

UTILIZAÇÃO DA TÉCNICA DO COMONÓMERO NA OBTENÇÃO DE COPOLÍMEROS DE ENXERTO VIA RADIAÇÃO IONIZANTE

Alvaro A. A. de Queiroz e Olga Z. Higa
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
 IPEN/CNEN - SP.



SUMÁRIO- O trabalho teve como objetivo principal estudar o efeito do estireno como comonômero na obtenção dos copolímeros de enxerto poli(etileno-g-ácido acrílico) e poli(propileno-g-ácido acrílico). A obtenção dos copolímeros foi feita utilizando-se a técnica da irradiação simultânea por raios gama em uma fonte de ^{60}Co . A caracterização dos copolímeros de enxerto foi efetuada por IV, EDAX, medidas do ângulo de contato, e sorção de água. Os parâmetros de enxertia foram determinados estudando-se a concentração do ácido acrílico, a intensidade e a dose de irradiação e o efeito do solvente. A utilização do estireno como comonômero proporcionou o aumento no nível de enxertia, atingindo-se percentuais de 1135% para o PP e 300% para o PE com muito pouca homopolimerização do ácido acrílico. As superfícies modificadas mostraram-se hidrofílicas após o processo de enxertia.

Comonômero, enxertia, radiopolimerização, molhabilidade

INTRODUÇÃO

Sínteses orgânicas em fase sólida requerem reações com alto rendimento para introduzir e modificar a funcionalidade de um dado polímero. A copolimerização por enxertia é um método amplamente utilizado na modificação de superfícies poliméricas, sendo de particular interesse quando se deseja introduzir grupamentos funcionais específicos em uma matriz polimérica.

A capacidade da radiação ionizante em criar radicais livres possibilita a obtenção de materiais de interesse na medicina e biotecnologia, pela pureza do produto resultante, permitindo também uma maior facilidade de controle do sistema reacional [1].

O controle dos parâmetros de enxertia tais como intensidade de irradiação, dose de radiação, concentração do monômero e a utilização ou não de inibidores de homopolimerização são fatores que exercem uma influência direta no percentual de enxertia que se pretende atingir utilizando-se um determinado monômero.

De acordo com o trabalho desenvolvido por Chang [2], materiais bastante interessantes para a obtenção de superfícies capazes de imobilizar componentes bioativos, como proteínas e enzimas, são as macromoléculas contendo ions ou os chamados polieletrólitos. Exemplos desses polieletrólitos são os copolímeros do ácido acrílico.

Trabalhos referentes ao preparo de hidrogéis do ácido acrílico por meio de radiações ionizantes, relatam a dificuldade de sua obtenção devido a rápida homopolimerização do monômero [3-4]. Nesse caso, em uma reação de

copolimerização por enxertia pode ser adotada a adição de ions metálicos (Cu^{+2} , Fe^{+2}) como inibidores de homopolimerização [5].

Tendo em vista, entretanto, que o cátion metálico Cu^{+2} utilizado em nossos experimentos desativa também os radicais do copolímero de enxerto, foi desenvolvido um estudo da obtenção dos copolímeros poli(etileno-g-ácido acrílico) (PE-G-AAc) e poli(propileno-g-ácido acrílico) (PP-G-AAc), via raios gama, utilizando-se o estireno como comonômero.

EXPERIMENTAL

Materiais

Filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE) e polipropileno (PP) de 100 μm e 30 μm de espessura respectivamente, adquiridos no comércio, foram lavados em ultrassom em solução água-detergente e em seguida enxaguados com água destilada e acetona, sendo secos sob vácuo a temperatura ambiente até peso constante.

Os monômeros ácido acrílico (AAc) e estireno (St) fornecidos pela Dow Chemical foram utilizados sem a extração do inibidor de homopolimerização.

Enxertia

Os parâmetros de enxertia foram determinados estudando-se a concentração do monômero AAc, a taxa de dose, dose de irradiação e o efeito do solvente.

Filmes de LDPE e PP pesados foram colocados em ampolas contendo a solução solvente/monômero/comonômero a diversas concentrações do monômero AAc e de aeradas por fluxo de nitrogênio por 5 minutos a uma vazão de 10 ml/min. A copolimerização

por enxertia foi efetuada pelo processo de irradiação simultânea. Os frascos reacionais foram selados e o sistema foi irradiado em uma fonte de ^{60}Co em intervalos de energia de 0,41-2,27 kGy.h⁻¹ e dose de irradiação de 6,15 - 34,05 kGy, a 25 °C.

