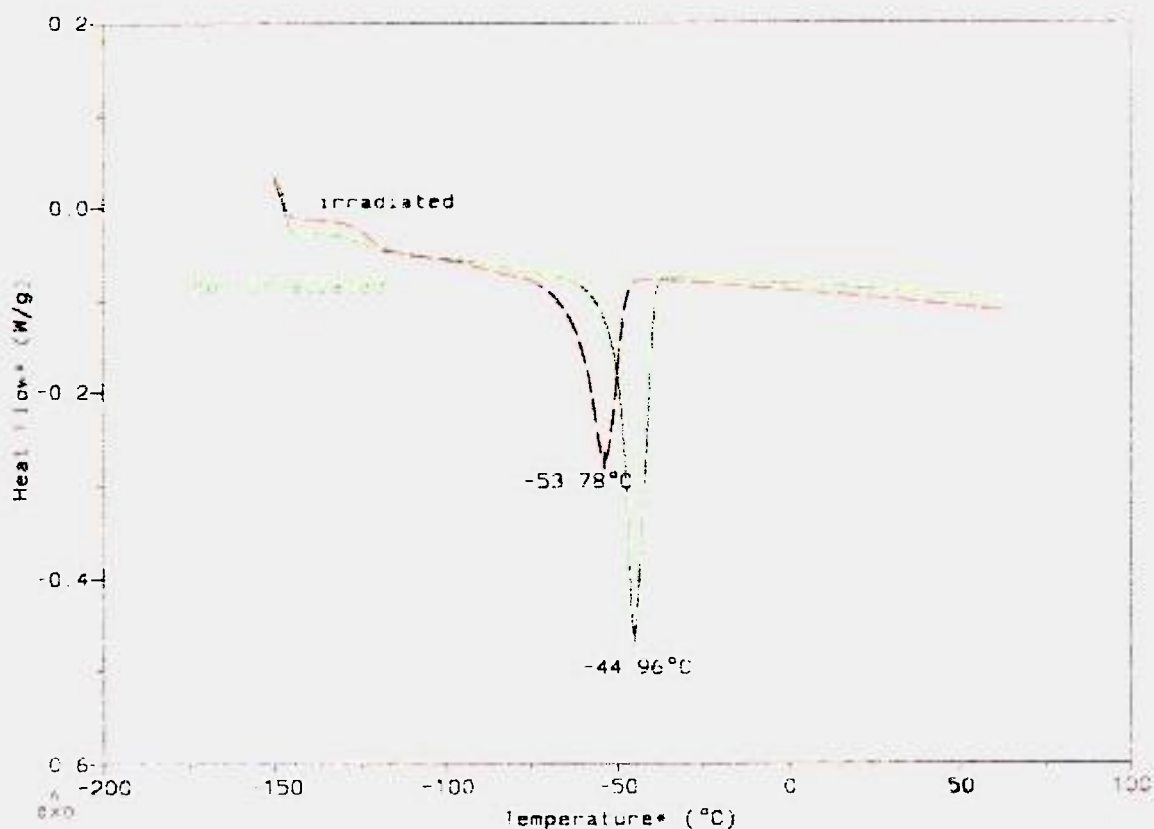


Figura 49 - Curvas DSC do SCC não irradiado e irradiado com resfriamento controlado.

Segundo Delides & Shepherd [59], que estudaram por difração de raios X a cristalização em PDMS irradiado com raios γ , a cristalização é controlada por dois fatores, a nucleação e a mobilidade da cadeia. São afetados pela tensão e pelo grau de reticulação. Presumiram que o aumento da densidade de reticulação acompanhada pelo aumento das forças internas foi o suficiente para aumentar a temperatura de cristalização. E também que a formação de reticulações inibem a extrema flexibilidade das cadeias do PDMS e com densidades de reticulação altas os segmentos das cadeias estão suficientemente presos para evitar qualquer

cristalização adicional. O que se observa por DSC é que tanto o SCC irradiado quanto o não irradiado apresentam cristalinidade, por ambos apresentarem picos de fusão, e a diminuição da cristalinidade do SCC irradiado é devido à diminuição da flexibilidade das cadeias pelo aumento da densidade de reticulação.

