

Alvaro Antonio Alencar de Queiroz

Olga Zazuco Higa

IPEN-CNEN/SP - Cx. Postal 11049 - CEP 05499 - SP



O ácido acrílico (AAc) foi enxertado sobre filmes de LDPE utilizando-se a técnica de irradiação simultânea com raios γ (^{60}Co). O percentual de enxertia aumentou com a concentração do monômero e saturou a taxa de dose e, dose de irradiação iguais a 0,56 kGy/h e 10 kGy. Os parâmetros cinéticos para a velocidade de enxertia determinados foram ordem 0,63 com relação a concentração do monômero e 0,2 para a dependência da taxa de dose. A espectroscopia no infravermelho comprovou a presença dos grupos funcionais do AAc enxertado, e as medidas do ângulo de contato e conteúdo de água, evidenciaram um aumento na molhabilidade e sorção de água dos filmes de LDPE enxertado.

INTRODUÇÃO

A polimerização por enxertia é um método amplamente utilizado na modificação das propriedades físicas e químicas dos materiais poliméricos, sendo de particular interesse quando se deseja atingir propriedades específicas, como por exemplo uma melhoria nas propriedades mecânicas ou a capacidade de troca de íons de um determinado material.

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 a taxa de dose, 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.

Entre os materiais de interesse estão as macromoléculas contendo íons ou os polieletrólitos, como por exemplo, os copolímeros do ácido acrílico.

No presente trabalho, o polieletrólito foi obtido na forma de membrana pela enxertia do ácido acrílico (AAc) sobre filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE) pela técnica da irradiação mútua por raios gama. Os parâmetros de enxertia foram determinados estudando-se a concentração do monômero, a taxa de dose e a dose de irradiação e o efeito da adição de íons cúprico como inibidor de homopolimerização.

O copolímero de enxerto foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho, sorção de água e medidas do ângulo de contato.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais

Filmes de polietileno de baixa densidade (LDPE) de 100 μm de espessura adquiridos no comércio foram lavados em ultrassom em solução água-detergente e em seguida enxaguados com água destilada e acetona sendo secos em vácuo por no mínimo 48 horas antes de seu uso.

O monômero ácido acrílico (AAc) fornecido pela Dow Chemical foi utilizado sem purificação posterior. Sulfato de cobre ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), grau analítico, foi utilizado como iniciador de homopolimerização.

Enxertia

Os filmes de LDPE foram colocados em ampolas contendo a solução AAc/água a diversas concentrações e deaeradas por fluxo de nitrogênio por 2 minutos, a uma vazão de 10 ml/min. Em seguida o sistema foi irradiado em uma fonte de ^{60}Co em intervalos de energias de 0,41-2,27 kGy/h e dose de irradiação de 6,15-34,05 kGy, a 25°C.

Os copolímeros de enxerto obtidos foram retirados das ampolas, e em seguida imersos em água destilada por 24 horas. Após extração do homopolímero em meio aquoso no extrator soxhlet, os filmes foram secos sob vácuo até peso constante. O percentual de enxertia foi determinado por incremento no peso, tomando-se como base o peso do filme inicial.

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 foi colocada sobre a superfície com a ajuda de uma micropipeta. O ângulo de contato foi medido diretamente na imagem ampliada ou, por relações geométricas na gota.

Sorção de água

A capacidade de sorção de água das membranas obtidas foi medida após imersão dos filmes de LDPE (enxertados e não enxertados) 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 (H) foi determinado por:

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

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

Espectroscopia no infravermelho

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

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O efeito da concentração do monômero AAC no percentual de enxertia foi estudado pela variação de sua concentração em meio aquoso, contendo íons cúprico, Cu^{+2} , como inibidor de homopolimerização. A utilização do inibidor se deve ao fato de que na sua ausência o AAC polimeriza rapidamente, desfavorecendo o processo de enxertia. O mecanismo de ação do inibidor é muito bem explicado nos trabalhos de Huglin [2] e Gargan [3] que demonstraram que o cátion metálico desativa o processo de homopolimerização, bem como os radicais do copolímero de enxerto (considerado desprezível nas condições experimentais).