Os copolímeros de enxerto obtidos foram retirados das ampolas e imersos em água destilada/metanol 1:1 e em benzeno por 48 horas a temperatura ambiente para extração dos monômeros e respectivos homopolímeros poli(ácido acrílico) e poliestireno. Em seguida os filmes foram secos sob vácuo até peso constante. O percentual de enxertia foi determinado gravimetricamente, tomando-se como base o peso do filme inicial.

Caracterização do Copolímero de Enxerto

Os copolímeros de enxerto foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IR), espectroscopia por análise de raios X dispersivos (EDAX), sorção de água e medidas do ângulo de contato.

Sorção de água

A capacidade de sorção de água das membranas obtidas foi medida após imersão dos filmes de LDPE e PP (enxertado e não enxertado) em água destilada à temperatura ambiente (25 °C) até o equilíbrio ser atingido (24 horas). Após retirar-se o excesso da superfície com um papel de filtro, o filme foi pesado e o conteúdo de água (H₂O) foi determinado por:

$$\text{H}\% = \frac{W_s - W_g}{W_s} \cdot 100$$

onde W_s e W_g representam os pesos dos filmes molhado e seco, respectivamente.

Ângulo de contato

Os filmes poliméricos não modificados e modificados pelo processo de enxertia foram condicionados a uma umidade relativa de 80-90%, sendo em seguida fixados no suporte do equipamento para medida do ângulo de contato. Uma gota de água bidestilada e deionizada (20 µl) foi colocada sobre a superfície polimérica com a ajuda de uma micropipeta. O ângulo de contato foi medido diretamente na imagem ampliada ou, por relações geométricas na imagem da gota [6].

Espectroscopia no Infravermelho

O copolímero de enxerto foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IR), utilizando-se um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 1310.

Espectroscopia por análise de energia de raios X dispersivos

Amostras circulares de 5mm de diâmetro foram fixadas em um suporte metálico e após deposição de carbono foram analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (SEM Philips modelo XL30, com analisador de energia por raios X dispersivos (EDAX).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A utilização de inibidores de homopolimerização tais como ions cúprico ou ferroso (Cu^{+2} , Fe^{+2}), tem sido feita há vários anos em casos onde monômeros como o ácido acrílico (AAc) e seus derivados, geram em altas conversões seus respectivos homopolímeros, causando portanto, um desfavorecimento no processo de copolimerização por enxertia. O mecanismo de ação desses inibidores é explicado nos trabalhos de Huglin [7] e Gargan [8] que demonstraram que o cátion metálico desativa ambos os processos, a homopolimerização bem como os radicais do copolímero de enxerto.

Foi observado que ions cúprico, Cu^{+2} , funcionam eficientemente como inibidor de homopolimerização do monômero AAc elevando o nível de enxertia deste em membranas de polietileno (LDPE) e polipropileno (PP) (Figura 1). O alto percentual de enxertia atingido para o PP relativamente ao PE é explicado com base na existência de átomos de hidrogênio terciário (hidrogênio α) [9].

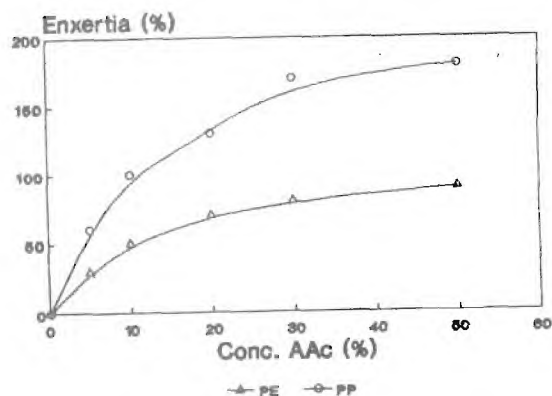
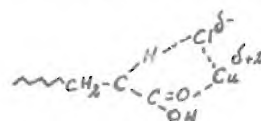


Fig.1- Efeito da conc. de AAc na enxertia sobre LDPE. Tx. de dose, 0,142 kGy/h; dose de irradiação, 1,9 kGy; Conc. de ions cúprico, 0,5% m/v.

