

ENXERTIA DE N,N-DIMETILACRILAMIDA EM POLI(CLORETO DE VINILA) INDUZIDA COM RADIAÇÃO IONIZANTE.

Valdir Canavel^{*}, Selma M. L. Guedes^{**} e Yoshio Kawano^{*}

^{*}Instituto de Química - Universidade de São Paulo
Caixa Postal 26077 CEP: 05599-970
Cidade Universitária - SP - Brasil

^{**}Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP
Caixa Postal 11049 CEP 05499-970
Cidade Universitária - SP - Brasil

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo a obtenção e caracterização de polímero enxertado via radiação ionizante. O polímero utilizado como matriz polimérica foi o poli(cloreto de vinila), o monômero foi o N,N-dimetilacrilamida e o solvente o tetrahidrofurano. A solução foi irradiada em uma fonte de ⁶⁰Co num intervalo de dose de 0-20 kGy em duas taxas de dose (0,20 e 1,02 kGy/h). As cadeias poliméricas enxertadas do monômero foram analisadas por espectroscopia FT-IR (fotoacústica) e FT-Raman. Micrografia do poli(cloreto de vinila) enxertado mostraram rugosidade na superfície das partículas. Os resultados de DSC mostraram que os valores de T_g aumentaram com a dose de irradiação.

INTRODUÇÃO

O processo de enxertia ocorre segundo um dos três métodos, que utilizam os seguintes agentes como iniciadores: radiação ionizante, radiação ultravioleta e substâncias químicas

Fatores como o alto poder de penetração, que induz a formação rápida e uniforme de espécies ativas (radicais livres); a não necessidade de adição de catalisadores, os quais sempre deixam resíduos; e a ocorrência da enxertia à temperatura ambiente; coloca a enxertia via radiação ionizante em vantagem em relação aos outros métodos.

Reações de enxertia, que consistem em um determinado monômero ligar-se quimicamente às cadeias poliméricas, são de particular interesse na obtenção de determinadas propriedades do polímero enxertado [1,2].

Propriedades superficiais podem ser facilmente mudadas com a manutenção das propriedades intrínsecas da matriz, quando monômeros são enxertados. Superfícies hidrofóbicas podem ser transformadas em hidrofílicas e vice-versa [3]. Membranas seletivas podem também ser produzidas por este processo [4].

A introdução de oligômeros provenientes do monômero, como ramificação da cadeia principal da matriz a ser enxertada, provoca a mudança de propriedades da matriz. A matriz enxertada sofre modificações em suas propriedades químicas, tais como

reatividade e polaridade; propriedades físicas como a temperatura de fusão (T_m) e a temperatura de transição vítrea (T_g).

A T_g está relacionada às rotações das ligações simples C-C (rotação livre); ou mais precisamente é a temperatura abaixo da qual cessam as rotações em torno das ligações C-C e acima da qual iniciam-se as mesmas.

Entre os diferentes fatores que podem exercer uma influência direta nos valores de T_g de matrizes poliméricas, destacamos o efeito da estrutura química e flexibilidade da cadeia, massa molar, plastificantes, ligações cruzadas, cisão e reações de enxertia.

A enxertia de filmes de poli(cloreto de vinila) (PVC) com diferentes monômeros já foi investigada. Entretanto, a enxertia de PVC em solução (dissolvido) ainda não foi estudada. Este trabalho propõe-se a investigar o efeito da dose e da taxa de dose na enxertia do PVC com N,N-dimetilacrilamida (NNDA), ambos dissolvidos em tetrahidrofurano (THF).

METODOLOGIA

Foi preparada uma solução contendo 3% em massa de PVC puro (pó), 63% em massa de THF e 34% em massa de NNDA.

A solução após agitação, foi desgaseificada em uma linha de alto vácuo em porta-amostras de vidro "pyrex

O processo de desgaseificação consistiu em congelar

a amostra em nitrogênio líquido, e realizar vácuo da ordem de 10^{-5} mmHg. Em seguida, a amostra foi aquecida até a temperatura ambiente para a liberação do oxigênio difundido na solução. Um novo congelamento e degaseificação foi feito nessas mesmas condições.

As amostras após serem degaseificadas, foram levadas para serem irradiadas em uma fonte de ^{60}Co , da Yoshizawa Kiko Co LTD, tipo panorâmica.