As Figuras 50 e 51 mostram as curvas DSC do SCC não irradiado e irradiado, respectivamente "quenched". Tanto o SCC não irradiado quanto o irradiado quando submetidos ao "quenching" passam ao estado amorfo, devido à presença dos picos de cristalização com o aumento da temperatura. Observa-se também que as mudanças de linha base são mais pronunciadas quando comparadas às das curvas obtidas pelo método de resfriamento controlado, fato que está relacionado com a maior quantidade de porção amorfa presente no material devido ao resfriamento rápido.

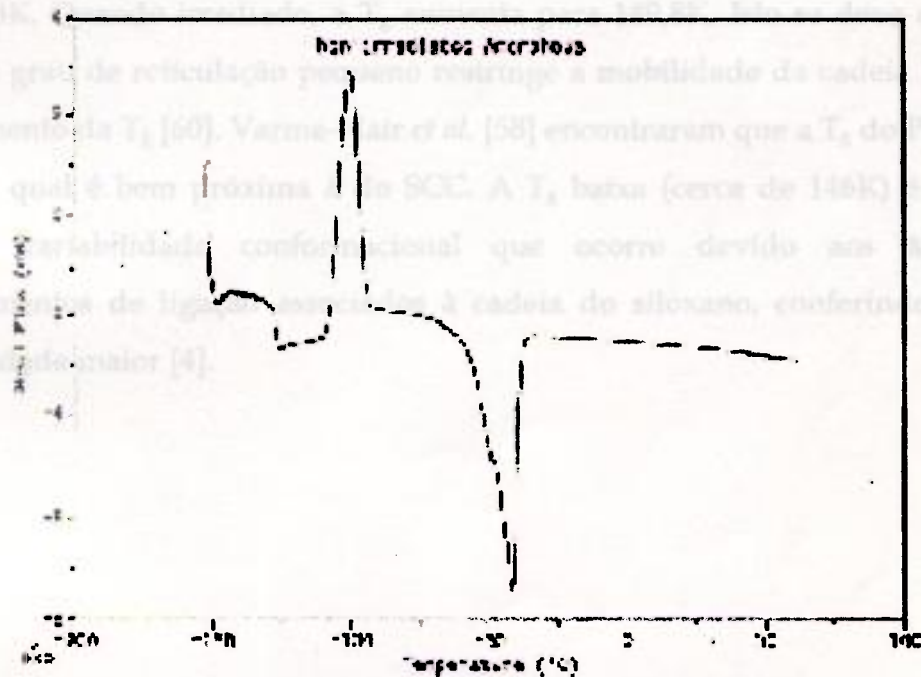


Figura 50 - Curva DSC do SCC "quenched".

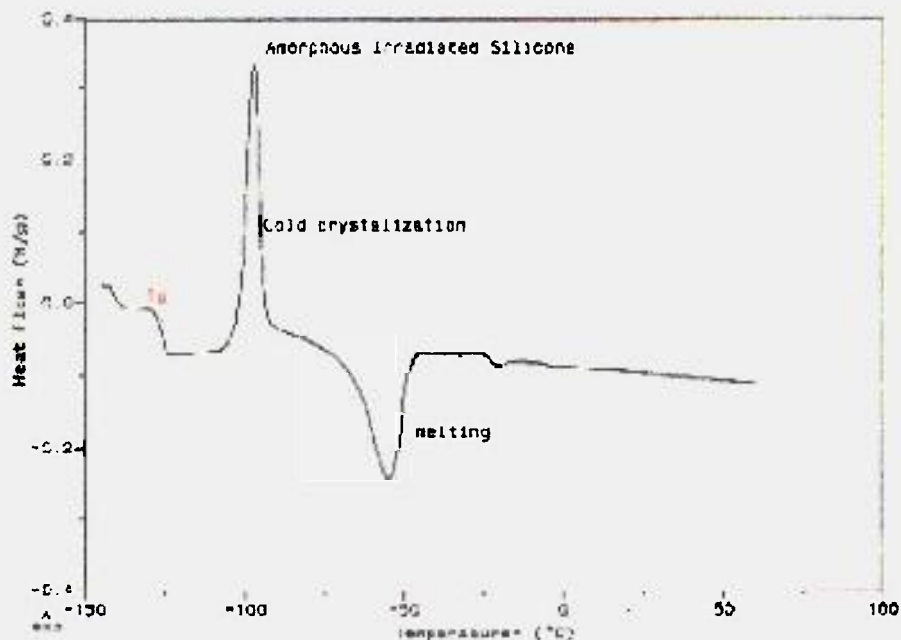


Figura 51 - Curva DSC do SCC irradiado “quenched”.

