



22 a 27 de abril de 1990

ANAIS - PROCEEDINGS

MODIFICAÇÃO DE POLÍMEROS INDUZIDA PELA RADIAÇÃO

MARIA CRISTINA ROSA YAMASAKI
HELENA KATSUKO NAKAHIRA
EDUARDO PAVÃO ARAUJO

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - PINHEIROS
05508 - São Paulo - BRASIL

SUMÁRIO

A utilização das radiações gama e elétron na modificação de polímeros comerciais, apresenta-se como uma das aplicações industriais da radiação, com maior interesse comercial. A enxertia, isto é, a adição de um monômero a um polímero, é uma das técnicas mais exploradas atualmente. No presente trabalho, foram estudadas a hidrofilição de filmes de polietileno e de polipropileno por meio de enxerto de monômeros hidrofílicos como os ácidos acrílico e metacrílico. A indução do enxerto pela radiação foi investigada tanto pela irradiação simultânea, como pelo método da pré-irradiação. Os parâmetros envolvidos na reação de enxertia foram também estudados.

ABSTRACT

The use of gamma and electron radiation on polymers modifications is one of the industrial applications of radiation that presents the most commercial interest. Nowadays, the graft copolymerization, i.e., the addition of monomer onto a polymer, is one of the most explored technique. In this present paper the hydrophilization of polyethylene and polypropylene films by grafting of hydrophilic monomers such as acrylic and methacrylic acids were studied. The radiation induced graft copolymerization by simultaneous irradiation and preirradiation method and the reaction parameters were also investigated.

INTRODUÇÃO

Entre as aplicações industriais das radiações ionizantes gamma e elétrons, as técnicas que estão sendo mais exploradas são as que permitem induzir melhorias nas propriedades físico-químicas e mecânicas de plásticos de baixo custo comercial e consequentemente, utilizá-los como substitutos de materiais mais nobres.

A enxertia, isto é, a adição de um monômero a um polímero, apresenta atualmente grande interesse comercial porque, o copolímero formado passa a ter as propriedades do monômero enxertado, sem prejuízo das qualidades iniciais do polímero. A técnica consiste em promover o aparecimento de radicais na cadeia polimérica que em contacto com um monômero reagem, formando ramificações (1, 2, 3). Os radicais podem ser formados por agentes como a radiação ultra-violeta e as radiações ionizantes (p. ex. raios gamma e elétrons).

O processo de enxertia induzido pela radiação apresenta algumas vantagens em relação aos convencionais porque, diminui o tempo de processamento, não deixa resíduo prejudicial no produto e o custo não é alto.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Materiais

Os filmes de polietileno de baixa densidade fornecido pela Politeño S.A. Ind. e Com. do Brasil e os de polipropileno, fabricado pela Polibrasil S.A., de 100 μm e 60 μm de espessura, respectivamente, foram limpos com hexano antes do uso. Os monômeros ácido acrílico P.A. (Merck) e o ácido metacrílico (I.C.I., 99% de pureza) e os demais reagentes foram utilizados sem qualquer pré-tratamento.

As fontes de radiação utilizadas foram o acelerador industrial de elétrons de 1,5MeV e 25mA, Dynamitron II, da Radiation Dynamics e um irradiador de Co-60, tipo panorâmico, cuja atividade de atual (Nov.1989) é de cerca de 4,07 E+13Bq.

Métodos de enxertia

I - Processo direto ou simultâneo

A reação de enxertia pelo processo direto consiste na irradiação do filme em contacto com a solução aquosa do monômero que, por sua vez, contém pequenas concentrações de sal de Mohr (sulfato ferroso amoniacal), utilizado para prevenir a homopolimerização do monômero (4). A irradiação é realizada em atmosfera de nitrogênio porque, nesse processo, a presença de oxigênio favorece a homopolimerização do monômero. Depois da exposição aos raios gama provenientes do irradiador de Co-60, os filmes enxertados são retirados da solução e lavados com água destilada quente para retirar o homopolímero. O grau de enxerto, ou rendimento da reação, (em %), é determinado pelo aumento de peso do filme, após a reação.

Seguindo esse procedimento, foram estudados os parâmetros que influenciam o rendimento da reação como a concentração de monômero, a concentração do inibidor (sal de Mohr) e a dose de radiação.

