

## EFFECTO DE LA IRRADIACIÓN GAMA EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y TÉRMICAS DE POLÍMERO EPOXÍDICO

**Marcio W. Duarte Mendes<sup>1</sup>, Juliana C. Neves<sup>2</sup>, Ana H. Bressiani<sup>1</sup>, José C. Bressiani,  
Filiberto González García<sup>3\*</sup>**

1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Ave. Professor Lineu Prestes nº 2242, Cidade Universitária, Pinheiros, CEP 055422-970, São Paulo, SP, Brasil.

2) Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Química, Ave. Presidente Antônio Carlos nº 6627. Pampulha, CEP 31270-901, Belo-Horizonte, Minas Gerais, MG, Brasil.

3) Universidade Federal de Itajubá, Instituto de Ciências Exatas, Departamento de Física e Química, Ave. BPS nº 1303. Pinheirinho, CEP 37500-903, Itajubá, Minas Gerais, MG, Brasil. Correo electrónico: [fili@unifei.edu.br](mailto:fili@unifei.edu.br)

*Recibido: Octubre 2012; Aceptado: Diciembre 2012*

### RESUMEN

El efecto de la irradiación con diferentes dosis de rayos gama para tres polímeros epoxídicos a base del éter diglicidílico del bisfenol A (DGEBA,) curado con las aminas, alifáticas y cicloalifáticas, dietilenetriamina (DETA), 1-(2-aminoethyl) piperazina (AEP) e isoforondiamina (IPD) como sistemas independientes fueron monitoreados por los cambios en las propiedades mecánicas y térmicas. Las propiedades mecánicas fueron evaluadas por medidas del módulo elástico utilizando el método dinámico de excitación por impulso. Las propiedades térmicas fueron determinadas por DSC y TG evaluándose la alteración de la temperatura de transición vítrea, la temperatura donde ocurre el inicio de la degradación y la temperatura donde ocurre la velocidad máxima de descomposición del material. Fue posible observar que con el aumento de la dosis de radiación ocurren ligeros cambios tanto en el valor del módulo elástico, como en las propiedades térmicas de los materiales. Estos resultados son muy importantes, considerando la etapa de esterilización de un biomaterial y la utilización de los materiales epoxídicos en el área médica.

**Palabras claves:** polímeros epoxídicos; irradiación con rayos gama; propiedades térmicas, degradación.

### ABSTRACT

The effect of irradiation with different dose of gamma rays for three epoxy polymers based to diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) curing with diethylenetriamine (DETA), 1-(2-aminoethyl)piperazine and isophorone diamine (IPD) were monitored by changes in the mechanical and thermal properties. The mechanical properties were determined by elastic modulus measurements using the method of dynamic excitation pulse. The thermal properties evaluated by DSC and TG analysis in order to find change in the glass transition temperature and the temperature at which occurs the start of degradation and the temperature where the maximum rate of decomposition of the material. The effect of irradiation over the polymers showed that with increasing irradiation dose slight changes occur in both the value of elastic modulus, as in the thermal properties of materials. These results are important given the step of sterilization of a biomaterial and the use of epoxy material in the medical field.

**Keywords:** epoxy polymers, gamma rays irradiation, thermal properties, degradation.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros epoxídicos presentan amplia variedad de propiedades debido a la existencia de una grande diversidad de monómeros los que presentan diferente estructura química y funcionalidad. Por ejemplo, dependiendo de la estructura química del co-monómero es posible obtener diferente reactividad, resistencia al choque térmico, adhesividad y propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas por ejemplo, pueden variar de una alta flexibilidad, a una alta rigidez, manifestando resistencia al impacto y tenacidad también variadas [1]. Además estos materiales presentan grandes potencialidades para ser utilizados en algunas aplicaciones médicas porque manifiestan propiedades biológicas favorables. Esta afirmación está soportada por nuestros estudios

con este tipo de polímeros usando ensayos biológicos “*in vitro*” de compatibilidad con sangre, los que mostraron reducida actividad trombogénica y no actividad citotóxica con células de ovario hámster chinés [2]. Estas características resultan interesantes para preparar formulaciones para aplicaciones como el encapsulado de nano–partículas ferromagnéticas para el tratamiento del cáncer usando el procedimiento terapéutico de magneto–hipertermia [3], y para el revestimiento de acero inoxidable utilizado para dispositivos cardiovasculares como por ejemplo, stents vasculares y coronarios.

