

EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO POLIDIMETILSILOXANO

Yasko Kodama e Selma M. L. Guedes

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN- CNEN/SP
Caixa Postal 11049
05422-970, São Paulo, Brasil

RESUMO

Neste trabalho foram realizados estudos sobre os efeitos da dose e da taxa de dose nas propriedades mecânicas e na densidade de reticulação (V_e) do polidimetilsiloxano comercial contendo carga de reforço e aditivos. As propriedades mecânicas estudadas foram: a resistência de propagação do rasgo, a resistência à tração (RT) e o alongamento na ruptura, e a dureza Shore A. Estas propriedades macroscópicas foram relacionadas com a V_e . As irradiações foram feitas na presença de ar, à temperatura ambiente e na ausência de peróxidos ou mesmo catalisadores, utilizando-se uma fonte de ^{60}Co e um acelerador de elétrons na faixa de 0-300kGy. Os resultados experimentais mostram que a V_e aumenta sempre com o aumento da dose e observa-se um efeito significativo da influência da taxa de dose somente sobre a V_e e a RT, muito embora a relação entre elas seja da ordem de 10^4 . Entretanto, as propriedades mecânicas estudadas decrescem com o aumento da dose, exceto a dureza Shore A que aumenta no intervalo de dose estudado.

I. INTRODUÇÃO

O polidimetilsiloxano (PDMS) é considerado um polímero inorgânico por apresentar a sua cadeia principal composta de átomos alternados de Si e O embora possua grupos metila ligados a ela.

As propriedades macroscópicas dos polímeros, tais como as propriedades mecânicas devem estar dentro de uma faixa específica, adequada para cada aplicação [1]. Estas propriedades variam com o grau de vulcanização do polímero. A vulcanização do polidimetilsiloxano pode ser efetuada por processos químicos que envolvem o uso de peróxidos, catalisadores e calor. Também pode ser efetuada utilizando-se a radiação ionizante que ocorre à temperatura ambiente na ausência de peróxidos ou catalisadores dando origem a produtos mais puros, que são de grande importância quando se leva em consideração a sua utilização em artefatos médicos, próteses, ou em produtos que têm contato com alimentos.

Esta vulcanização, ou reticulação pode ser medida. Um método frequentemente utilizado em polímeros reticulados, é baseado no intumescimento máximo em solventes com parâmetros de interação polímero-solvente (μ) conhecidos, que é proporcional à coesão do material ou a força de atração entre as moléculas que o compõem. A interação e o intumescimento serão máximos quando μ do polímero for igual ao μ do solvente [2]. A fração de volume do polímero intumescido permite calcular a densidade de

reticulação (V_e) em moles de reticulações efetivas por volume. A V_e varia com a dose de irradiação e, pelo seu recíproco, que é a massa molar entre as reticulações das cadeias (\bar{M}_c), pode ser relacionada com a variação das propriedades mecânicas.

Assim, é apresentado neste trabalho um estudo da variação da resistência à tração (RT) e alongamento na ruptura (AL), da resistência à propagação do rasgo (RR) e da dureza Shore A (DS_A) em função da dose e da taxa de dose, e de \bar{M}_c de um PDMS comercial contendo carga e aditivos irradiado com raios γ e feixe de elétrons.

II. MATERIAIS E MÉTODOS

O material estudado foi o SILOPREN HV[®] 3/522 (SCC) que é composto por 69,4% em massa de 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 (sílica pirogênica) [3]. O SCC foi prensado entre duas placas de policarbonato com dimensões 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. As irradiações do conjunto

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 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 (25 a 300kGy), e TD de $1,2 \times 10^5$ kGy/h (15kGy) e $1,6 \times 10^5$ kGy/h (20kGy) utilizando uma janela de poliestireno.

A fração de volume do polímero intumescido no equilíbrio (V_2) foi determinada através de ensaios de intumescimento. As amostras foram cortadas em duplicata em tamanho de $2 \times 25 \times 30\text{mm}$ das placas de SCC irradiadas com raios γ . As amostras para a irradiação com feixe de elétrons foram obtidas cortando-se pequenas placas de SCC, em duplicata com dimensões de $2 \times 25 \times 50\text{mm}$, 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 $0 - 160\text{g} \pm 0,0001\text{g}$ e os ensaios efetuados colocando-se as amostras imersas em tolueno de grau analítico por 15 horas, quando se atingiu o equilíbrio dinâmico de difusão. Após esse período, as amostras foram colocadas entre dois pedaços de papel de filtro para retirar o excesso de solvente e pesadas novamente.

