

ESTUDO COMPARATIVO DA ENXERTIA DOS MONÔMEROS: ETILENO, ACETILENO, 1,3-BUTADIENO E ESTIRENO NA MATRIZ DE POLITETRAFLUOROETILENO (PTFE) RECICLADO

**Carolina T. Ikari^{1,2}, Gerhardyne O. Rosner^{1,2}, Otávio M. Moreira², Ana C. F. Oliveira^{1,2},
Helio F. R. Ferreto¹, Luis F. C. P. Lima¹ e Ademar B. Lugão¹**

1 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA),
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242
05508-900, São Paulo, Brasil
hferreto@ipen.br

2 Faculdades Oswaldo Cruz,
Rua Brig. Galvão, 540,
01151-000, São Paulo, Brasil.

RESUMO

No Brasil nos últimos 30 anos é estudada intensamente a modificação de polímeros sintéticos. Entre as modificações de polímeros está a técnica de copolimerização por enxertia, na qual um monômero é adicionado à cadeia polimérica. O politetrafluoroetileno (PTFE) produzido por suspensão apresenta propriedades únicas como baixo coeficiente de atrito e alta resistência térmica, e na manufatura de peças de PTFE gera-se grandes quantidade de aparas, sendo um rejeito de difícil reciclar, contribuindo mais ainda com a degradação do meio ambiente. Neste estudo utiliza-se PTFE reciclado, que, com a irradiação gama em atmosfera inerte ou na presença de ar, obtêm-se radicais livres, e posteriormente a enxertia do monômero (etileno, acetileno, estireno ou 1,3 butadieno), obtendo-se o copolímero politetrafluoroetileno-g-monômero. Estuda-se a obtenção do copolímero por dois métodos; pelo meio de enxertia por via direta, onde o polímero é irradiado na presença do monômero, e enxertia por via indireta quando o polímero é irradiado na ausência do monômero e sob atmosfera inerte ou ar. A caracterização do copolímero foi realizada pelas técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) e percentagem de enxertia pela massa (DOG).

1. INTRODUÇÃO

O aumento das atividades industriais e a utilização dos polímeros em todos os setores industriais vêm intensificando a preocupação ambiental, devido ao acúmulo destes materiais no meio ambiente. Com isso, há necessidade econômica de maximizar o uso de fontes naturais visando obter produtos com elevado potencial de reciclagem [1,2].

O processo de radiação de polímeros é uma técnica bem estabelecida e eficaz na modificação de propriedades de polímeros. A interação da radiação gama com materiais poliméricos produz radicais livres ao longo da estrutura molecular do polímero tanto em sua região amorfa quanto em sua região cristalina. Os principais efeitos desse processo são reticulação, degradação e cisão da cadeia polimérica. Ocorrem os três efeitos durante o processo e o predominante dependerá de fatores como estrutura química e morfológica do polímero e o meio em que ocorre a radiação entre outros [3].

A enxertia induzida por radiação em polímeros é um método estudado desde 1957 quando Chen e Mesrobian estudaram o mecanismo de copolimerização por enxertia induzida pela radiação, dando novas propriedades físico-químicas e mecânicas ao polímero. Neste estudo utilizou-se PTFE reciclado, produzido por suspensão, que, com a irradiação gama em atmosfera inerte, na presença de ar ou na presença do monômero (etileno, acetileno, 1,3-butadieno e estireno), obtêm-se radicais livres, e posteriormente a enxertia do monômero, obtendo-se o copolímero politetrafluoroetileno-g-monômero [4,5].

Estudou-se a comparação da obtenção do copolímero por dois métodos; pelo meio de enxertia por via direta, onde o polímero é irradiado na presença do monômero, e enxertia por via indireta quando o polímero é irradiado na ausência do monômero e sob atmosfera inerte ou ar. As técnicas de caracterização do copolímero foram cálculo gravimétrico do grau de enxertia (DOG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Neste trabalho, utilizou-se o PTFE reciclado (PTFE da DuPont tipo 850-A), proveniente da indústria de fabricação de peças deste material, em forma de aparas, que são tiras finas geradas no torno e rebarbas de peças. As aparas sofreram um pré-tratamento que consiste em lavar com um desengordurante e micronizar via radiação gama.

