

COLEÇÃO PTC
DEVOLVER AO BALCÃO DE EMPRESTIMO

IPEN-DOC- 2779

IPEN / CNEN - SP
BIBLIOTECA
Produção Científica

FORMAÇÃO DE RADICAIS NO POLIDIMETILSILOXANO γ -IRRADIADO

Selma M. L. Guedes e Yasko Kodama
IPEN-CNEN/SP, Cx. Postal 11049, 05499-970, São Paulo/SP
E-mail YKODAMA@NET.IPEN.BR

ABSTRACT

Polydimethylsiloxane radical generation induced by gamma rays from ^{60}Co source at 77 K has been investigated by Spin Resonance Spectroscopy at 77 K. Gamma radiation induces following radicals formation: $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{Si}$, $\cdot\text{CH}_2\text{-Si}$, $\cdot\text{O-Si}$ and $\cdot\text{H}$ at 77 K. Radical concentration observed are not significantly affected by vinyl groups in SILOPREN[®]. Main - chain scission occurs, but crosslinking reactions predominates.

INTRODUÇÃO

O termo "silicone" é usado para designar uma família de compostos que apresenta átomos de silício e oxigênio alternados na cadeia molecular, com grupos orgânicos ligados ao silício, os quais são responsáveis por propriedades desejadas. A borracha de silicone é um elastômero que contém principalmente grupos metila ligados ao silício da cadeia principal. A ligação silício-oxigênio no silicone é a mesma ligação forte que ocorre no quartzo, na areia e no vidro e que é responsável pelas excelentes propriedades térmicas e pela alta resistência à oxidação. A adição de grupos vinilas melhora as características de vulcanização e a deformação permanente do vulcanizado quando é submetido à compressão [1].

As borrachas de silicone apresentam propriedades excelentes quando classificadas como polímeros. As suas propriedades gerais são: alta estabilidade ao calor (300°C), alta flexibilidade à baixas temperaturas (-55°C) com propriedades físicas constantes, resistência aos raios ultravioletas e à radiação cósmica, boas propriedades isolantes elétricas, inércia fisiológica e superfícies anti-adesivas. As propriedades mecânicas e elétricas não são influenciadas pelas variações de temperatura no intervalo de -55°C a 300°C, por isso encontram muitas aplicações industriais [2].

Essas propriedades são obtidas após o processo de vulcanização que transforma as propriedades plásticas em propriedades elastoméricas. A vulcanização convencional do SILOPREN[®], que é uma borracha líquida, ocorre por poliadicação na presença de sais de platina, em temperaturas da ordem de 200 °C [3]. A vulcanização induzida com raios gama ocorre na presença de ar, à temperatura ambiente e na ausência de peróxidos ou catalisadores [4]. É um processo vantajoso quando se deseja um produto altamente puro, como por exemplo bico de mamadeira, porque a radiação é o próprio agente de vulcanização e atua eficientemente à temperatura ambiente. Mas em ambos os processos de vulcanização a formação de radicais poliméricos é fundamental. Esses radicais são altamente instáveis à temperatura ambiente, já que o SILOPREN[®] é uma borracha líquida altamente viscosa, cuja estrutura é semelhante à do vidro. Mas, podem ser estudados por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) à 77 K. Neste trabalho os radicais formados na radiólise do SILOPREN[®]HV/522 da BAYER, empregado na fabricação de bicos de mamadeira, foram identificados e reações de formação de radicais e de reticulação são discutidas.

PARTE EXPERIMENTAL

Foi utilizado o SILOPREN[®]HV/522 da BAYER que é um polidimetilsiloxano contendo até 4% de grupos vinílicos, produzido por policondensação (n=2000-4000), que possui carga reforçante (sílica pirogênica) e aditivos (óleos, silanos, oligômeros).