A Figura 52 mostra a T_g do SCC não irradiado e irradiado. A T_g do SCC é de 144,3K. Quando irradiado, a T_g aumenta para 149,8K. Isto se deve ao fato de que um grau de reticulação pequeno restringe a mobilidade da cadeia levando a um aumento da T_g [60]. Varma-Nair *et al.* [58] encontraram que a T_g do PDMS é de 146K, a qual é bem próxima à do SCC. A T_g baixa (cerca de 146K) é devido à grande variabilidade conformacional que ocorre devido aos ângulos e comprimentos de ligação associados à cadeia do siloxano, conferindo-lhe uma flexibilidade maior [4].

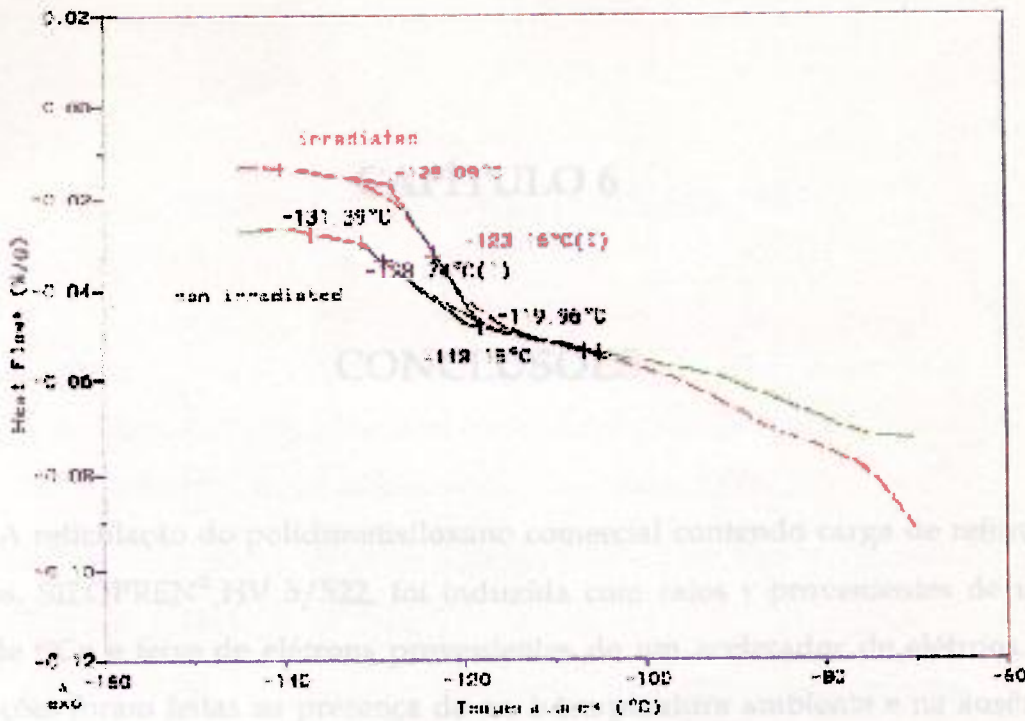


Figura 52 - Temperatura de transição vítrea do SCC não irradiado e irradiado.

Os resultados obtidos nas condições citadas mostram que a dose de irradiação proporcional ao SCC em aumento da densidade de irradiação (W) com um aumento da massa mola (M). A independência do SCC irradiado com dose de irradiação constante durante a irradiação. As propriedades mecânicas sofreram variações pequenas nas doses de 25 até 50kGy. Houve um aumento da estabilidade térmica até 100kGy e depois ocorreu o aumento da temperatura de transição vítrea (Tg) de SCC. Não se observou nenhuma alteração no SCC.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A reticulação do polidimetisiloxano comercial contendo carga de reforço e aditivos, SILOPREN[®] HV 3/522, foi induzida com raios γ provenientes de uma fonte de ⁶⁰Co e feixe de elétrons provenientes de um acelerador de elétrons. As irradiações foram feitas na presença de ar, à temperatura ambiente e na ausência de peróxidos ou mesmo catalisadores, na faixa entre 0 e 300kGy.

