

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

H. P. Ferreira\*, C. P. de Souza, 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

*A enxertia de estireno em filmes de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) induzida por radiação gama foi estudada tendo em vista o interesse no uso de filmes enxertados para produção de membranas com capacidade de troca iônica. Foi utilizada uma fonte de cobalto-60, com doses de 5 e 10 kGy, taxa de dose de 5 kGy.h<sup>-1</sup>, em temperatura ambiente, atmosfera inerte e segundo o método simultâneo. Foram utilizadas soluções de estireno/tolueno e estireno/N,N-dimetilformamida (DMF), nas concentrações de 1:1 (v/v). As amostras foram caracterizadas por meio do cálculo do grau de enxertia (DOG), gravimetricamente; espectro de infravermelho (FTIR); termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados obtidos mostraram que nas condições utilizadas, o DMF propicia maiores graus de enxertia quando comparado ao tolueno. Além disso, o aumento na dose de irradiação corresponde ao aumento do grau de enxertia. O infravermelho e as análises térmicas confirmaram a presença de estireno no polímero enxertado.*

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

### INTRODUÇÃO

A enxertia é um dos processos que podem ser induzidos por radiação ionizante e é estudada por permitir a produção de diferentes materiais, com propriedades modificadas ou totalmente novas quando comparadas às do polímero inicial, também chamado de matriz<sup>(1-3)</sup>. Nesse sentido, os polímeros fluorados são bastante estudados como matrizes por apresentarem excelentes propriedades térmicas,

químicas e mecânicas <sup>(4)</sup>. Entre as áreas de aplicação temos a produção de membranas trocadoras de íons para baterias e células a combustível, atuadores poliméricos, membranas para ultra filtração e aplicações biomédicas <sup>(1,4-9)</sup>.

Uma vantagem é que a radiação fornece energia para quebrar ligações covalentes nos compostos, podendo gerar radicais livres que podem iniciar reações de polimerização <sup>(3)</sup> dispensando o uso de iniciadores. Por conseguinte, a natureza química dos reagentes não é relevante como em reações convencionais de polimerização <sup>(1)</sup>.

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 <sup>(1,7)</sup>. 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 <sup>(4,5,8-12)</sup>.

Neste trabalho são apresentados resultados de enxertia de estireno em filmes de poli (fluoreto de vinilideno) (PVDF) induzida por radiação com doses totais de 5 e 10 kGy, utilizando o método simultâneo a temperatura ambiente.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

Filmes de PVDF com 0,1 mm de espessura foram inseridos em frascos de vidro contendo soluções de estireno/tolueno e 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<sup>-1</sup> e doses totais de 5 e 10 kGy a temperatura ambiente.

Após as irradiações os frascos foram mantidos selados em temperatura ambiente e decorridos sete dias foram aquecidos em estufa a 70 °C para promover o término da reação. Os filmes foram então lavados em sistema Soxhlet com tolueno para remoção de resíduos da solução e homopolímero formado, secos em estufa a 70 °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)<sup>(12)</sup>:

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

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

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

## 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.

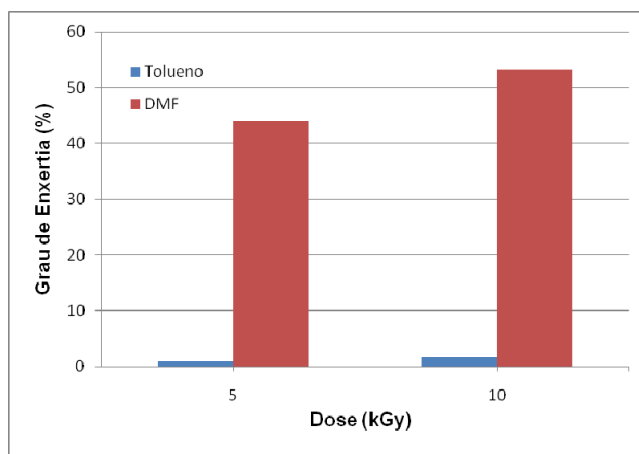


Fig. 1: Enxertias do estireno no PVDF com o uso de tolueno e DMF como solventes.

De fato, quando o tolueno foi utilizado, o DOG obtido foi de 0,99 e 1,71 % para as doses de 5 e 10 kGy, respectivamente. Já para o DMF, nas mesmas doses, temos 43,9 e 53,1 %.

Isso pode ser atribuído às diferenças de solubilidade dos solventes, uma vez que o DMF é conhecido como solvente do PVDF <sup>(13)</sup>. Tal fato permitiria um maior intumescimento e maior penetração do monômero no interior do polímero, possibilitando assim que esse alcance sítios ativos gerados pela radiação nas regiões mais interiores do polímero, garantindo uma distribuição mais homogênea, enquanto que o tolueno não permite tal penetração, favorecendo a formação de enxertos mais 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 por Geraldés et al. <sup>(12)</sup> utilizando doses de 40 e 80.