II - Processo indireto ou da pré-irradiação

A reação de enxertia pela via indireta consiste na pré-irradiação do polímero com uma dose final suficiente para promover o aparecimento de radicais nesse material.

Nesse processo, o tratamento inicial do filme é idêntico ao processo direto, já descrito. As irradiações das amostras são realizadas no acelerador de elétrons porque, as doses e as taxas de dose de radiação necessárias são mais elevadas.

Os filmes após a irradiação, são colocados em contacto com a solução de monômero aquecida e então acontece a reação. Os parâmetros que governam a enxertia pela via indireta são a dose de pré-irradiação, a taxa de dose e a atmosfera de irradiação (3, 5, 6).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

I - Enxertia via processo direto

a) Concentração do monômero

Foram testadas várias concentrações, de 5% a 70% em peso, de ácido metacrílico e de ácido acrílico em soluções aquosas. Verificou-se um maior rendimento de enxerto com o aumento da concentração do monômero (Figuras 1 e 2). Por outro lado, a separação do filme enxertado do homopolímero formado, torna-se mais difícil. Quando a reação se dá em concentrações altas do monômero, em torno de 30% a 40%, leva a um bom rendimento do enxerto e à produção de um copolímero com um melhor acabamento superficial.

b) Concentração do inibidor

O sal de Mohr (sulfato ferroso amoniacal) usado para inibir a homopolimerização do monômero durante a irradiação, foi testado em várias concentrações e os resultados são mostrados na figura 3. O aumento da concentração do inibidor acarreta um maior rendimento da enxertia e uma diminuição da formação do homopolímero. Mas, a partir de 2% em peso, como pode ser visto na figura, o grau de enxertia diminui porque começa a existir uma probabilidade maior dos íons ferrosos interagirem com os radicais formados, competindo com o monômero.

Quando o monômero está presente em uma proporção mais alta (50% em peso), se a concentração do inibidor for maior que 0,5% em peso, a dissolução do sal na solução torna-se bastante difícil, ocorrendo precipitação durante a irradiação.

c) Dose absorvida

A porcentagem de enxerto do ácido metacrílico no polietileno aumenta proporcionalmente com a dose de radiação até cerca de 9,5kGy (Figura 4). A partir desse valor, o rendimento diminui porque os radicais livres recombina-se entre si.

II - Reação de enxertia via processo indireto

a) Dose de radiação

A figura 5 mostra que o rendimento de enxertia é aproximadamente proporcional a dose de pré-irradiação. Para o filme de polietileno, obteve-se um maior rendimento para as doses absorvidas em torno de 200kGy. No caso do polipropileno, as doses de pré-irradiação são mais baixas, na faixa de 30kGy a 50kGy. Doses acima desses valores causam a degradação do polímero durante a irradiação.

b) Taxa de Dose

A influência da taxa de dose da pré-irradiação na porcentagem de enxerto obtida no copolímero formado é mostrada na figura 6. Observa-se que o rendimento da reação cai com o aumento da taxa de dose. Esse fato pode ser explicado porque, à medida que é aumentada a taxa de dose, eleva-se o número de radicais livres formados, o que provoca uma recombinação entre as espécies reativas, diminuindo a formação dos diperoxídeos no polímero, impedindo o aparecimento de ramificações na cadeia.

c) Atmosfera de irradiação

A presença de oxigênio durante a pré-irradiação do polímero é um dos fatores que mais influenciam a enxertia. Isto porque, quando a irradiação se dá na presença de ar, os radicais livres formados são estabilizados porque reagem com o oxigênio produzindo diperoxídeos (R-O-O-R) e hidroperoxídeos (R-O-O-H). Esses peróxidos, após cessada a irradiação, decompõem-se somente em contato com a solução de monômero a temperaturas maiores que 40 graus centígrados. Então, quanto maior for a concentração de peróxidos formada, maior será o rendimento da enxertia.

CONCLUSÃO

A técnica de enxertia induzida pela radiação permite a formação de radicais em polímeros que possuem uma conformação de ca

deia que os torna mais resistentes aos ataques químicos convencionais. Esse fato faz com que seja possível induzir melhorias nas propriedades físico-químicas e mecânicas de vários polímeros comerciais.