Como mostra a Figura 1, o percentual de enxertia aumenta proporcionalmente à concentração do monômero, atingindo-se a saturação a uma concentração de 30% v/v, provavelmente devido a baixa solubilidade do AAC nas cadeias enxertadas na matriz polimérica [4]. O gráfico log-log da velocidade de copolimerização por enxertia versus concentração do monômero é mostrado na Figura 2. A ordem cinética da velocidade de enxerto da concentração do monômero foi determinada como sendo igual a 0,63.

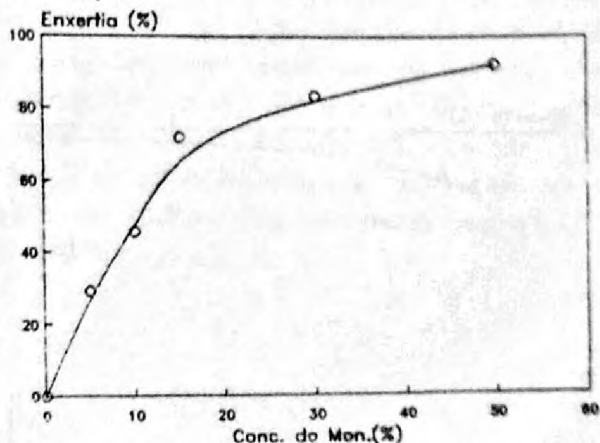


FIG.1 Efeito da concentração do AAC na enxertia sobre PE. Intensidade de radiação, $0,142 \text{ kGy h}^{-1}$; dose de irradiação, 21 kGy; Concentração Cu^{+2} , 0,5% (m/v).

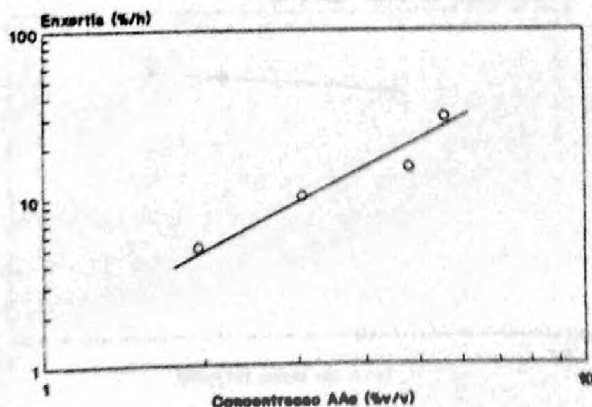


FIG.2 Efeito da concentração de AAC na velocidade de enxertia sobre PE (determinação da ordem de irradiação). Condições reacionais dadas na Figura 1.

Na Figura 3 observa-se um incremento no percentual de enxertia, atingindo-se rapidamente a saturação para altas taxas de dose, provavelmente devido ao fato de que a altas taxas de dose tanto a reação de homopolimerização como a de enxertia são inibidas pelo cátion metálico.

A ordem de dependência da velocidade de enxertia da taxa de dose, calculado a partir da Figura 3 é representado na Figura 4, sendo esta dependência igual a 0,20.

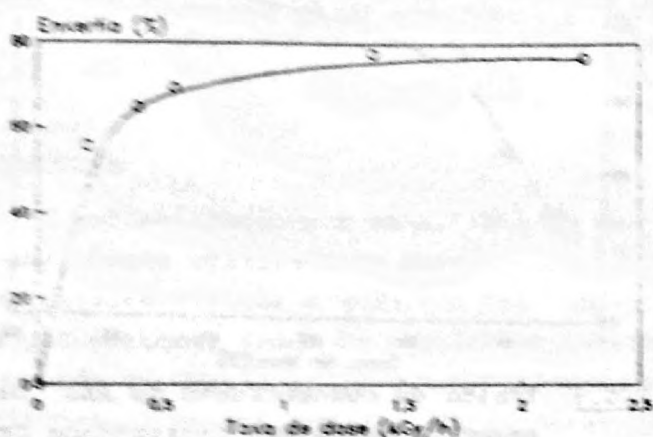


FIG. 3 Efeito da taxa de dose na enxertia do AAC sobre o PE. Concentração do AAC, 50% v/v; dose de irradiação, 9 kGy; temperatura, 25°C.

