

RADIÓLISE DO SISTEMA POLÍMERO/SOLVENTE

**Max Passos Ferreira, Juliana Batista da Silva, Vitor Araújo de Souza Franco, e
Luís Rodrigues Armôa Garcia**

Comissão Nacional de Energia Nuclear - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CNEN/CDTN)
Rua Prof.º Mário Werneck, s/n, Campus da UFMG 30123-970 Belo Horizonte, MG
mpf@cdtn.br

RESUMO

O uso muito difundido dos polímeros e a necessidade de obtenção das suas sínteses estimulam o interesse e a pesquisa pelo campo das soluções poliméricas. Os dados referentes à sorção são pertinentes a uma variedade de aplicações como a tecnologia de embalagens e de recobrimento, o uso de membranas para separações de gases e vapores, sistemas para a liberação controlada de medicamentos, materiais biocompatíveis para aplicações biomédicas. O objetivo deste trabalho é analisar o comportamento de polímeros comerciais, especialmente o poliestireno, quando interagem com substâncias organocloradas (clorofórmio, tetracloreto de carbono e diclorometano) e a ação dos raios γ no sistema polímero/solvente. Os resultados obtidos através da microscopia eletrônica de varredura - SEM, da microsonda eletrônica, da espectroscopia de fotoelétrons de raios X - XPS, da difratometria de raios X - XRD e da espectrometria no infravermelho por transformada Fourier - FTIR mostraram o seguinte: os solventes não reagem com o poliestireno, havendo somente um rearranjo na estrutura do material que passa de um sólido amorfo para uma estrutura com fases cristalinas; a presença de substâncias contendo cloro que parece se concentrar nos poros do polímero; o cloro não forma ligações covalentes com o polímero e que a radiação γ provocou a liberação de substância(s) clorada(s).

1. INTRODUÇÃO

O uso muito difundido dos polímeros e a necessidade de obtenção das suas sínteses aumentaram o interesse e a pesquisa pelo campo das soluções poliméricas [1]. As propriedades termodinâmicas e físico-químicas dos polímeros são especialmente relevantes no processamento e nas aplicações industriais. Os dados referentes à sorção, o fenômeno simultâneo de adsorção-desorção, são pertinentes a uma variedade de aplicações: a tecnologia de embalagens e de recobrimento, o uso de membranas para separações de gases e vapores, sistemas para a liberação controlada de medicamentos, materiais biocompatíveis para aplicações biomédicas e fabricação de lentes de contato [1].

Os solventes induzem o movimento molecular das cadeias poliméricas amorfas. Estudos indicam que a dissolução já ocorre parcialmente no estado vítreo e que os solventes parecem atuar, também, como um plastificante [2]. O movimento da estrutura polimérica ativada causa a formação de núcleos cristalinos. As moléculas do solvente penetram no polímero e se difundem, pelo reticulado, através dos poros. Um esquema da evolução estrutural do processo de cristalização induzida por solvente em um poliestireno sindiotático é apresentado por K. Tashiro et al [2].



Figura 1. Ilustração da evolução do processo de cristalização do poliestireno sindiotático induzida por solvente [2].

Neste trabalho é pesquisada a sorção do clorofórmio - CHCl_3 , do diclorometano - CH_2Cl_2 e do tetracloreto de carbono - CCl_4 em polímeros como o polimetacrilato de metila - PMMA e o poliestireno e o comportamento do sistema polímero/solvente sob a ação dos raios γ .

2. PARTE EXPERIMENTAL

Nos experimentos foram usados o poliestireno e o PMMA comerciais usados na confecção de embalagens, peças, tubos, etc. Os solventes: clorofórmio p.a., 99,8%, o tetracloreto de carbono p.a., 99,8% e o diclorometano p.a., 99,5% da Merck, foram utilizados tal qual recebidos.