A adição de monômeros hidrofílicos como o ácido acrílico e o ácido metacrílico, torna possível modificar o caráter hidrofóbico de polímeros como o polietileno e o polipropileno, aumentando assim os seus campos de aplicação.

A hidrofilização do polietileno permite a utilização desse polímero na preparação de membranas semi-permeáveis com excelentes propriedades. No caso do polipropileno, a enxertia se mostra hoje como uma técnica capaz de facilitar o seu tingimento, ampliando a sua utilização como fibra têxtil.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) HSIUE, G.; HUANG, W.. Preirradiation Grafting of Acrylic Methacrylic Acid onto Polyethylene Films: Preparation and Properties.
IN: Journal of Applied Polymer Science, vol. 30, 1023 - 1033 (1985).
- 2) KABANOV, V.Y.. Radiation Induced Graft Polymerization in The U.S.S.R.
IN: Radiat. Phys. Chem. vol. 33(1), 51-60, 1989.
- 3) FARHAZIZ; RODGERO, A. J.. Radiation Chemistry Principles and Applications. U.S.A. 1987.
- 4) DESSOUKI, A. M.; HEGASY, E. A.; SHAKER, M.. Cationic Membrane Obtained by Radiation Grafting Method.
IN: Radiat. Phys. Chem. vol. 29(2), 111-116, 1987.
- 5) ISHIGAKI, I.; SUGO, T.; SENOO, K.; OKADA, T.; OKAMOTO, J.; MACHI, S.. Graft Polymerization of Acrylic Acid onto Polyethylene Film by Preirradiation Method I. Effects of Preirradiation Dose, Monomer Concentration. Reaction Temper-

ature, and Film Thickness.

IN: Journal of Applied Polymer Science, vol. 27, 1033-1041, 1982.

- 6) YU-MING. Study on the Preirradiation Polymerization of Vinyl Monomers.

IN: Radiat. Phys. Chem. vol. 30(3), 215-219, 1987.