Os monômeros gasosos utilizados foram: o acetileno, o etileno e o 1,3-butadieno com pureza maior que 99%, todos praticamente isentos de oxigênio. Assim como o nitrogênio gasoso puro, os monômeros utilizados foram adquiridos da White Martins. O tolueno 99% adquirido da Vetec e o estireno ($C_6H_5CH:CH_2$) 99 % adquirido da GFS Chemicals, inibidor 4-tert-butilcatecol: Huntsman Ltda

Os recipientes utilizados para irradiação foram sacos plásticos de nylon que têm estanqueidade ao oxigênio e aos monômeros. Para irradiação das amostras utilizou-se o irradiador industrial de cobalto 60 da CBE/EMBRARAD — Empresa Brasileira de Radiação, que tem uma atividade em torno de 800.000 Ci e taxa de dose de cerca de 5 kGy/h ($1,03 \times 10^{10}$ MBq).

2.2. Métodos

Os métodos utilizados para a enxertia foram:

- irradiação simultânea (direto): o polímero é irradiado na presença do monômero ou de uma solução monomérica (estireno + tolueno, proporção 1:1).
- pré-irradiação (indireto): o polímero é irradiado sem a presença do monômero e sem a presença de ar, atmosfera inerte (N_2).
- peroxidação induzida (indireto), o polímero é irradiado na presença do ar.

As amostras de PTFE foram irradiadas a dose de 100 kGy, à temperatura ambiente com taxa de dose de 5kGy/h. No método indireto na presença de atmosfera inerte (N₂) ou ar, e o método direto foi na presença do monômero.

Após a irradiação pelo método indireto adicionou-se o monômero etileno, acetileno, estireno ou 1,3-butadieno, permanecendo em contato com o PTFE por 12 dias [6], com agitação. As amostras foram analisadas durante o período de contato com o gás através de seus pesos. Se necessário, foi acrescentado mais gás para que haja a maior enxertia possível.

2.3. Caracterização do Copolímero

2.3.1. Grau de enxertia (DOG) e capacidade de troca iônica (IEC)

O grau de enxertia (DOG, %) foi determinado em todas as amostras após atingirem o peso constante conforme a equação:

$$\text{DOG} = [(m_f - m_i) / m_i] \times 100 \quad (1)$$

Sendo m_i e m_f são as massas das amostras do PTFE antes e depois da enxertia, respectivamente.

2.3.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Para a caracterização do copolímero utilizou-se a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), ao iluminar um conjunto de moléculas com radiação infravermelha de frequência apropriada, ocorre uma absorção de energia da radiação por parte da molécula. O registro gráfico da percentagem de radiação absorvida (ou transmitida) por uma amostra da substância, em função do número de onda (ou comprimento de onda) da radiação infravermelha incidente, é o que se chama espectro infravermelho. Foram obtidos os espectros do copolímero PTFE-g-monômero, no intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm⁻¹.

2.3.3. Análise Termogravimétrica (TGA) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A análise térmica na qual a variação da massa da amostra é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. As amostras foram aquecidas a 10 °C/min sob aquecimento de 25 a 700 °C, sob atmosfera O₂, de 50 mL/min, primeiramente houve a decomposição do monômero e, posteriormente, a decomposição do PTFE. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico da Mettler Toledo, modelo TGA/SDTGA 851e.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguindo-se a metodologia descrita anteriormente adicionou-se o monômero, etileno, acetileno ou 1,3-butadieno, até peso constante das amostras. Com o monômero estireno não foi possível determinar a enxertia até peso constante, devido à perda de material durante o processo.

Na tab. 1 estão apresentadas as porcentagens de monômero enxertado no PTFE reciclado. O processo indireto apresentou o maior DOG. O 1,3-butadieno foi o que alcançou a maior porcentagem de enxertia [6], calculado pelo DOG, fato que se deve a estrutura do monômero.

Tabela 1. DOG em função do método utilizado

Método	Direto	Indireto	Peróxido
Monômero	% enxertia	% enxertia	% enxertia
Acetileno	*	4,4	1,5
Etileno	*	3,9	1,5
1,3-butadieno	***	10,0	2,6
Estireno	**	**	***

* Não foi possível medir variação

** O material ficou muito intumescido

*** experimento não executado

Através da espectroscopia na região do infravermelho é possível acompanhar, as alterações na cadeia polimérica do substrato, devido à enxertia na cadeia do PTFE e assim avaliar a adição dos monômeros.