La esterilización de biomateriales usando una dosis de irradiación de rayos gama a partir de una fuente de cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ ) es una técnica comúnmente utilizada. Esta técnica presenta como ventaja alta eficiencia, efectos térmicos despreciables, y no son utilizadas substancias tóxicas. Según la literatura la dosis de radiación patrón para la esterilización de dispositivos médicos corresponde a 25 kGy [4]. Sin embargo, los materiales poliméricos cuando son sometidos a alta dosis de irradiación (de la magnitud de MGy) pueden sufrir degradación por escisiones de diferentes enlaces químicos, y puede ocurrir también la reticulación. El efecto predominante para los materiales poliméricos es la escisión de diferentes enlaces químicos y/o degradación.

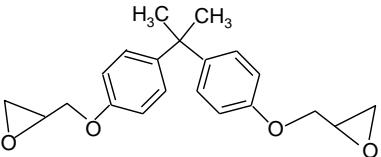
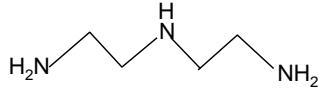
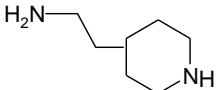
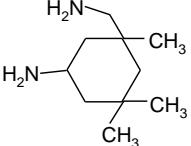
La degradación en polímeros es un fenómeno visible por la presencia de coloración amarilla, oscurecimiento y/o la fragilización del material, la que puede ocasionar alteración en las propiedades mecánicas. La degradación es generalmente mayor cuando el material está expuesto a altas dosis de irradiación. Varios estudios fueron realizados sobre el efecto de la irradiación electrónica y con rayos gama en materiales poliméricos, y en particular para polímeros epoxídicos [5–9]. No obstante, los estudios realizados sobre el efecto de la irradiación para polímeros epoxídicos hasta el límite de nuestro conocimiento ningún trabajo ha abordado el efecto de la irradiación de rayos gama usando la magnitud de kGy en redes epoxídicas a base del éter diglicidílico del bisfenol A curado con aminas alifáticas y cicloalifáticas y su influencia en las propiedades mecánicas y térmicas.

El objetivo de este estudio fue evaluar el efecto de la aplicación de diferente dosis de irradiación de rayos gama a partir de una fuente de cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ ) a tres polímeros epoxídicos para monitorear los cambios en las propiedades mecánicas y térmicas. Estas mudanzas permitirán estimar la utilización de esta técnica para la esterilización de estos materiales en su utilización para aplicaciones médicas. Para esto fueron seleccionados tres polímeros, los que fueron formulados a base del monómero del tipo éter diglicidílico del bisfenol A (DGEBA) con tres co–monómeros tales como; dietilentriamina (DETA), 1–(2–aminoethyl) piperazina (AEP) e isoforondiamina (IPD). Se evaluaron los cambios del módulo elástico, medidos por el método dinámico de excitación por impulso, la temperatura de transición vítrea, y la temperatura donde ocurre el inicio de la

degradación y donde ocurre a velocidad máxima de descomposición de los materiales.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

**2.1. Materiales.** El monómero epoxídico utilizado fue el oligómero del tipo éter diglicidílico del bisfenol A (DGEBA) y tres co-monómeros del tipo aminas alifáticas y cicloalifáticas. Los co-monómeros utilizados fueron: dietilentriamina (DETA), 1-(2-aminoethyl) piperazina (AEP) e isoforondiamina (IPD). La Figura 1 muestra la estructura química, procedencia y algunas propiedades de los monómeros utilizados. El monómero epoxídico fue deshidratado cuidadosamente por tratamiento a vacío a 80°C antes de su utilización. Los comonómeros fueron utilizados como recibidos.

