

ABSORÇÃO DE MONÔMEROS MULTIFUNCIONAIS EM AMOSTRAS DE PEBD E SUA INFLUÊNCIA NAS PROPRIEDADES QUÍMICAS.

Jeferson Rodrigues Bueno^{1*}, Adriana Yoshiga¹, Harumi Otaguro¹, Beatriz W. H. Artel², Duclerc F. Parra¹, Ademar B. Lugão¹.

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo, SP
ablugao@ipen.br

²Empresa Brasileira de Radiações – EMBRARAD
Av. Cruzada Bandeirante, 269
06700-000 São Paulo, SP
beatriz@embrarad.com.br

RESUMO

O processo de radiação ionizante consiste em modificar os polímeros pela reticulação e cisão da cadeia polimérica, pela enxertia (para a produção de polímeros enxertados) e pela cura de certos sistemas poliméricos. No caso, do polietileno (PE) este processo permite grandes transformações nas propriedades do polímero, o que concede melhores propriedades mecânicas ao produto final a baixo custo. No presente trabalho, corpos de prova de polietileno de baixa densidade (PEBD) foram submetidos ao processo de irradiação em doses que variaram de 5 a 100 kGy após serem imersos em dois monômeros puros, tri-metilol-propano-trimetacrilato (TMPTMA) e tri-isocianurato de alila (TAIC) e em uma solução de hexano com tri-cianureto de alila (TAC) 4M. A formação de enxertia e/ou a rede cruzada pode ser determinada através do teste de sol/gel, cujos resultados mostraram aumento da porcentagem de ligações cruzadas (reticulações) formadas nos corpos de prova imersos nos diferentes tipos de monômeros, com o aumento da dose de radiação empregada. Para altas doses (80 e 100 kGy), a fração gel obtida é praticamente constante para todos monômeros utilizados. Devido aos resultados apresentados, concluiu-se que o melhor monômero utilizado foi o TAIC, que proporcionou grande reticulação se comparado com os demais monômeros.

1. INTRODUÇÃO

O polietileno de baixa densidade (PEBD) é uma poliolefina de estrutura $(CH_2=CH_2)_n$, obtido a partir do etileno gasoso. O produto obtido apresenta alta massa molecular que associado à sua densidade garante as características físicas necessárias ao produto final. Apresentando-se flexível e de fácil moldagem. É um dos termoplásticos mais utilizados nas indústrias, entretanto, para algumas aplicações, é importante modificar a estrutura de suas cadeias. Esta modificação pode ser realizada através do processo de irradiação, pois o polietileno é sensível a diferentes doses de radiação, quer seja com radiação gama ou feixes de elétrons [1].

A radiação de alta energia provoca a formação de redes cruzadas entre as cadeias poliméricas, o que proporciona melhoras em determinadas propriedades do polímero como, por exemplo, resistência térmica, química e ao cisalhamento, aumento de dureza e viscosidade como também maior estabilidade dimensional, obtendo assim um material termoestável rígido e mais resistente, mas de difícil moldabilidade. Por outro lado, pode ocorrer também cisão de cadeia devido à irradiação, ocasionando a degradação do polímero. No caso do PEBD, é possível a obtenção de um material altamente reticulado apenas submetendo o polímero puro ao processo de irradiação, entretanto seria necessária uma dose de irradiação muito alta, tornando o processo antieconômico [2]. Uma das formas de reduzir estas altas doses de irradiação para obtenção de mudanças estruturais no polímero, é acrescentando em sua cadeia

um agente multifuncional, ou seja, um monômero, que se incorpore ao polímero durante a irradiação, para a formação de enxertia ou reticulação.

O objetivo deste artigo foi avaliar o agente multifuncional (monômero) dentre os três estudados, que proporcionasse maior incorporação no polietileno de baixa densidade (PEBD) com conseqüente formação de estrutura reticulada, sem a necessidade do uso de alta dose de irradiação.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

O experimento foi realizado em duas etapas, a primeira etapa consiste no preparo das amostras e a segunda na análise da fração gel das amostras.