Para as experiências de sorção as películas de poliestireno foram obtidas dissolvendo-se o polímero em CHCl_3 e em CH_2Cl_2 (aprox. 0,5 g/ml) e vertendo-se as soluções sobre uma superfície plana, lisa (Teflon ou vidro), seguida da secagem à temperatura ambiente. Inicialmente as películas obtidas tinham, em geral, espessuras irregulares, apresentando algumas bolhas; posteriormente foram obtidas películas finas, totalmente claras e transparentes. Em outra etapa das pesquisas o poliestireno na forma de pequenas tiras (0,5 cm x 5 cm e espessura de 0,05 cm) foi imerso, durante 3 s, nos solventes organoclorados 1, 5 e 10 vezes, aguardando-se um intervalo de aproximadamente 10 minutos entre as sucessivas imersões.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Rigaku modelo Geigerflex com goniômetro horizontal, monocromador de cristal de grafite e porta amostras giratório, nas seguintes condições: tensão de operação 40 kV, corrente 30 mA e velocidade do goniômetro $2^\circ 2\theta \text{ min}^{-1}$. A espectroscopia na região do infravermelho (ABB Bomem, modelo MB 102) foi utilizada para identificação das mudanças nas estruturas moleculares.

Os estudos da superfície do sistema polímero/solvente foram realizados através da espectroscopia de fotoelétrons de raios X (VG/CLAM-2), da microsonda eletrônica JEOL modelo JXA 8900 RL com espectrômetro de energia dispersiva (EDS), com cobertura de

grafite. Utilizou-se, também, a microscopia eletrônica de varredura (JEOL modelo JSM-840 A) para a obtenção de imagens de amostras expostas e não expostas aos raios γ , com ampliações de 1000, 2500 e 10000 vezes. As amostras foram irradiadas no Laboratório de Irradiação Gama do CDTN, à temperatura ambiente, no ar, em uma fonte de ^{60}Co - Irradiador Panorâmico *GD 127* da MDS Nordion, Canadá, com uma atividade de aproximadamente 37000 Ci e em uma *Gammacell 220*.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Difratomia de Raios X

As mudanças estruturais nos polímeros induzidas pelos solventes foram acompanhadas através das alterações da XRD. Após a primeira imersão do poliestireno no CHCl_3 , pode-se notar o aparecimento de um sinal em aproximadamente $17^\circ 2\theta$. Nos difratogramas de raios X observa-se que quanto maior o número de imersões do poliestireno no solvente mais intenso é o sinal, notando-se, também, aparecimento de outros picos que podem ser atribuídos à presença de fases cristalinas (FIG. 2).

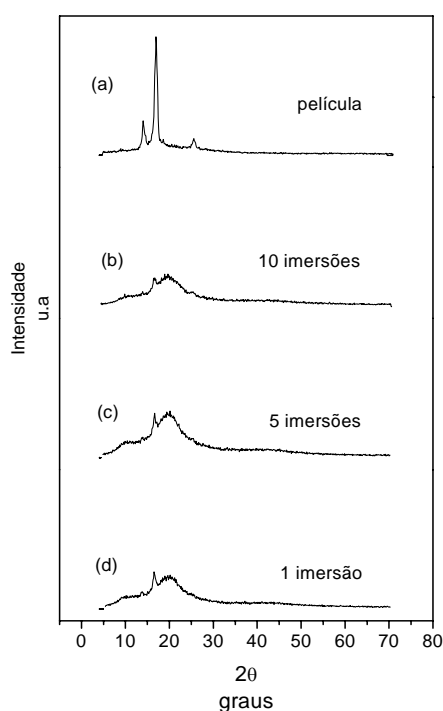


Figura 2. Difratomias de raios X do poliestireno respectivamente após 1 imersão (d), 5 imersões (c), 10 imersões (b) e dissolução no CHCl_3 (a).

Os difratogramas das películas de poliestireno obtidos dissolvendo-se o polímero em CHCl_3 apresentam uma estrutura com a predominância de domínios cristalinos (FIG. 3a), diferentes da estrutura amorfa do material polimérico antes da solvólise (FIG. 3b).

