

PRE-POLIMERIZAÇÕES DE MISTURAS ACRÍLICAS VIA IRRADIAÇÃO GAMA

Elisabeth C. L. Cardoso¹, Adriana N. Geraldes¹, Marcos S. Ribeiro¹, Walter V. C. Santos¹, Duclerc F. Parra¹, Ademar B. Lugão¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) – Centro de Química e Meio-Ambiente (CQMA), Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária - 05508-900 – Caixa Postal: 11049-Cep.:05422-970-São Paulo – SP – ablugao@net.ipen.br

ABSTRACT

The continuous development of composites is essential to provide the adequacy of their properties to innumerable applications, either in medicine or in civil construction areas.

Previous studies were concerned to a pre-polymerization of acrylic mixtures, in order to hinder the decantation of inorganic charges via irradiation. The success of the experiment, confirmed by MEV inspections, fostered the continuity of trials, by assessing too polyester resin and its combination with acrylics and inorganic loads, all of formulations being subjected to gamma radiation, within 3.0 to 15 kGy doses.

Gel extractions tests indicated a trend for higher performance in terms of crosslinking, for samples containing inorganic charges. Within 7.5 to 15 kGy doses, samples containing polyester presented excellent results for gel extraction: 84.65 to 95.19%, when compared to samples comprising just acrylics.

Samples comprising acrylics, irradiated at 3.0 kGy, failed when tested as per gel extraction, i.e., dissolved completely in acetone, solvent commonly used for the extraction.

Furthermore, there will be required further assessments, for all combinations studied, besides investigating crosslinking agents, which showed a non-expected poor gel fraction results, when combined with acrylics. In addition, these crosslinking agents will be formulated with polyester resin, to complete the present study.

Further evaluations will consider gamma radiation doses within a 3.0 – 7.5 kGy range.

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento contínuo de materiais compósitos é fundamental para prover a adequação de suas propriedades, às mais variadas aplicações, tanto na área de medicina como na de construção civil.

Dando seqüência a estudos anteriormente realizados [1] e visando a obtenção de novos produtos, via processos economicamente mais viáveis e menos prejudiciais ao meio ambiente, foram estudados compósitos contemplando polimetilmetacrilato (PMMA) e poliéster, com ou sem a incorporação de cargas minerais.

O PMMA é um importante plástico comercial, com aplicação em vários setores, tais como transporte, arquitetura e construção civil. Tal importância conferida se deve ao fato do PMMA ser atóxico, livre de odor, podendo ser usado na confecção de dentaduras, lentes de contato e produtos para a área médica, em geral, entre inúmeras outras aplicações.

O processo de radiação ionizante consiste na modificação dos polímeros via reticulação e cisão da cadeia polimérica, enxertia (para a produção de polímeros enxertados) e cura de certos sistemas poliméricos. A técnica de irradiação é uma inovação dentro do processo. Este trabalho contempla a obtenção de produtos a base de poliácridatos e poliésteres com alumina. Com a pré-polimerização por irradiação, tem-se como objetivo, inicialmente, a obtenção de uma mistura homogênea, com a distribuição uniforme dos materiais inorgânicos, impedindo a

decantação dos mesmos, face ao gradiente de concentração estabelecido ao longo da espessura do material.

Após a conclusão satisfatória dos estudos de pré-polimerização, as misturas acrílicas são submetidas à radiação gama, que promove a reticulação, em prol da viscosidade eficaz do xarope acrílico. As misturas preparadas no presente estudo não contemplaram os agentes reticulantes empregados na pré-polimerização, uma vez que os mesmos mostraram-se indiferentes nas misturas em que participaram, quando as mesmas foram submetidas à radiação gama. Após irradiadas, as misturas foram avaliadas em termos de determinação do grau de reticulação, pela técnica de fração gel.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Preparo das amostras

2.1.1. Pré – polimerização

Os trabalhos iniciais contemplaram as seguintes misturas acrílicas:

xarope acrílico; xarope acrílico mais agente reticulante EGDMA; xarope acrílico mais agente reticulante TMPTA; xarope acrílico mais agente reticulante TMPTMA.

