

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



NANOGÉIS E MICROGÉIS DE POLIPROPILENO OBTIDOS POR IRRADIAÇÃO GAMA

Washington L. Oliani^{1*}, Luis F.C.P.Lima¹, Duclerc F. Parra¹, Humberto G.Riella², Ademar B. Lugão¹

^{1*} – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo – SP-

washoliani@yahoo.com.br

² - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC – Florianópolis - SC

Resumo: Para preparação do HMS-PP (polipropileno modificado por irradiação gama), utilizamos o iPP (polipropileno isotático) na forma de grão, que foi acondicionado em recipiente plástico contendo acetileno sob pressão de 110 kPa e irradiado com γ de fonte de ^{60}Co nas doses de 5, 12,5 e 20 kGy. A fração gel das amostras foi determinada pela extração de componentes solúveis em xileno sob ebulição por 12 horas a 138 °C. A parte solúvel das amostras foi decantada com a total volatilização do xileno à temperatura ambiente (25 °C) e deposição em lâminas de vidro. Estas amostras foram caracterizadas por: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV EC). Neste estudo da morfologia, obteve-se a formação de microgéis de polipropileno com maior incidência no PP 12,5 kGy e 20 kGy. Também constatamos estruturas nanométricas de géis de polipropileno (nanogéis) nas amostras de PP 12,5 kGy.

Palavras-chave: *Nanogel, Microgel, MEV, Polipropileno, Irradiação Gama*

NANOGELES AND MICROGELES OF POLYPROPYLENE OBTAINED BY GAMMA IRRADIATION

Abstract: In preparation of HMS-PP (polypropylene modified by gamma irradiation), we use the iPP (isotactic polypropylene) in pellets, which was packaged in plastic container and then irradiated with ^{60}Co gamma source containing acetylene pressure of 110 kPa and at doses of 5, 12.5 and 20 kGy. The gel fraction of the samples was determined by extraction of soluble components in boiling xylene for 12 hours at 138 °C. The soluble portion of the sample was decanted with the total volatilization of xylene at room temperature (25 °C) and deposited on glass slides. These samples were characterized by: scanning electron microscopy (SEM), Scanning Electron Microscope with Field Emission (SEM EC). In this study the morphology, we obtained the formation of microgels with a higher incidence of polypropylene in PP 12.5 kGy and 20 kGy. Also it was found nanoscale structures of gels of polypropylene (nanogels) in samples of PP 12.5 kGy

Keywords: *Nanogel, Microgel, SEM, Polypropylene, Gamma Irradiation*

Introdução

Quando polímeros são submetidos à radiação ionizante, reticulação e, em geral, cisão de cadeias, são observadas. Os processos levam à formação de gel insolúvel se a reticulação for predominante sobre a cisão [1]. Considera-se que durante a reticulação formam-se estruturas de microgéis e nanogéis poliméricos.

A radiação ionizante é muito usada na indústria para reticulação de polímeros e blendas, sendo uma importante ferramenta para o estudo em nanotecnologia. Esta tecnologia pode ser ampliada e empregada para a reticulação de nanocompósitos, dentre eles pode-se enfatizar as poliolefinas [2] e, nestas, o polipropileno.

O gel corresponde à formação de uma rede infinita de moléculas de polímero em que foram reticuladas uns aos outros para formar uma molécula macroscópica. O gel é, em fato, considerado como uma molécula. A porção não gel do polímero é solúvel em solventes e é referido como sol. À medida que a polimerização e gelificação prosseguem além do ponto de gel, aumenta a quantidade de gel em detrimento do sol. Há uma dramática mudança física que ocorre durante o processo de gelificação. A reação de reticulação é extremamente importante do ponto de vista comercial. Reticulação em plásticos de engenharia é cada vez mais usada devido à atribuir excelente estabilidade em elevadas temperaturas e estresse físico. Esses materiais são dimensionalmente estáveis sob uma ampla variedade de condições, devido à estrutura de rede rígida [3].

O aumento no grau de cristalinidade está relacionado com a melhoria da estrutura cristalina, por um processo ativo de defeitos nos cristais. Este fato amplia a desordem na parte amorfa, com ênfase a segmentação amorfa-cristalina [4].

Alguns pesquisadores [5,6] que estudaram a transição sol-gel em poliolefinas e, dentre estas, o iPP e PE em solventes orgânicos (tolueno, xileno e decalina), investigaram a estrutura de géis usando como ferramenta importante a microscopia eletrônica de varredura e a microscopia óptica com luz polarizada.