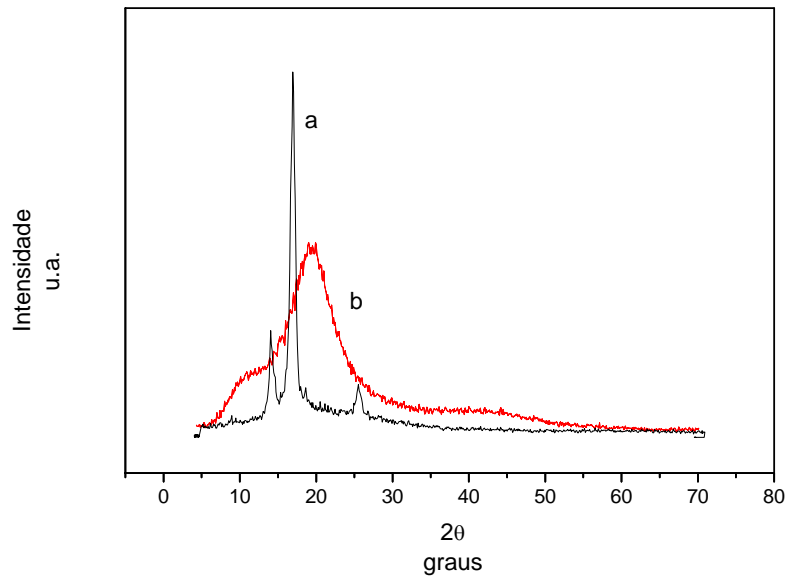


Figura 3. Difratomogramas do poliestireno antes (b) e após solvólise (a).

3.2. FTIR

As películas de poliestireno obtidas através da dissolução do polímero em CHCl_3 e em CH_2Cl_2 apresentam espectros no infravermelho (FIG. 4) semelhantes ao do poliestireno puro [3], não se detectando nenhum sinal característico de substâncias organocloradas usadas na solvólise.

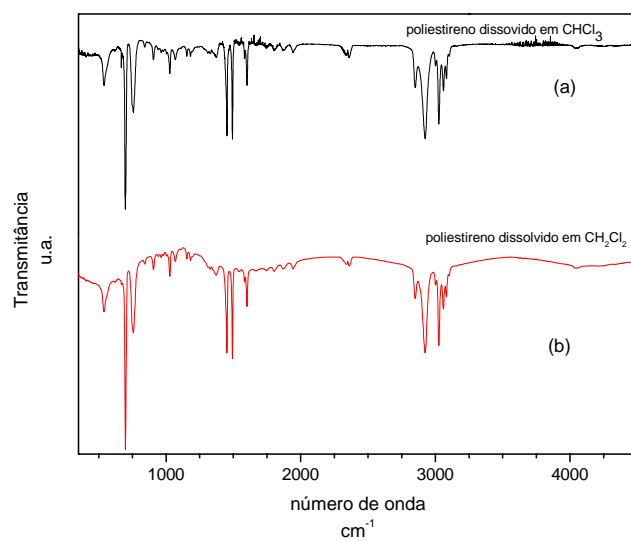


Figura 4. Espectros FTIR do poliestireno: filme obtido pela dissolução em CHCl_3 (a) e CH_2Cl_2 (b).

3.3. Microsonda Eletrônica

A microsonda eletrônica foi usada na determinação de elementos com número atômico superiores a 11 eventualmente presentes nas superfícies dos materiais (FIG. 5 e 6). Nos experimentos efetuados, foram encontrados o carbono e o cloro nas amostras de poliestireno recobertas com solventes (10 imersões FIG. 5 b) e nas películas formadas pela dissolução do polímero (FIG. 5 a). Nas amostras onde houve um número menor de imersões nos solventes (uma imersão FIG. 5c ou 5 imersões FIG. 5d) não havia sinais indicativos da presença de substâncias contendo cloro, que pode ser devido ao limite de detecção do equipamento.

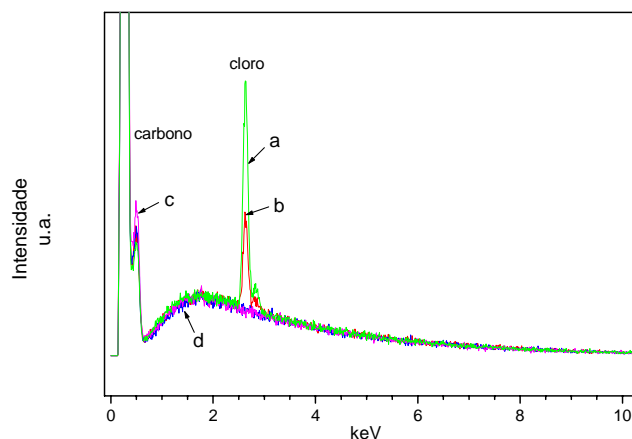


Figura 5. Microsonda eletrônica, análise do cloro: película (a), 10 imersões (b), 5 imersões (d), 1 imersão (c).

