

INFLUÊNCIA DA IRRADIAÇÃO GAMA NO ELASTÔMERO TERMOPLÁSTICO (TPE)

Camila B. Oliveira¹, Duclerc F. Parra¹ e Leonardo G. Marchini¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
camila@ba7.com.br

RESUMO

O TPE é a nomenclatura utilizada para o elastômero termoplástico, que também é conhecido como borracha termoplástica. Ele pertence relativamente a uma classe pouco investigada dos plásticos de engenharia, porém, nos últimos anos constata-se um constante crescimento devido a sua importante e incomum combinação de propriedades. Durante o seu uso, comporta-se como um elastômero, mas, ao contrário dos elastômeros tradicionais (borrachas vulcanizadas), ele pode ser processado através das tecnologias e dos equipamentos convencionais utilizados para termoplásticos, como extrusão e injeção. O processamento de polímeros, como o TPE por meio da radiação se constitui em uma área tecnológica voltada ao estudo dos efeitos físicos e químicos causados pela radiação de alta energia, como a radiação gama. Assim o objetivo deste trabalho é avaliar as propriedades mecânicas e térmicas do TPE irradiado por fonte de ⁶⁰Co de radiação gama em diferentes doses. O elastômero termoplástico sendo modificado através de radiação ionizante em doses de 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy avaliam-se os efeitos da radiação nas propriedades mecânicas e térmicas deste material, através dos testes realizados de ensaios de tração, testes de TGA, FTIR e Índice de fluidez.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Elastômero termoplástico (TPE)

Uma classe de polímeros que vem abrindo espaço para novas aplicações é constituída pelos elastômeros termoplásticos. O TPE é a nomenclatura utilizada para o elastômero termoplástico, que também é conhecido como borracha termoplástica. Ele pertence relativamente a uma classe pouco investigada dos plásticos de engenharia, porém, nos últimos anos constata-se um constante crescimento devido a sua importante e incomum combinação de propriedades. Durante o seu uso, comporta-se como um elastômero, mas, ao contrário dos elastômeros tradicionais (borrachas vulcanizadas), ele pode ser processado através das tecnologias e dos equipamentos convencionais utilizados pelos termoplásticos, como extrusão e injeção. Por outro lado, as propriedades do TPE são muito similares às borrachas naturais, como a borracha de estireno butadieno (SBR) e borracha de etileno-propileno-dieno (EPDM) ^[1-2].

O primeiro surgimento comercial do TPE foi nos anos 1950 com a introdução de elastômero termoplástico de poliuretano pelo B. F. Goodrich e Mobay Chemical. Seguido pela produção do estireno butadieno e copolímero em bloco de estireno isopropeno pela Shell Chemical Company nos anos 1960. A inovação mais significativa de TPE foi o copolímero em bloco de poliestireno pela Du Pont nos anos 1970 ^[3].

O elastômero termoplástico possui grandes vantagens em comparação com as borrachas, como a simplicidade no processo, seu tempo de fabricação é curto com ciclos rápidos, os ciclos de injeção do TPE são medidos em segundos enquanto os da borracha levam minutos, resultando em uma baixa energia de consumo; mistura ou blenda não são necessárias, pois o TPE é totalmente formulado e pronto para usar assim que produzido; é possível reciclar e obter peças com propriedades próximas ao natural virgem. Por outro lado, o TPE apresenta algumas desvantagens, ele possui um ponto de fusão a elevadas temperaturas, e por ele ser um material higroscópico, necessita-se de secagem antes do processamento ^[3].

A combinação de propriedades do TPE decorre muito de sua estrutura bifásica, em que possui uma fase flexível, que é constituída por um elastômero, atribuindo assim, as propriedades elastoméricas e uma fase rígida, normalmente constituída por um termoplástico com alta temperatura de transição vítrea, que é responsável pela resistência mecânica do material. A fase rígida, em sua temperatura de trabalho que varia entre 200 a 235°C, age como um ponto de ligações cruzadas, formando reticulação física para a fase do elastômero, e em temperaturas acima da Tg ou Tm a fase rígida amolece, fazendo com que o TPE se torne processável ^[2].