2.1. Preparação das amostras

Os corpos de prova de PEBD foram imersos em tri-metilol-propano-trimetacrilato (TMPTMA) e tri-isocianurato de alila (TAIC) puros e em uma solução de hexano com tri-cianureto de alila (TAC) 4M, por 16 horas a 60°C e por 72 horas à temperatura ambiente. O TAC por ser sólido foi previamente solubilizado em hexano. Posteriormente, os corpos de prova foram retirados da imersão e o excesso de monômero puro ou solução foi removida. Então, os corpos de prova foram armazenados em embalagens de polietileno onde se injetou gás nitrogênio em seu interior, para tornar o ambiente inerte (Figura 1). Em seguida o N₂ é descartado a fim de garantir a completa remoção do ar, em específico do O₂, que forma durante o processo de radiação, íons peróxidos que não são estáveis e, portanto podem reagir com o PEBD ocasionando sua degradação [3]. O N₂ é novamente injetado no interior das embalagens e estas são seladas e posteriormente encaminhadas para o processo de irradiação.



Figura 1 – Exemplo de embalagens contendo amostras em ambiente de nitrogênio para irradiação.

As embalagens foram irradiadas nas doses de 5, 10, 20, 30, 50, 80 e 100 kGy com radiação ionizante de fonte de Co⁶⁰. Após a etapa de irradiação, os corpos de prova foram cortados em pequenos pedaços, sendo que estes pedaços foram retirados de diferentes regiões de cada

corpo de prova, pois os mesmos apresentavam diferentes espessuras. Este procedimento foi utilizado para garantir que as amostras retiradas dos corpos de prova se tornassem mais representativas no ensaio de fração gel.

2.1.1. Ensaio da fração gel

Neste ensaio, mediu-se aproximadamente 0,5g da amostra cortada, sendo esta massa envolvida em papel de filtro e imersas em xileno analítico (aproximadamente 130 ml) com antioxidante Irganox 1010 (aproximadamente 0,2g) em um balão de 500 ml.

O sistema foi submetido a refluxo, que consiste na ebulição do solvente a 135°C obtida através de uma manta de aquecimento e na condensação do mesmo, por um condensador de bolas, que é encaixado na boca do balão, conforme a Figura 2.

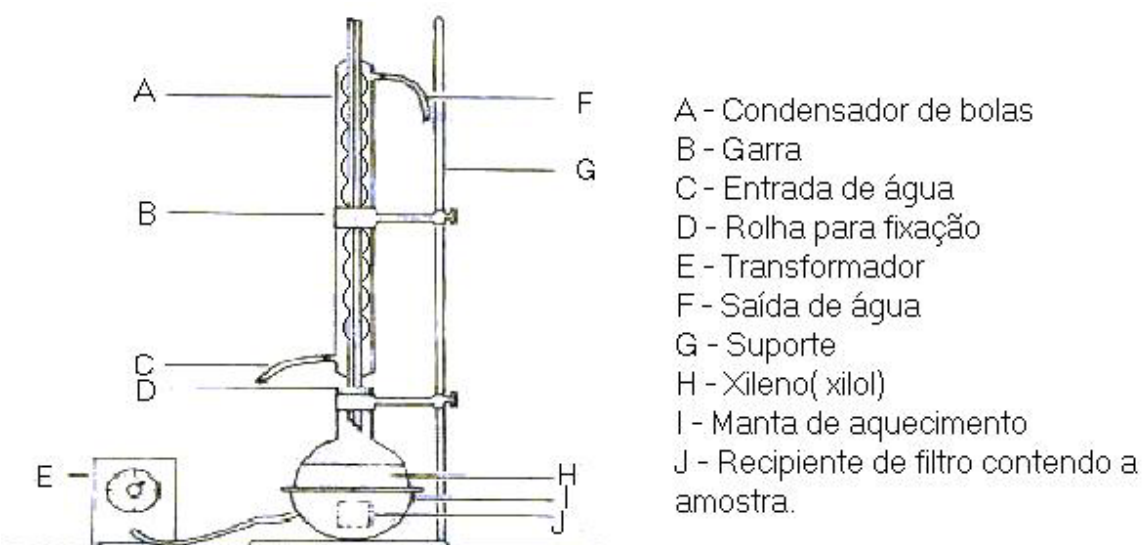


Figura 2 – Representação esquemática do sistema de refluxo para determinação da fração gel das amostras estudadas e seus respectivos acessórios.

Este sistema ficou em refluxo por 24 horas, de acordo com a norma ASTM D 2765. Durante a extração a fração reticulada (fração gel) não se dissolveu no solvente, e, portanto permaneceu no papel de filtro. Enquanto que a fração não reticulada foi dissolvida, permanecendo no solvente.