A presença de substâncias contendo cloro parece se concentrar nos poros do polímero. Este fato pode ser observado ao se comparar os espectros onde são registrados a média dos sinais de uma dada região e quando se focaliza o feixe de elétrons da microsonda nos poros, FIG. 6.

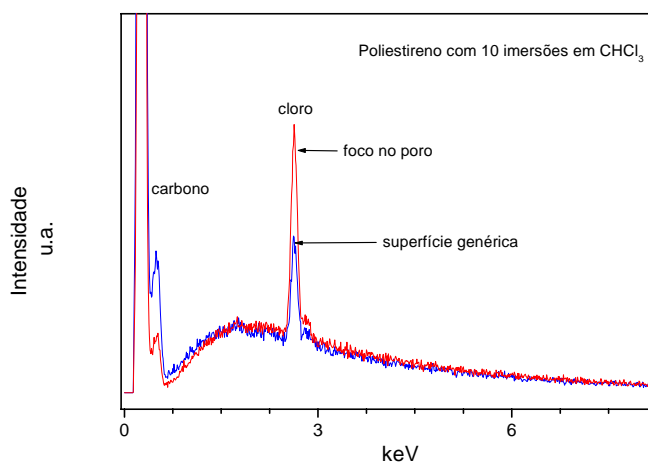


Figura 6. Análise de cloro na superfície e com foco no poro.

A FIG. 7 mostra a diminuição do teor de cloro com o aumento da dose. Podemos verificar que a amostra submetida a uma dose de 100 kGy apresentou uma intensidade no pico menor que a amostra submetida a dose de 25 kGy.

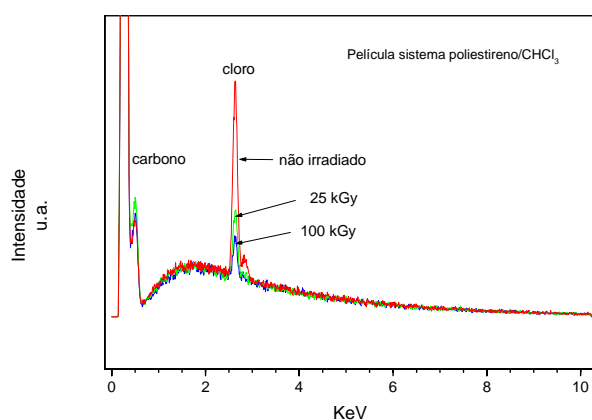


Figura 7. Análise do cloro em amostras irradiadas e não irradiadas.

3.4. Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

Os espectros XPS da película de poliestireno obtida pela dissolução em CHCl₃, do poliestireno imerso uma vez no CHCl₃ e do poliestireno, (FIG. 8) são semelhantes aos espectros rotineiramente obtidos [4], com as energias de ligação correspondendo aos átomos de carbono C 1s com um deslocamento químico de ~0,2 eV dos átomos de carbono alifáticos em relação aos átomos de carbono aromáticos [4]. Não foram detectados sinais característicos de átomos de cloro nas superfícies dos materiais.

A ausência destes sinais indica que o cloro não forma ligações covalentes com o polímero. Observa-se, também, que os espectros FTIR das películas de poliestireno dissolvidas nos solventes clorados não apresentaram sinais característicos desses compostos.

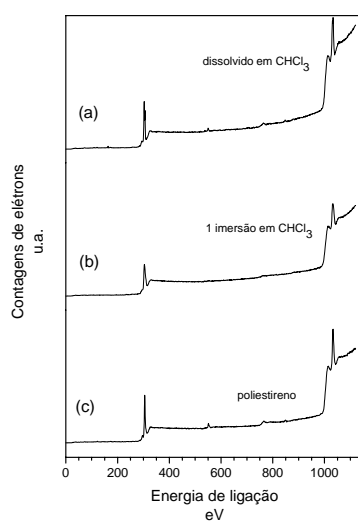


Figura 8. Espectros XPS da película de poliestireno (c); dissolvido em CHCl₃ (a); imerso uma vez no CHCl₃ (b) e do poliestireno.

