

ENXERTIA DE ESTIRENO EM FILMES DE POLI (FLUORETO DE VINILIDENO) INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA

H. P. Ferreira*, D. F. Parra, A. B. Lugão

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, Centro de Química e Meio Ambiente – CQMA, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000, São Paulo - SP

* hp.ferreira@yahoo.com.br

RESUMO

Enxertia de estireno em filmes de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF) induzida por radiação gama seguida de sulfonação foi estudada visando o uso dos filmes enxertados para obtenção de membranas com capacidade de troca iônica. Filmes de PVDF imersos nas soluções estudadas foram irradiados com radiação gama de uma fonte de cobalto-60, segundo o método simultâneo, com doses totais de 20, 40 e 80 kGy e taxa de dose de 5 kGy.h⁻¹ em temperatura ambiente. Foram utilizadas soluções de estireno/tolueno e estireno/N,N-dimetilformamida (DMF), ambas com concentração de 1:1 (v/v). A sulfonação foi realizada com solução de ácido clorossulfônico/1,2-dicloroetano (10%) durante 4 horas. As amostras foram caracterizadas por meio do cálculo do grau de enxertia (DOG), gravimetricamente, e da capacidade de troca iônica (IEC), espectro de infravermelho (FT-IR), termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados obtidos mostraram que nas condições utilizadas, o aumento da dose de irradiação promove o aumento da enxertia e valores maiores de enxertia refletem maiores capacidades de troca iônica. O uso do DMF como solvente permite enxertias cerca de dez vezes maiores quando comparado com o tolueno, indicando que o solvente tem papel importante no processo de enxertia. O FT-IR e as análises térmicas confirmaram a presença de estireno no polímero enxertado e dos grupos sulfônicos no material sulfonado.

Palavras-chave: enxertia induzida por radiação, estireno, poli (fluoreto de vinilideno), sulfonação, capacidade de troca iônica.

INTRODUÇÃO

A enxertia é uma das formas disponíveis para a modificação de polímeros, visando à obtenção de materiais inovadores, com propriedades novas ou alteradas,

anteriormente inexistentes na matriz polimérica. Um dos processos que podem ser utilizados para tanto é a utilização de radiação ionizante como iniciadora das reações, já estudada há algumas décadas ⁽¹⁻³⁾. Nesse sentido, os polímeros fluorados são bastante estudados como matrizes por apresentarem excelentes propriedades térmicas, químicas e mecânicas e depois de enxertadas ainda podem passar por reações químicas para a inserção de grupos iônicos ⁽⁴⁾. Entre as áreas de aplicação de materiais modificados por tais processos temos a produção de membranas trocadoras de íons para baterias e células a combustível, atuadores poliméricos, membranas para ultra filtração e aplicações biomédicas ^(1, 4-9).

Uma vantagem do uso de radiações ionizantes para promover reações químicas está no fato de a radiação fornecer energia para quebrar ligações covalentes nos compostos, podendo gerar radicais livres que podem iniciar reações de polimerização ⁽³⁾ dispensando o uso de iniciadores químicos. Por conseguinte, a natureza química dos reagentes não é relevante como em reações convencionais de polimerização e o material obtido é livre de contaminantes ⁽¹⁾.

Entre os métodos de realização de enxertia, está o “método simultâneo”, que consiste em irradiar a matriz polimérica em presença de monômero (puro ou em solução) ocorrendo formação de homopolímero ^(1,7). Em muitos casos o processo de enxertia é um passo inicial, pois, dependendo do monômero enxertado pode haver posterior tratamento químico específico para que sejam obtidas as propriedades desejadas. Um exemplo é a reação de sulfonação de estireno enxertado em polímeros fluorados para diferentes aplicações ^(4,5, 8-12).

Neste trabalho são apresentados resultados de enxertia de estireno em filmes de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) induzida por radiação com doses totais de 20, 40 e 80 kGy, utilizando o método simultâneo a temperatura ambiente seguida de sulfonação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Filmes de PVDF com 0,125 mm de espessura foram inseridos em frascos de vidro contendo soluções de estireno/tolueno ou estireno/DMF (ambas 1:1 v/v). As

soluções foram purgadas com gás nitrogênio e os frascos foram selados e irradiados com raios gama de uma fonte de cobalto-60, com taxa de dose de 5 kGy.h^{-1} e doses totais de 20, 40 e 80 kGy a temperatura ambiente.