O TPE pode ser aplicado em diferentes setores. Na América do Norte o elastômero termoplástico vulcanizado (TPV) tem perdido espaço no setor automotivo para o TPE. O crescimento do TPE ao longo dos últimos anos vem em grande parte da substituição de termofixos e borrachas de sobremoldagem “de toque suave” em uma ampla gama para aplicações em automóveis, setores da saúde, e outras aplicações ^[4].

Uma nova área de crescimento é o mercado de materiais médicos. Outros campos de aplicação são: tampas de embalagens de vacinas e medicamentos, seladores de porta de geladeira, palmilha de sapato, mordedores para crianças, cabos de ferramentas, tapumes infantis, tubos de aplicação médica, materiais hospitalares, artigos esportivos ^[4].

O TPE que foi utilizado e estudado neste trabalho é o termoplástico poliéster elastômero (TPE-E) cuja estrutura está apresentada na Figura 1. Trata-se de um material muito versátil, porém pouco explorado.

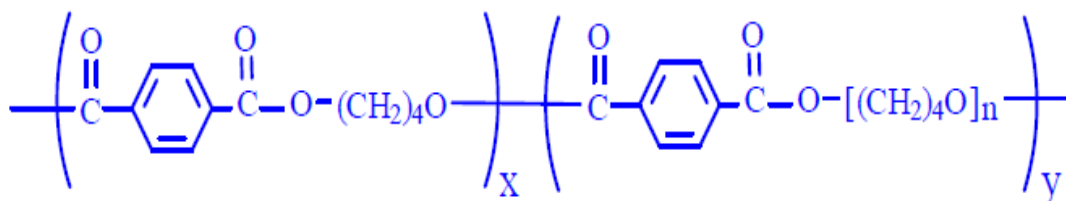


Figura 1: Composição do termoplástico poliéster elastômero (TPE-E) ¹

Em comparação com outros tipos de TPE, o TPE-E mostra uma capacidade de processo muito boa em diferentes tipos de processamentos, como moldagem por injeção, extrusão ou sopro ^[5].

Na aplicação comercial, o TPE-E pode substituir uma variedade de materiais convencionais, como metal, couro e borracha, uma vez que a sua força é de 2 a 15 vezes maior do que a

força dos elastômeros reticulados quimicamente, sendo assim, ele pode substituir os compostos de borracha com metal, vidro e tecido sem reforço. A indústria automotiva é o principal usuário final de TPE-E, tendo como algumas aplicações os dutos de ar e as capas de *airbag*, no setor de eletrodomésticos, sua aplicação também é bem ampla. O TPE-E apresenta uma resistência química muito boa a óleo e a produtos químicos, e ele é usado também como revestimento protetor em peças metálicas de todos os tamanhos e complexidades. Uma aplicação muito importante deste tipo de material é o uso em dispositivos médicos devido à sua compatibilidade com sangue humano e tecido, bem como sua resistência inerente à radiação utilizada para esterilização ^[5].

1.2. Radiação ionizante

A radiação ionizante pode ser dividida em direta e indiretamente ionizante. Muitos tipos de partículas de radiação são diretamente ionizantes, isto é, possuem energia cinética adequada para perturbar diretamente a estrutura atômica do meio absorvente podendo produzir danos químicos e biológicos nas moléculas ^[6].

As fontes de radiação mais utilizadas na área da química das radiações e nos processos de aplicação da radiação podem ser divididas em dois grupos, os que utilizam isótopos radioativos naturais ou artificiais, e os que empregam alguma forma de acelerar partículas. Os reatores nucleares também têm sido usados como fontes de radiação, geralmente como fontes de nêutrons. As fontes de radiação mais usadas são ⁶⁰Co (radiação gama) e os aceleradores (feixes de elétrons). A escolha de uma determinada fonte de radiação depende da natureza e do tipo de material a ser irradiado ^[7].