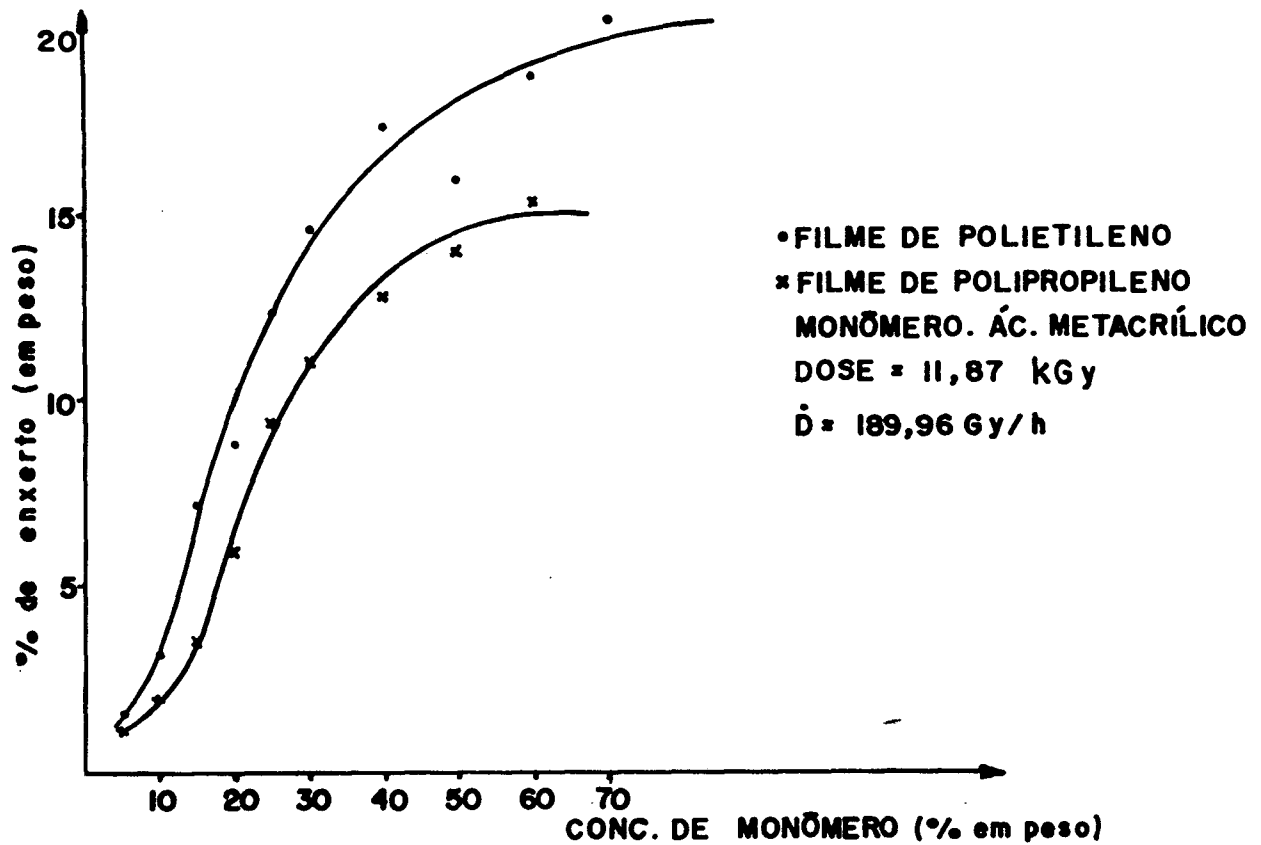


FIG.1- Influência da conc. do ácido metacrílico no rendimento da reação

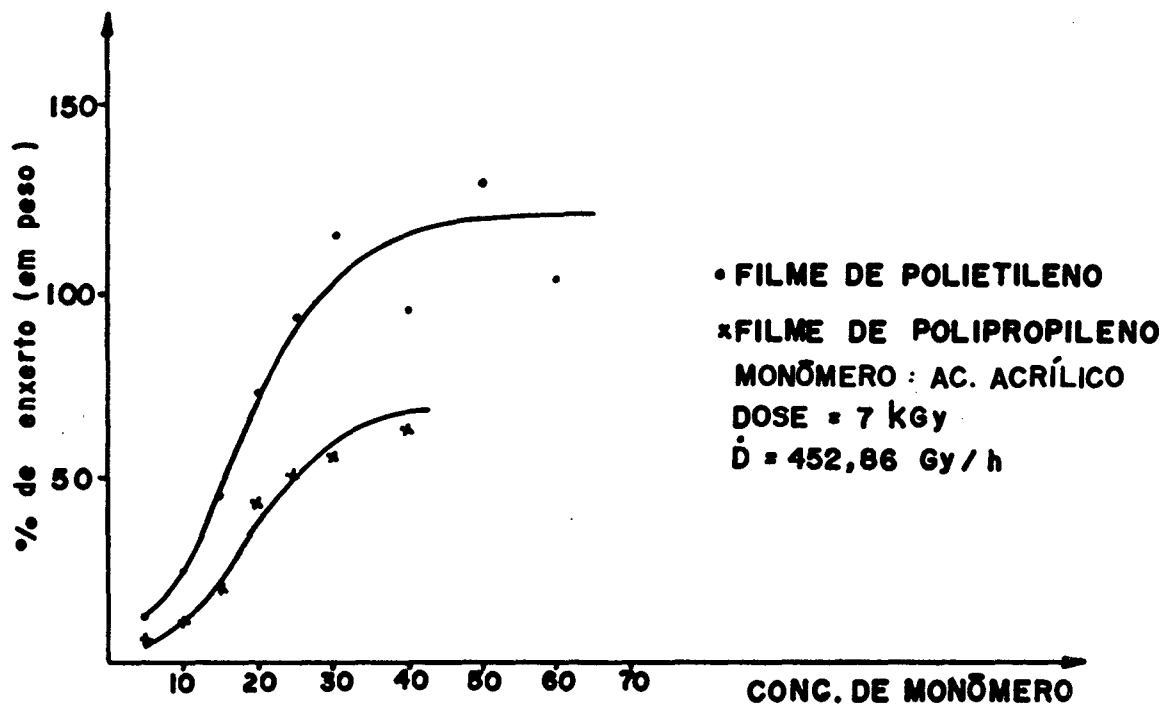