Uma amostra de SILOPREN[®] foi cortada na dimensão de 1 X 2 X 30mm, acondicionada em tubo RPE de suprasil e selado na presença de ar. Esse tubo foi mergulhado em N₂ líquido contido em uma garrafa térmica e irradiado com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co , tipo panorâmica, cuja taxa de dose foi de 1,0 kGy/h. A dose total foi de 28 kGy. Após a obtenção dos espectros RPE à 77 K, a amostra foi aquecida até a temperatura ambiente e obtido o espectro RPE também à temperatura ambiente.

Os espectros de RPE foram obtidos num espectrômetro BRUKER ER 200D-SRC, à 77 K e à temperatura ambiente. Nestes experimentos não foi utilizado nenhum padrão qualitativo (Mn^{2+}) e

3º Congresso Brasileiro de Polímeros, Rio de Janeiro
30 de outubro a 1 de novembro 1995, vol. 2, p. 225-228

nenhum padrão quantitativo (DPPH). Os radicais orgânicos foram detectados na região entre 3000 e 3600 G.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A estrutura geral dos silicones pode ser representada assim: $[O-Si(R_1R_2)-O]_n$, onde R_1 e R_2 são grupos orgânicos. No SILOPREN[®], no mínimo 96% dos grupos ligados ao silício são metilas e até 4% são grupos vinilas. Quando é irradiado com raios gama, que transportam energias de 1,17 MeV ($2,7 \times 10^{10}$ kcal/mol) e de 1,33 MeV ($3,1 \times 10^{10}$ kcal/mol), as ligações químicas entre os átomos, que são da ordem de 100 kcal/mol (Tabela 1) [5,6], podem ser rompidas facilmente se essa energia, da ordem de 10^8 vezes maior, for localizada em qualquer um dos átomos. A localização, a dissipação ou a migração dessa energia absorvida depende da estrutura polimérica.

Tabela 1 - Energia de ligação para o SILOPREN[®] e seus produtos radiolíticos [5,6].

LIGAÇÃO	ENERGIA (kcal/mol)	LIGAÇÃO	ENERGIA (kcal/mol)
Si-O	105	C ₂ H ₅ - H	98
H-H	104	C-C	83
H ₃ C-H	104	Si-Si	53

É interessante notar também a rapidez do processo de reticulação. Os raios gama levam 10^{-18} s para atravessar um átomo, 10^{-3} s para transferir a sua energia e a matéria necessita também de 10^{-3} s para atingir o equilíbrio térmico, quando as espécies químicas continuam reagindo. A formação da rede tridimensional ocorre entre 10^{-18} s a 10^{-2} s a partir do início da irradiação [7]. Por essas razões, os processos induzidos por radiação ionizante não necessitam de calor e as técnicas para investigar as espécies formadas só conseguem detectar as espécies mais estáveis. Um recurso é irradiar em temperaturas do N₂ líquido ou do He líquido.

A Figura 1 mostra dois espectros RPE do SILOPREN[®] irradiado e medido à 77 K, em regiões de campos magnéticos diferentes. O espectro 1a, obtido em 3380 ± 125 G, é constituído por 7 linhas. Há um quarteto de baixa intensidade com constante de acoplamento de 23 G, que é