Após as irradiações os filmes foram então lavados em sistema Soxhlet com tolueno para remoção de resíduos da solução e homopolímero formado, secos em estufa a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ até pesos constantes e caracterizados em seguida.

O grau de enxertia (DOG, do inglês *degree of grafting*) foi calculado de acordo com a Eq. (A)⁽¹²⁾:

$$\text{DOG (\%)} = (m_f - m_i) / m_i \times 100 \quad (\text{A})$$

em que m_f e m_i são as massas finais e iniciais das amostras, respectivamente.

A sulfonação das amostras enxertadas foi realizada com soluções de ácido clorossulfônico em 1,2-dicloroetano nas concentrações de 10% (v/v) por um período de 4 horas em temperatura ambiente. Após a sulfonação os filmes foram imediatamente lavados com água destilada até pH constante ser atingido e caracterizados novamente.

Espectros de infravermelho (FTIR) foram obtidos em equipamento Thermo Nicolet 6700 Smart Diamond ATR de 600 a 3500 cm^{-1} com 64 varreduras. Medidas termogravimétricas (TG) foram obtidas em termobalança Mettler-Toledo TGA / SDTA 851 com temperatura de 25 a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio. As análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas em equipamento Mettler-Toledo 822, entre 25 e $250 \text{ }^\circ\text{C}$, isoterma em $250 \text{ }^\circ\text{C}$ por dez minutos, resfriamento até $-50 \text{ }^\circ\text{C}$ e novo ciclo de aquecimento até $250 \text{ }^\circ\text{C}$, sempre com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio.

Após a sulfonação, a capacidade de troca iônica (IEC) foi calculada por meio de titulação de neutralização, mergulhando-se as amostras sulfonadas na forma ácida em uma solução 3M de NaCl por cerca de 15 horas sob agitação e em temperatura ambiente. Os íons H^+ liberados na solução (trocados por Na^+ da solução) foram titulados com solução padrão de NaOH 0,05 M até pH 7. Baseado no volume de NaOH consumido na titulação o IEC pode ser calculado em unidade de

massa (meq.g^{-1}) da massa seca da amostra titulada. A capacidade de troca iônica experimental foi calculada de acordo com a equação (B)⁽¹³⁾:

$$\text{IEC}_E = (C_{\text{NaOH}} \times V_{\text{NaOH}}) / M_{\text{pol}} \quad (\text{B})$$

em que C_{NaOH} e V_{NaOH} representam a concentração e o volume da solução de NaOH utilizada na titulação, respectivamente e M_{pol} a massa seca de polímero utilizada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio da Fig. 1, que apresenta os resultados do DOG para as amostras enxertadas com tolueno e com DMF como solventes do estireno, é possível notar a grande diferença na enxertia quando o DMF é utilizado como solvente.

