

CARACTERIZAÇÃO DO POLI(ACETATO DE VINILA) OBTIDO POR RADIAÇÃO GAMA

Andrea C. Mesquita, Manoel N. Mori, Leonardo G. de Andrade e Silva

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP
Travessa R 400, Cidade Universitária
05508-900, São Paulo, Brasil
e-mail: lgasilva@net.ipen.br

RESUMO

A polimerização do acetato de vinila em solução de álcool etílico em duas concentrações diferentes foi realizada utilizando a radiação gama como iniciador. Os efeitos das diferentes concentrações em relação a dose foi estudada. Observou-se que a porcentagem de conversão do monômero aumenta consideravelmente com a dose. Os polímeros resultantes foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e cromatografia de permeação em gel (GPC). A absorção de água, a densidade, a dureza e a temperatura de amolecimento Vicat também foram determinados. Estes resultados foram usados para avaliar as propriedades físico-químicas dos polímeros produzidos.

Keywords: poly(vinyl acetate), polymerization, radiation-induced.

I. INTRODUÇÃO

Uma das aplicações da química das radiações na área de polímeros é a polimerização de monômeros vinílicos pela exposição à radiação gama^[1].

Muitos trabalhos têm sido publicados sobre a polimerização induzida por radiação de vários monômeros em solução^[2-4].

Quando uma substância pura é exposta à radiação ionizante, todos os efeitos produzidos são decorrentes dos processos de ionização e excitação das moléculas.

Contudo, quando a mesma substância é irradiada em solução, os efeitos produzidos podem ser devidos à ação direta da radiação, bem como à ação indireta, onde os radicais das moléculas do solvente interagem com as moléculas do soluto.

Na polimerização por radicais livres, induzida por radiação, a formação de radicais primários não depende da temperatura, depende apenas da intensidade da radiação. Isto permite que a polimerização seja iniciada em temperaturas baixas, em meio viscoso ou até mesmo em fase sólida^[5,6].

Nas polimerizações iniciadas por radiação, as principais vantagens sobre os métodos tradicionais são: obtenção do polímero livre de impurezas, ou seja, livre dos resíduos dos iniciadores químicos, controle da temperatura na etapa da propagação que não interfere com a iniciação e um amplo controle das condições de iniciação (intensidade, estado físico e temperatura)^[7].

Neste trabalho a polimerização induzida por radiação do acetato de vinila em solução de álcool etílico foi realizada em duas concentrações diferentes, 1:0,5 e 1:1 em relação ao monômero.

Estes polímeros resultantes foram caracterizados por calorimetria exploratória diferencial para obtenção da transição vítrea e por cromatografia de permeação em gel para determinação da massa molar. A porcentagem de conversão, a densidade, a absorção de água, a dureza e a temperatura de amolecimento Vicat também foram determinados.

II. PARTE EXPERIMENTAL

As irradiações foram realizadas com raios gama proveniente de um irradiador de cobalto-60, "Gammacell-220" da Atomic Energy of Canada Limited.

As reações de polimerização foram realizadas no sistema de irradiação apresentado na Figura 1. O sistema de irradiação é composto por um reator de polimerização de alumínio de 500mL, com uma entrada e uma saída para a circulação do monômero, contendo no centro um tubo tipo poço para introdução do termopar Chromel-Alumel para observação da temperatura da reação de polimerização. A circulação da solução de monômero pelo reator é realizada por meio de uma bomba mecânica. Desta maneira, a constante circulação pelo sistema de irradiação garante que toda solução seja irradiada uniformemente com a agitação provocada pela própria circulação da

mesma no interior do reator de polimerização. Este sistema é composto também por um recipiente auxiliar de 900mL, no qual dentro tem uma serpentina ligada a um sistema de resfriamento.

A reação de polimerização do acetato de vinila é exotérmica, portanto é possível acompanhar o início e o desenvolvimento da reação mediante o registro do aumento da temperatura por meio do termopar. À medida que a polimerização do monômero vai aumentando observa-se o aumento da viscosidade da solução, bem como o aumento da temperatura da reação até alcançar um patamar indicando a formação do polímero.



Figura 1. Sistema de Irradiação

Inicialmente preparou-se uma amostra do monômero acetato de vinila em solução de álcool etílico em uma concentração de 1:0,5 em relação ao monômero. Foram utilizados 1000mL de acetato de vinila e 500mL de álcool etílico. Esta solução foi irradiada numa fonte de ^{60}Co com taxa de dose de 5,37kGy/h, sendo o tempo de irradiação de 4h45min correspondendo a uma dose de radiação de 25,50kGy.

Uma outra amostra do monômero de acetato de vinila em solução de álcool etílico em uma concentração de 1:1 em relação ao monômero foi preparada. Foram utilizados 750mL de acetato de vinila e 750mL de álcool etílico. Esta solução foi irradiada numa fonte de ^{60}Co com taxa de dose de 6,06kGy/h, sendo o tempo de irradiação de 6h correspondendo a uma dose de radiação de 36,36kGy.

Após a irradiação, os polímeros foram separados e submetidos a um processo de secagem até massa constante. A porcentagem de conversão foi calculada por meio dos dados obtidos na secagem das amostras.