3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens das amostras recobertas e/ou dissolvidas com os solventes mostram uma superfície com uma grande quantidade de poros. Observa-se que o número de poros é proporcional ao número das imersões do poliestireno no clorofórmio. Nota-se, também, que a distribuição dos poros na superfície do material torna-se mais homogênea. Por outro lado, verifica-se uma diminuição do tamanho dos poros com o aumento do número de imersões. Estas imagens contrastam (pela ausência de poros) com as amostras que não foram colocadas em contato com os solventes (FIG. 9 a).

Observa-se que a radiação γ (100 kGy) provoca o aparecimento de trincas nos poros. A FIG. 9b é a imagem do poliestireno imerso 10 vezes no CHCl_3 , com uma ampliação de 10000x e a FIG. 9c apresenta o mesmo material submetido a uma dose de 100 kGy.

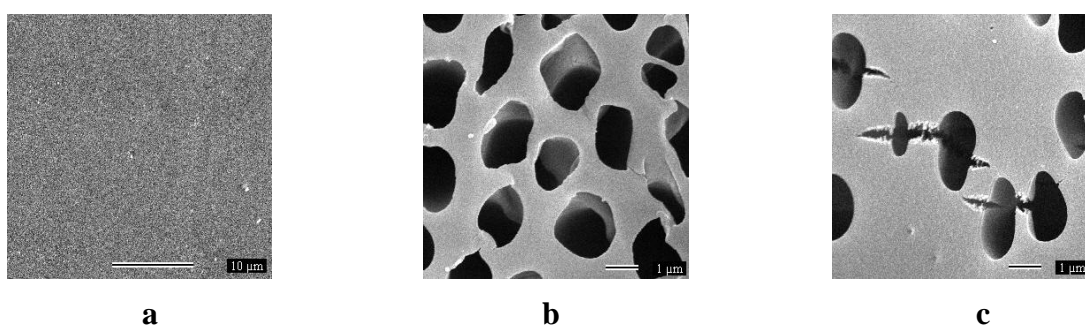


Figura 9. Poliestireno 1000x (a), poliestireno imerso 10 vezes no CHCl_3 10000x (b), o mesmo material submetido a uma dose de 100 kGy (c).

4. CONCLUSÕES

Aparentemente os solventes não reagem com o poliestireno, havendo somente um rearranjo na estrutura do material que passa de um sólido amorfo para uma estrutura com fases cristalinas. O cloro não forma ligações covalentes com o polímero, entretanto a microsonda eletrônica e as análises de fluorescência de raios X indicam claramente a presença de cloro nas películas mais espessas e nos poros das amostras resultantes de sucessivas imersões do polímero nos solventes clorados. A radiação γ provocou a liberação de substância(s) clorada(s), provavelmente do HCl, um dos produtos da radiólise do CHCl_3 [5].

AGRADECIMENTOS

Ao Tecnólogo Ricardo Ferracini Corrêa pelas irradiações no Laboratório de Irradiação Gama, ao Geólogo Walter de Brito e Zilmar L. Lula pelas análises de XRD, ao Físico João Batista Barbosa e Renato Furtado pelas análises de fluorescência e difração de raios X, ao Dr. Maximiliano D. Martins pelas análises por XPS e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG - pela bolsa Probic – CAM-50018/2005 de V.A.S.F.

REFERÊNCIAS

- [1] F. Sabzi e A. Boushehri “Sorption phenomena of organic solvents in polymers: Part I”, *European Polymer Journal*, **41**, pp.974-983 (2005).
- [2] K. Tashiro, Y. Ueno, A. Yoshioka e M. Kobayashi “Molecular mechanism of solvent-induced crystallization of syndiotactic polystyrene glass. 1. Time-resolved measurements of infrared/Raman spectra and X-ray diffraction”, *Macromolecules*, **34**, pp.310-315 (2001).
- [3] R. M. Silverstein, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 5 ed., John Wiley, New York, USA (1991).
- [4] G. Beamson, D.T. Clark, J. Kendrick e D. Briggs “Observation of vibrational asymmetry in the high resolution monochromatized XPS of hydrocarbon polymers”, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **41**, pp.79-90 (1991).
- [5] R.J. Woods e A.K. Pikaev, *Applied Radiation Chemistry: Radiation Processing*, John Wiley, New York, USA (1994).