

## ENXERTIA DO NYLON 6.6 COM N,N-DIMETILACRILAMIDA VIA RADIAÇÃO IONIZANTE NO VÁCUO E NA PRESENÇA DE AR.

Valdir Canavel<sup>a</sup>, Selma M. L. Guedes<sup>b</sup> e Yoshio Kawano<sup>a</sup>.

<sup>a</sup>Instituto de Química da USP, Caixa Postal 26077 CEP: 05599-970, Cidade Universitária - SP - Brasil.

<sup>b</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-IPEN-CNEN/SP, Caixa Postal 11049 CEP: 05499-970, Cidade Universitária - SP - Brasil.

**ABSTRACT:** The present work has as objectives the obtention and characterization of graft copolymer by radiation. The polymer used was Nylon 6.6, the monomer was N,N-dimethylacrilamide and the solvent was the formic acid. The solutions were irradiated in <sup>60</sup>Co source in interval dose of 0-20 kGy at two different dose rates (0,20 and 1,02 kGy/h). The results showed that the values of grafting percentage increase or decrease depending of the type of reaction: crosslinking or chain scission. The T<sub>m</sub> values decreased with the increasing of the dose in both dose rate.

A enxertia é um método bem conhecido para modificação de propriedades físicas e químicas de matrizes poliméricas. O processo consiste em enxertar determinados monômeros nas matrizes poliméricas, formando ramificações nas cadeias, e como consequência a este processo, certas propriedades originais da matriz são alteradas. A enxertia pode ser realizada por vários métodos, como radiação ionizante, radiação ultravioleta e por reações químicas. Devido ao alto poder de penetração da radiação ionizante no meio, com consequente formação de espécies ativas (radicais livres) distribuídas em toda a região ocupada pela amostra, torna o método de enxertia via radiação ionizante um dos mais promissores métodos para modificação de matrizes poliméricas. Notadamente um dos parâmetros termodinâmicos que é sensível ao processo de enxertia, é a T<sub>m</sub> (temperatura de fusão), que está relacionada à região cristalina do polímero. Neste trabalho foi utilizado como matriz polimérica o Nylon 6.6 e o monômero N,N-dimetilacrilamida (DMAA), ambos dissolvidos em ácido fórmico. A enxertia foi através da irradiação simultânea com raios gama, onde a solução da matriz e do monômero foi irradiada na ausência e presença de ar. A caracterização físico-química foi através de medidas de percentagem de enxertia e de medidas de T<sub>m</sub>, através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), segundo a norma da ASTM-D 3417-75. As medidas de T<sub>m</sub> foram obtidas em um equipamento DSC, da TA instruments, modelo 10. As amostras irradiadas no vácuo foram degaseificadas em uma linha de alto vácuo, atingindo uma pressão interna no porta-amostra da ordem de 10<sup>-5</sup> mmHg, e as irradiadas na presença de ar foram postas em porta-amostras e tampadas. As amostras foram irradiadas com raios gamas provenientes de uma fonte de <sup>60</sup>Co, da Yoshizawa Kiko Co LTD, tipo panorâmica. Foram estudados dois parâmetros de irradiação em função dos valores de percentagem de enxertia: a dose de irradiação (0-20 kGy) e a taxa de dose (0,20 e 1,02 kGy/h). As amostras após a irradiação foram precipitadas em água destilada, e lavadas várias vezes com água destilada quente para solubilizar os homopolímeros (poli(N,N-dimetilacrilamida)) formados durante o processo de irradiação. Em seguida, as amostras foram secas em uma estufa a vácuo durante 8 horas a 100°C. O cálculo da percentagem de enxertia foi calculado gravimetricamente através da equação (1):

$$E(\%) = [(M-M_0)/M_0] \cdot 100 \quad (1)$$

onde M<sub>0</sub> é a massa inicial da matriz polimérica, e M é massa após o processo de enxertia.