Fig.2 - Rendimento da reação em função da concentração de ácido acrílico

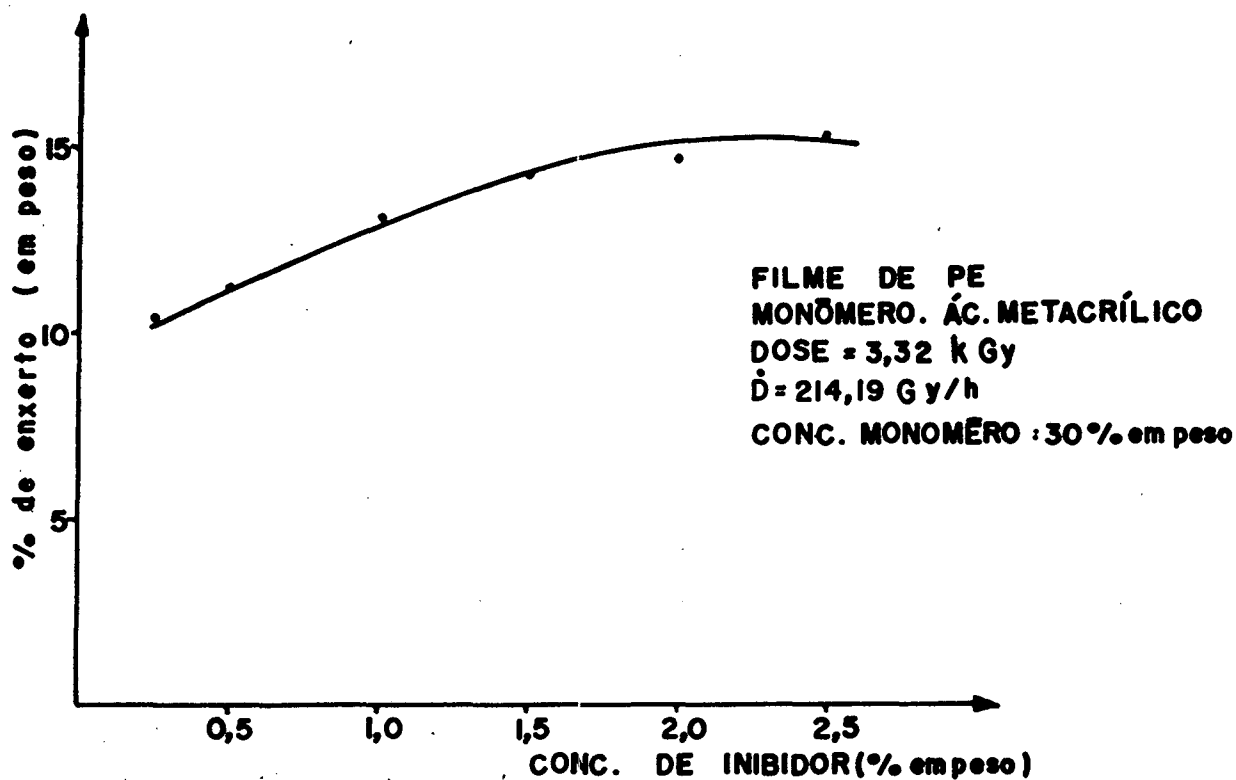


FIG.3 : Rendimento da reação em função da conc. de sal de Mohr

