



## EFEITO DA RADIAÇÃO IONIZANTE NO ETILENO PROPILENO DIENO (EPDM)

Gabriel M. Andrade<sup>1</sup>, Leonardo G. A. Silva<sup>2</sup> e Maira de L. Rezende<sup>1</sup>

<sup>1</sup> – Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales – Fatec Sorocaba, Sorocaba – SP;

<sup>2</sup> – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP, São Paulo - SP

**Resumo:** A substituição do processo de vulcanização ou reticulação da borracha para a produção de artefatos de diversos segmentos torna-se interessante do ponto de vista ambiental e financeiro, pois evita o emprego de enxofre e de peróxidos. A radiação ionizante empregada em elastômeros pode ocasionar diversas alterações estruturais e, entre essas possibilidades destaca-se a reticulação. Este trabalho tem por objetivo avaliar as alterações provocadas no EPDM após aplicação de diferentes doses de radiação proveniente de feixes de elétrons, buscando verificar a possibilidade deste processo na substituição da vulcanização convencional aplicada em borrachas. Os efeitos da radiação foram investigados por meio de ensaios mecânicos e determinação da densidade de reticulação. Os resultados sugerem que houve cisão de cadeias, bem como a formação de novas ligações entre as macromoléculas, variando a intensidade conforme a dose aplicada, o que indica a possibilidade de os feixes de elétrons substituírem a vulcanização convencional.

**Palavras-chave:** Radiação ionizante; EPDM; reticulação; elastômero.

### *Effect of ionizing radiation in Ethylene Propylene Diene (EPDM).*

**Abstract** The substitution of rubber vulcanization or crosslinking for the production of artifacts for various segments becomes interesting from an environmental and financial point of view, because it avoids the use of sulfur and peroxides. The ionizing radiation can be used in elastomers, which can cause several changes, among these possibilities is the crosslinking. This project aims to evaluate the changes in ethylene propylene diene EPDM after the application of different doses of radiation from electron beams, trying to verify the possibility of this process to replace the conventional vulcanization applied in rubbers. The changes promoted by the applied radiation were investigated through mechanical tests and determination of the crosslink density. The results suggest that happened scission of macromolecules, but also the formation of bonds between of them, depending on the dose applied, which indicates the possibility of electron beams replacing conventional vulcanization.

**Keywords:** Ionizing radiation; EPDM; crosslinking; elastomer.

### Introdução

As propriedades apresentadas pelos elastômeros após o processo de vulcanização determinam suas aplicações em diversos segmentos comerciais, dentre os quais destacam-se o automobilístico e o da construção civil. A flexibilidade conferida após a vulcanização representa uma das principais características das borrachas e ocorre devido a presença das ligações cruzadas entre as cadeias do elastômero, as quais podem ser formadas por meio de reações desencadeada pela presença de enxofre (S) ou também de peróxidos [1, 2].

O EPDM é originado a partir da polimerização dos monômeros etileno, propileno e dieno. O dieno de maior utilização na polimerização do EPDM é o 5-etilideno 2-norborneno (ENB). Como a denominação dieno sugere, é um monômero que possui duas insaturações em sua cadeia, sendo que uma delas é desfeita na polimerização e a segunda atua na formação de ligações entre as macromoléculas. A quantidade do terceiro monômero, o dieno, é escolhida de acordo com o grau de vulcanização desejado no produto final [3].

Em relação à irradiação em materiais poliméricos, pode-se dizer que muitas vezes eles são irradiados para melhorar suas propriedades físico químicas. A radiação ionizante, ao interagir com o polímero, transfere energia aos átomos de sua cadeia, provocando modificações que podem ser permanentes na estrutura do material. Tais modificações podem resultar na reticulação ou na cisão das cadeias, que são processos simultâneos e concorrentes, e cuja predominância de um ou de outro depende principalmente da dose de radiação com que foi tratado o material, do tipo do polímero e condições de irradiação [4]

Este trabalho tem por objetivo verificar as alterações provocadas no EPDM com a aplicação de diferentes doses de irradiação por feixe de elétrons, visando verificar a possibilidade energia ionizante promover a reticulação neste material.