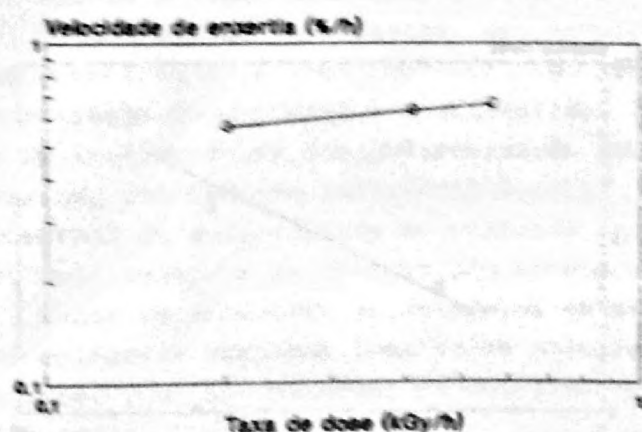


FIG. 4 Gráfico log-log da dependência da velocidade da enxertia do AAC sobre PE da taxa de dose. Condições de irradiação na Fig. 3.

A figura 5 demonstra que a enxertia aumenta com a dose de irradiação. O nivelamento do percentual de enxertia a altas doses pode ser atribuído a uma aproximação do estado estacionário da concentração de radicais [14].

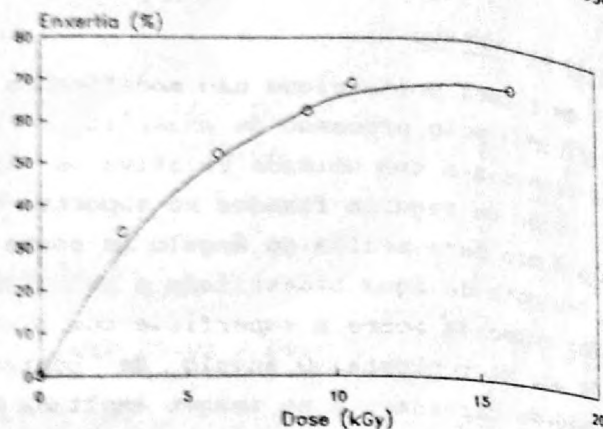


FIG. 5 Efeito da dose de irradiação na enxertia do AAC sobre LDPE. Condições de enxertia: Intensidade da radiação, 0,25 kGy.h⁻¹, concentração do monômero, 50% v/v; concentração Cu²⁺, 0,5% m/v; temperatura, 25°C.

O copolímero de enxerto foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho (IR), destacando-se uma banda larga de absorção nas regiões de 2500-3500 cm⁻¹ e, 1700 cm⁻¹ correspondentes aos grupos funcionais OH e, C=O do poli(ácido acrílico) enxertado, como representa a Figura 6.

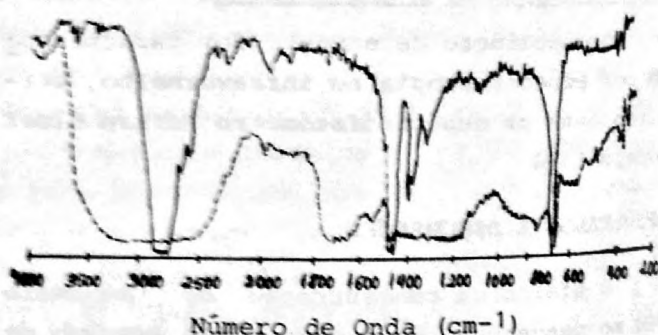


FIG. 6 Espectro no infravermelho do copolímero de enxerto PE-g-AAC:
 — LDPE não modificado
 --- LDPE enxertado com AAC % Enxertia = 28,14%.