Na fig. 1 apresentam-se os espectros do PTFE-g-monômeros. Observam-se, para o monômero 1,3-butadieno, além dos picos correspondentes ao PTFE, o pico correspondente ao $-CF_2$ e os picos de $-C=CH$, $=CH$ e $-CH$, de números de comprimento de onda 2920, 1070, 912 e 887 cm^{-1} respectivamente e para o monômero estireno os picos de $-CH$, $=C-H$ e anel aromático do estireno, de números de comprimento de onda 700, 3100-3000 e 1600 cm^{-1} respectivamente. Mas como foi usado somente ATR, e a incidência da luz é superficial, não foi possível confirmar a enxertia para o acetileno e etileno, por esta técnica [7].

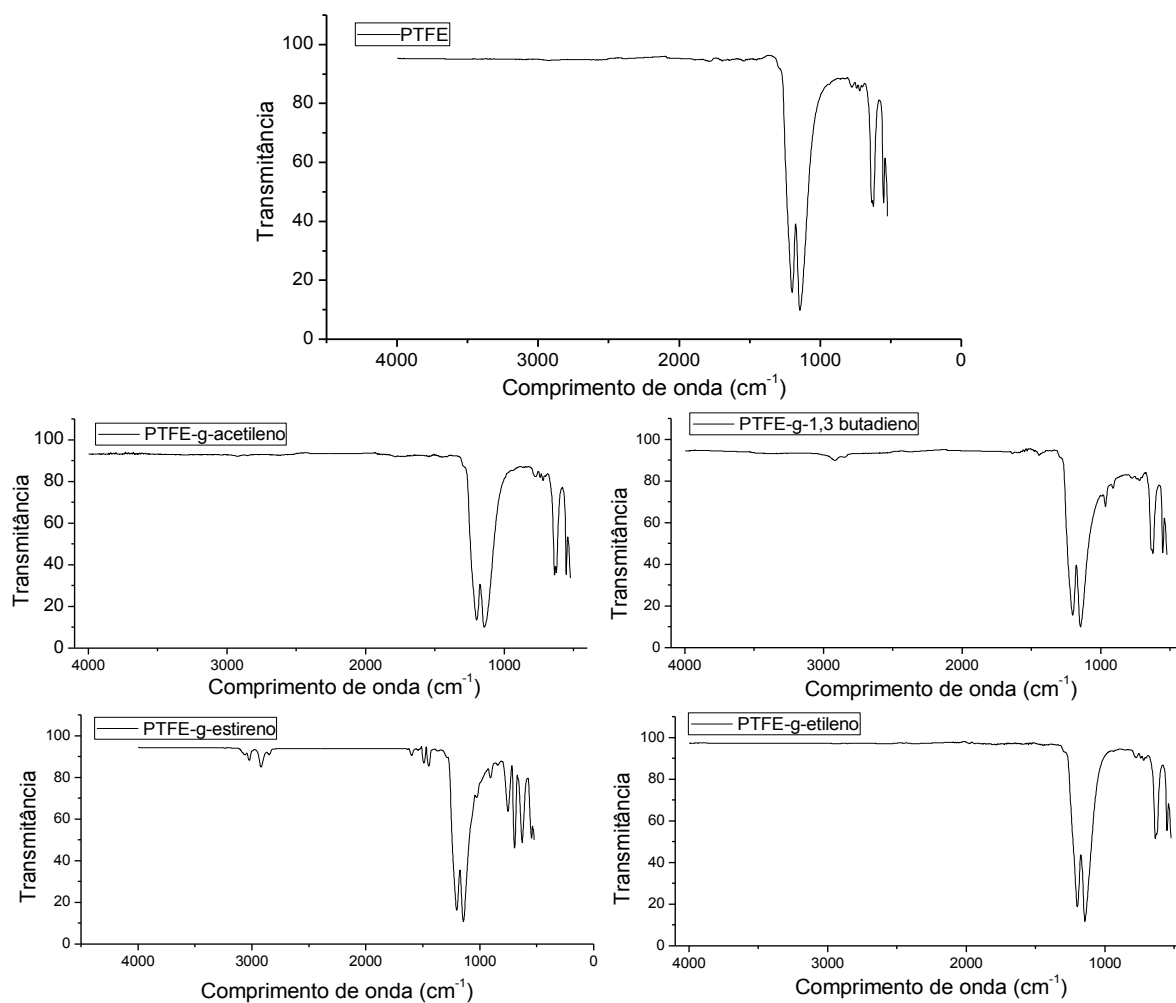


Figura 1. FTIR do PTFE reciclado e do PTFE-g-monômeros que foram processadas

Pode-se determinar a temperatura em que o polímero sofre degradação pela perda de massa através da análise termogravimétrica.