Foram estudados os efeitos de dois parâmetros de irradiação na percentagem de enxertia: a dose (0-20 kGy) e a taxa de dose (0,20 e 1,02 kGy/h).

O homopolímero poli(N,N-dimetilacrilamida) formado durante a irradiação, que é solúvel em água, foi separado do polímero enxertado, precipitando a solução irradiada em água destilada. Esse precipitado foi lavado várias vezes com água destilada e em seguida foi seco em uma estufa a vácuo à 100°C durante 8 horas.

A percentagem de enxertia foi calculada gravimetricamente pela equação (1):

$$E(\%) = [(M - M_0) / M_0] \cdot 100 \quad (1)$$

onde M_0 representa a massa inicial do PVC e M a massa do PVC enxertado.

Os valores de T_g das amostras foram obtidos [5] em um equipamento DSC, da TA Instruments, modelo 10.

Micrografias das amostras de PVC puro e enxertado foram obtidas utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Amostras circulares de 5 mm de diâmetro, foram fixadas em um suporte metálico e após a deposição de carbono, foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips, modelo XL30.

Espectros FT-Raman das amostras de PVC puro e enxertado foram obtidos em um espectrofotômetro por transformada de Fourier da BOMEM, modelo DA3, usando a excitação laser no infravermelho próximo, $\lambda = 1064$ nm (9398 cm^{-1}), de um laser de Nd:YAG contínuo (laser Quantronic).

Os espectros infravermelho (fotoacústico) das mesmas amostras foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IR da BOMEM, modelo DA3, com acessório fotoacústico da MTEC, modelo 200.

As técnicas espectroscópicas vibracionais de absorção no infravermelho e de espalhamento Raman fornecem informações sobre transições entre os níveis de energia vibracionais da molécula.

A espectroscopia fotoacústica na região do infravermelho detecta o sinal acústico emitido por uma amostra selada em um compartimento, que transforma a radiação eletromagnética modulada absorvida em flutuações térmicas na superfície do material. A frequência da flutuação térmica está em fase com a frequência de modulação da radiação. A flutuação térmica na superfície da amostra causa uma variação de pressão no compartimento da amostra, que por sua vez gera ondas

acústicas na câmara de amostra. Esta mudança de pressão do gás são detectadas por um microfone sensível.

A espectroscopia Raman, ao contrário da infravermelho, não é um processo de ressonância, mas sim de espalhamento de luz. Sua atividade depende da variação do momento de dipolo induzido pelo campo magnético incidente. A frequência vibracional é obtida da diferença entre a frequência da radiação incidente e a frequência da radiação espalhada.

RESULTADOS E DISCUSSÕES.

A figura 1 mostra a influência da dose de irradiação em função dos valores de percentagem de enxertia em duas diferentes taxas de dose: 1,02 kGy/h e 0,20 kGy/h.

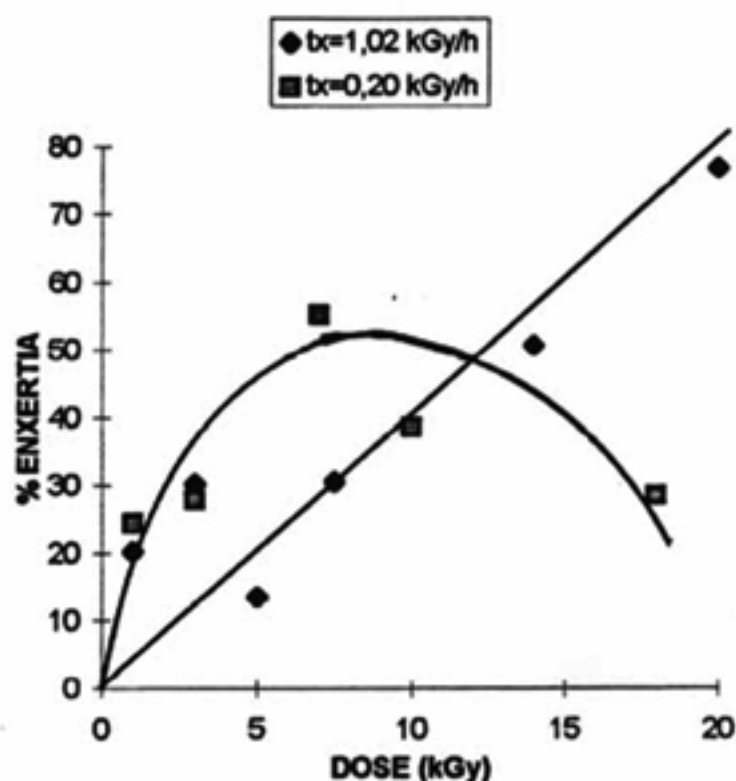


Figura 1: Percentagem de enxertia versus dose.