Os ensaios de RR foram efetuados segundo a norma ASTM D 624-91 usando a respectiva faca de corte tipo C, e de RT e AL segundo a norma ASTM D 412-87 usando a respectiva faca de corte tipo C. Estes ensaios 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 $0 - 25\text{mm} \pm 0,05\text{mm}$. Os ensaios de DS_A foram efetuados segundo a norma ASTM D 2240-91, 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 $0 - 100 \pm 1$.

III. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Densidade de Reticulação. A V_2 foi calculada utilizando-se a Equação 1 [4].

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

onde: m é a massa de tolueno absorvido por grama de borracha e ρ_b e ρ_s correspondem às densidades da borracha e do tolueno respectivamente.

Sendo V_e o volume molar do tolueno, foi calculada a V_e utilizando-se a Equação 2 [5].

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

Após encontrado o valor de v_e para cada dose, estes valores foram divididos pela ρ_b , para que o valor de v_e seja em kmol/kg. Segundo Delides e Shepherd [6] os valores de μ sofrem um aumento linear com a dose de irradiação, pois variam com a densidade de reticulação, por isso para cada dose tem-se um valor de μ .

Na Figura 1 pode-se observar que para o material irradiado com raios γ , há um acentuado aumento da v_e até a dose de 30 kGy. Acima desta dose, o aumento passa a ser menos acentuado. Kuzminsky *et al.* [7] explicam que é devido ao efeito da reticulação sobre a reatividade dos radicais, porque com o aumento da densidade da rede ocorre o decréscimo da possibilidade de formação de radicais, pois os radicais H e CH_3 não podem sair da rede e reagir.

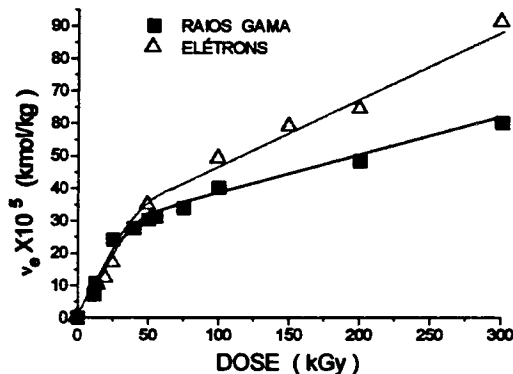


Figura 1 - Efeito da Dose na Densidade de Reticulação do SCC.

Para o SCC verifica-se que até a dose próximo de 30kGy o aumento da v_e é igual tanto para o material irradiado com raios γ quanto para o irradiado com elétrons. Acima desta dose, o material irradiado com elétrons apresenta um aumento mais acentuado da v_e , mostrando a influência da taxa de dose sobre a v_e do SCC. A curva da v_e do SCC irradiado com elétrons também possui duas inclinações, uma inclinação até a dose de 30kGy que coincide com o irradiado com raios γ e depois muda de inclinação com o aumento da dose, apresentando também o efeito da saturação observado anteriormente. Apesar de Delides e Shepherd [6] terem concluído que, pelos estudos feitos até o momento, a v_e para o PDMS é proporcional à dose de irradiação, independentemente da massa molar e do tipo e intensidade da radiação, pode-se observar a influência da taxa de dose sobre a v_e do SCC somente em doses acima de 30kGy. A presença da carga também pode

ter reduzido a mobilidade das cadeias poliméricas inibindo a reticulação do polímero na sua vizinhança em doses mais elevadas [8].

Acima da dose gel, que é a dose mínima para formar o gel, as propriedades dependem da alteração de \bar{M}_c , que decresce com o aumento da dose [9]. Rosiak *et al.* [4] relacionam a ν_e com \bar{M}_c entre os segmentos levando em conta os finais das cadeias, que é o dobro do número inicial de moléculas, e a massa molar inicial do polímero ($\bar{M}_{n(0)}$), pela Equação 3.

$$\nu_e = \frac{1}{\bar{M}_c} - \frac{2}{\bar{M}_{n(0)}} \quad (3)$$

Portanto,

$$\bar{M}_c = \frac{\bar{M}_{n(0)}}{\bar{M}_{n(0)}\nu_e + 2} \quad (4)$$

Substituindo os valores de ν_e , determinados experimentalmente, foram calculados os valores de \bar{M}_c , pela Equação 4.