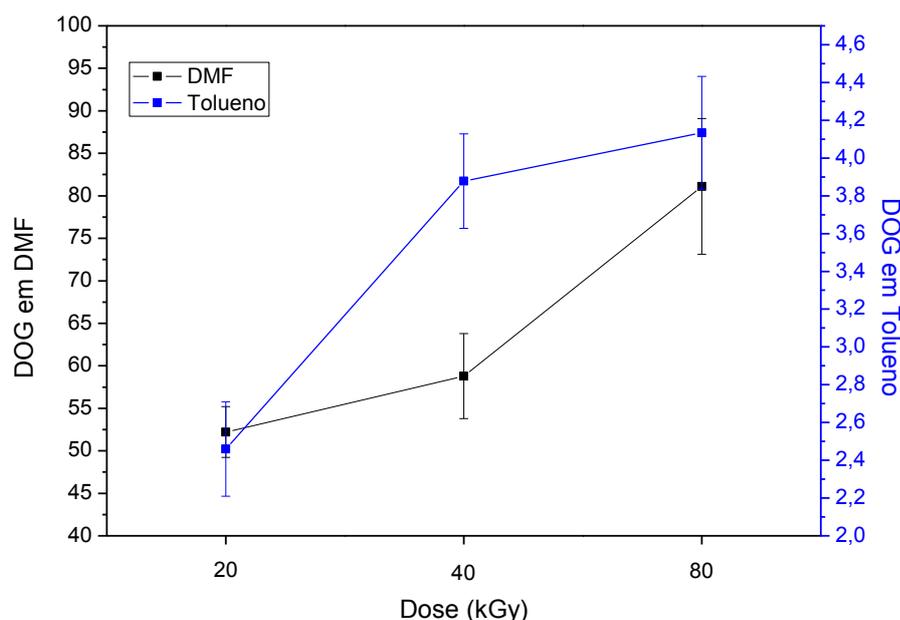


FIG. 1 Enxertias do estireno no PVDF com o uso de tolueno e DMF como solventes.

De fato, quando o tolueno foi utilizado, o DOG obtido ficou entre cerca de 2,5 e 4,5 % para as doses entre 20 e 80 kGy. Já para o DMF, nas mesmas doses, temos enxertias da ordem de 50 a 80 %.

Isso pode ser atribuído às diferenças de solubilidade dos solventes, uma vez que o DMF é conhecido como solvente do PVDF⁽¹⁴⁾, que permite maior

intumescimento e maior penetração do monômero no interior do polímero, possibilitando assim que sítios ativos gerados em regiões interiores do polímero sejam permeadas pelo monômero, garantindo uma distribuição mais homogênea, enquanto que o tolueno não permite tal penetração, favorecendo a formação de enxertos superficiais e em menor grau. Também podemos notar que o aumento na dose de irradiação proporciona um aumento no DOG, o que pode ser atribuído a uma maior formação de sítios ativos e conseqüentemente maiores quantidade de monômero enxertado, fato também relatado anteriormente por Geraldês et al. e Ferreira et al.^(12,15) em diferentes condições e doses.

A Fig. 2 apresenta as curvas termogravimétricas dos polímeros prístino e enxertados com ambos os solventes e ambas as doses e permite perceber que a amostra de PVDF prístino se decompõe em uma única etapa, mas quando enxertado, passa a apresentar duas etapas de decomposição.

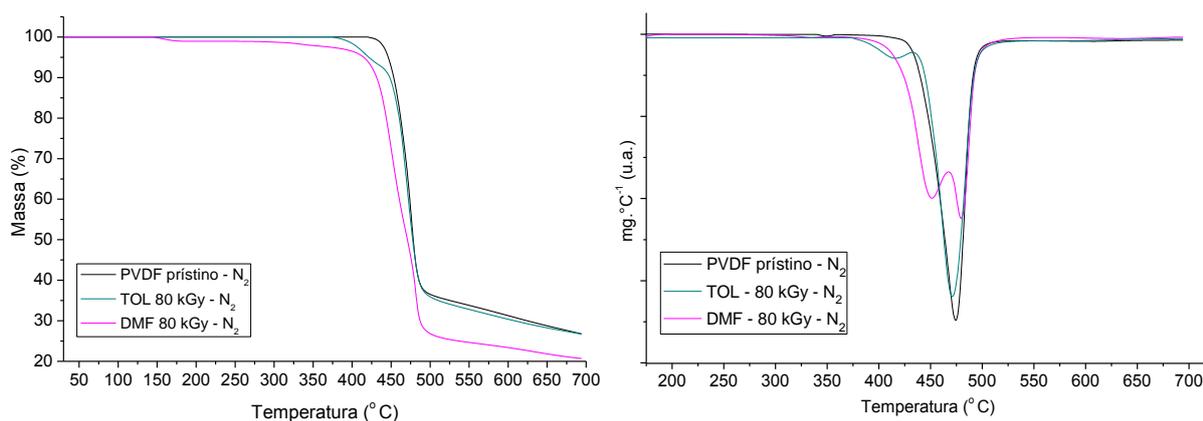


FIG. 2 Curvas termogravimétricas do PVDF prístino e enxertados.