Estudos de EDAX dos copolímeros de enxerto (Figura 2) mostram que o ion Cu^{+2} permanece na matriz polimérica mesmo após exaustivos processos de lavagem. Pode ser que uma estrutura cíclica do tipo:



possa ser formada uma vez que os produtos reacionais são intensamente coloridos, estando o cobre provavelmente no estado II [10].

Sabe-se que o nível de enxertia na técnica de irradiação simultânea bem como sua ocorrência na interface sólido-líquido é limitado pela escolha do solvente ideal uma vez que este é capaz de "levar" as moléculas do monômero o mais próximo possível dos centros ativos criados na matriz polimérica e por este meio induzir a reação de enxertia [11]. A confirmação

do melhor solvente para o processo de enxertia é ilustrado na Figura 3, onde o percentual de enxertia obtido com o metanol mostrou ser superior aos demais solventes utilizados.

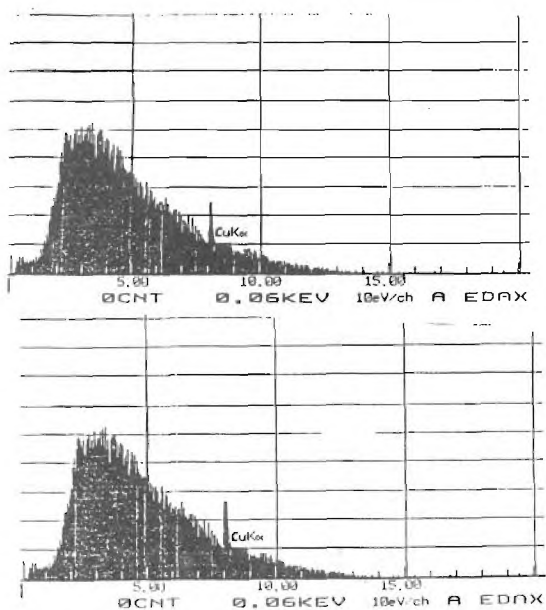


Fig. 2- EDAX para os copolímeros de enxerto PE-G-Ac e, PP-G-Ac.

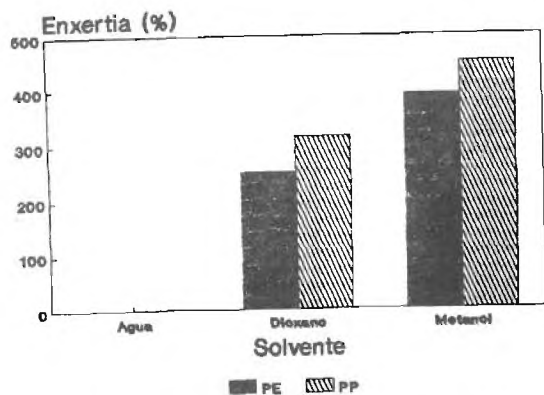


Fig. 3- Efeito solvente na enxertia do AAC sobre PE e PP. Condições de enxertia: Tx de dose, 0,27 kGy/h; dose de irradiação, 1,62 kGy; Temperatura de irradiação, 25°C; Conc. AAC, 20% v/v; Conc. estireno, 20% v/v.

Assim, para aumentar a difusão do monômero na matriz polimérica foram preparados várias composições de ácido acrílico utilizando-se como comonômero o estireno e como solvente o metanol, sendo os dados obtidos apresentados na Figura 4.

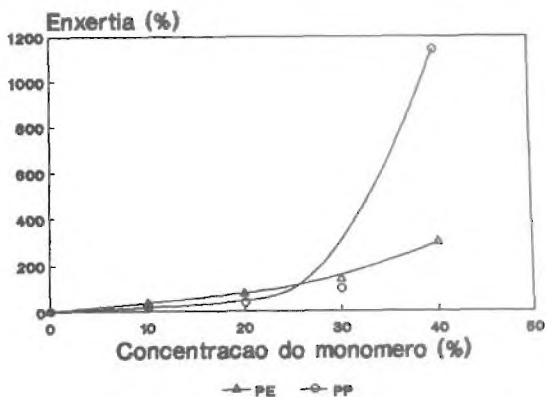
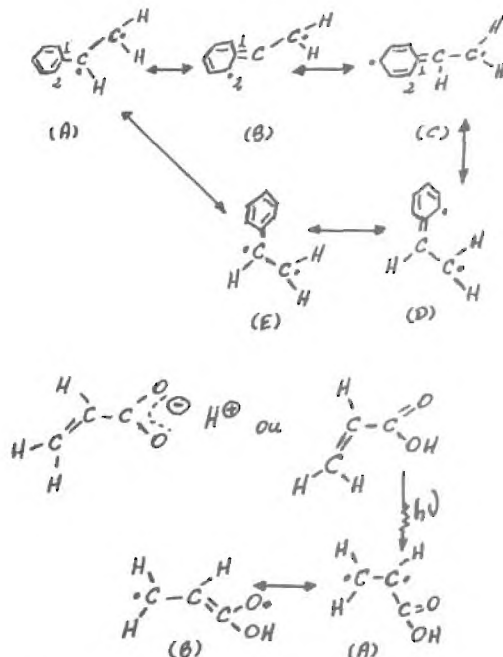