Na fig. 2 apresentam-se os gráficos de TGA e DTG das amostras que foram processadas pelo método de enxertia direta e do PTFE reciclado. Observa-se nos gráficos apresentados na fig. 2 (b), (c) e (d) que há uma degradação antes do início da temperatura de degradação do PTFE reciclado, fig. 2 (a), correspondendo aos monômeros enxertados, o que não foi possível medir o DOG. Na fig. 2 (d) observa-se próximo à temperatura de 300 °C o início de uma degradação acentuada e grande perda de massa, correspondendo ao estireno.

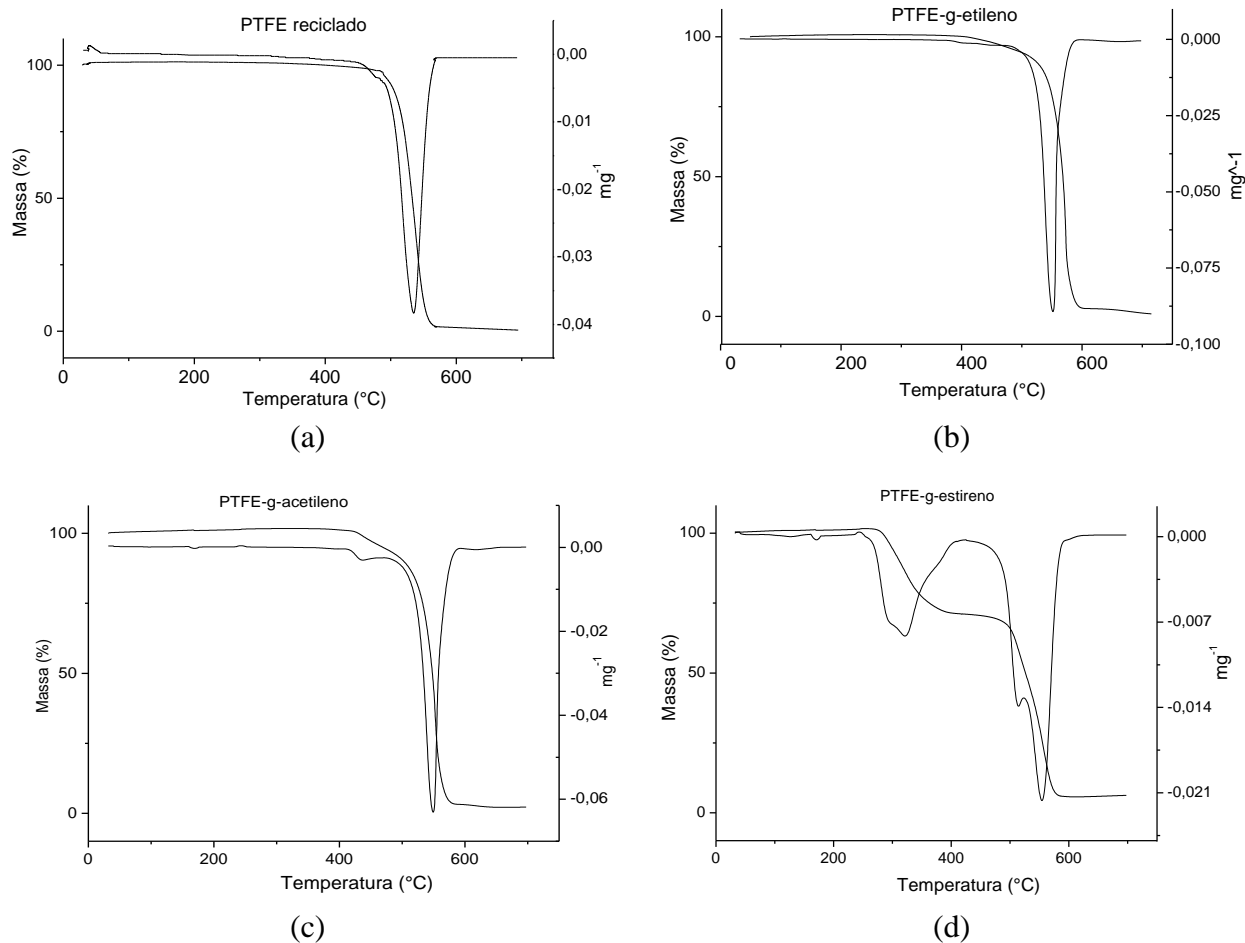


Figura 2. TGA e DTG do PTFE reciclado e do PTFE-g-monômeros que foram processadas pelo método direto de enxertia

Na fig. 3 apresenta os gráficos de TGA e DTG das amostras que foram processadas pelo método de enxertia indireto.

Observa-se nos gráficos apresentados na fig. 3 (a), (b) nenhuma variação de degradação comparada à fig. 2 (a) do PTFE reciclado sem enxertia. Nas fig. 3 (c) e (d) há uma degradação antes do início da temperatura de degradação do PTFE, conforme apresentado na fig. 2 (a), correspondendo aos monômeros enxertados. Na fig. 3 (d), próximo à temperatura de 300 °C apresenta-se degradação acentuada, correspondendo à enxertia do estireno.