Amostras irradiadas a uma taxa de dose maior (1,02 kGy/h) o aumento é linear em função do aumento da dose. Quando as amostras são irradiadas a taxa de dose menor (0,20 kGy/h), observa-se um aumento até um máximo e logo em seguida uma queda nos valores de percentagem de enxertia. Este comportamento está relacionado à formação de homopolímero durante a irradiação.

É interessante notar que a eficiência de enxertia decresce com o aumento da dose até 18 kGy, porque a homopolimerização aumenta com o aumento da dose. O máximo de enxertia obtido foi de 50% com dose de 7 kGy, portanto, apenas 1,5% de massa correspondente ao monômero foi enxertado em 3% de PVC que estava presente em solução, mostrando que esse processo nessas condições não é eficiente.

Quando amostras são irradiadas em taxa de dose de 1,02 kGy/h, observa-se um aumento linear de percentagem de enxertia em função do aumento da dose. Este comportamento mostra que a eficiência da enxertia foi constante em 3,65% de enxertia/kGy, no intervalo de dose estudado. Em dose de 20 kGy, a percentagem de enxertia foi de 72%, mostrando também que apenas 2,2% do monômero foi enxertado em 3% de PVC.

Como é de se esperar, a taxa de dose está relacionada à velocidade com que ocorrem os processos físicos e químicos no meio reacional. Taxa de dose baixa implica em menor número de radicais formados por unidade de tempo, tanto na matriz polimérica como no monômero. Estas espécies radiolíticas (radicais poliméricos e monoméricos) tendem a se recombinarem, porque encontram-se em pequenas quantidades no meio reacional, enquanto que as irradiações promovidas a taxa de dose alta, uma maior quantidade de radicais é formada e a tendência probabilística é de se recombinarem os radicais monoméricos, promovendo desta forma a reação de homopolimerização.

Quando se compara os valores de percentagem de enxertia obtidos nas duas taxas de dose, onde uma é cinco vezes maior que a outra, observam-se comportamentos muito diferentes em função da dose, indicando que há um outro fator afetando drasticamente o processo de enxertia em solução, além da taxa de dose.

A figura 2 mostra a dependência dos valores de T_g em função da dose de irradiação em ambas taxas de dose.

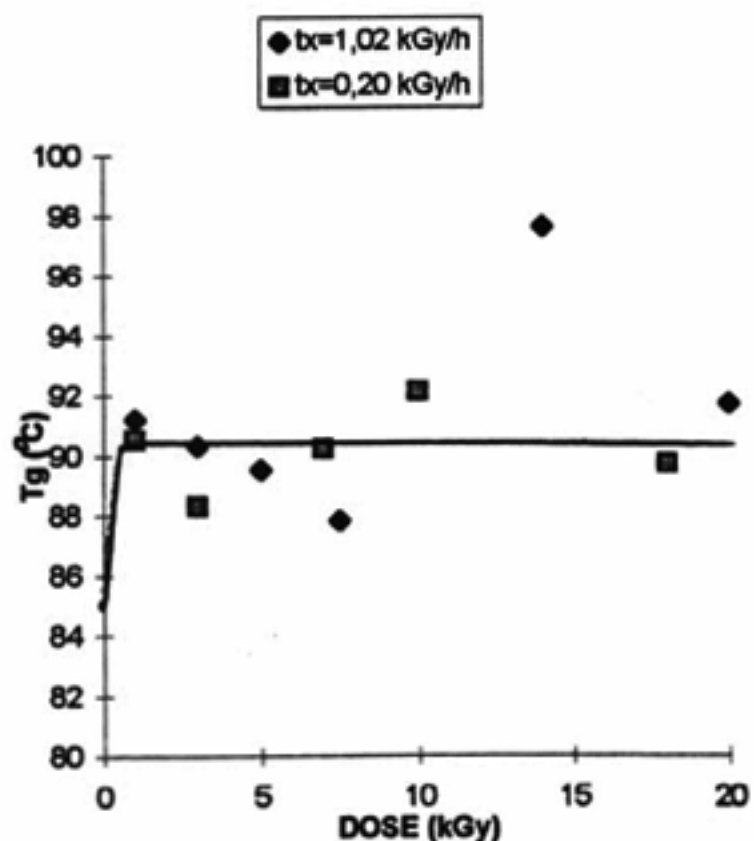


Figura 2: Valores de T_g versus dose.