O objetivo deste trabalho é estudar a formação de nanogéis e microgéis no polipropileno modificado por irradiação gama.

Experimental

Matérias e Métodos

Materiais

As amostras foram preparadas a partir do polipropileno isotático (iPP) na forma de grãos, inserindo-se em um recipiente plástico com acetileno sobre pressão de 110 kPa [7] para a irradiação com fonte γ (gama) de ^{60}Co , nas doses de 5, 12,5 e 20 kGy. Em seguida, foram tratadas termicamente a 90°C para recombinação e eliminação dos radicais restantes obtendo-se assim o HMS-PP (polipropileno modificado por irradiação gama) [8,9].

A irradiação foi realizada em um irradiador de fonte de cobalto (^{60}Co), à temperatura ambiente com taxa de radiação de 10 kGy h⁻¹ e monitorado com dosímetro marca Harwell Red Perspex 4034.

Métodos

Fração Gel / Fração Sol e Índice de Fluides do Fundido (MFI)

A fração gel constitui a parte insolúvel e é determinada por pesagem a partir de extração em xileno, após eliminação do solvente por secagem a vácuo.

Para elaboração das análises de fração gel, foi utilizado um sistema de balões acoplados a destiladores de refluxo. As amostras de PP foram envolvidas em uma malha de aço inoxidável de 500 mesh e imersas em xileno sob ebulição a 138°C por 12 horas [7,10], conforme ASTM D 2765-01 (2006) [11]. A fração gel é determinada pela relação entre a massa do gel seco e a massa inicial da amostra multiplicada por 100. As concentrações utilizadas das amostras de PP para determinação da fração gel foram de aproximadamente 0,2 g/100 cm³ e 0,1 g/100cm³.

A fração sol, ou seja, a parte solúvel das amostras foi obtida pela decantação do material em solução em um béquer à temperatura ambiente de 25 °C. Com a volatilização total do xileno ocorre a deposição gradual da solução e a formação de um filme do material seco em finas lâminas de vidro, apropriadas para o uso em microscopia.

O índice de fluidez do fundido (MFI), ASTM D 1238-04 [12]; das amostras de iPP foram obtidos em um plastômetro da Ceast.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a visualização de detalhes da morfologia do polímero foi utilizada microscopia eletrônica de varredura, equipamento da marca EDAX Philips modelo XR-30. As amostras foram fixadas sobre suporte metálico adequado e recobertas com ouro pela técnica de *sputtering*.

Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)

Os filmes obtidos a partir da fração sol do polipropileno (géis) foram fixados em porta-amostra e recobertos com uma fina camada de carbono. As amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo, FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope), JEOL FE-SEM, JSM-6701F- Japan, utilizando-se a tensão de aceleração de 5,0 kVa.

Resultados e Discussão

Fração Gel / Fração Sol e Índice de Fluidez do Fundido (MFI)

Tabela 1 – Conteúdo de gel e índice de fluidez das amostras de iPP e PP modificado

Amostras	Teor de Gel (%)	Índice de Fluidez (dg min ⁻¹)
1 - iPP	1,2	1,9
2 - PP 5 kGy	1,0	1,4
3 - PP 12,5 kGy	1,3	1,7
4 - PP 20 kGy	1,5	3,5

O polímero sólido em contato com o solvente tende a inchar através da difusão das moléculas do solvente dentro da massa polimérica, formando um gel inchado. No segundo estágio, a entrada de mais solvente leva à desintegração do gel inchado, com a conseqüente formação de uma solução verdadeira [13].

O polipropileno utilizado foi da marca Braskem, cuja média do índice de fluidez determinado, foi de 1,9 dg min⁻¹. Nas amostras 2 e 3 houve um decréscimo no índice de fluidez para 1,4 e 1,7 dg min⁻¹, cujo indicativo é reticulação do material e para a amostra 4, ocorreu um acréscimo do índice de fluidez para 3,5 dg min⁻¹, indicando a ocorrência de degradação.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia do material insolúvel que ficou retido na malha de aço inoxidável de 500 mesh após a extração em sistema de balões acoplados à destiladores de refluxo é apresentado neste trabalho, Fig.1.