Raios gama são ondas eletromagnéticas de origem nuclear, sem carga e sem massa, e de alta energia da mesma natureza da luz visível ou ultravioleta, porém de menor comprimento de onda, que varia na região entre 3×10^{-9} cm a 3×10^{-11} cm. São gerados por núcleos de isótopos radioativos naturais, sendo que o mais usado é o ⁶⁰Co, devido à sua meia-vida de 5,3 anos e facilidade de preparação. O ⁶⁰Co é produzido pela irradiação de ⁵⁹Co em reatores nucleares e fornece radiação gama de alta energia, que é mais penetrante ^[6-7].

Na unidade de irradiação, a fonte de ⁶⁰Co emite raios gama com uma energia média de 1,25 MeV, que, interagindo com o polímero, provocam alterações na sua estrutura. Quando o polímero é irradiado pode-se ter a cisão da cadeia principal com a formação de radicais livres. Os radicais livres são átomos que têm um ou mais elétrons sem par e estão disponíveis para formar as ligações químicas. Esses radicais podem se recombinar, reagir com o oxigênio do ar ou promover a reticulação entre as cadeias poliméricas. Se o polímero irradiado for um sólido, os radicais livres podem ficar aprisionados por um tempo considerável após a irradiação e poderão causar, algum tempo depois, transformações químicas no polímero ^[6].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O TPE-E utilizado nesse estudo foi o TPE-E 1155-201ML shore 55D da empresa Chang Chun Plastics Co., Ltd. (CCP).

Os corpos de prova de TPE-E foram moldados em uma injetora Arburg e posteriormente irradiados nas doses de 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy por irradiador industrial ^{60}Co no CTR (IPEN) (Tabela 1).

Tabela 1: Amostras preparadas em diferentes doses de radiação.

AMOSTRA	I0	I1	I2	I3	I4	I5	I6
DOSE (kGy)	0	5	10	20	30	50	100
TPE-E (g)	300	300	300	300	300	300	300

As caracterizações realizadas nas amostras foram: Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), Análise termogravimétrica (TGA) e ensaios físicos e mecânicos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros abaixo representam as amostras de TPE-E irradiados com 0, 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy (Figura 2) por ATR multi reflexões 32 scans com resolução 4.0 cm^{-1} .

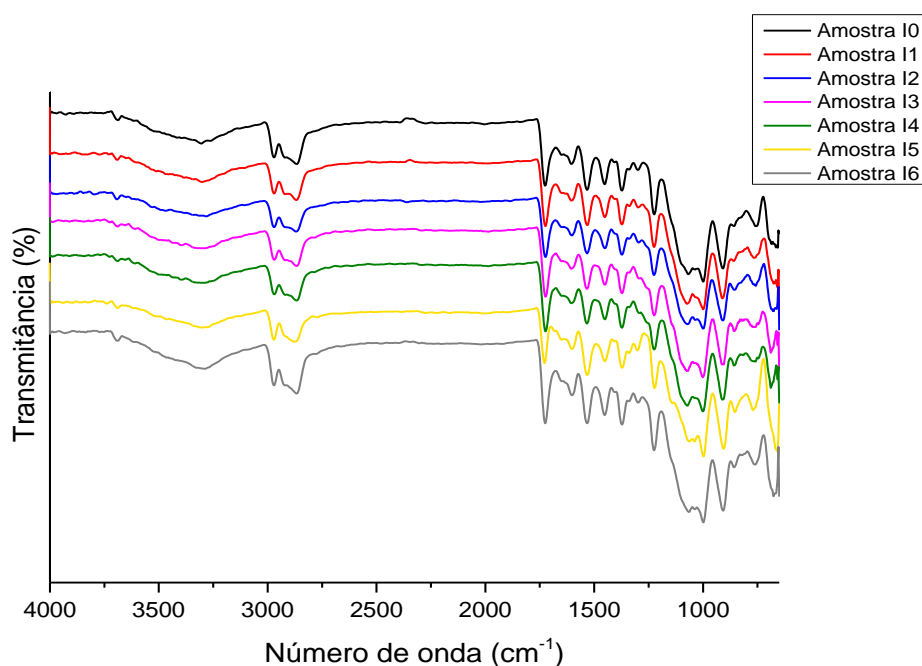


Figura 2: Espectro de infravermelho das amostras I0, I1, I2, I3, I4, I5 e I6.