Os resultados obtidos nas condições citadas mostraram que as doses crescentes de irradiação promoveram no SCC um aumento da densidade de reticulação (ν_e) com um aumento da massa molar média (\bar{M}). A polidispersividade do SCC irradiado com feixe de elétrons permanece constante durante a irradiação. As propriedades mecânicas sofreram variações acentuadas nas doses de 25 até 50kGy. Houve um aumento da estabilidade térmica até 100kGy e depois decresceu com o aumento da dose. O aumento da ν_e provocou uma diminuição da cristalinidade e um aumento da temperatura de transição vítrea (T_g) do SCC. Não se observou nenhuma oxidação radiolítica no SCC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] McHARD, J.A. Analytical chemistry of polymers, PART I - Analysis of monomers and polymeric materials: plastic, resins, rubbers, fibers. In: *High polymers*, v. XII, Interscience, New York, 1959.
- [2] LYNCH, W. *Handbook of silicone rubber fabrication* Van Nostrand Reinhold Company, 1978.
- [3] HUANG, T. W et. al . Silicone rubber curing by high intensity infrared radiation. *American Institute of Phys.* p 305-308, 1995.
- [4] STEVENS, M. P. *Polymer chemistry - An introduction*, Oxford University, New York, 1990.
- [5] KIRCHER, K. *Chemical reactions in plastics processing* (transl. By Carla B. Grot) Hanser, New York, Macmillan, 1987.
- [6] LEWIS, F. M., Elastomers by condensation polymerization - B. The chemistry of silicone elastomers, p.767-802. In: KENNEDY, J. P. & TÖRNQUIST, G. M. *High polymers*. v. XXIII - Polymer chemistry of synthetic elastomers, part II, ed. Interscience, New York, 1969.
- [7] Revue Générale des Cautchoucs et Plastiques, vol. 43, nº 1, 1966, p. 67-73. apud: PRIETO, J. & SMOLKO, E. *Trabajo nº 14 - Moldeo de siliconas con irradiacion gamma* In: FEDERATION ARGENTINA DE LA INDUSTRIA DEL CAUCHO. *Primeras jornadas latinoamericanas de tecnologia del caucho.* realizado em Buenos Aires, Argentina, 3-5 de junho de 1992.
- [8] LIPTAY, G.; NAGY, J.; WEIS, J. Ch.; BORBÉLY, A.-KUSZMANN Thermoanalytical investigations of silicone caoutchouc polymers and silicone rubbers, I. *J. Thermal Anal.*, v. 32, p. 1421-1433, 1987.

- [9] LEITE, C.A.P.; CASTRO, S.; SOARES, R.F.; GALEMBECK, F.
Termoplasticidade e reatividade de siliconas. *Polímeros: ciência e tecnologia*, v. 4, p. 23-28, 1995.
- [10] Comunicação pessoal do Sr. Cláudio Jacobs Lorena, (Gerente de Produtos da BAYER).
- [11] CATÁLOGO BAYER AC 12451 port. Edição 9/89 P 13-899/844582.
- [12] CHAPIRO, A. Radiation chemistry of polymeric systems. In: *High polymers* v. XV, Interscience, 1962.
- [13] RANBY, B. & RABEK, J.F. *ESR spectroscopy in polymer research*. Springer-Verlag Heidelberg, 1977.
- [14] MCLAUGHLIN, W. L.; BOYD, A. W.; CHADWICK, K. H.; MCDONALD, J. C.; MILLER, A. *Dosimetry for radiation processing*. Taylor & Francis, London, 1989.
- [15] FAEHALAZIZ & RODGERS, Michael A.J. *Radiation chemistry - Principles and Applications*; VCH, 1987
- [16] SPINKS, J. W. T. & WOODS, R. J. *An introduction to radiation chemistry*. John Wiley & Sons, 1964.
- [17] CHARLESBY, A. Present and future prospects for radiation. In: *Advanced radiation chemistry research: current status*. IAEA - TECDOC-834, 1995
- [18] JEOL-JAPAN ELECTRON OPTICS LABORATORY CO., LTD TOKYO
JAPAN. I-426
- [19] EWING, G. W. *Métodos Instrumentais de Análise Química*. v. II. Ed. Edgard Blücher, 1972.
- [20] WILLARD, H. H.; MERRITT JR, L. L.; DEAN, J. A. *Análise Instrumental* 2nd ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa,
- [21] POOLE JR, C. P. Electron Spin resonance In: GOUW, T. H. *Guide to modern methods of instrumental analysis*. Willey-Interscience, N. Y., p. 270-321, 1972.