Monómeros	Estructura Química	Fabricante	M g mol <sup>-1</sup>	F
Éter diglicidílico del bisfenol A (DGEBA)		Dow Quimica DER 331	~374.00	2
Dietilentriamina (DETA)		Aldrich (99.0%)	103.17	5
1-(2-Aminoethyl)piperazina (AEP)		Aldrich (99.0%)	129.21	3
Isoforondiamina (IPD)		Aldrich (99.0%)	170.30	4

M: masa molecular, F: funcionalidad.

Figura 1. Estructura química y propiedades de los monómeros utilizados.

**2.2. Preparación de los materiales.** Los materiales fueron preparados utilizando proporciones estequiométricas entre los grupos funcionales (equivalentes de grupos epoxídicos/equivalentes de hidrógenos amina, e/a = 1). Esto fue basado en la determinación cuantitativa de grupos funcionales [10,11]. Cada formulación recién preparada fue agitada mecánicamente a temperatura ambiente durante 2 minutos para asegurar la homogenización de los monómeros. La mezcla resultante fue tratada a vacío durante 5 minutos, e introducida en moldes de silicona con cavidades rectangulares. El programa de curado fue en dos etapas. La primera etapa de

24 horas a temperatura ambiente (25°C), y la segunda, en condiciones isotérmicas que permiten alcanzar la conversión máxima, lo que basado en estudios calorimétricos anteriores [1,12]. Después de completado el programa de curado los moldes fueron enfriados lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente, las muestras de forma rectangular fueron retiradas de los moldes, y finalmente maquinadas a seco para garantizar superficies con caras paralelas para los ensayos mecánicos.

**2.3. Irradiación de los polímeros.** Los materiales fueron irradiados a temperatura ambiente (25°C) en atmósfera de aire con rayos gama usando una fuente de cobalto 60 ( $^{60}\text{Co}$ ) en un equipo *Gammacell 220*, con una velocidad de irradiación de 1,5 kGy/h. Las muestras fueron irradiadas hasta alcanzar las dosis escogidas de 25, 35, 40 y 50 kGy. Posteriormente las muestras fueron retiradas de la exposición.

**2.4. Propiedades mecánicas.** Las medidas del módulo elástico usando el método dinámico son basadas en las frecuencias resonantes de los materiales para determinar sus propiedades elásticas. Este método presenta ventajas cuando comparado con los métodos tradicionales, por ser una técnica no destructiva y aplicada en muestras de geometría simple (paralelepípedos rectangulares, cilindros y discos), además el método es de fácil operación y de bajo costo [13,14].

Las vibraciones en el método dinámico son provocadas por excitación continua o por impulso. En la técnica de excitación continua, las vibraciones son inducidas continuamente en las muestras en el modo de flexión. En la técnica de excitación por impulso las vibraciones son provocadas por medio de impactos pequeños. En este caso la frecuencia resonante de la muestra durante la vibración es medida y utilizada para el cálculo del módulo elástico. Para muestras en forma de barras rectangulares el módulo elástico está dado por la ecuación:

$$E = 0,9468 \left( \frac{m f_r^2}{b} \right) \left( \frac{L^3}{t^3} \right) T \quad (1)$$

donde m: es la masa de la muestra,  $f_r$ : es la frecuencia resonante, b: es el ancho de la muestra, L: el largo de la muestra, t: es la espesura de la muestra y T es un factor de corrección dado por la ecuación:

$$T = 1 + 6,858 \left( 1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2 \right) \left( \frac{t}{L} \right)^2 - 0,868 \left( \frac{t}{L} \right)^4 - \left[ \frac{8,340 \left( 1 + 0,2023\mu + 2,173\mu^2 \right) \left( \frac{t}{L} \right)^4}{1 + 6,338 \left( 1 + 0,1408\mu + 1,536\mu^2 \right) \left( \frac{t}{L} \right)^2} \right] \quad (2)$$

siendo  $\mu$  es el coeficiente de *Poisson*. En este trabajo fue considerado  $\mu = 0,34$ .