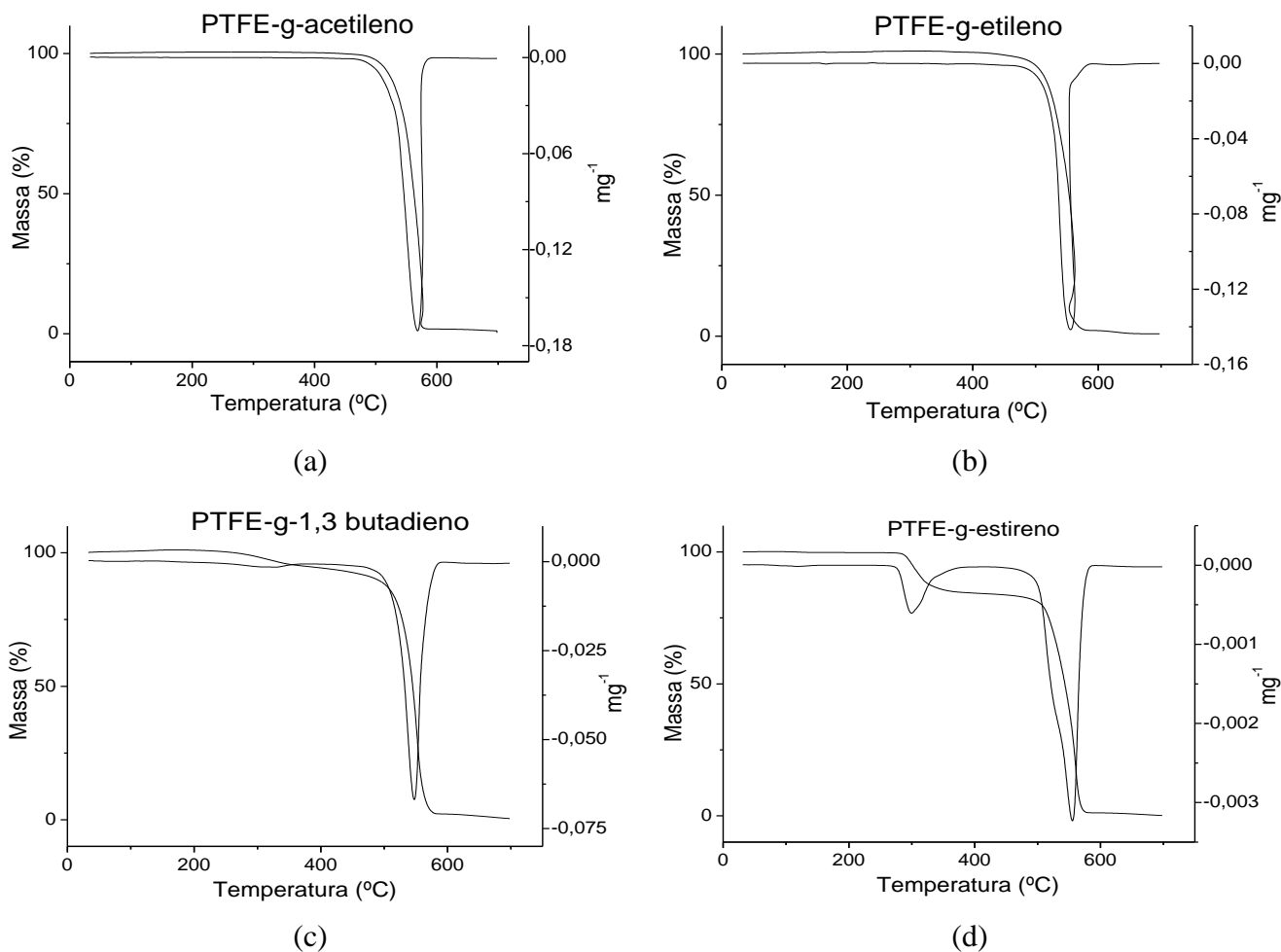


Figura 3. TGA e DTG do PTFE reciclado e do PTFE-g-monômeros que foram processadas pelo método indireto de enxertia

Na fig. 4 apresenta o TGA e DTG das amostras que foram processadas pelo método de enxertia por peroxidação induzida.

Observa-se nos gráficos apresentados na fig. 4 (b), (c) nenhuma variação de degradação comparada à fig. 4 (a) do PTFE reciclado sem enxertia. Na fig. 4 (d) há uma degradação antes do início da temperatura de degradação do PTFE, conforme apresentado na fig. 4 (a), que corresponde ao monômero enxertado 1,3-butadieno.