Amostras enxertadas com NNDA apresentam um aumento nos valores de T_g até dose de 1 kGy, correspondendo 18%, para ambas taxas de dose, enquanto

que em doses maiores até 20 kGy, os valores de T_g é constante. Pequenas quantidades de oligômeros enxertados impedem a mobilidade molecular do PVC, fazendo desta forma que aumentem os valores de T_g . No entanto, valores de percentagem de enxertia quatro vezes maior, de 18% a 72%, não alteram a mobilidade molecular. Isto mostra a homogeneidade do processo de enxertia em solução. Além disso, mostra que em baixas concentrações de radicais, a enxertia de pequenos oligômeros ocorrem homogeneamente na matriz polimérica e, à medida que a dose aumenta, a preferência não é a introdução de novas cadeias na cadeia polimérica do PVC, mas aumentar a massa molar do oligômero enxertado.

As figuras 3A e 3B mostram espectros FT-Raman de PVC puro e enxertado com NNDA, respectivamente, enquanto que as figuras 4A e 4B mostram espectros fotoacústicos no infravermelho dos mesmos.

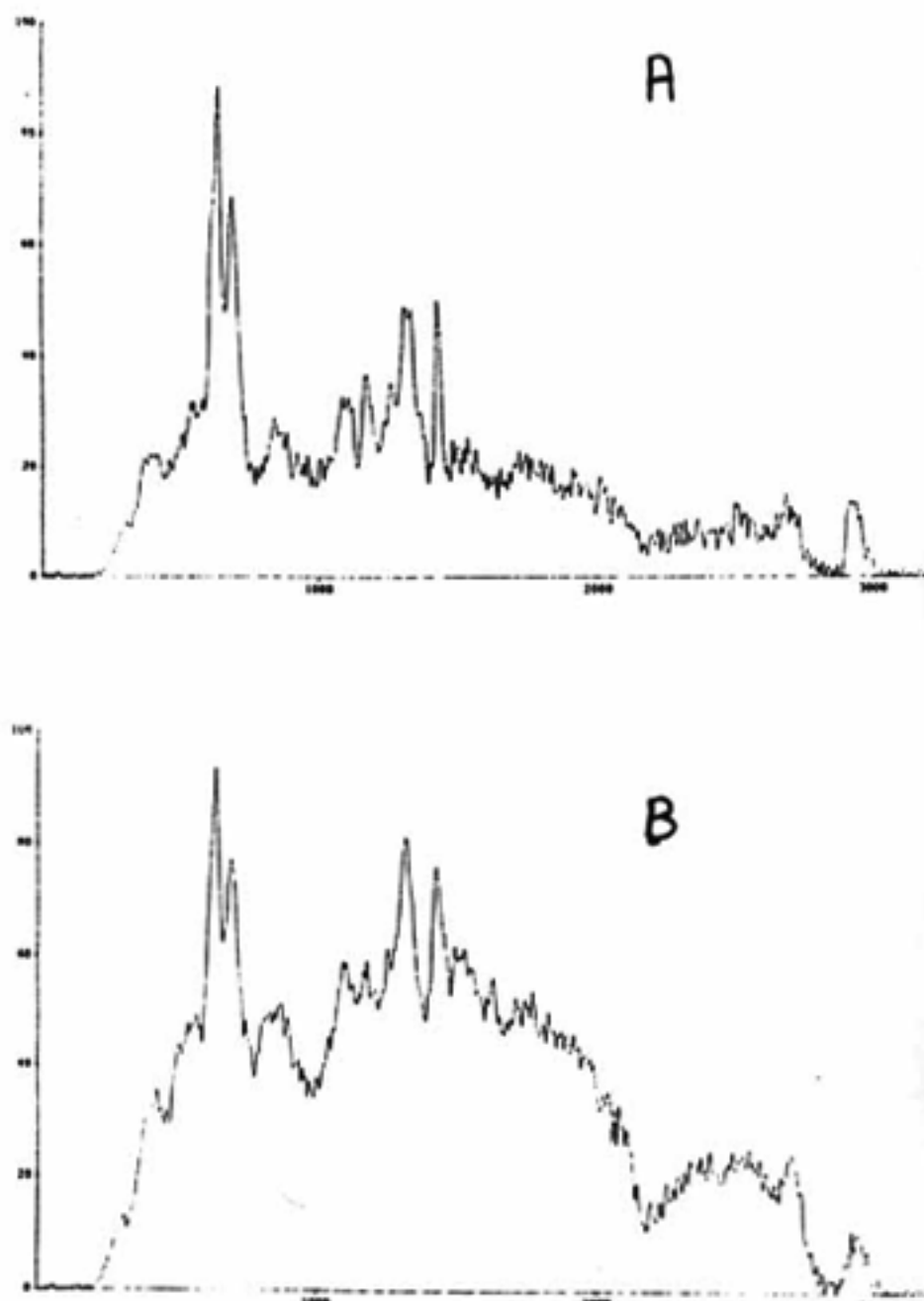


Figura 3: Espectros FT-Raman: A- PVC puro. B- PVC enxertado.

No espectro FT-Raman (figura 3B) da amostra enxertada com NNDA pode-se observar um certo mascaramento das bandas vibracionais, devido a um fenômeno de irradiação térmica. A diferença básica entre os dois espectros está em uma banda situada em 1640 cm^{-1} , devido ao estiramento da ligação da carbonila do grupamento $-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ nas amostras enxertadas com NNDA. Esta banda é devida à presença de monômeros enxertados na matriz polimérica.