Posteriormente, novas formulações foram preparadas e submetidas à irradiação prévia, com a posterior adição de carga mineral.

As amostras foram irradiadas na faixa de 0,5 a 5,0 kGy.

Face ao bom desempenho apresentado pelas amostras irradiadas quanto à viscosidade, em relação à dispersão de cargas minerais, indicando 3,0 kGy como a dose ideal para os experimentos, prosseguiu-se à uma segunda etapa da pré – polimerização: nova formulação, numa maior quantidade, foi preparada e irradiada a 3,0 kGy, com a adição posterior de carga mineral (alumina ALCOA).

A cura foi efetuada termicamente e a caracterização avaliada segundo as técnicas MEV e extração sol-gel.

2.1.2. Polimerização:

Foram preparadas as formulações:

1. Monômero de acrilato + PMMA;
2. Resina poliéster cristal;
3. Amostra 1 + alumina hydral ALCOA;
4. Amostra 2 + alumina hydral ALCOA;
5. Amostra 1 + Amostra 2;
6. Amostra 5 + alumina hydral ALCOA.

As formulações preparadas foram irradiadas nas doses: 3,0, 7,5 e 15 kGy e avaliadas via extração sol-gel.

2.2. Instrumental

2.2.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Os ensaios realizados utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizaram o microscópio Phillips XL 30, capaz de resolução de imagem numa amplitude de até 40000 vezes. O microscópio está localizado no IPEN/CNEN-SP e as amostras foram recobertas com ouro num Sputter Coater BAL – TEC SCD 050.

2.2.2. Extração sol-gel

As extrações sol-gel foram efetuadas num extrator Soxhlet sendo as amostras foram pesadas e colocadas no extrator Soxhlet. O balão do extrator carregado com acetona foi aquecido por manta de aquecimento. Após 24 horas de extração as amostras foram colocadas em estufa a 100 °C, durante 8 horas. A seguir, as amostras foram novamente pesadas; a partir destas determinações gravimétricas, inicial e final, foram calculadas as porcentagens de sol-gel, segundo a equação 1, abaixo:

$$\% \text{ SOL} = (m_i - m_f / m_i) * 100 / \% \text{ GEL} = 100 - \% \text{ SOL} \quad (1)$$

2.2.3. Irradiações

As irradiações foram realizadas num irradiador GAMMACELL, localizado no IPEN/CNEN-SP, por fonte de Co⁶⁰.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Pré-polimerização

As amostras preparadas na pré-polimerização foram avaliadas em termos da viscosidade, tendo a inspeção visual demonstrado a incorporação eficaz das cargas minerais, sem a indesejável decantação das cargas.

As amostras irradiadas apresentaram viscosidade satisfatória para a dispersão de cargas minerais, na dose de 3,0 kGy. Foi então preparada uma nova mistura, irradiada a 3,0 kGy e na qual foi incorporada a carga mineral; procedeu-se à cura térmica da mesma em banho de água, aquecido a 40°C. A amostra avaliada por extração sol-gel apresentou um grau de reticulação de 69%.

As microscopias eletrônicas de varredura (MEVs) obtidas são mostradas na figura 1.

