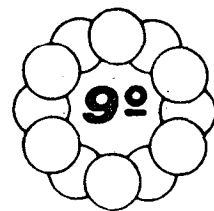




COPOLIMERIZAÇÃO POR ENXERTIA DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (LDPE) COM O ESTIRENO UTILIZANDO A RADIAÇÃO GAMA.



ÁLVARO ALENCAR DE QUEIROZ / CNPq
Dra. OLGA ZAZUCO HIGA / IPEN



cbecimat

SUMÁRIO

A fim de se alterar a superfície de um filme de polietileno, foi efetivada a copolimerização do monômero estireno com o polietileno (PE) utilizando-se a técnica de enxertia pela irradiação gama. Neste trabalho foram estudados os parâmetros para a enxertia do estireno sobre o polietileno. O grau de enxertia mostrou ser dependente da concentração do monômero, do tipo de solvente utilizado e da taxa de dose de irradiação. A espectroscopia no infravermelho foi utilizada para a caracterização da superfície enxertada.

INTRODUÇÃO

O emprego da radiação ionizante para a modificação de superfícies poliméricas tem sido estudado desde 1957 quando Chen e Mesrobian estudaram o mecanismo e a aplicação prática da copolimerização por enxertia induzida pela radiação gama (1).

A copolimerização por enxertia por método dos químicos convencionais é empregada tecnologicamente há muitos anos (2). Em comparação à enxertia por radiação, os procedimentos químicos possuem limitações, como por exemplo, quando se utiliza os peróxidos como iniciadores. Neste caso, dificuldades são encontradas no controle do grau de copolimerização e na formação excessiva de homopolímero.

Alguns autores, como Chappas e Silvermann (3), estudaram o efeito da adição de ácido na enxertia do estireno sobre o polietileno (PE). Outros, como Chapiro e Bonamour (4), estudaram a síntese de membranas aniônicas pela enxertia do estireno sobre o politetrafluoroetileno.

Neste trabalho, relatamos o mecanismo da enxertia por radiação no sistema filme de polietileno/monômero estireno. As variáveis estudadas foram a taxa de dose de irradiação, a seleção do monômero e do solvente assim como a concentração adequada ao sistema.

EXPERIMENTAL

Material

Filmes de polietileno de espessura 0,13 mm, adquiridos no comércio foram cortados em pedaços de 3cm x 3cm. Estes foram lavados com água, detergente e acetona e secos a vácuo à temperatura ambiente (25°C) por 24 h.

O monômero estireno utilizado era de grau industrial e os solventes, de grau analítico.

Enxertia

Para o processo de enxertia, os filmes com o monômero e o solvente foram colocados em uma ampola de vidro. O nitrogênio foi borbulado no sistema por 5 minutos, selando-se a ampola em seguida.

As amostras foram sujeitas a irradiação gama de uma fonte de ^{60}Co de 1000 curie em taxas de dose de 0,0283 kGy/ha 0,707 kGy/h a temperatura de 27°C.

Os filmes de polietileno foram colocados em várias soluções de monômero/solvente.

Após a irradiação foram lavados duas vezes e deixados imersos em benzeno por 48 horas. Os filmes de polietileno foram então secos em vácuo por 48 horas à temperatura ambiente (25°C) e em seguida pesados. A enxertia (%) foi calculada pela equação:

$$\text{Enxertia (\%)} = \frac{P_f - P_i}{P_i} \cdot 100$$

onde P_i e P_f são os pesos inicial e final após a enxertia respectivamente.

DISCUSSÃO

Sabe-se que para se obter um alto grau de enxertia pelo método da irradiação simultânea, o monômero deve apresentar um contato o mais próximo possível do centro ativo criado na cadeia polimérica, já que a enxertia é muito afetada pela difusão do monômero e do solvente na matriz polimérica.

O solvente com alta capacidade de entumescimento do filme polimérico foi interpretado como um bom solvente para a enxertia. Nesta interpretação, tal solvente 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. Este fato foi registrado com o metanol.

A confirmação do melhor solvente para a enxertia do estireno sobre o polietileno é dada na tabela 1, onde o grau de enxertia obtido com metanol mostrou ser superior aos demais solventes utilizados.

Assim, para aumentar a difusão do monômero na matriz polimérica foram preparadas várias composições de estireno/metanol, sendo os dados obtidos apresentados na figura 1.

A melhor concentração da mistura estireno/metanol foi de 30% v/v para a qual obteve-se um grau de enxertia igual a 508,92%, superior as demais concentrações monômero/solvente utilizadas.