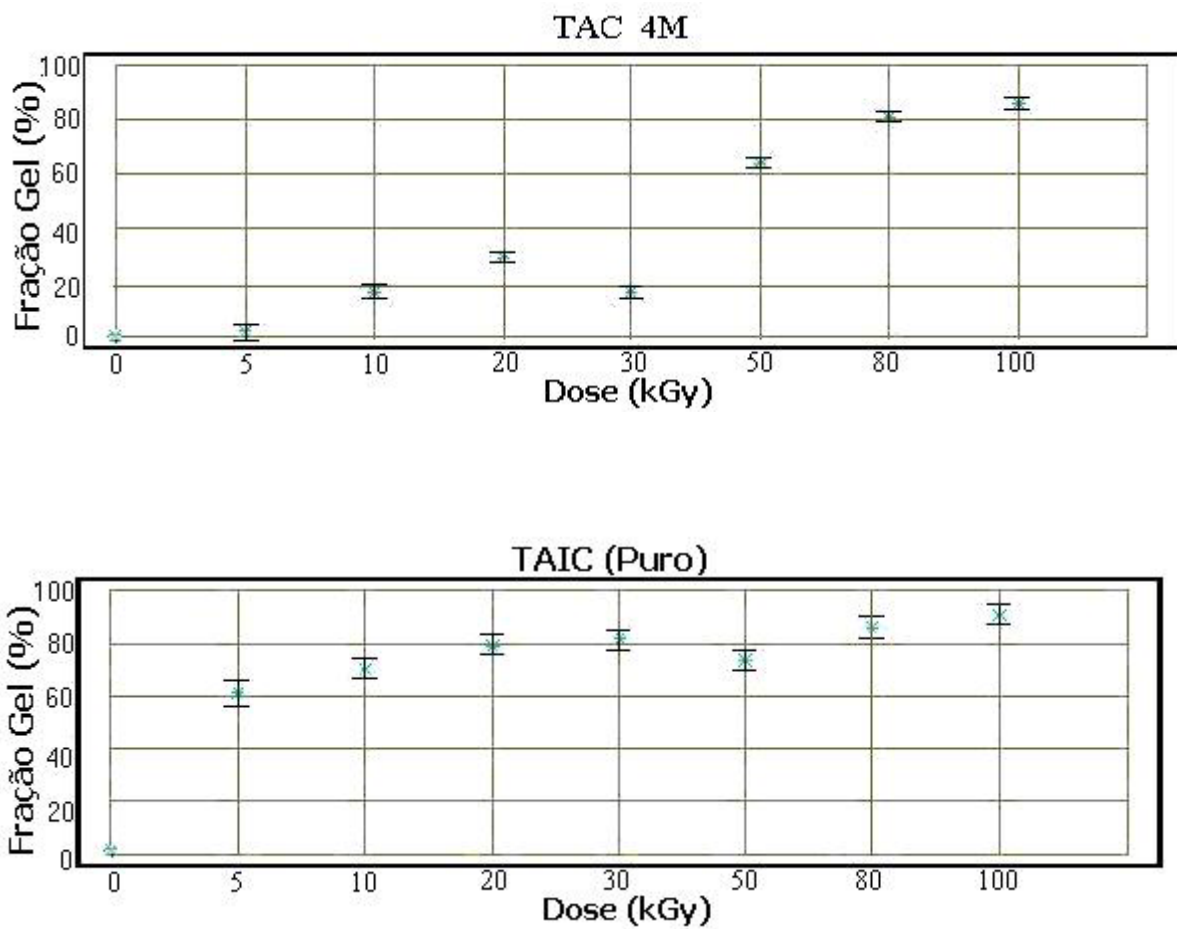
O processo de secagem das amostras foi realizado em temperatura ambiente em dessecador por aproximadamente 2 horas. As amostras que não estabilizaram sua massa foram secas em estufa a 80°C por aproximadamente 2 horas, e então tiveram nova pesagem.

A fração gel foi calculada através da razão entre a massa final e a massa inicial de cada amostra. Conforme esquema abaixo:

$$\text{Fração gel (\%)} = (\text{Massa final} / \text{Massa inicial}) \times 100 \quad (1)$$

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os monômeros empregados nesse experimento foram capazes de aumentar a reticulação no PEBD, com a utilização de radiação gama como pode ser observado pelos resultados de fração gel mostrado nas Figura 3.