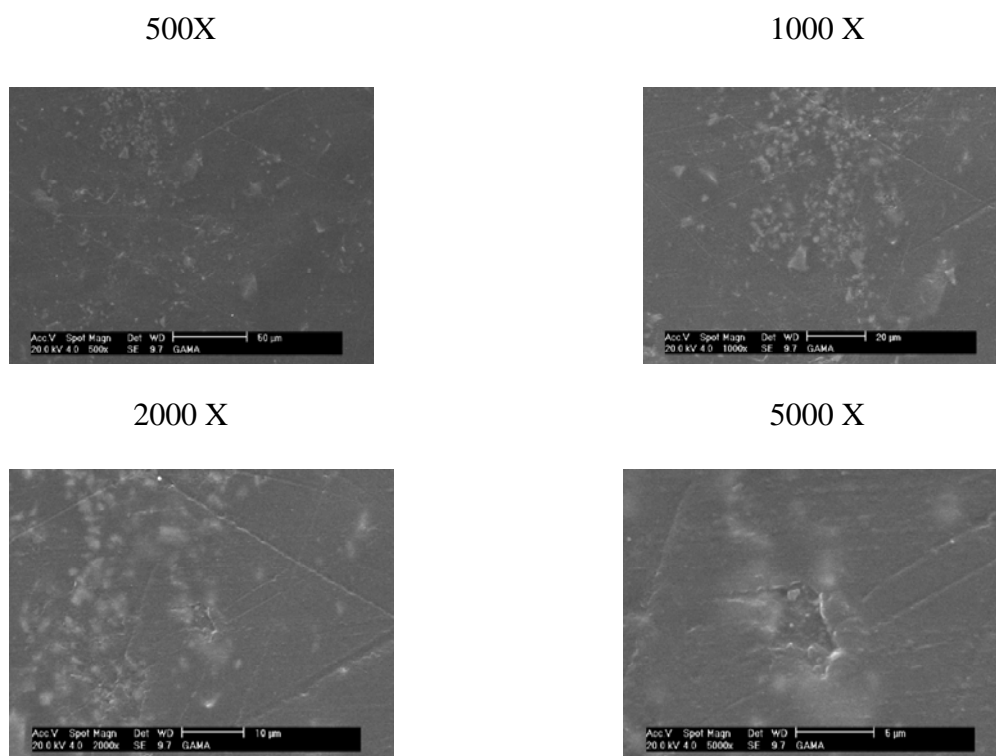


Figura 1: Imagens de MEV.

Da **figura 1**, a amostra obtida por radiação gama apresentou interação polímero carga e dispersão satisfatórias, não tendo sido observados fraturas ou buracos, como aqueles obtidos por Ash e colaboradores e também por Avella e colaboradores, [2, 3] cujas matrizes apresentaram buracos. Os resultados acima evidenciam que a metodologia da pré-polimerização via radiação gama confere boa dispersão ao polímero mais carga, com o completo recobrimento das cargas minerais pela matriz.

3.2. Polimerização

As amostras preparadas para a etapa de avaliação da polimerização apresentaram os comportamentos indicados na **tabela 1**.

Tabela 1: Comportamentos apresentados pelas amostras.

Amostra/ dose	3,0kGy	7,5kGy	15kGy
1	Cura incompleta; solução transparente e incolor	Cura violenta; solução com muitas bolhas, transparente e incolor	Cura violenta; solução com muitas bolhas, transparente e incolor
2	Cura incompleta; solução transparente e incolor	Cura completa; solução transparente e amarelada	Cura completa; solução transparente e cor de mel
3	Cura incompleta; carga decantada	Cura completa; carga bem dispersa	Cura completa; carga bem dispersa
4	Cura incompleta; carga bem dispersa e solução de cor acinzentada	Cura completa; carga bem dispersa, solução de cor acinzentada	Cura completa; carga bem dispersa, solução de cor acinzentada
5	Cura incompleta; gel pouco viscoso	Cura completa	Cura completa
6	Cura incompleta; carga decantada	Cura completa; carga bem dispersa e solução acinzentada	Cura completa; carga bem dispersa e solução acinzentada

1. monômero de acrilato + PMMA; **2.** resina poliéster cristal; **3.** amostra 1 + alumina; **4.** amostra 2 + alumina; **5.** amostras 1 + 2; **6.** amostra 5 + alumina

As amostras selecionadas para a extração sol-gel foram:

2 (doses 3, 7.5 e 15); **4, 5 e 6** (doses 7.5 e 15).