Na Figura 2 pode-se observar o decréscimo de \bar{M}_c com a dose, o qual praticamente independe da taxa de dose.

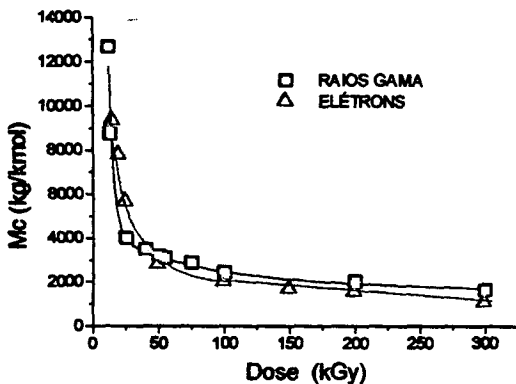


Figura 2 - Efeito da Dose no Valor de \bar{M}_c .

A seguir será mostrado o efeito da dose e da taxa de dose nas propriedades mecânicas RR, RT, AL e DS_A e relacionadas com \bar{M}_c .

Ensaios de Tração.

Resistência de propagação do Rasgo. A Figura 3 mostra o efeito da dose na RR do material irradiado com raios γ e com feixe de elétrons. A RR decresce sempre com o aumento da dose, mas observa-se uma queda acentuada até a dose de 50kGy., Acima dessa dose diminui mas não tão

acentuadamente.

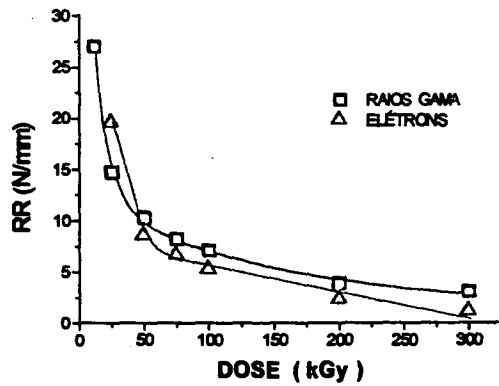


Figura 3 - Efeito da Dose na Resistência à Tração do Rasgo no SCC.

Pelas Figuras 4 e 5 pode-se observar que o decréscimo da RR ocorre de modo muito próximo ao decréscimo de $\bar{M}_c^{1/2}$ [9] e esta relação novamente não depende da taxa de dose.

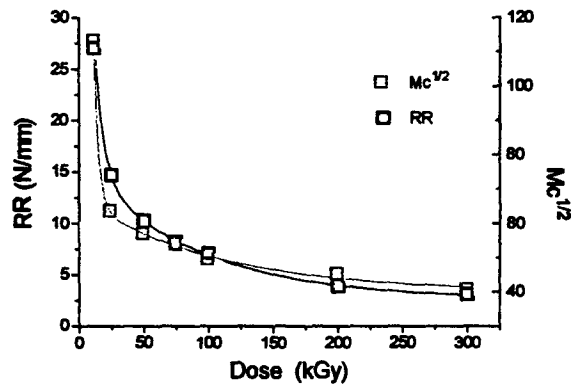


Figura 4 - Efeito da Dose na Resistência à Tração do Rasgo e na $\bar{M}_c^{1/2}$ do SCC Irradiado com Raios γ .

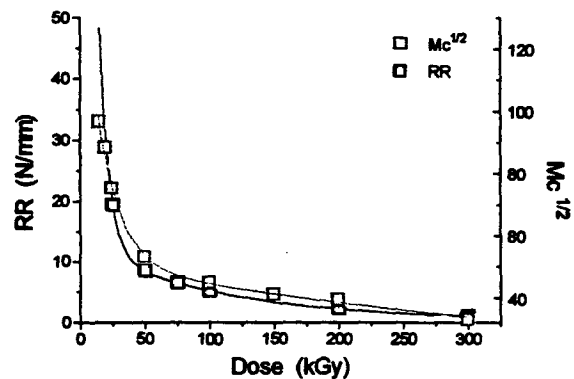


Figura 5 - Efeito da Dose na Resistência à Tração do Rasgo e na $\bar{M}_c^{1/2}$ do SCC Irradiado com Feixe de Elétrons.

