

DEPENDÊNCIA DO GRAU DE CRISTALINIDADE COM A  
GRAFTIZAÇÃO INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA  
DA N,N' - DIMETILACRILAMIDA EM POLIETILENO

ÁLVARO A.A. QUEIROZ, OLGA Z. HIGA - IPEN - Inst. Pesq.  
Energ. Nucl. (CNEN/SP)  
ÉLCIO R. BARRAK - EFEI - Esc. Fed. Eng. Itajubá  
IVO GIOLITO - IQUSP - Inst. Quím. Univ. São Paulo



SUMÁRIO

Realizou-se a copolimerização por enxertia da N,N' - dimetilacrilamida (DMAA) sobre filmes de polietileno, utilizando um solvente orgânico como meio reacional e radiação gama de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  para ativar a superfície. O percentual de enxertia e o grau de cristalinidade mostraram-se inversamente proporcionais nos estudos realizados por análise térmica. Os picos de fusão das curvas DSC diminuíram com o aumento do percentual de enxertia, quase desaparecendo na curva da amostra enxertada a 440%. Concluiu-se que a enxertia não ocorre somente na superfície, mas também no seio do substrato, sendo a absorção da DMAA pelo PE um importante fator para o aumento da massa enxertada.

PALAVRAS-CHAVE

ENXERTIA - CRISTALINIDADE - DSC - BIOMATERIAL.

INTRODUÇÃO

Os usos dos biomateriais são os mais variados, compreendendo a fabricação de componentes para implantes, dispositivos para terapia ou diagnóstico e outras importantes utilizações em laboratórios e processos industriais.

Dentro da vasta gama de biomateriais (metais, cerâmicas, tecidos naturais), estão incluídos os polímeros (fibras, borrachas, plásticos moldados, emulsões, etc.), de longe a classe mais diversificada de materiais, uma vez que podem ser fabricados com diferentes propriedades e formas, desde estruturas simples, como filmes e chapas, até estruturas mais complexas, como fibras ocas, membranas, microsferas, etc.

As superfícies dos materiais poliméricos podem ser modificadas por radiação ionizante e essas modificações podem influir significativamente nas respostas do fluido biológico, como por exemplo, aumentar a molhabilidade do material, aumentar a adsorção de água ou mesmo de proteínas séricas.

Por outro lado, as propriedades mecânicas são também fatores determinantes nas aplicações úteis de tais materiais. As propriedades mecânicas estão intimamente relacionadas com os processos de adsorção de água e molhabilidade.

Alguns autores mencionam que o processo de enxertia de monômeros hidrofílicos, sobre substratos hidrofóbicos, utilizando a radiação gama, conduz a um aumento na cristalinidade do material, devido a possíveis rearranjos na fase amorfa [1].

Obviamente, uma variação na cristalinidade de um dado polímero pode alterar as suas propriedades mecânicas, conduzindo a um material mais ou menos rígido, o que pode limitar suas aplicações no campo da bioengenharia.

O presente trabalho teve por objetivo determinar o grau de cristalinidade por DSC do polietileno enxertado com o monômero hidrofílico N,N' -dimetilacrilamida.

EXPERIMENTAL

Os filmes de polietileno de baixa densi

idade (LDPE), após prévia lavagem com um tensoativo e acetona, foram colocados em um recipiente, contendo o monômero N,N'-dimetilacrilamida (DMAA) dissolvido a 35 % v/v em acetato de etila. O recipiente, conectado a uma linha de alto vácuo, foi desgaseificado pela técnica do congelamento, até atingir-se um vácuo de 0,0133 Pa. Em seguida, foi executada a irradiação por uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  de 44 TBq de atividade.

Depois de irradiados, os filmes foram lavados com água destilada, sob refluxo por 8 horas, para extração do homopolímero. Em seguida, os filmes foram secos a vácuo e temperatura ambiente de 298 K, até peso constante. O percentual de enxertia é dado por:

$$\text{Enxertia (\%)} = \frac{pe - pi}{pi} \times 100$$

onde,  $pi$  representa o peso inicial do filme e  $pe$  o peso do filme enxertado.