Fue utilizado un instrumento *Grindosonic*, y las medidas fueron realizadas siguiendo el protocolo de la norma ASTM 1876-97 [15]. Para inducir vibración en las barras rectangulares (90,0x12,0x3,3 mm) fue utilizada una pequeña esfera de polímero, presa a una varilla flexible, que fue aplicada directamente en el centro de la muestra y la vibración fue detectada por medio de un micrófono. Las barras fueron colocadas sobre tiras de poliuretano posicionadas en los puntos nodales,  $0,224 L$  de cada extremidad, donde  $L$  es el largo de la muestra. El valor reportado del módulo fue el valor medio de cinco determinaciones.

**2.5. Calorimetría diferencial de barrido.** Calorímetro diferencial de barrido (*TA Instruments*, modelo DSC-Q1000) fue utilizado para determinar la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros después del programa de curado y después de sometidos a diferente dosis de irradiación (muestras de  $12 \pm 2$  mg), usando una velocidad de calentamiento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  en un intervalo de 30 a  $170^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno ( $20 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ). El valor de  $T_g$  fue considerado en el inicio (“on set”) del cambio de la capacidad calórica en relación a la línea base de la curva calorimétrica.

**2.6. Análisis termogravimétrico.** La descomposición térmica de los polímeros después del programa de curado y después de sometidos a diferente dosis de irradiación fue evaluada usando analizador termogravimétrico (*TA Instruments*, modelo Q5000 IR) usando una velocidad de calentamiento de  $20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  desde 30 hasta  $900^{\circ}\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno ( $20 \text{ cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ). Muestras de  $10 \pm 2$  mg fueron analizadas en crisoles de platino sin tapa.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**3.1. Propiedades mecánicas.** En la Tabla 1 aparecen resumidas las propiedades mecánicas de los polímeros sin irradiación y después de ser sometidos a diferentes dosis de irradiación de rayos gama. Los valores del módulo elástico obtenidos por medio de la captación de las frecuencias flexionales están en el orden de los valores divulgados en la literatura para redes epoxi/amina [1]. Puede ser observado que para todos los polímeros el valor del módulo elástico aumenta ligeramente cuando aumenta la dosis de irradiación. Este comportamiento no era esperado, considerando que el aumento de la dosis de irradiación puede provocar cambios en las propiedades mecánicas debido al aumento de la degradación del material, como consecuencia del aumento de las escisiones de diferentes enlaces químicos. Según la literatura, las escisiones de diferentes enlaces químicos inducida por rayos gama provoca una heterogeneidad en la densidad de entrecruzamiento interna de la red, lo que significa una disminución en la densidad de reticulación [6]. Esto justifica el ligero aumento del módulo elástico, o sea, el material es más flexible con el aumento de la dosis de irradiación. Por tanto, es posible decir que con las dosis de irradiación de rayos gama utilizadas no

ocurren cambios significativos en el modulo elástico de los materiales, y que estas dosis no afectan de manera significativa las propiedades mecánicas de los materiales.

Tabla 1. Módulo elástico para los polímeros por medio de las frecuencias flexionales.

Polímeros epoxídicos	Módulo elástico/GPa 0 kGy	Módulo elástico/GPa 25 kGy	Módulo elástico/GPa 35 kGy	Módulo elástico/GPa 40 kGy	Módulo elástico/GPa 50 kGy
DGEBA/DETA	$3,289 \pm 0,042$	$3,300 \pm 0,024$	$3,370 \pm 0,009$	$3,426 \pm 0,005$	$3,436 \pm 0,011$
DGEBA/AEP	$2,873 \pm 0,015$	$2,848 \pm 0,017$	$2,898 \pm 0,006$	$2,915 \pm 0,008$	$2,968 \pm 0,010$
DGEBA/IPD	$2,959 \pm 0,010$	$2,987 \pm 0,005$	$3,063 \pm 0,011$	$3,115 \pm 0,006$	$3,181 \pm 0,022$