A RR depende do número de reticulações e assim do módulo de elasticidade (E). Esta dependência pode ser relacionada ao trabalho de fratura o qual decresce com o decréscimo de $\bar{M}c^{1/2}$ e $E^{1/2}$ [9]. Este decréscimo passa a ser menos acentuado conforme aumenta a rede formada, que acaba impedindo o movimento das cadeias e a migração dos radicais que ficam aprisionados nesta rede.

Resistência à Tração e Alongamento na Ruptura. O módulo (tensão/deformação), ou a rigidez de um polímero, também está em função de forças intermoleculares, grupos endurecedores (tais como cargas de reforço) e aditivos, o qual aumenta com o aumento da ν_e . Quanto maior o módulo, maior a resistência do material para ser alongado. Como os elastômeros possuem baixo valor do módulo, são possíveis elongações de algumas centenas de porcentagem antes da ruptura [10, 11].

Na Figura 6 observa-se que o AL do SCC irradiado possui valores de 1500 e 3000% nas doses iniciais e decresce acentuadamente até 50kGy para raios γ , e 100kGy para elétrons. Acima destas doses, esse decréscimo passa a ser menos acentuado. O SCC irradiado com raios γ possui valores maiores de AL do que o irradiado com elétrons, até a dose na faixa entre 75 e 100kGy. A partir desse ponto o comportamento se inverte.

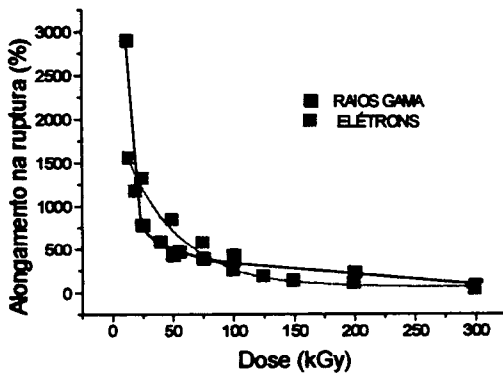


Figura 6 - Efeito da Dose no AL do SCC.

A RT decresce sempre e, até a dose de 25kGy, este decréscimo é mais acentuado, Figura 7.

Observa-se que os valores da RT são mais baixos para a mesma dose do SCC irradiado com elétrons e o decréscimo da RT ocorre de maneira mais acentuada.

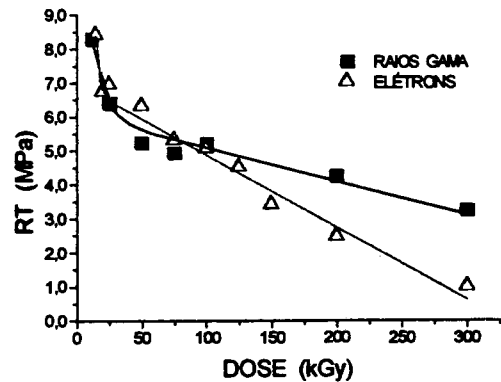


Figura 7 - Efeito da Dose na Resistência à Tração na Ruptura do SCC.

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 e pelos amplos ângulos da ligação Si-O-Si. Quando o PDMS é alongado, isto requer um aumento no número das formas gauche de energia maior [12]. Após a formação da rede, diminui a mobilidade das cadeias com o aumento da ν_e , e isto faz com que a força necessária para romper seja cada vez menor, pois não se consegue mais alongar as cadeias já que estão ligadas umas às outras. Nas Figuras 8 e 9 pode ser observado a dependência da $\bar{M}c$ sobre o AL quando o SCC é irradiado com raios γ e feixe de elétrons respectivamente.

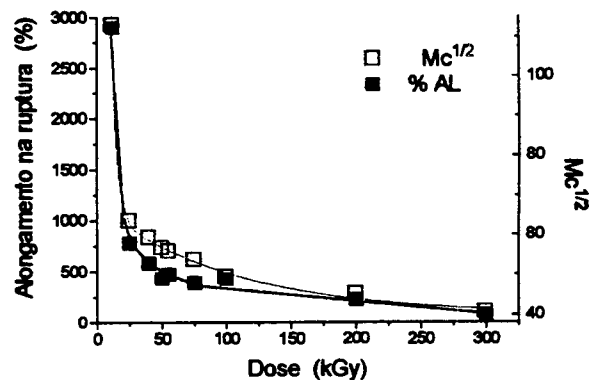


Figura 8 - Efeito da Dose no AL e $\bar{M}c^{1/2}$ do SCC Irradiado com Raios γ .