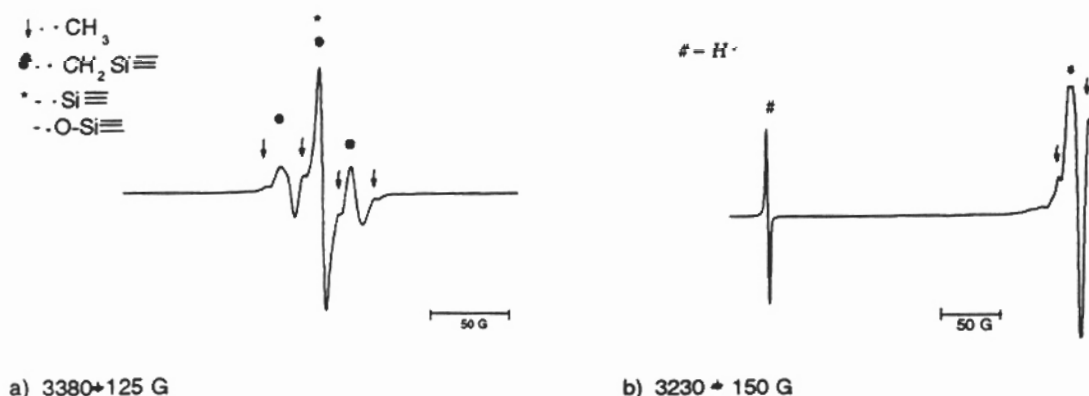


Figura 1 - Espectros RPE do SILOPREN γ -irradiado à 77 K.

atribuído ao $\cdot CH_3$ como consequência da seguinte reação:



(1)

O triplete com uma constante de acoplamento de 21 G, com intensidades relativas de 1:2:1, é atribuído ao $\cdot\text{CH}_2\text{-Si}\equiv$, como consequência das reações 2 e 3, onde o $\cdot\text{H}$ apresenta um excesso de energia que permite migrar e arrancar outro átomo de H intra ou intermolecular, mesmo a 77 K [4].



Ao pico central é associado mais duas espécies além do $\cdot\text{CH}_2\text{-Si}\equiv$, porque a intensidade é 3 vezes maior que a dos outros dois picos do triplete. São espécies paramagnéticas, onde o elétron desemparelhado não sofre a influência de nenhum spin nuclear. Por exemplo $\equiv\text{Si}\cdot$ formado na reação 1 e 4 e, $\equiv\text{Si-O}\cdot$ formado na cisão da cadeia principal (reação 4). Tanto o spin nuclear do Si, como o do O é zero. Todos esses radicais são relativamente estáveis à 77 K.



A formação do $\equiv\text{Si-O}\cdot$ envolve a cisão da cadeia principal. Mas essa reação não é predominante porque a dureza aumentou enquanto que a % de alongamento diminuiu após a irradiação [3]. A literatura internacional [8] informa também que o $G_{\text{reticulação}} / G_{\text{cisão}} > 5$.

Campbell [9], determinou os G_{radical} para o polisiloxano contendo 100 % de grupos metilas e, contendo 80 % de CH_3 e 10 % de grupos vinílicos, irradiado à 77 K com dose de 30 kGy, no vácuo: $G_{\text{CH}_3} = 0,1$; $G_{\text{CH}_2} = 0,7$; $G_{\text{Si}\equiv} = 0,2$ e $G_{\text{CH}_3} = 0,8$; $G_{\text{CH}_2} = 1,2$; $G_{\text{Si}\equiv} = 0,2$, respectivamente. 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 1) e não reage com o $\cdot\text{H}$. Entretanto a presença do grupo vinílico aumenta a $[\cdot\text{CH}_3]$, porque reage com o $\cdot\text{H}$ impedindo a formação de CH_4 , e aumenta a $[\cdot\text{CH}_2]$, porque impede a reação entre $\cdot\text{H}$ e $\cdot\text{CH}_2\text{-Si}\equiv$. Comparando as intensidades dos picos dos 3 radicais da Figura 1a com esses valores de G_{radical} observa-se que a concentração dos grupos vinílicos é baixa o suficiente para não afetar esses valores significativamente.

No espectro 1b, obtido em 3230 ± 150 G, observa-se um dos picos do duplete do $\cdot\text{H}$, cuja constante hiperfina é de 508 G. O $\cdot\text{H}$ é consequência da cisão homolítica de ligações C-H. Embora o $\cdot\text{H}$ participe de muitas reações, uma parte é estável à 77 K.

As reações de reticulação prováveis são:



A reação 5 implica na formação de uma ligação fraca Si-Si (Tabela 1) que pode ser rompida durante a irradiação.