## **Experimental**

### *Material utilizado*

Para a realização deste trabalho utilizou-se o elastômero de nome comercial Nordel 4520<sup>®</sup>, produzido pela Dow Chemical Company e gentilmente fornecido pela empresa Elastotec. Como propriedades básicas deste material tem-se a viscosidade Mooney de 20±4 (ML1+4 125 °C), teor de etileno entre 50±1 % em massa, teor de propileno de 55±1 % em massa, teor de dieno ENB na faixa de 4,9±0,4 %, em massa.

### *Confecção das placas*

Foram produzidas seis placas, todas com dimensões aproximadas de 500x300x2 mm, com o uso de um cilindro misturador aberto, nas instalações da empresa Elastotec. Das seis placas, cinco foram irradiadas, enquanto uma serviu como controle, ou seja, foi mantida na forma de sua obtenção.

### *Irradiação das placas*

Após a obtenção das placas, foi realizada a irradiação com doses de 50, 80, 100, 150 e 200 kGy, fazendo-se o uso de uma taxa de dose de 22,38 kGy/s à temperatura ambiente e em presença de ar. A placa não irradiada foi testada para proporcionar uma análise comparativa entre o material não irradiado e os materiais irradiados com diferentes doses.

A irradiação por feixe de elétrons foi realizada utilizando o acelerador de elétrons Dynamitron JOB 188, de energia de 0,5 a 1,5 MeV e corrente de 0,1 a 25 mA, disponibilizado pelo Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN-CNEN/SP.

### *Propriedades mecânicas*

Para avaliar tração dos materiais estudados, foram cortados cinco corpos de prova de cada uma das placas com o uso do molde DIE C (ASTM D412), os quais foram ensaiados no laboratório da Indústria Mangotex em um equipamento EMIC DL500 com carga de 5 kN e velocidade de alongamento de 500 mm/min, conforme estabelece a norma ASTM D412.

Os dados obtidos pelo equipamento foram força de tração (F) e distância alongada (L). Para o cálculo da tensão (T), em MPa (N/mm<sup>2</sup>), segundo a norma ASTM D412, foi utilizada a eq. 1:

$$T = \frac{F}{A} \quad (1)$$

em que:

A = área da secção transversal do corpo de prova (mm<sup>2</sup>)

F = força de tração (N)

Para o cálculo do alongamento (E) inerente ao material, em porcentagem do comprimento inicial, foi utilizada a eq. 2.

$$E = 100 \frac{L - L_{(0)}}{L_{(0)}} \quad (2)$$

em que:

$L_{(0)}$  = distância inicial entre os medidores de alongamento (mm)

$L$  = distância final entre os medidores de alongamento (mm)

### Densidade de reticulação

Esse teste tem como objetivo determinar a densidade de ligações cruzadas ( $\nu$ ) presente no material e baseia-se no conceito de inchamento por solvente. O mesmo foi realizado com base na norma ASTM D6814, à temperatura ambiente.

O inchamento ocorre devido a penetração do solvente no material para tentar solubilizá-lo, o qual acaba por ficar depositado entre as macromoléculas, uma vez que não consegue solubilizar o polímero. O inchamento é inversamente proporcional a quantidade de reticulação, segundo a equação de Flory-Rehner (adaptado para solvente xileno) (3). Como valores a serem quantificados para a eq. 3, há a fração de volume da borracha inchada ( $V_f$ ) e o parâmetro de interação polímero/solvente ( $X$ ), ambas variáveis são apresentadas, respectivamente, nas equações 4 e 5 (adaptadas para o solvente xileno e para o EPDM), a seguir [5, 6]:

$$\nu = \frac{-(\ln(1-V_f) + V_f + X V_f^2)}{\rho_{EPDM} V_{Mxileno} (V_f^{1/3} - \frac{V_f}{2})} \quad (3)$$

$$V_f = \frac{V_{EPDM}}{V_{xileno} + V_{EPDM}} = \frac{\frac{M_{EPDM}}{\rho_{EPDM}}}{\frac{M_{xileno}}{\rho_{xileno}} + \frac{M_{EPDM}}{\rho_{EPDM}}} \quad (4)$$

$$X = 0,34 + \frac{V_{xileno}}{RT} (\delta_{xileno} - \delta_{EPDM})^2 \quad (5)$$

em que:

$V_{Mxileno}$  = volume molar do xileno ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ );

$\rho_{EPDM}$  = densidade do EPDM ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$\rho_{xileno}$  = densidade do xileno ( $\text{g}/\text{cm}^3$ );

$V_{xileno}$  = volume de xileno ( $\text{cm}^3$ );

$V_{EPDM}$  = volume de EPDM ( $\text{cm}^3$ );

$M_{xileno}$  = massa de xileno (g);

$M_{EPDM}$  = massa de EPDM (g);

$T$  = temperatura do experimento (K);

$R$  = constante universal dos gases perfeitos ( $\text{cm}^3 \cdot \text{Mpa}/\text{K} \cdot \text{mol}$ );

$\delta_{xileno}$  = parâmetro de solubilidade Hilderbrand do xileno ( $(\text{MPa})^{1/2}$ ); e

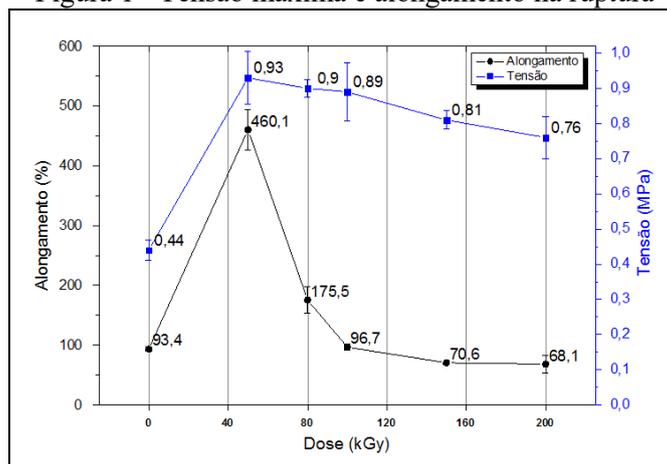
$\delta_{EPDM}$  = parâmetro de solubilidade de Hilderbrand do EPDM ( $(\text{MPa})^{1/2}$ ).

Este teste foi realizado no laboratório de química da FATEC-Sorocaba. Foram pesadas seis amostras com massa entre  $0,250 \pm 0,050$  g, as quais foram imersas em xileno. As amostras permaneceram mergulhadas no solvente durante 6 dias. Após esse período foram medidas as massas para determinação da fração de volume e, posteriormente, determinou-se a densidade de reticulação.

### Resultados e Discussão

Os resultados obtidos durante o ensaio de tração foram aplicados nas equações 1 e 2, possibilitando, assim, a elaboração da Fig. 1, a qual apresenta as médias dos valores de tensão máxima suportada pelo material e o seu alongamento na ruptura em relação a dose de radiação aplicada, calculadas considerando os cinco corpos de prova de cada placa.

Figura 1 - Tensão máxima e alongamento na ruptura



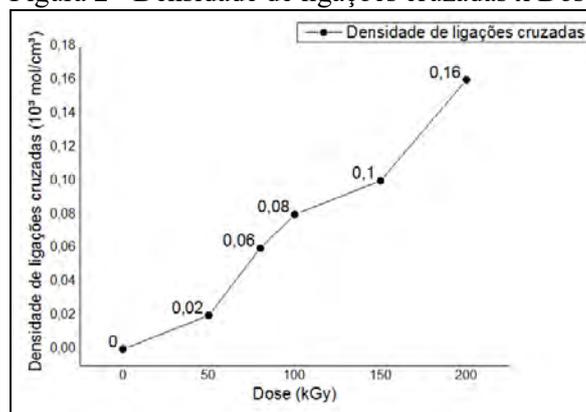
Analisando-se a Fig. 1, pode-se observar um elevado desempenho, relativo à tensão, das amostras irradiadas quando comparadas a não irradiada, tal ganho é relacionado a uma menor mobilidade das macromoléculas, o que pode ser atribuído a presença de reticulação. Já a diminuição do alongamento entre os materiais irradiados após 80 kGy, quando comparados ao material irradiado com 50 kGy, pode ser provocada por um aumento na densidade de reticulação. Resultados semelhantes foram apresentados por Fechine, Terence e Rabello (2011) para PHB e PHBV. Os autores sugerem que a diminuição da massa molar diminui o alongamento na ruptura [7].