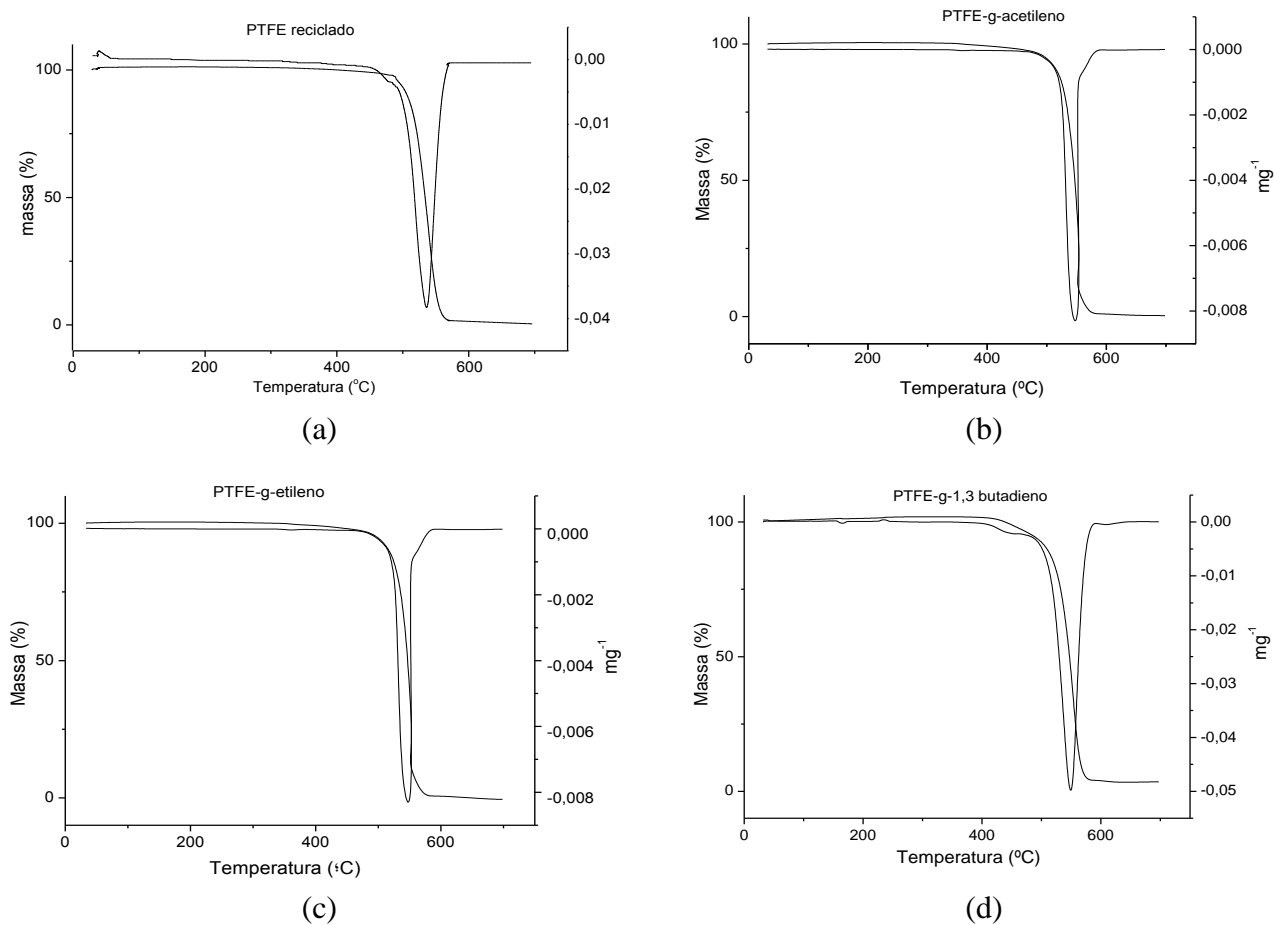


Figura 4. TGA e DTG do PTFE reciclado e do PTFE-g-monômeros que foram processadas pelo método peróxido de enxertia

3. CONCLUSÃO

Com o uso das técnicas de FTIR, TGA e DTG foi possível caracterizar e observar claramente as diferenças dos métodos utilizados para a enxertia.

Em relação à enxertia dos monômeros: acetileno e etileno, o método direto apresentou melhores resultados, mesmo obtendo baixo grau de enxertia. Os monômeros, estireno e 1,3-butadieno apresentaram maior grau de enxertia, conforme a caracterização do TGA/DTG e DOG, e em relação às técnicas de enxertia usado o método de enxertia indireta apresentou melhor resultado.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Sr. Marcelo D. Santucci da Plastifluor Ind. E Com. De Vedações, pelas amostras e à CBE/EMBRARAD – Empresa Brasileira de Radiação pela irradiação

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- C. A. HEMAIS; E. O. R. ROSA; H. M. BARROS. “Observações sobre o desenvolvimento tecnológico e os ciclos da indústria de polímeros no Brasil”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. **10**, n. 3, p. 149-154, 2000.