Fig. 4- Efeito da conc. do AAC no processo de enxertia sobre o PE e o PP. Tx de dose, 0,238 kGy/h; dose de irradiação, 3,56 kGy; Temperatura de irradiação, 25°C; solvente, metanol; Conc. estireno, 20% v/v.

Pode-se observar que o grau de enxertia aumentou significativamente com a concentração do monômero AAC para ambos os filmes, PE e PP, tendo o polipropileno uma maior reatividade relativamente ao polietileno durante o processo. Um ponto de máximo não foi observado nas concentrações estudadas provavelmente devido a alta solubilidade do monômero ácido acrílico nas cadeias do poli(ácido acrílico) enxertadas [12].

A escolha do estireno foi feita com base nos trabalhos de Garnett [13-14] que ressaltam a baixa homopolimerização de derivados acrílicos quando estes são irradiados em presença de estireno, um monômero menos sensível a radiação.

A menor sensibilidade do estireno frente a radiação ionizante pode ser explicado com base nos mecanismos de ressonância [15]:



No caso do ácido acrílico temos somente duas formas canônicas, sendo que uma delas (B) é muito desfavorável uma vez que o oxigênio perderia densidade eletrônica. Portanto, a forma (A); que é a forma radicalar mais favorável à polimerização por adição, predomina. Comparado ao estireno, o ácido acrílico é menos estabilizado por ressonância, logo, mais reativo.

A Figura 5 mostra a dependência entre o grau de enxertia e a taxa de dose de irradiação de acordo com as condições experimentais estudadas. Observamos que um alto grau de enxertia (323,12% para PE e 431,20% para o PP) é obtido para uma taxa de dose de $0,236 \text{ kGy.h}^{-1}$, indicando que existe um aumento na velocidade do processo de enxertia a baixas taxas de dose até atingir-se um valor no qual a velocidade é máxima.

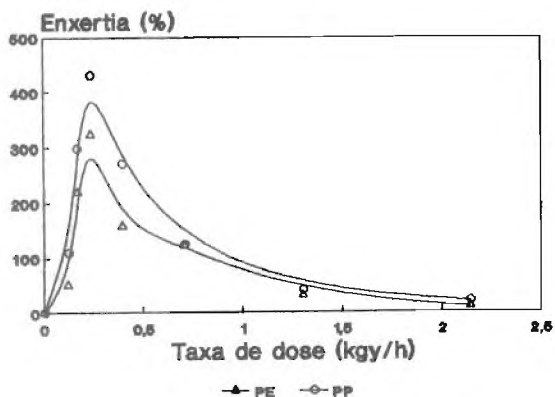


Fig. 5- Efeito da Tx de dose de irradiação na enxertia do AAC sobre os filmes de PE e PP. Conc. AAC, 20% v/v; solvente, metanol; Temperatura de irradiação, 25°C ; Tempo de irradiação, 15 horas.

A dependência entre o nível de enxertia e a dose de irradiação é mostrado na Figura 6. O nivelamento do percentual de enxertia a altas doses pode ser atribuído a uma aproximação do estado estacionário da concentração de radicais [12].