Os polímeros obtidos foram caracterizados por diferentes técnicas. Foi utilizado um Cromatógrafo de Permeação em Gel (GPC) da Waters para determinação da massa molar e para a determinação da transição vítrea (T_g) foi utilizado um aparelho de DSC da Shimadzu. Para a determinação da dureza Shore D (ASTM-D2240) foi utilizado um durômetro da Zwick e para a determinação da temperatura de amolecimento Vicat (ASTM-D1525) foi utilizado um aparelho de HDT Vicat da Ceast-6505. A densidade (ASTM-D792) e a absorção de água (ASTM-

D570), foram determinados de acordo com as normas ASTM correspondentes.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao se utilizar o álcool etílico na concentração 1:0,5 como solvente obteve-se uma conversão de 50,90%. Já na concentração de 1:1 a porcentagem de conversão foi de 71,48% (Tabela 1).

TABELA 1. Porcentagem de Conversão, Tempo e Dose de Radiação dos Polímeros Obtidos em Solução de Álcool Etílico nas Concentrações de 1:0,5 e 1:1

Solução	Álcool 1:0,5	Álcool 1:1
Conversão	50,90%	71,48%
Tempo	4h45min	6h
Dose	25,50kGy	36,36kGy

De acordo com a Tabela 1 observa-se que a porcentagem de conversão do poli(acetato de vinila) é maior quando utilizada a concentração 1:1 (monômero:solvente) devido a dose de radiação ter sido maior, mesmo tendo uma concentração menor de monômero em relação a solução em álcool de 1:0,5.

Os resultados das massas molares, da transição vítrea, da absorção de água, da densidade, da dureza e da temperatura de amolecimento Vicat do poli(acetato de vinila) obtidos utilizando a radiação gama como iniciador da reação de polimerização do acetato de vinila em solução de álcool etílico nas concentrações de 1:0,5 e 1:1 em relação ao monômero são apresentados na Tabela 2.

TABELA 2. Massa Molar, Transição Vítrea (T_g), Absorção de água, Densidade, Dureza e Temperatura de Amolecimento Vicat dos Polímeros Obtidos em Solução de Álcool nas Concentrações de 1:0,5 e 1:1

Solução	Álcool 1:0,5	Álcool 1:1
Massa Molar (g/mol)	34,804	24,824
Transição Vítrea ($^{\circ}\text{C}$)	35,96	32,67
Absorção de umidade (%)	3,27	1,17
Densidade (g/cm^3)	1,08	1,07
Dureza (Shore D)	77	75
Temperatura de amolecimento ($^{\circ}\text{C}$)	35,3	35,4

Observa-se que a massa molar do polímero obtido por radiação gama do monômero em solução de álcool etílico na concentração 1:1 é menor do que na concentração 1:0,5, isto indica que a reação de transferência de cadeia é maior nesta concentração devido a maior quantidade de solvente utilizada. Há também um maior número de radicais iniciais, o que diminui a massa molar.

Em relação a transição vítrea (T_g) observa-se que o valor obtido do polímero em solução de álcool 1:1 é

menor do que na concentração 1:0,5, pois a Tg decresce com o aumento da dose, indicando que a radiação promove o aumento da mobilidade das cadeias. A Tg também diminui com o decréscimo da massa molar.

A absorção de água do polímero em solução 1:1 é menor do que na concentração 1:0,5, isso indica que pode ter ocorrido núcleos de reticulação devido ao fato de ter sido exposto à uma dose de radiação maior, não permitindo dessa forma uma grande absorção de água.

Os valores obtidos da densidade, da dureza e da temperatura de amolecimento Vicat nas duas concentrações foram semelhantes em ambos casos estudados.

characterized by differential scanning calorimetry (DSC) and gel permeation chromatography (GPC). The water absorption, density, hardness and Vicat softening temperature were determined. These results were used to evaluate the physical-chemistry properties of the polymer products.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem às indústrias Neugel Produtos Químicos e Plásticos Müller, e a CAPES pela bolsa de estudo.

REFERÊNCIAS

- [1] CHAPIRO, A. , **Radiation chemistry of polymeric systems**, Willey, N. Y., 1962.
- [2] PANAJKAR, M. S. and RAO, K. N., **Effect of solvents in radiation induced polymerization of vinylidene chloride**, Radiat.. Phys. Chem., v. 21, n. 5, p. 419-424, 1983.
- [3] JIAN, Z., ZHI-PING, Z. and SHANG-KANG, Y., **Study of gamma-ray radiation induced polymerization of butadiene in ethanol**, Radiat. Phys. Chem., v. 36, n. 3, p. 393-397, 1990.
- [4] PANARIN, E. F., USHAKOVA, V. N., LELIUKH, A. I., KIRUKHIN, D. P. and MUNIKHES, V. M., **Radiation-induced polymerization of n-vinylpirrolidone in bulk, in aqueous and alcohol solutions**, Radiat. Phys. Chem., v. 43, n. 5, p. 509-513, 1994.
- [5] CHAPIRO, A., **Radiation induced polymerization**, Radiat. Phys. Chem., v. 14, p. 101-116, 1979.
- [6] BHATTACHARYA, A., **Radiation and industrial polymers**, Prog. Polym. Sci., v. 25, p. 371-401, 2000.
- [7] CHASLESBY, A., **Past and future trends in polymer irradiation**, Radiat. Phys. Chem., v. 37, n. 1, p. 5-10, 1991.

ABSTRACT

The polymerization of vinyl acetate in two different concentrations of ethanol solution has been carried out using different doses of γ -rays as initiator. The percentage of conversion of monomer increases appreciably with the dose. The resulting polymers were