Os picos característicos do TPE-E são: estiramento anti-simétrico do (-CH₂-) em 2942 cm^{-1} , estiramento simétrico do (-CH₂-) em 2856 cm^{-1} , estiramento do (C=O) em 1715 cm^{-1} , estiramento do anel aromático (C=C-C) em 1409 cm^{-1} , estiramento do (C-C-O) em 1267 cm^{-1} , estiramento do (O-C-C) em 1102 cm^{-1} , dobramento no plano aromático (C-H) em 1018 e 873 cm^{-1} , rocking do (-CH₂-)₃ em 726 cm^{-1} . Não foi observada nenhuma alteração nos espectros e algum deslocamento ou picos da amostra virgem de TPE-E sem irradiação quando comparadas com a amostra irradiada em diferentes doses.

3.2. Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas abaixo representam as amostras de TPE-E irradiados com 0, 5, 10, 20, 30, 50 e 100 kGy (Figura 3).

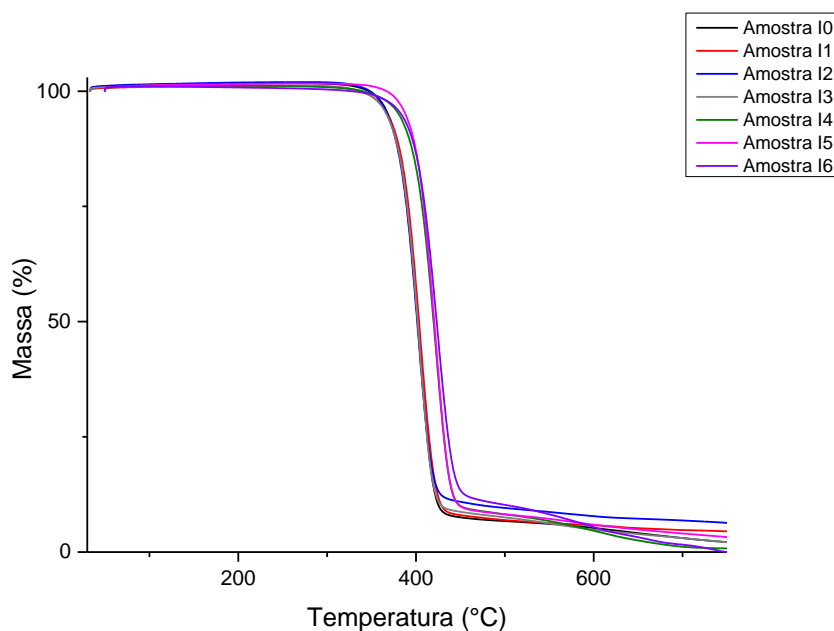


Figura 3: Curvas termogravimétricas das amostras I0, I1, I2, I3, I4, I5 e I6 em atmosfera inerte de N₂.