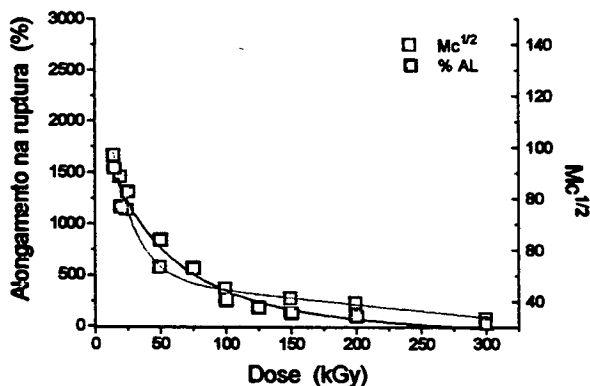


Figura 9 - Efeito da Dose no AL e $\overline{Mc}^{1/2}$ do SCC Irradiado com Feixe de Elétons.

Dakin [9] cita que as propriedades dependem da alteração da \overline{Mc} . Esta dependência varia de acordo com a propriedade estudada. Assim o módulo E , aumenta com \overline{Mc}^{-1} , a RT, decresce, o AL, decresce com $\overline{Mc}^{1/2}$ e a DS_A aumenta com $\overline{Mc}^{-2/3}$.

Dureza Shore A. O intervalo da DS_A para a aplicação prática se encontra entre 25 e 75. Atinge-se esta faixa pela combinação das características moleculares e cargas inertes [13]. A Figura 10 apresenta o efeito da dose na DS_A . Pelo comportamento das curvas, observa-se que a DS_A aumenta sempre para o SCC, sendo esse aumento mais acentuado até a dose de próximo 50kGy. A partir desta dose, o aumento passa a ser menos acentuado. Pode-se observar que o efeito da taxa de dose na DS_A do SCC é insignificante.

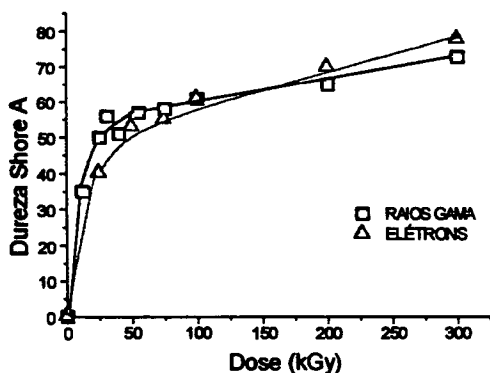


Figura 10- Efeito da dose na DS_A no SCC.

As Figuras 11 e 12 mostram a variação da DS_A e da $\overline{Mc}^{-2/3}$ com a dose. Observa-se que o aumento da dureza está relacionado ao aumento da $\overline{Mc}^{-2/3}$ [9]. Também mostram que o comportamento quanto à variação da DS_A e da $\overline{Mc}^{-2/3}$ com a dose é bem próximo tanto para o SCC irradiado com raios γ quanto com feixe de elétrons,

mostrando que a influência da taxa de dose aqui também é insignificante.

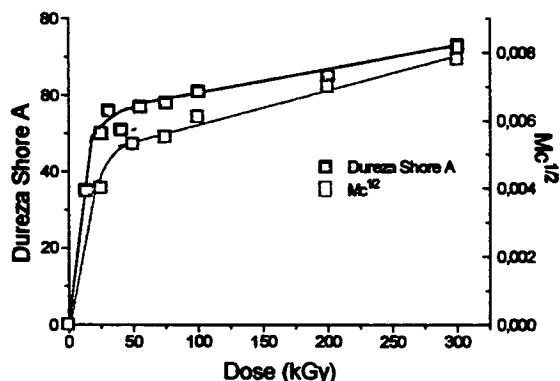


Figura 11 - Efeito da Dose na DS_A e $\overline{Mc}^{-2/3}$ do SCC Irradiado com Raios γ .