A pequena redução de resistência a tensão do material permite entender que houve uma competição entre cisão e reticulação, evitando que o material perdesse muito em resistência à tração. Tais resultados corroboram com os obtidos por Rivaton (2005), porém com o processo de irradiação de raios gama [8].

Para a determinação da densidade de reticulação foram realizados cálculos primários como o parâmetro de interação entre polímero solvente e a relação de inchamento após o equilíbrio do elastômero imerso no solvente. O parâmetro de interação entre o EPDM e o xileno, calculado por meio da eq. 5, foi de 0,492.

Obtendo-se a fração de volume foi possível, por meio da eq. 3, determinar a densidade de reticulação promovida por cada uma das doses de radiação ionizante no material. Este comportamento é ilustrado na Fig. 2.

Figura 2 - Densidade de ligações cruzadas x Dose



Os dados apresentados na Fig. 2 permitem concluir que a radiação aplicada no EPDM proporcionou a formação de ligações entre as macromoléculas e, com o aumento da dose aplicada, obteve-se um aumento proporcional na densidade de reticulação do material. Esse teste gerou

resultados capazes de comprovar a ideia do ganho de resistência à tração atribuído a menor mobilidade das macromoléculas pela formação das ligações entre as cadeias poliméricas.

## **Conclusões**

Os resultados obtidos permitiram concluir que a radiação ionizante promove alterações no EPDM. Com relação as doses testadas, verificou-se que a radiação de 50 kGy promoveu maior desempenho mecânico, o que envolve um alto alongamento junto a uma resistência a tensão também mais elevada do que as apresentadas pelas outras amostras.

A formação de ligações entre as macromoléculas sugere que o processo de irradiação do EPDM seja um possível substituinte para os processos convencionais de reticulação.

## **Agradecimentos**

Os autores agradecem à Elastotec, à Indústria Mangotex, ao Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN-CNEN/SP e à Faculdade de Tecnologia de Sorocaba (FATEC-SO).

## **Referências Bibliográficas**

- [1] CANEVAROLO JÚNIOR, S. V. Ciência dos polímeros. 2. ed. São Paulo, S.P.: Artliber Editora, 2002.
- [2] GRISSON, É. C. Borracha e seus Aditivos. Porto Alegre, R.S.: Editora Suliani Letra e Vida, 2010.
- [3] DAMAZIO, D., DUTRA, R. C. L.; DINIZ, M. F.; Determinação por FT-IR de transmissão e reflexão (UATR) de etileno e propileno em EPDM – Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 24, n, 6, p. 703-710. 2014
- [4] EVORA, M. C., GONÇALEZ, O. L., DUTRA, R. C. L., DINIZ, M.F., WIEBECK, H., ANDRADE E SILVA, L. G.; Comparação de técnicas FTIR de transmissão, reflexão e fotoacústica na análise de poliamida-6, reciclada e irradiada. Polímeros: Ciência e Tecnologia, v. 12, n. 1, p. 60-68, 2002.
- [5] TAKESHITA, E. V. Inchamento de borrachas vulcanizadas sob a ação de solventes orgânicos. 2010. 283 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2010.
- [6] SANTOS, E. M., AGUIAR, M., OLIVEIRA, M. S. Determinação do Parâmetro de Solubilidade de Poliuretanos de PBLH – Polímeros: Ciência e Tecnologia: Ciência e Tecnologia, v. 10, n. 2, p. 64-69. 2000.
- [7] FECHINE, G. J. M., TERENCE, M. C., RABELLO, R.B. Estudo do efeito da radiação gama na massa molar e propriedades mecânicas do PHB e PHBV. 11º Congresso brasileiro de polímeros, Campos do Jordão, p. 772-777, 16-20 outubro, 2011.
- [8] RIVATON, A., CAMBON, S., GARDETTE, J. L. Radiochemical ageing of ethylene-propylene-diene elastomers and evaluation of some anti-oxidants, Proceedings of the Polymer Degradation and Stability 91, Aubière Cedex, p. 136-143, 11 april. 2005.