A Figura 2 mostra o espectro RPE do SILOPREN[®] irradiado à 77 K e medido à temperatura ambiente. Observa-se um singlete que é atribuído ao $\cdot\text{Si}\equiv$ [7], uma vez que esse polímero é altamente resistente à oxidação. Esse radical pode ser formado pela cisão da cadeia principal ou pela cisão da ligação com os grupos metila, embora a reação de reticulação prevaleça. Este é um radical mais estável que todos os outros formados, os quais se recombinam.

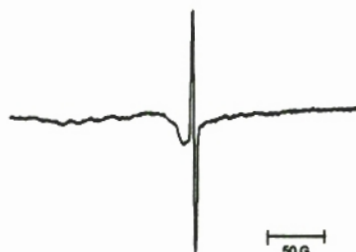


Figura 2 - Espectro RPE à temperatura ambiente do SILOPREN irradiado com raios gama.

CONCLUSÕES

A radiação gama promove a formação dos seguintes radicais no SILOPREN[®] : $\cdot\text{CH}_3$, $\cdot\text{Si} \equiv$, $\cdot\text{CH}_2\text{-Si} \equiv$, $\cdot\text{O-Si} \equiv$ e $\cdot\text{H}$, que foram observados por RPE à 77 K. À temperatura ambiente, o único radical observado foi o $\cdot\text{Si} \equiv$. A presença dos grupos vinílicos no SILOPREN[®] não interfere significativamente na concentração dos radicais observados. A cisão da cadeia principal ocorre, mas o que predomina é a reticulação.

AGRADECIMENTOS

À Luciana Valéria Nogueira (IQUSP), pela obtenção dos espectros de RPE à 77 K.
 À Bayer S.A., pelo fornecimento da amostra.

REFERÊNCIAS

- [1] LINCH, W., *Handbook of silicone rubber fabrication*. Van Nostrand Reinhold Company, 1978
- [2] CATÁLOGO BAYER AC 12451 port. Edição 9/89 P 13-899/844582
- [3] LORENA, C.J. & GUEDES, S.M.L. *Recuperação de peças de silicone por irradiação*. In: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE TECNOLOGIA DA BORRACHA: anais do 6^o congresso brasileiro de tecnologia da borracha a realizar em São Bernardo do Campo, 12-15 de setembro de 1995. A ser publicado.
- [4] *Revue Générale des Caoutchoucs et Plastiques*, vol. 43, n^o 1, 1966, p. 67-73. apud: PRIETO, J. & SMOLKO, E. *Trabajo n^o 14 - Moldeo de siliconas con irradiación gamma* In: FEDERATION ARGENTINA DE LA INDUSTRIA DEL CAUCHO. *Primeras jornadas latinoamericanas de tecnología del caucho*. realizado em Buenos Aires, Argentina, 3-5 de junho de 1992.
- [5] ALLINGER, N.L., CAVA, M., JONGH, D.C., JOHNSON, C.R., LEBEL, N.A., STEVENS, C.L. *Química orgânica*, 2^a ed., Guanabara Dois. 1978.
- [6] CAREY, F.A. & SUNDBERG, R.J., *Advanced organic chemistry - part A: Structure and mechanisms* 3rd ed., 1990, Plenum Press, New York.
- [7] BOLT, R.O. & CARROLL, J.G. *Radiation effects on organic materials*. Academic Press, Inc., New York, 1963.
- [8] SHULTZ, A.R. Crosslinking, Crosslinking with radiation. In: *Encyclopedia of polymer science technology*. General Electric Company, 1^a ed., vol.4, p. 398-414, 1985.
- [9] CAMPBELL, D., *Electron Spin Resonance of Polymers*, In : MACROMOLECULAR REVIEWS - PART D - JOURNAL OF POLYMER SCIENCE, vol. 4, p.91-181, 1970, Interscience Publishers.