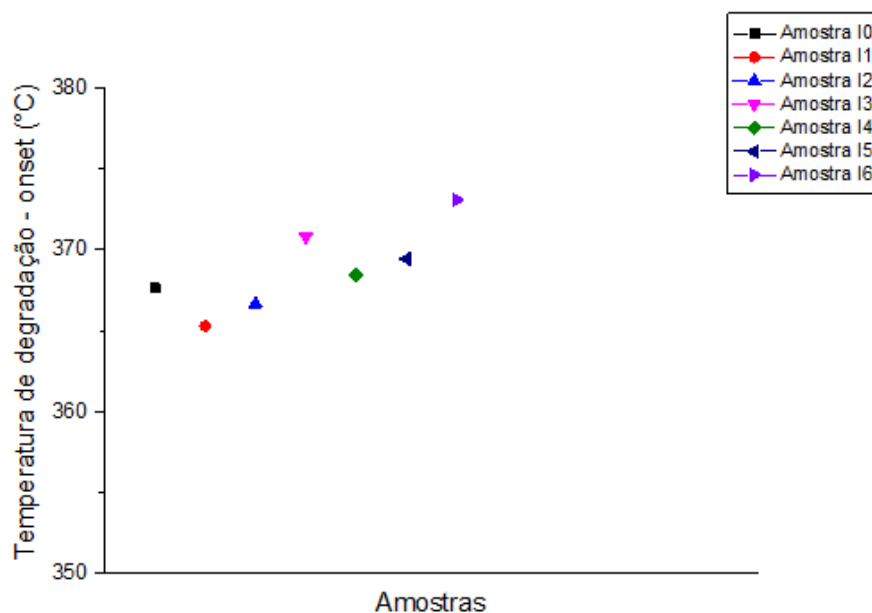


Figura 4: Gráfico da temperatura de degradação - Onset (°C) das amostras irradiadas em atmosfera inerte de N₂.

A amostra de TPE-E irradiada com 100 kGy apresentou maior temperatura de degradação quando comparada com as demais amostras irradiadas em doses menores. A temperatura de

degradação tende a crescer com o aumento gradativo da dose, porém a amostra de TPE-E irradiada com 20 kGy apresentou temperatura de degradação maior do que as amostras irradiadas com 30 e 50 kGy. A irradiação foi responsável pela formação de crosslinking na cadeia polimérica, assim aumentando a temperatura de degradação onset, uma vez que a energia gasta na quebra das ligações de crosslinking é maior do que o material que não possui crosslinking.

3.3. Ensaio físicos e mecânicos

Ensaio físicos e mecânicos foram realizados nas amostras irradiadas sem e com tratamento térmico de 110 °C durante 4 horas. Foi possível observar que após o tratamento térmico as cores dos pellets e dos corpos de prova de branco foram para a tonalidade amarelada evidenciando algum tipo de alteração na forma física e química do material.

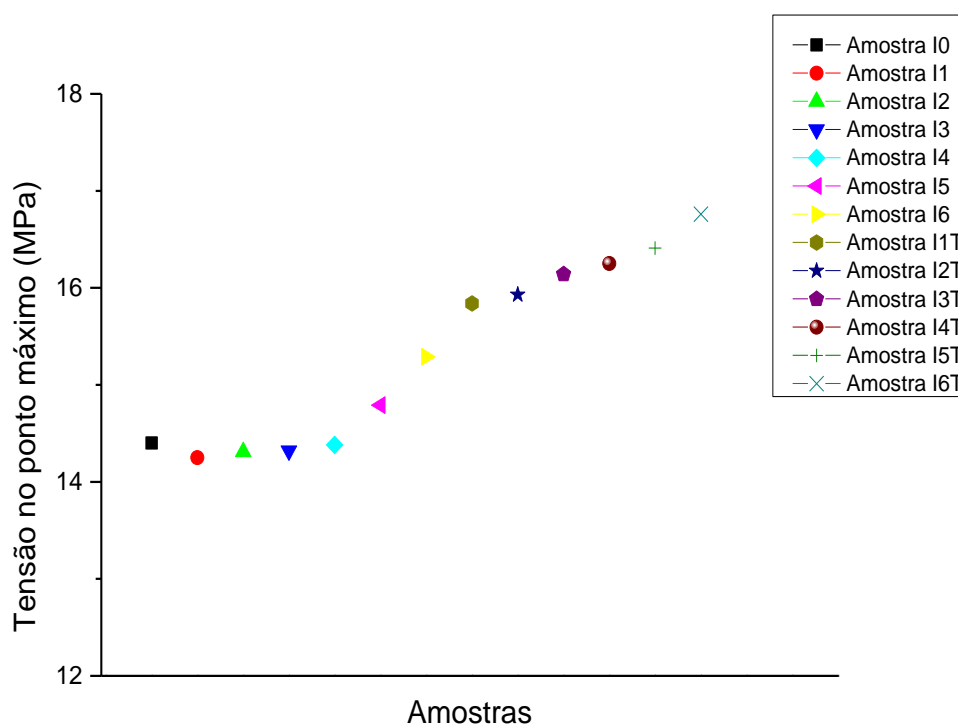


Figura 5: Resultados de tensão no ponto máximo (MPa) das amostras irradiadas sem e com tratamento térmico de 110 °C durante 4 horas. T significa que as amostras sofreram processo térmico de 110 °C por 4 horas após irradiação.