A nova etapa é atribuída ao estireno enxertado e quanto maior a enxertia, mais acentuada a perda de massa. Para as amostras irradiadas em solução de estireno e tolueno esse novo evento foi mais discreto, com comportamento térmico bastante próximo ao do PVDF prístino.

As curvas de DSC representadas na Fig. 3 apresentam uma pequena diferença em relação ao PVDF prístino, um pequeno ombro na região de 100 °C para a amostra enxertada em presença de DMF que não está claramente visível no polímero prístino nem no enxertado em presença de tolueno. Isso pode ser atribuído

à presença de pequenas regiões com predominância de poliestireno, pois este apresenta temperatura de transição vítrea ao redor de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁶⁾.

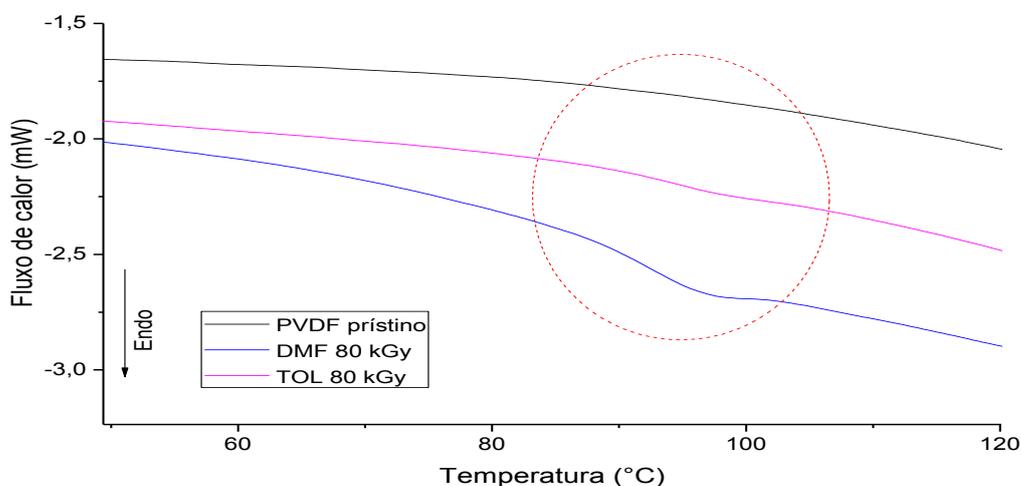


FIG. 3 Curvas de DSC do PVDF prístino e enxertadas.

Os espectros de infravermelho do PVDF prístino e enxertados em presença de estireno com tolueno e DMF como solventes, para as doses de 40 kGy estão representados na Fig. 4. Por meio dos espectros é possível notar novos picos (indicados pelas setas), característicos do estireno nas regiões de 1600 cm^{-1} atribuído a vibração de C=C do esqueleto do anel estirênico, $1450\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$ atribuído a deformação no plano do esqueleto C=C do estireno⁽¹²⁾ e a banda em 700 cm^{-1} da vibração do anel aromático do estireno enxertado⁽¹⁷⁾.