Según la literatura las escisiones de enlaces químicos que ocurre en los polímeros epoxídicos para el sistema modelo que utiliza el oligómero del éter diglicidílico del bisfenol A (DGEBA) con la amina alifática trietilenotetramina (TETA) como agente de curado está relacionado con los enlaces entre los átomos de carbono–nitrógeno (C–N) y entre los átomos de carbono–oxígeno (C–O), que presentan un valor de entalpia media de enlace de 293 y 358 kJ/mol, respectivamente. Las escisiones de los enlaces C–O y C–N originan grupos fenólicos y metilcetona terminales y, amina primaria y secundaria terminales, respectivamente [7]. También han sido detectadas la presencia de grupos enaminas terminales [9].

**3.1. Propiedades térmicas.** Las Figuras 2, 3 y 4 muestran las curvas DTG de los polímeros no irradiados (en color rojo) y sometidos a diferente dosis de irradiación formulados con DETA, AEP e IPD, respectivamente. Puede ser observado para cada sistema que las curvas son semejantes. Por tanto, las temperaturas donde ocurre el inicio de la degradación y las temperaturas donde aparece la velocidad máxima de degradación se mantienen constantes con el aumento de la dosis de irradiación para los tres polímeros.

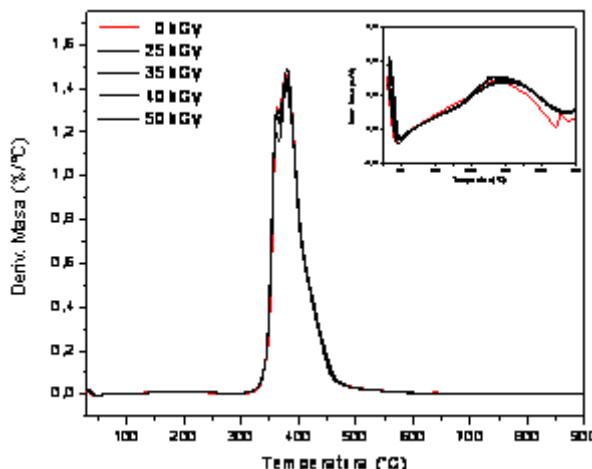


Figura 2. Análisis termogravimétrica del polímero DGEBA/DETA sometido a diferentes dosis de irradiación como indicado en la Figura.

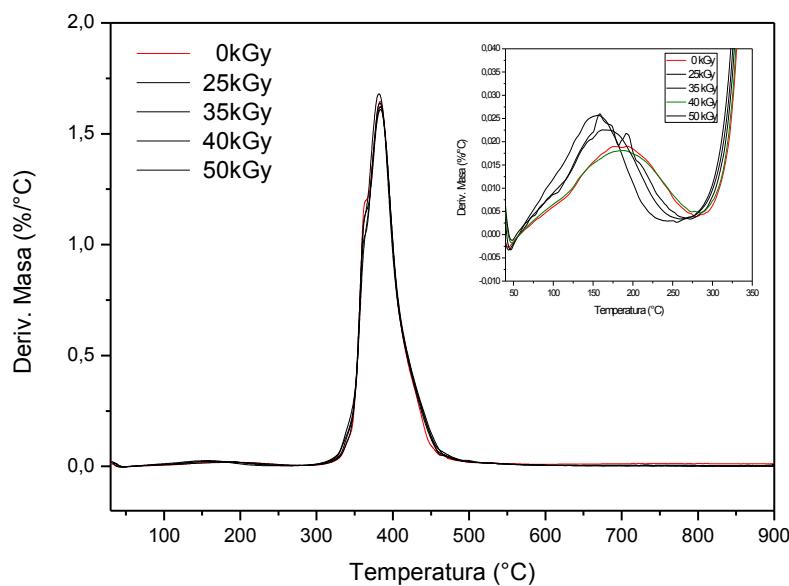


Figura 3. Análisis termogravimétrica del polímero DGEBA/AEP sometido a diferentes dosis de irradiación como indicado en la Figura.