A figura 2 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 (155,48%) é obtido para uma taxa de dose de irradiação de 0,055 kGy/h, indicando que existe um aumento na velocidade do processo de enxertia a baixas taxas de dose,

Tabela 1. Efeito do solvente na enxertia do estireno sobre o filme de polietileno pelo método da irradiação simultânea *

Solvente	Grau de enxertia (%)
Água	0
Metanol	146,80
Tetracloreto de carbono	0,43
Clorofórmio	0,25
Acetato de Etila	0,65

* Condições de enxertia:

- . taxa de dose de irradiação: 0,27 kGy/h
- . dose total de irradiação: 1,62 kGy
- . temperatura de irradiação: 25°C
- . concentração estireno: 40% v/v

até atingir-se um valor no qual a velocidade é máxima.

A figura 3 mostra o espectro infravermelho de um filme de polietileno com um grau de enxertia igual a 54,98%. A presença do anel aromático é estabelecida pela vibração de estiramento C-H a 3050 cm^{-1} e a vibração do estiramento C=C no plano a 1500 e 1600 cm^{-1} . Estes dados confirmaram que houve a enxertia de estireno sobre o filme de polietileno.

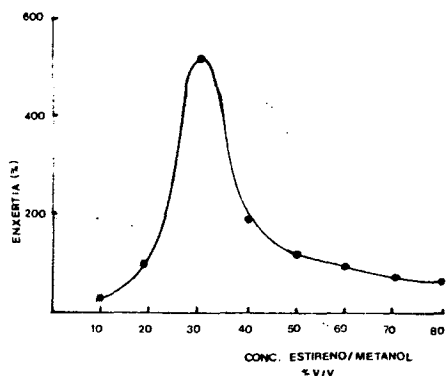


FIG 1. Efeito da concentração do monômero no grau de enxertia (%) do estireno sobre o filme de polietileno. Valor da taxa de dose de irradiação: 0,73 kGy/h; temperatura de irradiação: 25°C; dose total de irradiação: 4,02 kGy

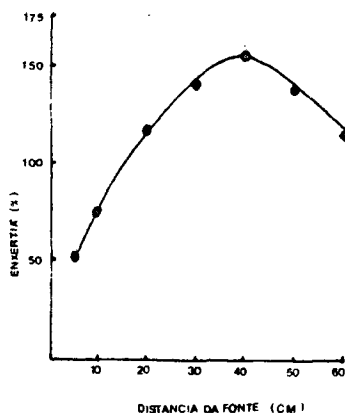


FIG.2. Efeito do valor da taxa de dose de irradiação na enxertia do estireno sobre o PE. Concentração estireno/metanol: 30% v/v, temperatura de irradiação: 25°C, tempo de irradiação: 15 horas. Taxa de dose de irradiação: a 5 cm = 0,707 kGy/h; 10 cm = 0,405 kGy/h; 20 cm = 0,170 kGy/h; 30 cm = 0,088 kGy/h; 40 cm = 0,055 kGy/h; 50 cm = 0,0382 kGy/h; 60 cm = 0,028 kGy/h.

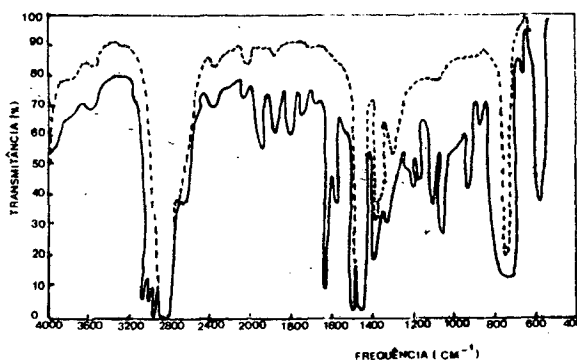


FIG. 3. Espectro no infravermelho (IR) filme de polietileno virgem ----- filme de polietileno enxertado —

REFERÊNCIAS

- [1] Chen, W.K. W. and Mesrobian, R.B. Studies on graft copolymers derived by ionizing radiation. J. Polym. Sci., 23, (104), 903 1957.
- [2] Garnett, John L. Grafting. Radiat. Phys. Chem., 14, 79-99, 1979.
- [3] Chappas, Walter J. and Silverman, Joseph. The effect of acid on the radiation-induced grafting of styrene to polyethylene. Radiat. Phys. Chem., 14, 847-852, 1979.
- [4] Chapiro, A. and Bonamour - Jen Drychowska, A. M. Synthesis of perm selective membranes by radiation induced grafting of hydrophilic monomers into poly(tetrafluoroethylene) films. Polym. Eng. Sci., 20, (3), 202-205, 1980.

SUMMARY

In order to modifyng the surface of a polyethylene film, it was carried out the copolymerization of styrene monomer onto polyethylene film using the grafting technique by gamma ray. In this work, the parameters of grafting were studied and the grafting degree showed to be depend of the monomer concentration, the kind of solvent and the dose rate of irradiation. The infrared spectra of the polyethylene film was taken for the characterization of the grafted surface.