- [22] GRUBISIC, Z. ; REMPP, P.; BENOIT, H. A universal calibration for gel permeation chromatography. *J. Polym. Sci.*, part B5, p. 753-759, 1967.
- [23] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for rubber property - durometer hardness. (ASTM D2240-91).
- [24] Shimadzu stand-alone - Thermal analysis system - Application into polymeric materials, C163- E000.
- [25] DYER, J. R. *Aplicações da espectroscopia de absorção aos compostos orgânicos*. Edgard Blücher, Brasil, 1969.
- [26] SILVERSTEIN, R., BASSIER, G. C., MORRILL, T.C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 3ª ed., Guanabara Dois, 1979.
- [27] PRETSCH, E., CLERC, T., SEIBL, J., SIMON, W. *Tablas para la elucidación estructural de compuestos organicos por metodos espectroscopicos*, Editorial Alhambra, 1980.
- [28] HUMMEL, D. O., SCHOLL, F. K. *Atlas of polymer and plastics analysis*, Verlag Chemie, v. III, p. 5402, 1981.
- [29] SOLOMON, D. H., HAWTHORNE, D. G., *Chemistry of pigments and fillers, inorganic pigments*, John Willey & Sons, New York, p. 85-103, 1983.
- [30] MILLER, A. A. Polysiloxanes. In: *The radiation chemistry of macromolecules*, Malcolm Dole, v. II, Academic, 1973.
- [31] DELMAN, A. D.; LANDY, M. and SIMMS, B. B. Photodecomposition of polymethylsiloxane. *J. Polym. Sci.*, part A-1, v. 7, p. 3375-3386, 1969.
- [32] ALLINGER, N.L.; CAVA, M.; JONGH, D.C.; JOHNSON, C.R.; LEBEL, N.A.; STEVENS, C.L. *Química orgânica*, 2ª ed., Guanabara Dois, 1978.
- [33] CAREY, F.A.& SUNDBERG, R.J., *Advanced organic chemistry - part A: Structure and mechanisms* 3rd ed., Plenum, New York, 1990.
- [34] BOLT, R.O.& CARROLL, J.G. *Radiation effects on organic materials*. Academic, New York, N.Y., 1963.

- [35] LORENA, C.J. & GUEDES, S.M.L. *Recuperação de peças de silicone por irradiação*. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DA BORRACHA: anais do 6º congresso brasileiro de tecnologia da borracha realizado em São Bernardo do Campo, 12-15 de setembro de 1995.
- [36] SHULTZ, A.R. Crosslinking, Crosslinking with radiation. In: *Encyclopedia of polymer science technology*. General Electric Company, 1ª ed., v. 4, p. 398-414, 1985.
- [37] CAMPBELL, D. *Electron Spin Resonance of Polymers*. In : Macromolecular reviews - part D - *J. Polym. Sci.*, v. 4, p.91-181, 1970.
- [38] TURNER, D. T. Role of free radicals in the radiation chemistry of Polymers. In : Macromolecular reviews - part D - *J. Polym. Sci.*, v. 5, p. 230-383, 1971.
- [39] OLEJNICZAK, J.; ROSIAK, J. & CHARLESBY, A. Gel/dose curves for polymers undergoing simultaneous crosslinking and scission. *Int. J. Radiat. Appl. Instrume., part C*, p. 499-504, 1991.
- [40] INOKUTI, M. Gel formation in polymers resulting from simultaneous crosslinking and scission. *J. Chem. Phys.*, v. 38, n. 12, p. 2999-3004, 1963.
- [41] HAMURCU, E. E. and BAYSAL, B. M. Solubility parameter of a poly (dimethylsiloxane) network. *J. Polym. Sci., part B: Polymer Physics*, v. 32, p. 591-594, 1994.
- [42] ROSIAK, J. ; OLEJNICZAK, J. & CHARLESBY, A. Determination of the radiation yield of hydrogels crosslinking. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 32, n. 5, p. 691-694, 1991.
- [43] BARRALL II, E. M.; FLANDERA, A.; LOGAN, J. A. A thermodynamic study of the crosslinking of methyl silicone rubber, *IBM Research RJ 1074*, 1972.
- [44] DELIDES, C.G.; SHEPHERD, I.W. Dose effects in the crosslinking of irradiated polysiloxane. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 10, p. 379-385, 1977.