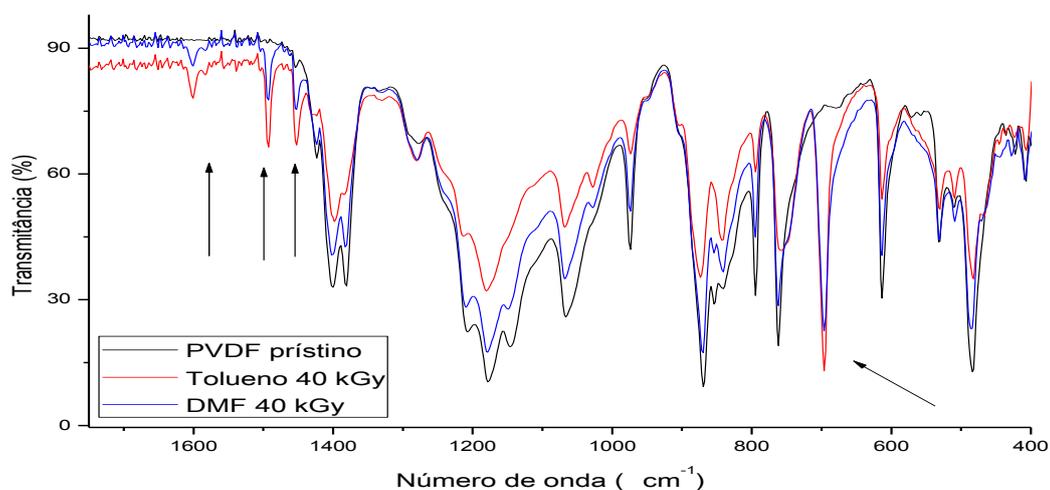


FIG. 4 Espectro infravermelho das amostras de PVDF prístino e enxertadas.

Depois de sulfonados, os materiais apresentaram diferentes capacidades de troca iônica (IEC) cujos resultados são apresentados na figura 5:

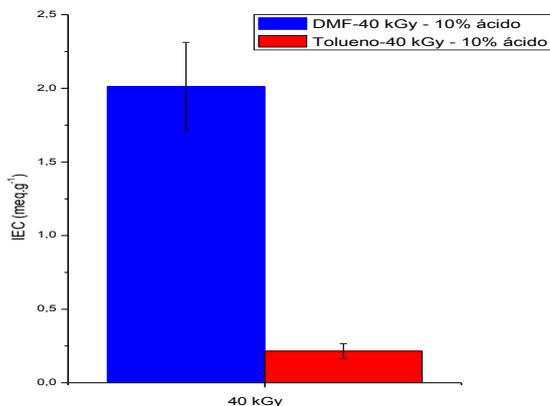


FIG. 5 Capacidades de troca iônica para os polímeros enxertados em 40 kGy.

Fica evidente a grande diferença proporcionada pela enxertia realizada com o DMF como solvente. Com aumento da quantidade de estireno, maior quantidade de grupos sulfônicos pode ser ligada aos anéis aromáticos. Como a enxertia em tolueno foi bastante baixa, seu IEC também foi muito menor do que o obtido com DMF.

CONCLUSÕES

Maior rendimento de enxertia é obtido quando o DMF é usado como solvente do estireno, por permitir melhor penetração e distribuição do monômero no interior do polímero. Nas condições estudadas, o grau de enxertia aumenta com o aumento da dose de irradiação e a natureza do solvente tem importante papel no processo de enxertia.

As análises térmicas mostraram a presença do estireno enxertado por meio da alteração do comportamento das amostras modificadas quando comparadas com o polímero prístino. A pequena absorção de energia registrada pelo DSC para as amostras com maior enxertia sugere a formação de regiões organizadas de poliestireno distribuídas na matriz de PVDF.

O infravermelho confirmou a presença de estireno enxertado por meio de novos picos, característicos do monômero.

AGRADECIMENTOS

CNPq processo 136511/2008-2, IPEN-CNEN-SP, CAPES, CBE e Eleosmar Gasparim.