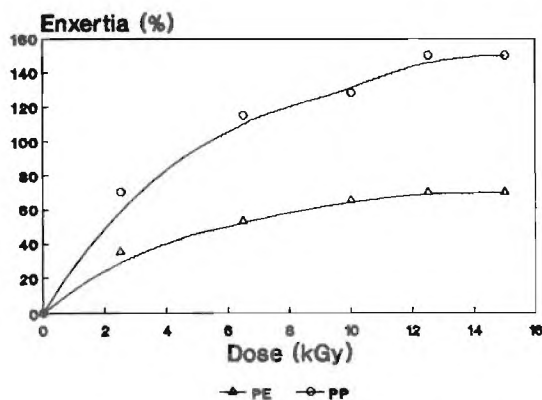


Fig. 6- Efeito da dose de irradiação na enxertia do AAC sobre filmes de PE e PP. Tx de dose, $0,25 \text{ kGy/h}$; Conc. AAC, 20% v/v; Conc. St, 20%; Temperatura de irradiação, 25°C .

Os copolímeros de enxerto PE-G-AAc e PP-G-AAc foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho (IR) (Figura 7), destacando-se uma banda de larga absorção nas regiões de $2500\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ e 1700 cm^{-1} correspondentes aos grupos funcionais OH e C=O do poli(ácido acrílico) enxertado. Bandas de absorção nas regiões de $1600, 1470, 680$ e 750 cm^{-1} respectivamente, correspondentes ao poliestireno também foram observadas nos copolímeros de enxerto.

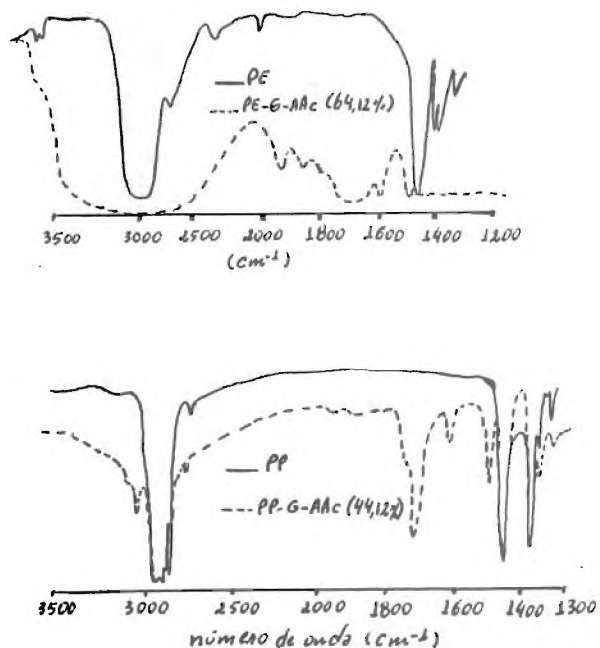


Fig. 7- Espectros de absorção no IR dos copolímeros de enxerto PE-G-AAc e PP-G-AAc.

A molhabilidade das superfícies dos filmes de LDPE e PP bem como sua capacidade de sorção de água foram aumentadas de acordo com o nível de enxertia, conforme demonstram as medidas do ângulo de contato na Figura 8 e, do conteúdo de água na Figura 9, relativamente aos materiais não modificados (o PE e PP são originalmente hidrofóbicos).

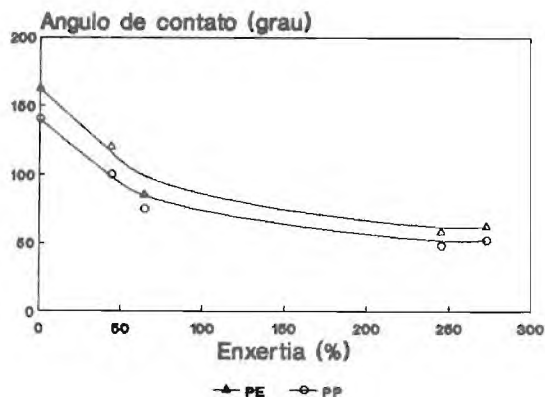


Fig. 8- Efeito da enxertia no ângulo de contato dos filmes de PE e PP.