A presença de ramificações (enxertia) e/ou reticulações formadas durante o processo de irradiação com radiação ionizante de fonte gama pode ser avaliada, preliminarmente, pelo conteúdo de gel formado nestas misturas.

Os resultados obtidos na extração são mostrados na **tabela 2**.

Tabela 2: fração gel das formulações estudadas

Amostra/dose	3,0/kGy	7,5/kGy	15/kGy
2	83,49	95,19	93,71
4	X ^(*)	95,03	95,12
5	X ^(*)	85,47	84,65
6	X ^(*)	89,19	87,94

2. Resina poliéster; **4.** resina poliéster + alumina; **5.** monômero de acrilato + PMMA + resina poliéster; **6.** Amostra 5 + alumina.

(*) X é indicativo da não polimerização e portanto, da conseqüente não reticulação da amostra.

Os valores das frações gel obtidos para as doses 7,5 e 15kGy apresentaram uma variação de 84,65 a 95,19%, para todas as amostras avaliadas, indicativos, portanto, de excelente reticulação.

Na dose de 3,0kGy, as amostras contemplando monômero de acrilato e PMMA, em suas formulações, não sofreram reticulação, tendo sido dissolvidas totalmente em acetona.

Tanto nas doses 7,5 como 15 kGy, as amostras 2 e 4, cujas formulações contém resina poliéster, apresentaram maiores valores para a fração gel, sendo, portanto, mais suscetíveis à radiação gama. Já nas amostras 5 e 6, cujas formulações contemplam resina poliéster e mais PMMA e monômero de acrilato, os resultados foram sensivelmente menores, embora ainda indicativos de boa reticulação via radiação gama.

As amostras 4 e 6, que contemplam carga mineral (alumina) em suas formulações, apresentaram tendências a uma reticulação mais eficaz.

4. CONCLUSÃO

Uma vez comprovada a viabilidade do emprego da radiação gama, na reticulação das misturas acrílicas, será fundamental para o êxito do trabalho, investigar a menor dose *vis a vis* uma maior carga de inorgânicos, em prol de uma reticulação satisfatória, já que as cargas apresentaram tendências para otimizar a reticulação. E, adicionalmente, os trabalhos futuros envolverão uma maior quantidade de amostras, visando ratificar, principalmente, o comportamento apresentado pela resina poliéster, em termos de uma reticulação mais eficaz, quando comparada às misturas acrílicas, em doses inferiores a 7,0 kGy.

Misturas contemplando agentes reticulantes serão novamente avaliadas, com a finalidade de estudar a influência dos mesmos em formulações acrílicas e de poliéster, uma vez que as investigações realizadas foram insuficientes para ratificar um comportamento neutro em termos de reticulação.

ACKNOWLEDGMENTS

Os autores agradecem a Fapesp – “Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo”, pelo suporte ao projeto PIPE 01/08476-7.

REFERÊNCIA

1. A. N. Geraldes, D. F. Parra, P. C. Galin, E. C. L. Cardoso, E. Gasparin, M.S. Ribeiro, and A. B. Lugão, "INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE FIBRAS NATURAIS NA ESTABILIDADE TÉRMICA DE RESINAS PET", *IV Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimetria e II Congresso Pan-Americano de Análise Térmica e Calorimetria*, Poços de Caldas, MG, **Vol. 1**, 34 (2004).
2. Ash B., Siegel R. W., Schadler L. S., "Mechanical Behavior of Alumina/Poly(methyl methacrylate) Nanocomposites", *Macromolecules*, **37**, 1358-1369 (2004).
3. Avella M., Enrico M. E., Martuscelli E., "Novel PMMA/CaCO₃ Nanocomposites Abrasion Resistant Prepared by *in situ* Polymerization Process", *Nano Letters*, **1**, 213-217 (2001).