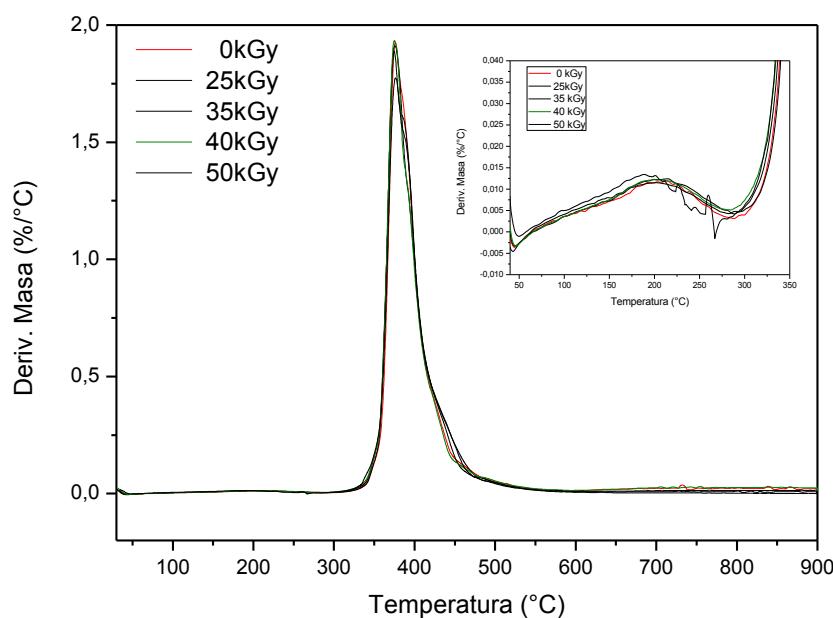


Figura 4. Análisis termogravimétrica del polímero DGEBA/IPD sometido a diferentes dosis de irradiación como indicado en la Figura.

Para los sistemas DGEBA/DETA, DGEBA/AEP e DGEBA/IPD la temperatura donde ocurre el inicio de la degradación corresponde a 349, 342 y 363 °C, respectivamente y la temperatura donde aparece la velocidad máxima de degradación corresponde a 380, 383 y 378 °C, respectivamente, independiente de la dosis de irradiación. Esto sugiere que la irradiación no afecta la degradación térmica de las matrices poliméricas. Estos resultados también revelan que la degradación térmica de los tres materiales es muy semejante, esto parece estar relacionado a que

estas redes son “redes cerradas” [16] las que son el resultado de la utilización de una proporción estequiométrica entre los grupos funcionales, y el empleo de un programa de curado que asegura la conversión máxima ( $T_{g\infty}$ ), además de considerar la semejanza en la estructura química de los monómeros (monómero aromático y co-monómeros alifáticos) los que originan redes con enlaces químicos semejantes y cadenas elásticamente acticas semejantes en tamaño y, por tanto, en este caso, parece que estos factores contribuyen a que las propiedades térmicas no cambien substancialmente. Por otro lado, para los polímeros formulados con DGEBA/DETA y DGEBA/AEP en la región de 25 a 300°C (ver Fig. 2, 3 y 4, parte ampliada) aparecen ligeras diferencias en la curva de degradación de los polímeros irradiados cuando comparados al polímero sin irradiación. Esto puede estar relacionado a la existencia de una pequeña fracción de oligómeros o de moléculas pequeñas que degradan en este intervalo de temperaturas, las que pueden ser el resultado de una degradación inducida por la irradiación para estos polímeros. Este comportamiento no fue observado para el sistema DGEBA/IPD.

Tabla 2. Temperaturas de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros obtenidas por DSC.