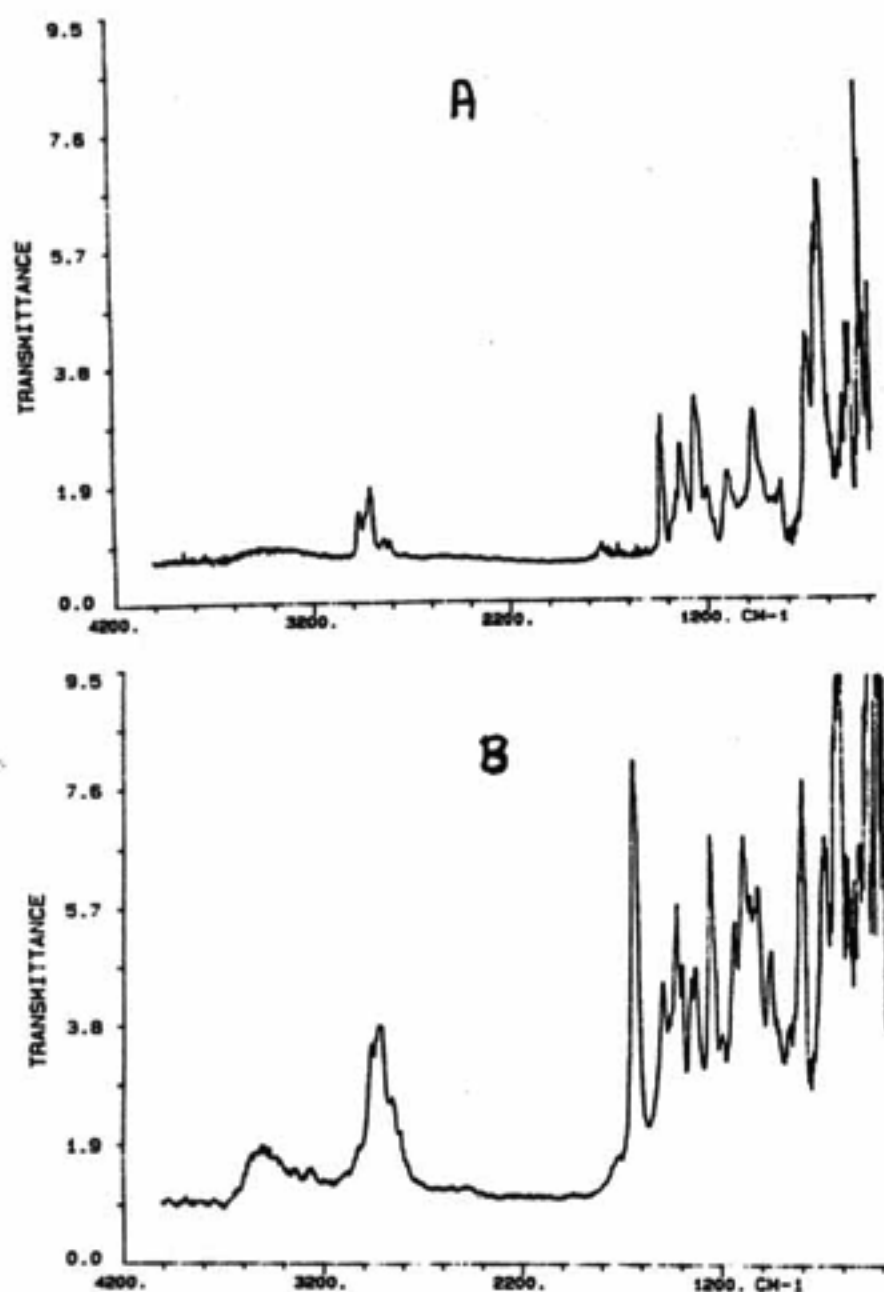


Figura 4: Espectros fotoacústico: A- PVC puro.
B- PVC enxertado.

Comparando-se os dois espectros fotoacústico (Figura 4A e 4B), nota-se que no espectro do PVC enxertado há presença de uma banda intensa em 1640 cm^{-1} , que é devida às vibrações de estiramento do grupo $\text{C}=\text{O}$ da amida; e de outras duas bandas menos intensa a 1493 cm^{-1} e 1426 cm^{-1} que correspondem respectivamente às deformações angulares assimétricas e simétricas do grupo CH_3 ligado ao nitrogênio.

Além da presença destas bandas em relação ao espectro do PVC puro, há uma intensificação de todas as bandas confirmando desta forma a presença do monômero ligado quimicamente à matriz polimérica.

O processo de enxertia via radiação ionizante leva à modificações significativas na estrutura do material polimérico. Tais modificações compreendem uma mudança na textura e morfologia intrínseca da superfície, como a rugosidade.

A superfície polimérica do PVC após o processo de enxertia, foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura, conforme mostra a figura 5.

Observa-se na figura 5 um certo grau de porosidade da partícula de PVC após o processo de enxertia com o monômero NNDA. O aparecimento desta porosidade é devido a efeitos de tensão superficial surgidos com o processo de enxertia.