A caracterização da superfície polimérica enxertada foi efetuada por espectroscopia no infravermelho (IR) e as medidas de variação da entalpia de fusão das amostras enxertadas e não enxertadas foram feitas por calorimetria exploratória diferencial.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sabe-se que podem ocorrer rearranjos moleculares nas fases amorfas e cristalinas, durante a enxertia por irradiação simultânea com raios gama de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ . De acordo com o percentual de enxertia, as propriedades mecânicas são totalmente alteradas, limitando o uso de tais materiais.

As amostras foram preparadas com enxertias de 20 a 440 % em um intervalo de taxas de doses de 27 a 410 Gy/h, e foram analisadas por DSC, tendo sido estimado o grau de cristalinidade pela razão entre as entalpias de fusão do polietileno enxertado e não enxertado.

O grau de cristalinidade (C) e o percentual de enxertia ou graftização (G) mostraram-se inversamente proporcionais conforme ilustra a figura abaixo:

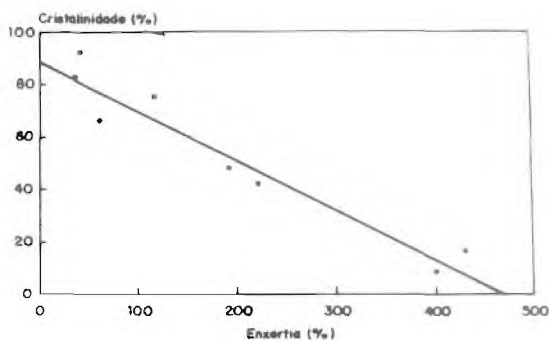


Figura 1. Efeito da enxertia do poli(DMAA) na cristalinidade dos filmes de LDPE. Condições de enxertia: Dose de irrad., 0.50-7.02 kGy/h; tempo de irrad. 15 h; temp. irrad. 300 K; conc. monômero 35 % v/v; solvente, acetato de etila.

Esse resultado era o esperado, uma vez que a graftização começa destruindo as regiões amorfas e progride para as regiões cristalinas da matriz polimérica, conforme a difusão da solução monômero/solvente [4].

As curvas DSC evidenciaram também que houve uma diminuição da intensidade dos picos com o aumento da graftização, resultado de uma alteração em profundidade no substrato polimérico [5].

Avaliando-se as superfícies graftizadas por espectrofotometria IR, observaram-se as bandas de carbonila na região de  $165000\text{ m}^{-1}$ , característica da poli(DMAA) enxertada.

## REFERÊNCIAS

- [1] HEGAZY, S.A.; ISHIGAKI, I.; OKAMOTO, J. - J. Appl. Polym. Sci., 26, pp. 3117-3124, (1981).
- [2] ABDEL-BARY, E.M.; SARHAN, A.A.; ABDEL-RAZIK, H.H. - J. Appl. Polym. Sci., 35, pp. 439-448, (1988).
- [3] PETRIC, M.; GAL, O.; BABIC, D. - Radiat. Phys. Chem., 33 (6), pp. 553-579, (1989).
- [4] RAZZAK, M.T.; KAZUSHIGUE, O.; TABATA, Y. - J. Appl. Polym. Sci., 33, pp. 2345-2351, (1987).
- [5] MASUOKA, T.; HIRASA, O.; SUDA, Y.; OHNISHI, M. - Radiat. Phys. Chem., 33 (5), pp. 421-427, (1989).

### SUMMARY

*N,N'*-dimethylacrylamide (DMAA) graft copolymerization onto polyethylene films was carried out, using an organic solvent as a reaction medium and gamma rays from a  $^{60}\text{Co}$  source for surface activation. Thermal analysis revealed the crystallinity and the grafting inversely proportional. The DSC curves fusion peaks decreased with grafting rate increase, the peak almost disappearing in the curve of PE 440 % grafted. It was concluded that the graft occurs not only on the surface but also in the substrate bulk, being the PE absorption of DMAA an important factor for build up of grafted mass.