<i>Polímeros epoxídicos</i>	$T_g$ (°C) <i>No irradiada</i>	$T_g$ (°C) 25 kGy	$T_g$ (°C) 35 kGy	$T_g$ (°C) 40 kGy	$T_g$ (°C) 50 kGy
DGEBA/DETA	114	110	109	109	109
DGEBA/AEP	90	88	88	88	88
DGEBA/IPD	138	135	134	134	134

La Tabla 2 muestra los valores de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros obtenida por análisis de DSC. Para los polímeros DGEBA/DETA, DGEBA/AEP e DGEBA/IPD puede ser observado que los valores cambian ligeramente a partir de la dosis de 25 kGy y después con el aumento de la dosis de irradiación de rayos gama permanecen constantes. Sin embargo, el aumento de las dosis de irradiación no afecta significativamente los valores de  $T_g$  de los polímeros. Estos resultados refuerzan la conclusión de que las dosis de irradiación de rayos gama utilizadas en este trabajo no provocan una degradación significativa en los polímeros estudiados.

## CONCLUSIONES

La irradiación con rayos gama para los polímeros estudiados formulados con el éter diglicidílico del bisfenol A (DGEBA), con dietilentriamina (DETA), 1-(2-aminoethyl)piperazina (AEP) e isoforondiamina (IPD) como sistemas independientes, demostró que ocurren ligeros cambios en el módulo elástico y en las propiedades térmicas. Las dosis de irradiación utilizadas en

este trabajo no afectaron significativamente las propiedades mecánicas y las propiedades térmicas de los polímeros. Estos resultados son importantes considerando la etapa de esterilización de los materiales epoxídicos usando la dosis mínima de irradiación utilizada en este estudio para su aplicación en el área médica.

**Agradecimientos.** Los autores agradecen el aporte financiero de las instituciones brasileñas de apoyo a las investigaciones científicas; CAPES, FAPEMIG (Proceso No. APQ-01736-11) e CNPq (Proceso No. 304586/2011-0).

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] González García F, Soares BG, Pita VJRR, Sánchez R, Rieumont J, *J Appl Polym Sci*, **107**, 2047 (2007)
- [2] González García F, Leyva ME, de Queiroz AAA, Higa OZ, *Rev Iberoam Polim* **12**, 227 (2011)
- [3] Castro VC, Celestino J, De Queiroz AAA, González García F, *Revista Brasileira de Física Médica*, **4**, 79 (2010).
- [4] Kowalski JB, Morrissey RF “Sterilization of implants” en Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE (editors). *Biomaterials Science. An Introduction to Materials in Medicine*. San Diego, CA, Academic Press, 1996. p. 415–20.
- [5] Vignoud L, David L, Sixou B, Vigier G, Stevenson I, *Nuclear Inst. Meth. Phys. Res. B.*, **185**, 336 (2001)
- [6] Vignoud L, David L, Sixou, B, Vigier G, *Polymer* **42**, 4657 (2001)
- [7] Benard F, Campistron I, Laguerre A, Laval F, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 2110 (2006)
- [8] Devannea T, Brya A, Audouinb L, Verdub J, *Polymer* **46**, 229 (2005)
- [9] Benard F, Buzaré JY, Campistron I, Lagurre A, Laval F, *Polym. Degrad. Stab.*, **92**, 785 (2007)
- [10] González García F, Da Silva PM, Soares BG, Rieumont J, *Polym. Test.*, **26**, 95 (2007)
- [11] Norma ASTM D 1652 “Standard test methods for epoxy content of epoxy resins, American Society for Testing and Materials”, 1997
- [12] González García F, Miguez E, Soares BG, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **15**, 261 (2005)
- [13] Atri RR, Ravichandran KS, Jha SK, *Mat. Sci. Eng. A*, **271**, 150 (1999).
- [14] Tognana S, Salgueiro W, Somoza A, Marzocca A, *Mat. Sci. Eng. A*, **527**, 4619 (2010).
- [15] Norma ASTM E1876 “Standard test method for dynamic Young’s modulus, shear modulus and Poisson’s ratio by impulse excitation of vibrations”, 1997
- [16] Pascault JP, Sautereau H, Verdu J, Williams RJ “*Thermosetting Polymers*”. Marcel Dekker: New York, 2002