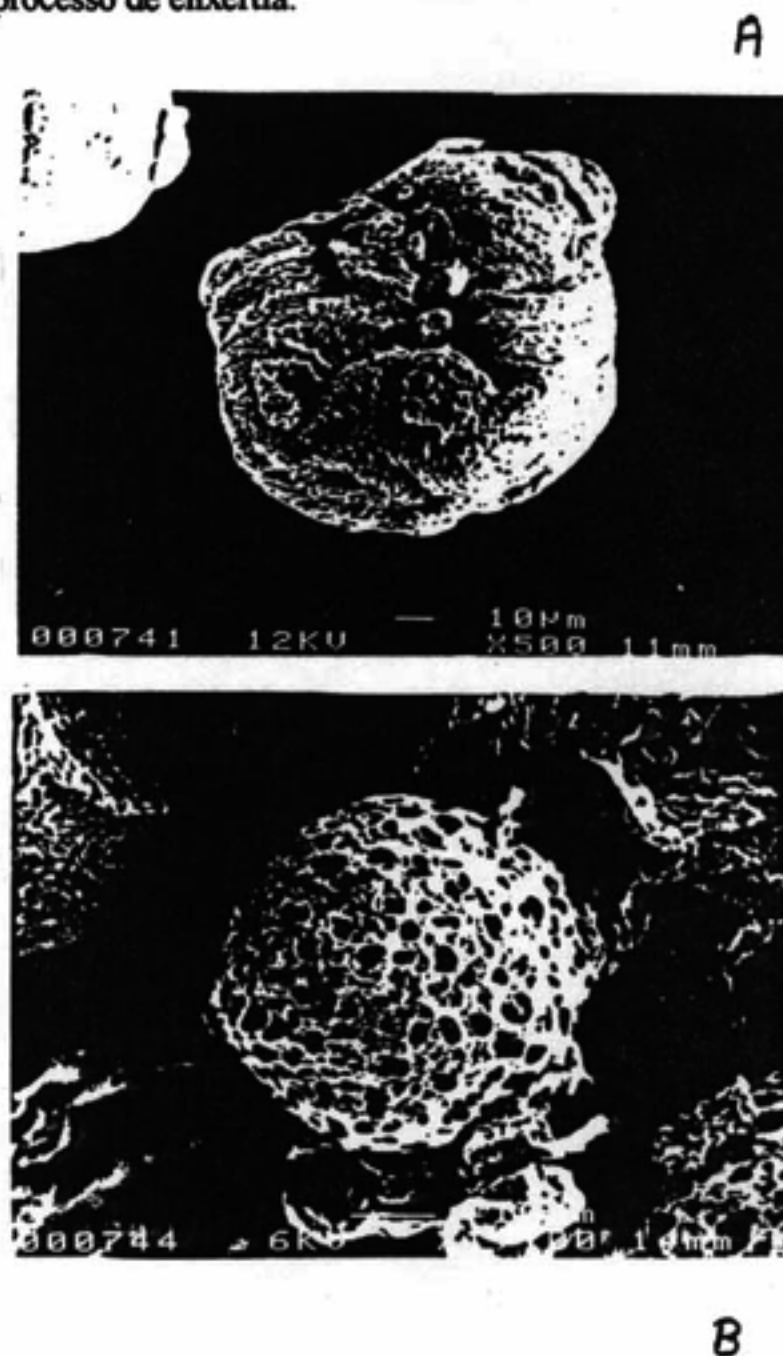


Figura 5: Micrografia MEV mostrando:
A- PVC puro. B- PVC enxertado.

CONCLUSÕES

Os resultados mostram que a medida que se aumenta a dose de irradiação, aumentam os valores de percentagem

de enxertia, contudo, também mostram comportamentos bem diferentes quando amostras são irradiadas em taxas de dose diferentes. Valores de T_g também são influenciados pela dose de irradiação das amostras, sendo que estes aumentam até uma dose de 1 kGy em ambas as taxas de dose, permanecendo constantes até 20 kGy. Isto é devido não somente à quantidade de cadeias enxertadas, bem como a ramificação das mesmas. Os espectros vibracionais Raman e infravermelho (fotoacústico) mostram que o monômero NNDA foi enxertado na matriz polimérica de PVC; enquanto que as micrografias das amostras mostraram que houve uma mudança morfológica em amostras de PVC enxertado com NNDA.

results showed that the values of T_g increased with the dose of irradiation.

AGRADECIMENTOS

CNPq, FAPESP E PADCT/FINEP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] GUPTA, B.; SCHERER, G. G., Proton exchange membranes by radiation grafting of styrene onto FEP films. I Thermal characteristics of copolymers membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 50: 2129-2134 (1993).