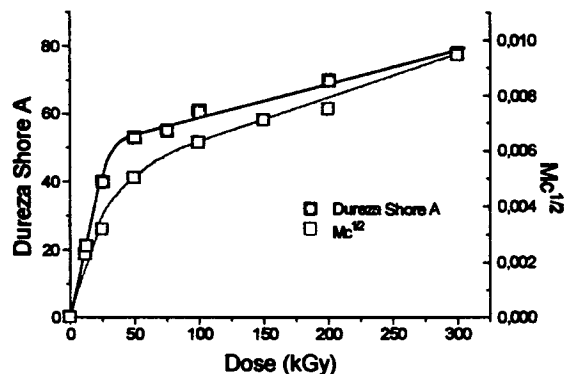


Figura 12 - Efeito da Dose na DS_A e $\overline{Mc}^{-2/3}$ do SCC Irradiado com Feixe de Elétons.

IV. CONCLUSÕES

O aumento da ν_e é semelhante tanto para SILOPREN® HV 3/522 irradiado com raios γ quanto para o irradiado com elétrons. Este aumento passa a ser menos acentuado em doses mais altas devido ao efeito da reticulação sobre a reatividade dos radicais que ficam impedidos de migrar. Quando ocorre a formação da rede polimérica, as propriedades dependem da alteração de \overline{Mc} , que decresce com o aumento da dose. Esta dependência varia de acordo com a propriedade estudada. Assim a RT, decresce com \overline{Mc}^{-1} , o AL, decresce com $\overline{Mc}^{1/2}$ e a DS_A aumenta com $\overline{Mc}^{-2/3}$. Todas as propriedades mecânicas estudadas sofreram variação acentuada com doses de até 50kGy. Apesar de se observar a influência da taxa de dose sobre a ν_e , a única propriedade mecânica estudada que também apresenta esta influência é a RT. As demais

propriedades não foram influenciadas pela taxa de dose no intervalo de dose estudado.

AGRADECIMENTOS

- 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.
- Msc. Adelina Miranda (IPEN) pelos ensaios de tração e a ajuda prestada.
- Voith S.A Máquinas e Equipamentos pelos ensaios de dureza.
- CNPq pela bolsa de mestrado.

REFERÊNCIAS

- [1] STEVENS, M. P. *Polymer chemistry - An introduction*, Oxford University, New York, 1990.
- [2] 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.
- [3] Comunicação pessoal do gerente da Bayer.
- [4] ROSIAK, J. ; OLEJNICZAK, J. & CHARLESBY, A. Determination of the radiation yield of hydrogels crosslinking, *Radiat. Phys. Chem.*, v. 32, 5, p. 691-694, 1991.
- [5] BARRALL II, E. M.; FLANDERA, A.; LOGAN, J. A. A thermodynamic study of the crosslinking of methyl silicone rubber, *IBM Research RJ 1074*, 1972.
- [6] DELIDES, C.G.; SHEPHERD, I.W. Dose effects in the crosslinking of irradiated polysiloxane, *Radiat. Phys. Chem.*, v. 10, p.379-385, 1977.
- [7] 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.
- [8] RICHARDSON, T. L. *Composites: a design guide*, Industrial, New York, 1987.
- [9] DAKIN, V. I. Radiation-induced network formation in polymers, *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 59, 5, p 1355-1363, 1996.
- [10] SEYMOR, R. B. *Structure - property relationships in polymers*. Plenum, New York, p. 57-72, 1984
- [11] SPERLING, L. H. *Introduction to physical polymer science*. Wiley-Interscience, New York, 225-300, 1986.
- [12] 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.

[13] LYNCH, W. *Handbook of silicone rubber fabrication* Van Nostrand Reinhold Company, 1978.

ABSTRACT

At this work are presented studies about dose and dose rates effects on the mechanical properties and crosslinking density (ν_c) of commercial polydimethylsiloxane containing reinforcement filler and additives. The mechanical properties studied were: tear strength, tensile strength and elongation at break, and Shore A Hardness. These macroscopic properties were related to ν_c . Irradiation was done in the air presence at room temperature and on the absence of peroxides or catalysers, using a ^{60}Co source and an electron beam accelerator doses from 0 to 300kGy. The experimental results show that ν_c always increased with dose increasing and there were significant effect of dose rate only on ν_c and tensile strength, although the relation between them is 10^4 . However the mechanical properties studied decreased with dose increasing except Shore A hardness that increased in the dose range studied.