- [45] KUZMINSKY, A. S.; KVASHENKO, J. J.; FEDOSEVA, T. S. The role of crosslinks in the recombination of radicals in irradiated elastomers. In: PROCEEDINGS OF THE SECOND TIHANY SYMPOSIUM ON RADIATION CHEMISTRY, Akadémiai Kiadó, Budapest 1967.
- [46] RICHARDSON, T. L. *Composites: a design guide*, Industrial, New York, 1987.
- [47] DAKIN, V. I. Radiation-induced network formation in polymers. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 59, n. 5, p 1355-1363, 1996.
- [48] GENT, A. N. The influence of chemical structure on the strength of rubber In: LAL, J. AND MARK, J. *Advances in elastomers and rubber elasticity*. Plenum, New York, p. 253-267, 1986.
- [49] SEYMOR, R. B. *Structure - property relationships in polymers*. Plenum, New York, p. 57-72, 1984
- [50] SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. Wiley-Interscience, New York, p. 225-300, 1986.
- [51] MARK, J. E. The rubber elastic state In: MARK, J.; EISENBERG, A.; GRAESSLEY, W. W.; MANDELKERN, L.; KOENIG, J. L. *Physical properties of polymers*. American Chemical Society , Washington. D. C., p. 1-53, 1984.
- [52] MAURER, J.J. Elastomers. In: TURI, E.A. *Thermal Characterization of Polymeric materials*, Academic, Orlando, p. 571-707, 1981.
- [53] LIPTAY, G., NAGY, J., BORBÉLY, A.-KUSZMANN, WEIS, J. Ch. Thermal Analysis of silicone caoutchouc polymers and silicone rubbers, II. *J. Thermal Anal.*, v. 32, p. 1683-1691, 1987.
- [54] LIPTAY, G., NAGY, J., WEIS, J.Ch, BORBELY, A.-KUZMANN. Thermoanalytical investigation of silicon rubber systems, I. *Thermochimica Acta*, v. 85, p. 399-402, 1985.
- [55] THOMAS, T.H.& KENDRICK, T.C. Thermal Analysis of polydimethylsiloxanes, part I, Thermal degradation in controlled atmospheres. *J. Polym. Sci.: part A - 2*, v. 7, p. 537-549, 1969.

- [56] GRASSIE, N. & MACFARLANE, G. *Europ. Polym. J.*, v. 14, p. 875, 1978. apud:
LIPTAY, G.; NAGY, J.; WEIS, J. Ch.; BORBÉLY, A.-KUSZMANN
Thermoanalytical investigations of silicone caoutchouc polymers and
silicone rubbers, I. *J. Thermal Anal.*, v. 32, p. 1421-1433, 1987.
- [57] PIELICHOWSKI, J. e PIELICHOWSKI, K. Application of thermal analysis for
the investigation of polymer degradation processes. *J. Thermal Anal.*, v.
43, p. 505-508, 1995.
- [58] VARMA-NAIR, M. ; WESSON, J. P.; WUDERLICH, B. The thermal properties
of polysiloxanes-poly(dimethyl siloxane) and poly(diethyl siloxane). *J.*
Thermal Anal., v. 35, p. 1913-1939, 1989.
- [59] DELIDES, C. G. & SHEPHERD, I. W. *Polymer*, v. 18, p. 97-98, 1977.