REFERÊNCIAS

1. CHARLESBY, A. The effects of ionizing radiation on polymers. In: CLEGG, D. W.; COLLYER, A. A. (Ed.), ***Irradiation effects on polymers***, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, USA, p. 39-78, 1991.
2. BHATTACHARYA, A.; MISRA, B. N. Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications ***Prog. Polym. Sci.*** v. 29, n. 8, p. 767–814, 2004.
3. CHAPIRO, A. XIIth international meeting on radiation processing Avignon 25–30 March 2001 (Polymer irradiation: past–present and future) ***Radiation Physics and Chemistry*** v. 63, p. 207–209, 2002.
4. NASEF, M. M.; SAIDI, H.; DAHLAN, K. Z. M. Investigation of electron irradiation induced changes in poly(vinylidene fluoride) films. ***Polymer Degradation and Stability*** v. 75, p. 85–92, 2002.
5. NASEF, M. M.; HEGAZY, E.-S. A. Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films ***Prog. Polym. Sci.*** v. 29, p. 499–561, 2004.
6. SHAHINPOOR, M.; KIM, K.J. Ionic polymer–metal composites: I. Fundamentals. ***Smart Mater. Struct.*** v. 10, p. 819–833, 2001.
7. BHATTACHARYA, A. Radiation and industrial polymers. ***Prog. Polym. Sci.*** v. 25, p. 371–401, 2000.
8. QIU, J.; NI, J.; SHAI, M.; PENG, J.; ZHOU, H.; LI, J.; WEI, G. Radiation grafting of styrene and maleic anhydride onto PTFE membranes and sequent sulfonation for applications of vanadium redox battery. ***Radiation Physics and Chemistry*** v. 76. p. 1703–1707, 2007.
9. GUBLER, L.; PROST, N.; GÜRSEL, S. A.; SCHERER, G. G. Proton exchange membranes prepared by radiation grafting of styrene/divinylbenzene onto poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene) for low temperature fuel cells, ***Solid State Ionics*** v. 176, p. 2849 – 2860, 2005.
10. LAPPAN, U.; GEIBLER, U.; UHLMANN, S. Radiation-induced grafting of styrene into radiation-modified fluoropolymer films. ***Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*** v. 236. p. 413-419, 2005.
11. HASEGAWA, S.; SUZUKI, Y.; MAEKAWA, Y. Preparation of poly(ether ether ketone)-based polymer electrolytes for fuel cell membranes using grafting technique. ***Radiat. Phys. Chem.*** v. 77, p. 617-621, 2008.
12. GERALDES, A. N.; ZEN, H. A.; PARRA, D. F.; FERREIRA, H. P.; LUGÃO, A. B. Effects of solvents on post-irradiation grafting of styrene onto fluoropolymer films. ***e-Polymers***, n.

63, p. 1-12, 2008. Disponível em: <http://www.e-polymers.org> acesso em 02 de agosto de 2009.

13. KIM, Y.W.; LEE, D.K.; LEE, K.J.; KIM, J.H. Single-step synthesis of proton conducting poly(vinylidene fluoride) (PVDF) graft copolymer electrolytes. *Eur. Polym. J.* v. 44, p. 932–939, 2008.

14. SCHEINBEIN, J. I. Poly(vinylidene fluoride). In: MARK, J. E. (Ed.) *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York, 1999, p. 949-955.

15. FERREIRA, H.P.; PARRA, D.F.; LUGAO, A.B., Radiation-induced grafting of styrene into poly(vinylidene fluoride) film by simultaneous method with two different solvents. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 81, p. 1341–1344, 2012.

16. PU, Z. Polystyrene. In: MARK, J. E. (Ed.) *Polymer Data Handbook*, Oxford University Press, New York, 1999, p. 829-836.

17. NAYAK, R. R.; LEE, K. Y.; SHANMUGHARAJ, A. M.; RYU, S. H. Synthesis and characterization of styrene grafted carbon nanotube and its polystyrene nanocomposite. *European Polymer Journal*, v. 43, p. 4916–4923, 2007.

GRAFTING OF STYRENE ONTO POLY(VINYLLIDENE FLUORIDE) FILMS BY GAMMA IRRADIATION

ABSTRACT

Radiation induced grafting of styrene in poly(vinylidene fluoride) (PVDF) films followed by sulfonation was studied owing to produce membranes with ion exchange capability. PVDF films immerse in styrene solutions with toluene or N,N-dimethylformamide (DMF) (1:1, v/v) were irradiated with gamma rays from a Co-60 source with 5 kGy.h⁻¹ dose rate and total doses of 20, 40 and 80 kGy at room temperature and inert atmosphere, according to the simultaneous method. Sulfonation was carried out using chlorosulfonic acid/1,2-dicloroethane (10%) for 4 hours. Samples were characterized by the degree of grafting (DOG), gravimetrically, infrared spectroscopy (FT-IR), thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Results show that increasing the irradiation dose increase both DOG and IEC. DMF as solvent allows grafting and IEC results about ten times that obtained with toluene, indicating the importance of solvents in grafting process. Infrared and thermal analyses confirmed the presence of styrene in grafted polymers and sulfonic groups in sulfonated materials.

Key- words: radiation induced grafting, styrene, poli(vinylidene fluoride), sulfonation, ion-exchange capacity.