[2] MOK, S.; WORSFOLD, D. J.; FOUUDA, A.; MATSUURA, A., Surface modification of polyethersulfone Hollow-Fiber membranes by gamma-rays irradiation. *J. Appl. Polym. Sci.*, 51: 193-199 (1994).

[3] WITCHERLE, O.; LIM, D. Hydrophilic gels for biological use. *Nature*, 9: 117 (1960).

[4] LAI, J. Y.; CHEN, M. H.; SHIH, M. H.; HSU, K. Y., Acrylic acid gamma-rays irradiation-grafted nylon 4 membranes. *J. Appl. Polym. Sci.*, 49: 1197-1203 (1993).

[5] ASTM Standards: D3418-82 *Standard Test Method for Transition Temperature of Polymer by Thermal Analysis*, 1982.

ABSTRACT

The present work had as objectives the obtention and characterization of grafting copolymer by radiation. The polymer used as matrix was poly(vinyl chloride), the monomer was N,N-dimethylacrylamide and the solvent was tetrahydrofuran. The solution was irradiated in ^{60}Co source in interval dose of 0-20 kGy at two different dose rates (0.20 and 1.02 kGy/h). Polymeric chain of NNDA onto the matrix was pointed out by FT-IR (photoacoustic) and FT-Raman spectroscopy. SEM observation of grafted PVC showed roughness in the surface texture. The DSC