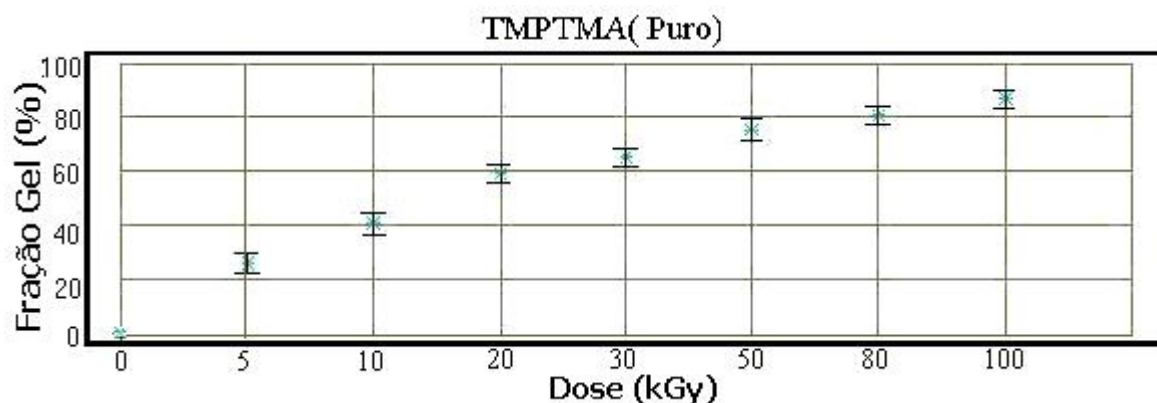


Figura 3 – Variação da fração gel dos corpos de prova de PEBD, em relação às doses para os monômeros: TAC, TAIC e TMPTMA.

Dentre os monômeros utilizados o que mostrou melhor eficiência na reticulação foi o TAIC, que apresentou valor de fração gel próximo de 90% para a dose de 100 kGy.

Observou-se que o TAIC apresentou valores de fração gel maiores que os demais monômeros mesmo em baixas doses, como por exemplo, a 5 kGy o valor obtido foi de aproximadamente 60%. Enquanto que o TMPTMA e o TAC apresentaram frações gel de aproximadamente 30% e 0%, respectivamente. A partir do aumento da dose, as amostras com diferentes tipos de monômeros se igualam em gel, conforme os gráficos da Figura 3.

Na etapa de retirada da fração gel do papel de filtro, foram realizadas algumas observações quanto ao aspecto final das amostras. Verificou-se que a baixas doses de radiação as frações gel obtidas a partir da radiação do PEBD em presença dos monômeros TMPTMA e TAC se apresentavam na forma de pó ou filme de difícil remoção do papel. Enquanto que as amostras irradiadas com TAIC se apresentavam com aspecto mais próximo ao inicial, ou seja, em pequenos pedaços, demonstrando assim que TAIC promoveu maior reticulação do que os demais monômeros. A altas doses de radiação, todas as amostras se encontravam com altas porcentagens de gel em relação às amostras irradiadas a baixas doses.

4. CONCLUSÕES

Todos os monômeros empregados nesse experimento foram capazes de se incorporar ao polímero, aumentando a reticulação do PEBD, através da utilização de radiação gama [4] como pode ser observado pelos resultados da fração gel (Figura 3).

O TAC além de ser sólido e necessitar da solubilização foi o que apresentou os menores resultados de fração gel, quando submetido a baixas doses de radiação. Dentre os monômeros utilizados o que melhor mostrou sua eficiência foi o monômero TAIC.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às agências nacionais de fomento: FAPESP, CNPq, pelo suporte financeiro, e a Empresa Brasileira de Radiação – EMBRARAD.

REFERÊNCIAS

1. H. Wiebeck; J. Harada, *Tecnologia do processo de extrusão do plástico*, USP, São Paulo & Brasil (1998).
2. J.C.M.Suarez; E.E.C.Monteiro; E.B.Mano, "Study of the effect of gamma irradiation on polyolefins – low density polyethylene," *Polymer Degradation and Stability*, **75**, pp.143-151 (2002).
3. G. Odian; B.S.Bernstein, "Radiation crosslink of polymers via polyfunctional monomers," *Proceedings of the international symposium on radiation- induced polymerization and graft copolymerization*, 4^o Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador-BA, set/out (1997), Vol 2, pp.245-251 (1997).
4. V.G. Barkhudaryan, "Alterations of molecular characteristics of polyethylene under the influence of γ - radiation", *Polymer*, **41**, pp.2511 – 2514 (2000).