As amostras de 50 e 100 kGy apresentaram um aumento na tensão no ponto máximo comparado com as doses menores e o material virgem. As amostras irradiadas após sofrerem tratamento térmico apresentaram aumento significativo de tensão no ponto máximo quando comparadas com as amostras irradiadas sem tratamento térmico. A diferença do material dosado com 100 kGy com tratamento térmico e o material virgem é de 3 MPa.

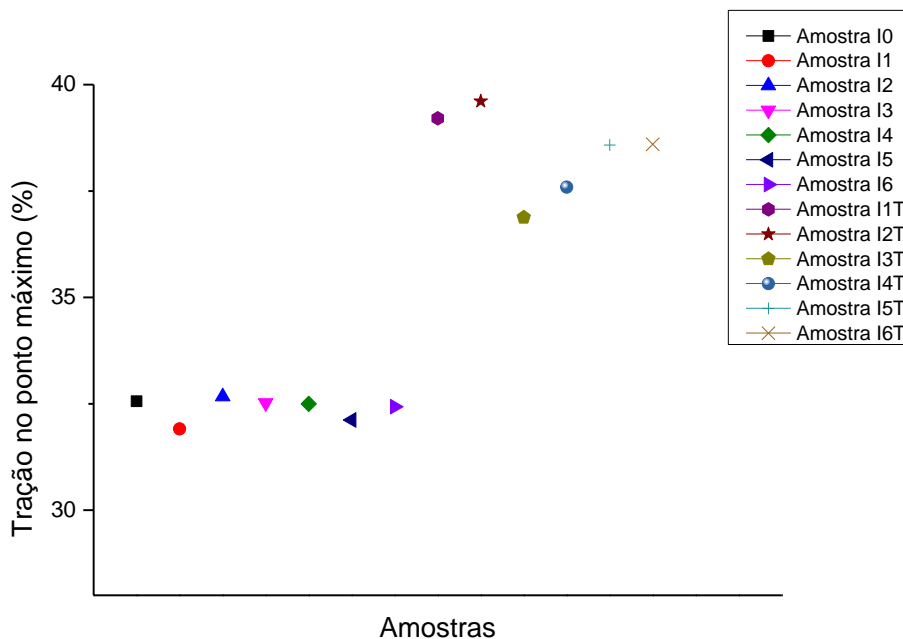


Figura 6: Resultados de tração no ponto máximo (%) das amostras irradiadas sem e com tratamento térmico de 110 °C durante 4 horas. T significa que as amostras sofreram processo térmico de 110 °C por 4 horas após irradiação.

Os resultados de tração no ponto máximo não apresentaram mudanças entre o material virgem e os irradiados, porém quando receberam tratamento térmico ocorreu um aumento de quase 10%.