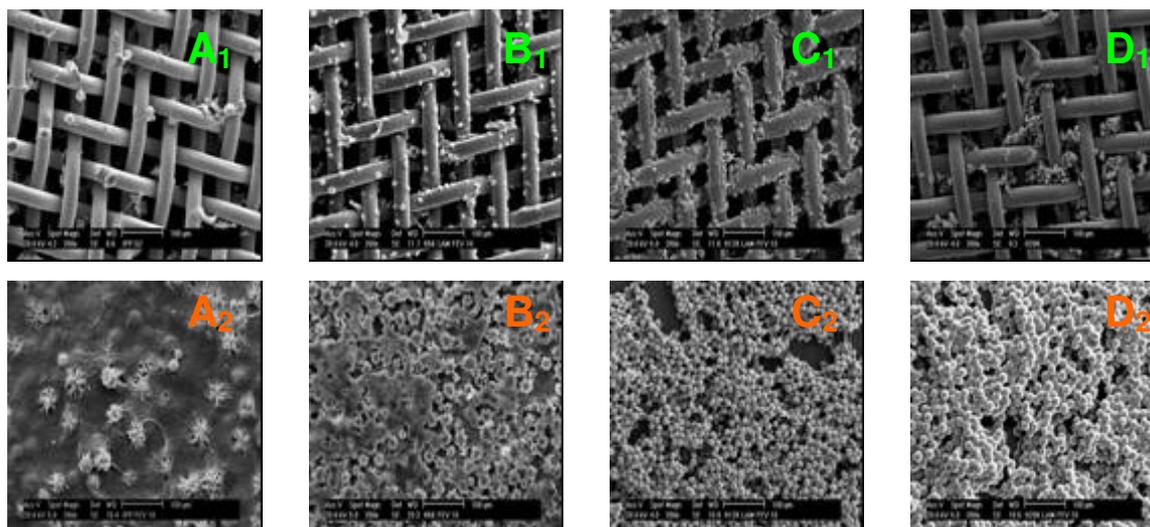


Figura 1 – MEV de géis de polipropileno: Substrato, com índice (1) em tela de aço e substrato, com índice (2) em lâmina de vidro. A) iPP, B) PP 5 kGy, C) PP 12,5 kGy e D) PP 20 kGy, barra de 100 µm.

Observamos na Fig.1 A₂, a formação de filmes finos em torno de poucos esferulitos, também em Fig.1 B₂, em doses baixas a organização dos esferulitos é deficiente. Quando as amostras são expostas a altas doses de radiação observamos nas Fig.1C₂ e 1D₂, que devido ao efeito de nucleação, são formados muito esferulitos os quais podemos afirmar que são microgéis de polipropileno.

Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC)

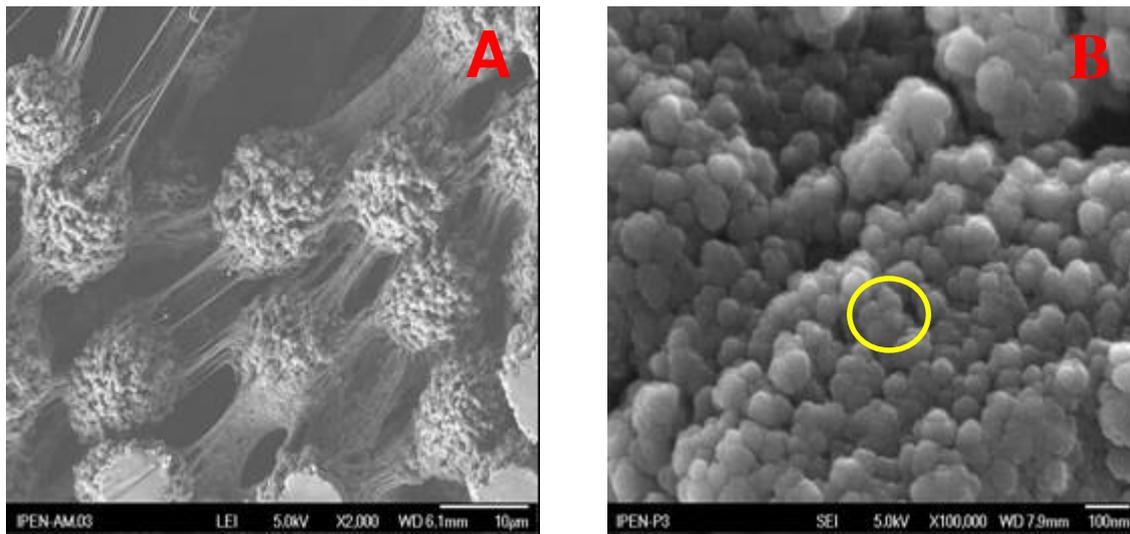


Figura 2 – (A) Imagem MEV-EC em amostra de Gel de PP 12,5 kGy, barra de 10 µm
(B) Imagem de nanogel de PP 12,5 kGy, barra de 100 nm