A molhabilidade da superfície dos filmes de LDPE e 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 7 e, do conteúdo de água na Figura 8, relativamente ao material não modificado (o LDPE é originalmente hidrofóbico).

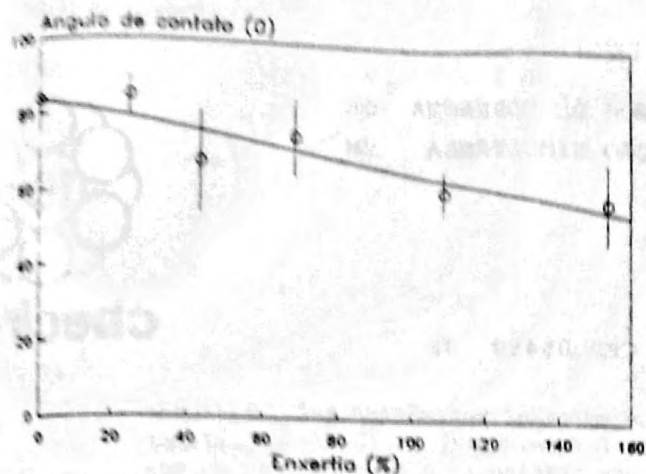


FIG. 7 Efeito da enxertia no ângulo de contato do PE-g-AAC.

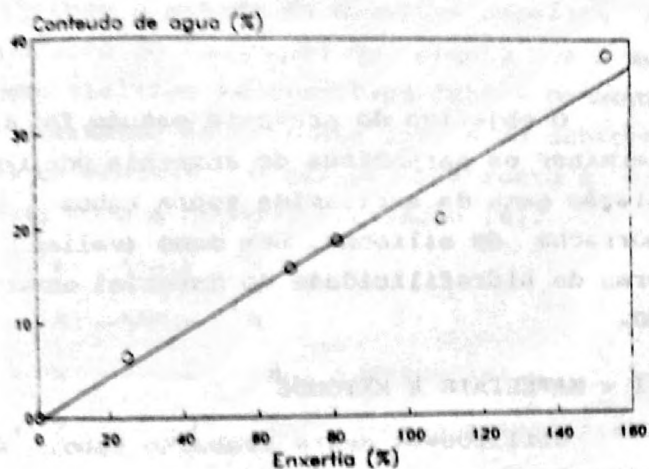


FIG. 8 Efeito da enxertia no conteúdo de água do hidrogel de Pe-g-AAC.

SUMMARY

Acrylic acid has been grafted onto LDPE films by using simultaneous irradiation technique with ^{60}Co γ rays. The grafting degree (%) increased with monomer concentration and attained the level of saturation at the irradiation dose of 10 kGy and dose rate of $0.56 \text{ kGy}\cdot\text{h}^{-1}$. The radiation graft polymerization kinetics was determined and the order of dependence of grafting rate on monomer concentration was 0.63 and on dose rate was 0.2. The infrared spectroscopy showed the presence of functional groups of AAC grafted onto PE films. The contact angle and water content measurements indicated an increase of wettability and water sorption in the grafted films.

REFERÊNCIAS

- [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, pp. 1-6.
- [2] HUGLIN, M.B.; JOHNSON, B.L., "Role of cations in radiation grafting and homopolymerization", *J. Polym. Sci.*, V.7, 1969, pp. 1379-1385.
- [3] GARGAN, K.; KRONFLI, E.; LOVELL, K. V. "Pre-irradiation grafting of hydrophilic monomers onto polyethylene-I. The influence of homopolymerisation inhibitors", *Radiat. Phys. Chem.*, V.36 (6), 1990, pp. 757-761.
- [4] RABIE, A.; ODIAN, G. "Kinetics of diffusion-free radiation graft polymerization of styrene onto polyethylene", *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, V.15, 1977, pp. 469-488.