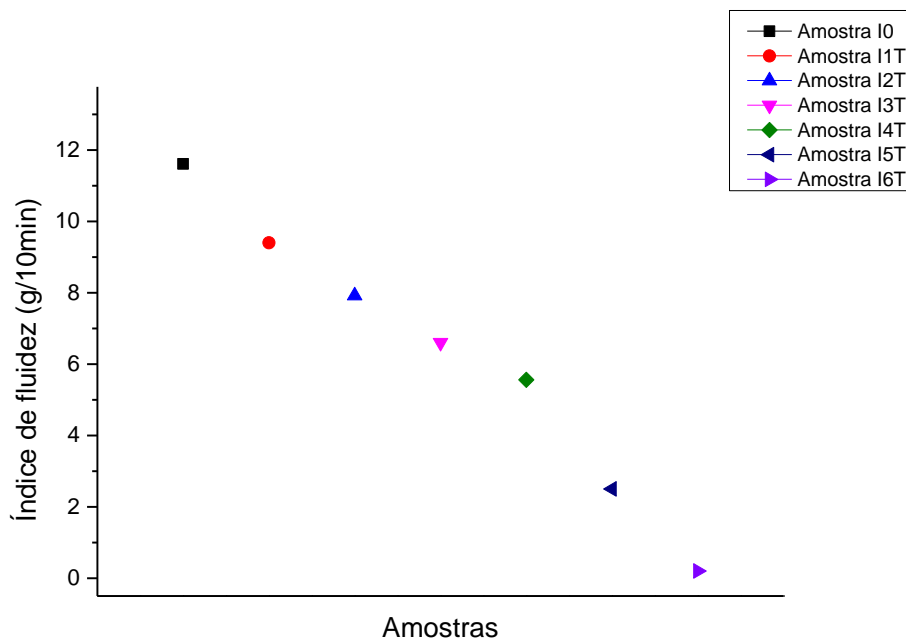


Figura 7: Resultados de índice de fluidez (10g/min) das amostras irradiadas com tratamento térmico de 110 °C durante 4 horas. T significa que as amostras sofreram processo térmico de 110 °C por 4 horas após irradiação.

O tratamento térmico nos pellets irradiados apresentaram alterações muito significativas no índice de fluidez. Não foi possível testar os materiais irradiados sem tratamento térmico, assim não sendo possível afirmar que o tratamento térmico alterou a propriedade de fluidez do material. A temperatura usada no plastômetro de 220 °C mais o peso de 2,16 kg também são fatores que podem ter alterado o índice de fluidez nas amostras irradiadas com tratamento térmico posterior. O tratamento térmico pode ter potencializado ainda mais a formação de crosslinking fazendo que alguns possíveis radicais livres se ligassem e aumentassem o grau de reticulação. Fração sol gel poderia nos dar um indicativo no grau de reticulação e formação de gel que ocorreu na amostra irradiada e nas amostras irradiadas com tratamento térmico posterior.

4. CONCLUSÕES

A irradiação gerou alteração nas amostras de TPE-E em forma de pellets e corpos de prova. Algumas alterações foram mais significativas que as outras, como por exemplo, o índice de fluidez, tração no ponto máximo, tensão no ponto máximo e temperatura de degradação.

O tratamento térmico nas amostras de pellets e corpos de prova irradiados alteraram também as propriedades físicas e químicas. Foi possível observar a mudança de cor de branco leitoso para amarelo, indicando degradação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, ao Centro de Química e Meio Ambiente - CQMA, ao Centro de Tecnologia de Radiações - CTR e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPQ pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. WILEY, J. *Handbook of condensation thermoplastic elastomers*. Ed. Stoyko Fakirov. 2006.
2. TIGGEMANN, Hugo Maurício. *Desenvolvimento de nanocompósitos a partir de um elastômero termoplástico, 2012*. (Dissertação apresentada a Universidade Federal do Rio Grande Sul a título de mestrado) Porto Alegre.
3. WALKER, M.B.; *Handbook of thermoplastic elastomers*. 2. ed. Vand Nostrand Reinhold Company, 1988.
4. MARKARIAN, Jennifer. *Plastics Additives & Compounding. Thermoplastic elastomer compounds continue upward trend*. ISSN1464-391X/08 © 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.
5. WILEY, J. *Handbook of engineering and specialty thermoplastics, Volume 3: Polyethers and Polyesters*. Ed. Sabu Thomas, Visakh P. M, 2011.
6. OLIANI L.W.; *Estudo da formação de nanogéis e microgéis de polipropileno modificado por radiação gama e incorporação de nanopartículas de prata visando à ação biocida*. Tese Doutorado – 2013.
7. FERRETO, Hélio Fernando Rodrigues. *Estudo da síntese de copolímero olefínico à base de politetrafluoroetileno (PTFE) por meio da enxertia induzida por radiação gama*. Tese de doutorado – 2006.