A Figura 1 mostra a influência da dose em função dos valores de percentagem de enxertia em duas diferentes taxas de dose, em amostras irradiadas no vácuo. Na figura 1 pode-se observar um acréscimo nos valores de percentagem de enxertia, seguidos de um pequeno decréscimo dos mesmos. Este acréscimo e decréscimo estaria relacionado à predominância de um determinado tipo de reação numa determinada faixa de dose absorvida. As duas principais reações que ocorrem quando submetemos um sistema polimérico à radiação são: reticulação entre as cadeias poliméricas e cisão das mesmas. Como tem-se a presença de um monômero no sistema em estudo, além destas duas reações tem-se também a homopolimerização e a reação de enxertia dos monômeros sobre as cadeias da matriz. Os maiores valores de percentagem de enxertia são de amostras irradiadas com uma taxa de dose maior (1,02 kGy/h), uma vez que há uma maior concentração de fótons presentes, que por sua vez são absorvidos pela amostra, e conseqüentemente um maior número de radicais livres no meio reacional. O aumento nos valores de percentagem de enxertia são atribuídos ao processo de enxertia, onde moléculas de monômeros são adicionadas quimicamente às cadeias poliméricas da matriz. Mas outras reações estão ocorrendo paralelamente, conforme discutido acima. A região do gráfico onde é observado aumento nos valores de percentagem de enxertia, a reação que está sendo predominante é a reticulação, enquanto que quando estes mesmos valores começam a cair, a predominância torna-se de reações de cisão, nesta fase os monômeros também estão sendo enxertados, porém as cadeias poliméricas dos enxertos são rompidas, e estas por sua vez são eliminadas durante o processo de lavagem. Quanto às amostras irradiadas na presença de ar, o mesmo comportamento físico é observado, porém com valores bem menores de percentagem de enxertia (menores que 10%). Esta queda pode ser atribuída à presença do oxigênio, dificultando o processo de enxertia.

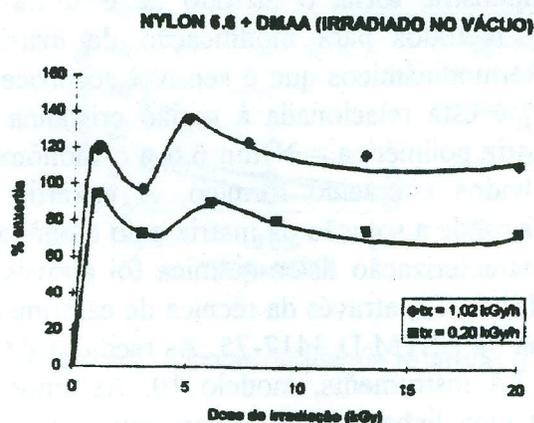


Figura 1: Efeito da dose e da taxa de dose nos valores de percentagem de enxertia das amostras de Nylon 6.6 enxertadas com DMAA no vácuo.

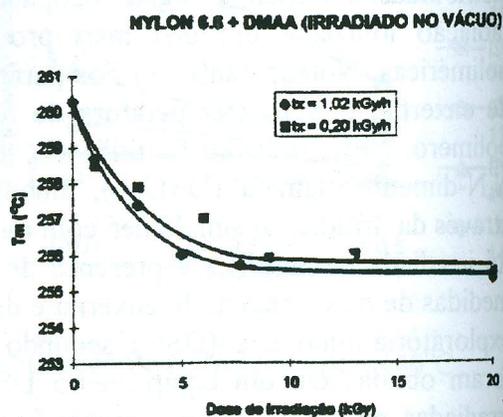


Figura 2: Efeito da dose e da taxa de dose nos valores de  $T_m$  das amostras de Nylon 6.6 enxertadas com DMAA no vácuo.

A figura 2 mostra o efeito da dose e da taxa de dose nos valores de  $T_m$ . Os valores de  $T_m$  decaem um pouco a medida que se aumenta a dose de irradiação em ambas as taxas empregadas, esta queda está relacionada à imperfeições na rede cristalina da matriz, e mudanças de massa molar decorrente do processo de enxertia. O mesmo perfil da curva é observado para amostras irradiadas na presença de ar, com valores muito próximos às irradiadas no vácuo, demonstrando desta forma que os valores de percentagem de enxertia não interferem nos valores de  $T_m$ .

**AGRADECIMENTOS:** CNPq, FAPESP e FINEP/PADCT.