Os esferulitos são formados a partir de cristalitos que crescem radialmente de um núcleo comum em todas as direções e são unidos entre si por moléculas atadoras, isto é, moléculas que participam de mais de um cristalito mantendo-os atados. A velocidade de nucleação expressa o número de núcleos estáveis por unidade de tempo e depende da temperatura. Assim como a cristalização, a nucleação só ocorre entre as temperaturas de transição vítrea (T_g) e a de fusão (T_m) uma vez que acima de T_m não há nucleação, pois o movimento térmico é muito intenso, e abaixo de T_g não há mobilidade molecular para a nucleação e o crescimento [14].

Na Fig.2 A, encontramos estruturas esféricas de microgéis com o diâmetro médio de aproximadamente 10 µm. Na Fig. 2 B, visualizamos estruturas nanométricas com diâmetro de cada unidade variando entre 42 a 50 nm, obtido de uma amostra da fração sol do PP modificado com 12,5 kGy, o que nos permite argumentar que estas são estruturas organizadas na dimensão nanométrica, de polipropileno modificado por radiação gama.

Conclusões

As estruturas esféricas obtidas a partir de irradiação de PP são microgéis de esferulitos que se apresentam conectadas por fibrilas, constituídas por fase amorfa e cristalina. Esta conexão se processa através de moléculas de interligação ou também chamadas de “tie molecules”, formando-se uma estrutura tridimensional. Constatamos que nas amostras de PP irradiado a altas doses de radiação (12,5 kGy e 20 kGy) há a formação de muitos esferulitos ou microgéis que são oriundos de sítios de nucleação provenientes de radiação gama.

Na Fig. 2 B, encontramos aglomerados de géis, cujo diâmetro médio é de 50 nm, obtido de uma amostra da fração sol do PP modificado com 12,5 kGy, o que permite-nos argumentar que estas são estruturas organizadas na dimensão nanométrica de polipropileno modificado por radiação gama.

Agradecimentos

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM-IPEN, pelas análises de microscopia (MEV) e à CBE pela irradiação das amostras.

Referências Bibliográficas

1. J.M. Rosiak. *Radiat. Phys.Chem.*, 1998, 51,1, 13-17.
2. A.G.Chmielewski, D.K.Chmielewski, J. Mlchalik, M.H.Sampa. *NIM B*, 2007, 265, 339-346.
3. *Principles of Polymerization*. G. Odian. Fourth Edition, Wiley Interscience, 2004, 103-105.
4. E. Nedkov, T. Dobрева. *Eur. Polym. J.*, 2004, 40, 2573-2582.
5. R.C. Domszy, R. Alamo, C.O. Edwards, L. Mandelkern. *Macromolecules*, 1986, 19, 2, 310-325,
6. H. Matsuda, T. Inoue, M.Okabe, T.Ukaji. *Polym. J.*, 1987, 19, 3, 323-329.
7. Yoshiga, A., Otaguro, H., Parra, D.F., Lima, L.F.C.P, Lugao, A.B. *Polym. Bull.*, 2009, 63, 397-409.
8. W.L.Oliani, D.F.Parra, A.B.Lugao. *Radiat. Phys. Chem.*, 2010, 79, 383-387.
9. W.L.Oliani, L.F.C.P.Lima, D.F.Parra, A.B.Lugao. *Radiat. Phys. Chem.*, 2010, 79, 325-328.
10. Otaguro, H., Lima, L.F.C.P., Parra, D.F., Lugao, A.B., Chinelatto, M.A., Canevarolo, S.V. *Radiat. Phys. Chem.*, 2010, 79, 318-324.
11. **ASTM D 2765-01 (2006)** – Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics.
12. **ASTM D 1238-04** – Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.

13. Canevarolo Jr., S. *Ciências dos Polímeros*. Artliber, 2º edição, 2006, 63-90.
14. Rabello, M. *Aditivação de Polímeros*. Artliber, 2007, 159-171.