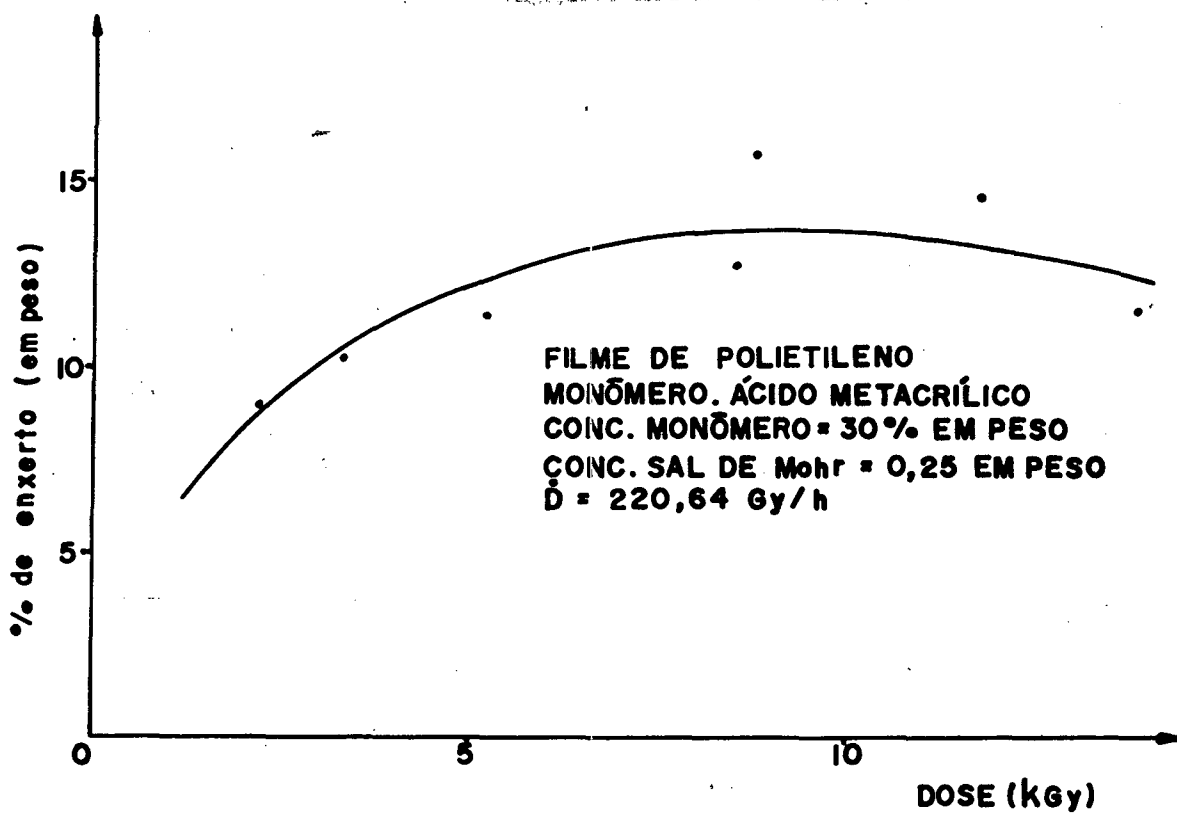


Fig. 4 - Rendimento da reação em função da dose absorvida

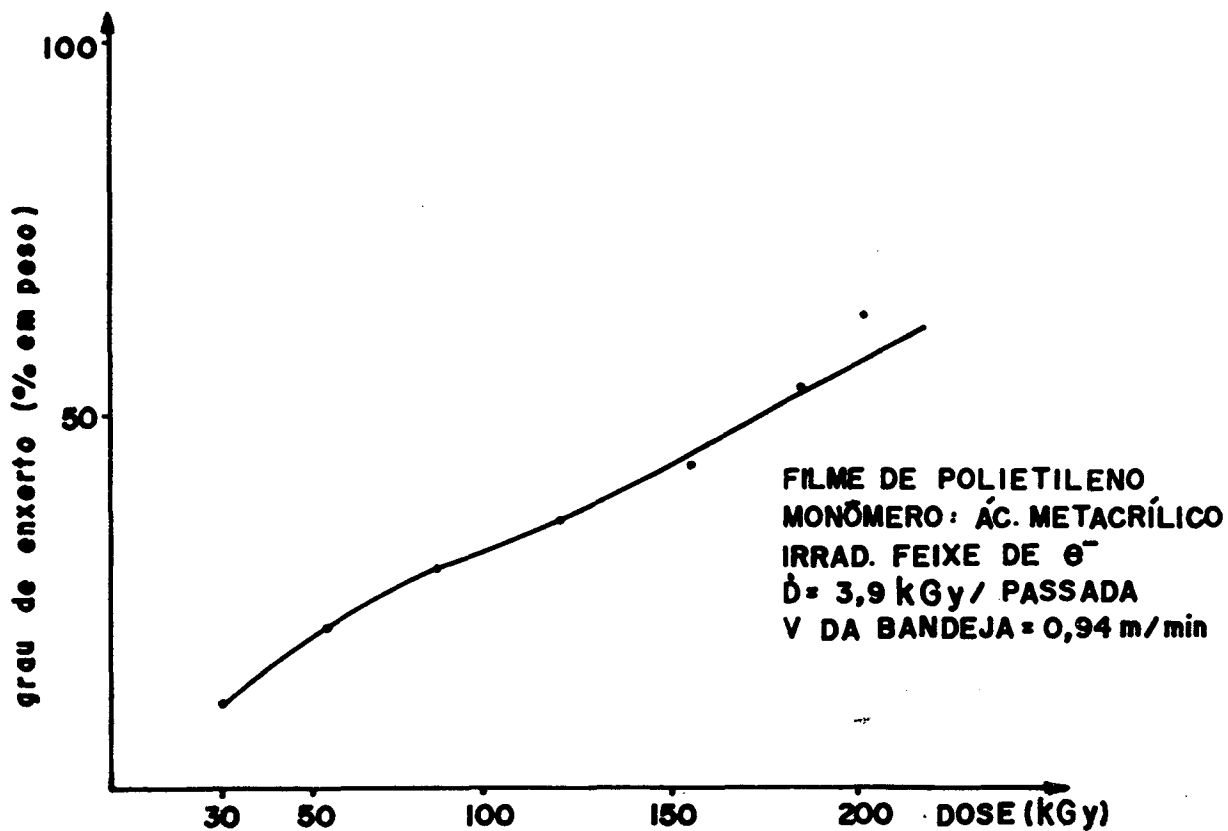