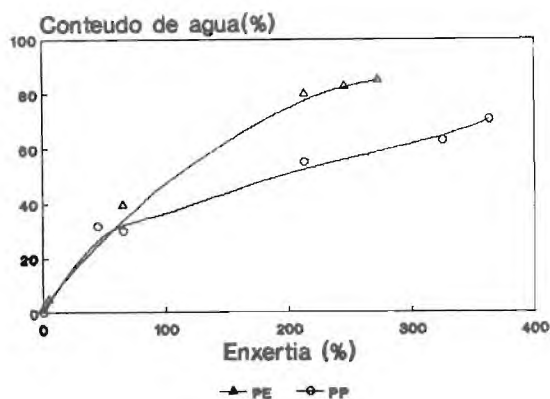


Fig. 9- Conteúdo de água nos hidrogéis de PE-G-AAc e PP-G-AAc.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1]- SAUNDERS, C.B.; DICSON, L.W.; SINGH, A. "Gamma and electron beam curing of polymers and composites". Canada. Atomic Energy of Canada Limited, 1987. p.1-6.
 [2]- CHANG, T.M.S. Biomedical applications of artificial cells containing immobilized enzymes, proteins, cells, and other biologically active materials. IN: LASKIN, A.I. *Enzymes and immobilized cells in biotechnology*. USA, The Benjamin/Cummings Publishing Co, 1985. p.263-275.

[3]- LAWLER, J.P.; CHARLESBY, A. Grafting of acrylic acid onto polyethylene using radiation as initiator. *Radiat. Phys. Chem.* 15: 595-602, 1980.

[4]- YGIT, F.; GUVEN, O. A Kinetic investigation of radiation induced bulk polymerization of acrylic acid. *Radiat. Phys. Chem.* 33 (2): 97-101, 1989.

[5]- GOULOUBANDI, R.; CHAPIRO, A. Membranes permselectives obtenues par greffage radiochimique des acides acrylique et methacrylique sur des films de poly(chlorure de vinyle). *Eur. Polym. J.* 16: 957-964, 1980.

[6]- ADAMSON, A.W. *Physical chemistry of surfaces*. USA, Interscience Publishers, 1967. p.345-362.

[7]- HUGLIN, M.B.; JOHNSON, B.L. "Role of cations in radiation chemistry and homopolymerization". *J. Polym. Sci.* 7: 1379-1385, 1969.

[8]- GARGAN, K.; KRONFLI, E.; LOVEL, K.V. "Pre-irradiation grafting of hydrophilic monomer onto polyethylene-I. The influence of homopolymerization inhibitors". *Radiat. Phys. Chem.* 36 (6): 757-761, 1990.

[9]- BILLMEYER, F.W. *Textbook of polymer science*. USA, Wiley-Interscience, 1984. 3a edition, p.369.

[10]- BENGOUGH, W.I.; FAIRSERVICE, W.H. Effects of salts of metals on vinyl polymerization. *Trans. Faraday Soc.* 63 (530)-Part 2: 382-391, 1967.

[11]- IMRE, K.; ODIAN, G. Diffusion-controlled reaction. V. Effect of concentration-dependent diffusion coefficient on reaction rate in graft polymerization. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 17: 2601-2626, 1979.

[12]- RABIE, A.; ODIAN, G. Kinetics of diffusion-free radiation graft polymerization of styrene onto polyethylene. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* 15: 469-488, 1977.

[13]- GARNETT, J.L.; KENYON, R.S. Acid effects in the styrene comonomer technique for radiation grafting to wool. *Polym. Letters Ed.* 15: 421-425, 1977.

[14]- GARNETT, J.L.; KENYON, R.S.; LEEDER, J.D. The importance of styrene as a comonomer in acid-catalyzed grafting to wool. *Polym. Letters Ed.* 15: 93-96, 1977.

[15]- CAREY, F.A.; SUNDBERG, R.J. *Advanced organic chemistry*. USA, Plenum Press, 1984. 2a edition, Part A.

[16]- GARGAN, K.; KRONFLI, E.; LOVEL, K.V. "Pre-irradiation grafting of hydrophilic monomer onto polyethylene-I. The influence of homopolymerization inhibitors". *Radiat. Phys. Chem.* 36 (6): 757-761, 1990.

SUMMARY- The effect of styrene as a comonomer in the obtention of copolymers poly(ethylene-g-acrylic acid) and poly(propylene-g-acrylic acid) was studied using the simultaneous irradiation technique by gamma rays of a ⁶⁰Co source. The modified surfaces were characterized by IR, EDAX contact angle measurements and water sorption. The grafting parameters such as dose rate and irradiation dose, acrylic monomer concentration and solvent effect were determined. The use of styrene as a comonomer increased the graft yield. A grafting degree of 1,135% and 3,00% were achieved for polypropylene and polyethylene, respectively, with virtually little acrylic acid homopolymer being formed. The modified surfaces showed hydrophilic properties after the graft process.