- 2- Indicadores. In: Sindicato das Resinas Sintéticas do Estado de São Paulo – SIRESP. Disponível em: http://www.siresp.org.br/indic_br.htm. Acesso em 16 de setembro de 2007.
- 3- A. CHAPIRO. “High Polymers”: *Radiation chemistry of polymeric systems*. . New York, N. Y: In: MARK, H. and MARVELL, C. S.: Interscience, 1962, p 596-691.
- 4- W.K.W. CHEN and R.B MESROBIAN. “Studies on graft copolymers derived by ionizing radiation”. *J. Polym. Science*, vol. **23**, (104), pp. 903, 1957.
- 5- A. OSHIMA; E. KATOH; Y. TABATA. “ESR study on free radicals trapped in crosslinked polytetrafluoroethylene (PTFE)”. *Radiation Physics and Chemistry*, v. **50** n° 6 p. 601-606, 1997.
- 6- H. F. R. FERRETO “Estudo da síntese de copolímero olefínico à base de politetrafluoroetileno (PTFE) por meio da enxertia induzida por radiação gama”. Tese – *Instituto de Pesquisa Energéticas Nucleares – Autarquia associada à Universidade de São Paulo*, 2006.
- 7- L. I. J. SATO; S. K. ICHIZURI; S. ASANO; S. IKEDA; M. IIDA; A. OSHIMA; U. TABATA; M. WASHIO. “Pre-irradiation induced grafting of styrene into crosslinked and non-crosslinked polytetrafluoroethylene films or polymer electrolyte fuel cell applications. II: Characterization of the styrene grafted films”. *European Polymer Journal*, v.**41**, p547 – 555, 2005.