FIG. 5 Rendimento da reação em função da dose absorvida (pre-irradiação)

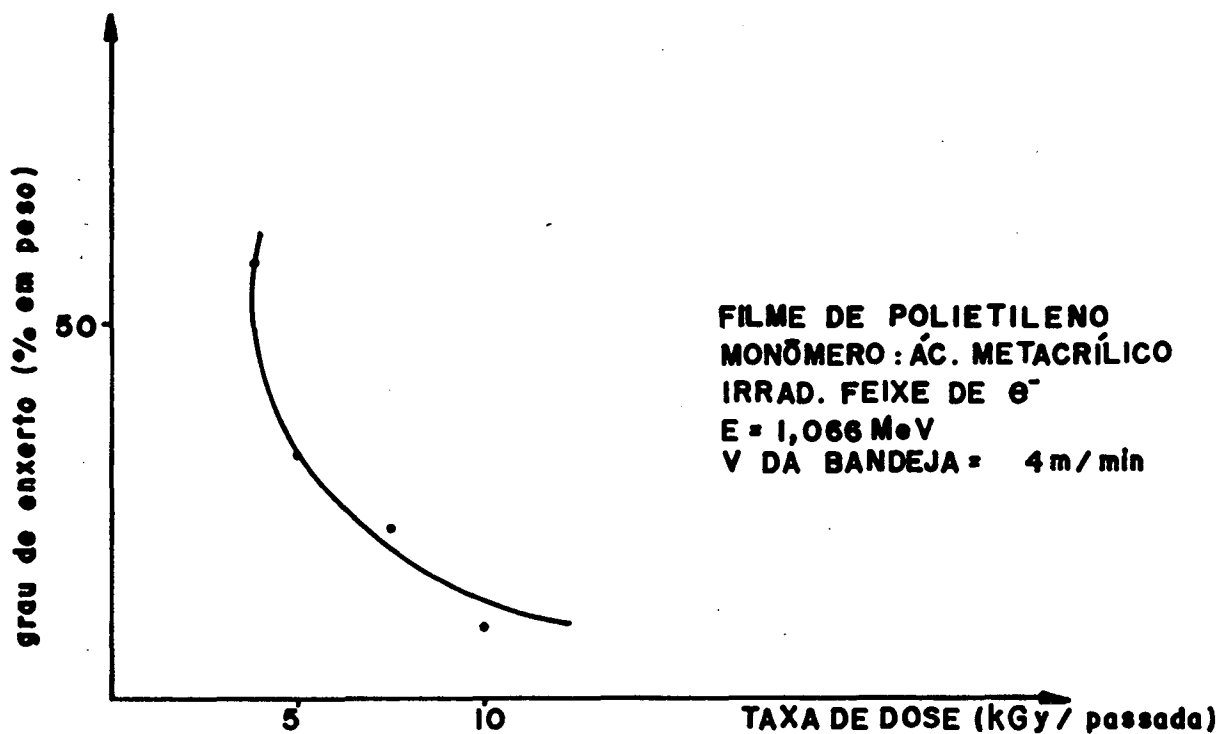


FIG. 6- Influência da taxa de dose no grau de enxerto