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.

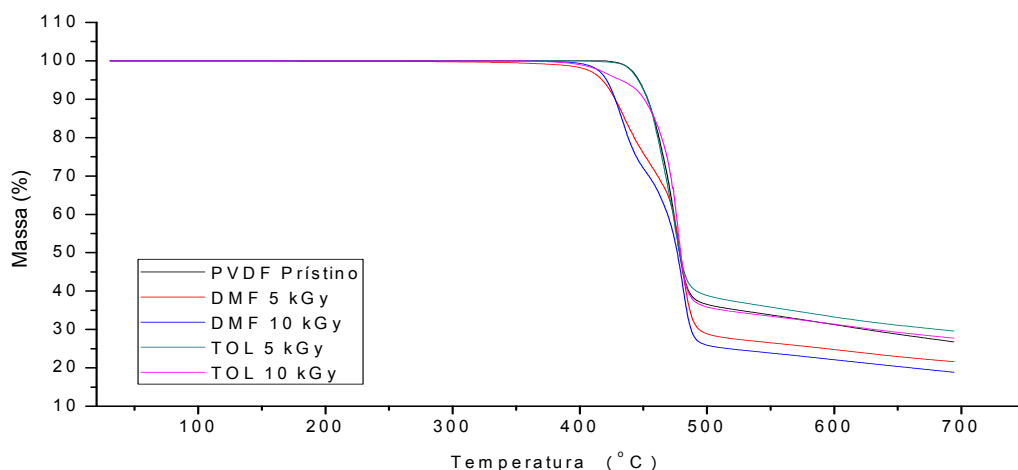


Fig. 2 – Curvas termogravimétricas do PVDF prístino e enxertados.

Essa nova etapa é atribuída ao estireno enxertado e quanto maior a enxertia, mais acentuada a perda de massa. Para as amostras irradiadas com tolueno como solvente esse novo evento foi mais discreto, com comportamento térmico bastante próximo ao do PVDF prístino, devido à menor quantidade de estireno enxertado.

As curvas de DSC representadas na Fig. 3 apresentam uma pequena diferença na temperatura de fusão, todas as amostras apresentando picos ao redor de 166 °C, entretanto, é possível visualizar um pequeno ombro na região de 100 °C para as amostras enxertadas em presença de DMF que não está presente no polímero prístino. Isso pode ser atribuído à presença de pequenas regiões organizadas de poliestireno, pois se sabe que este apresenta temperatura de transição vítrea ao redor de 100 °C<sup>(14)</sup>, fato que não é observado claramente nas outras amostras.

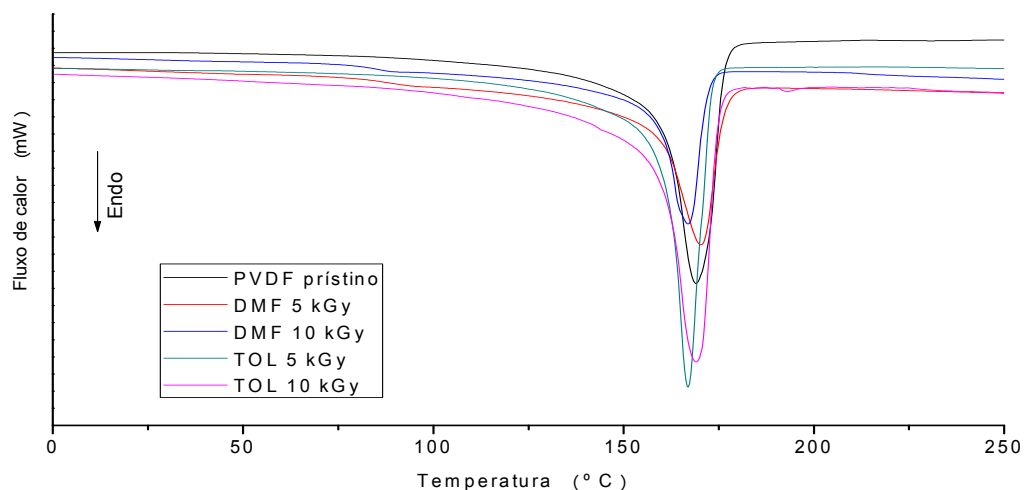


Fig. 3 – Curvas de DSC do PVDF prístino e enxertadas.

Os espectros de infravermelho do PVDF prístino e enxertados em presença de estireno com tolueno e DMF como solventes, para as doses de 5 e 10 kGy estão representados na Fig. 4. É possível notar que a intensidade dos picos aumentou com o aumento do grau de enxertia, sendo que os espectros das amostras enxertadas em tolueno praticamente se sobrepõem ao do polímero prístino.

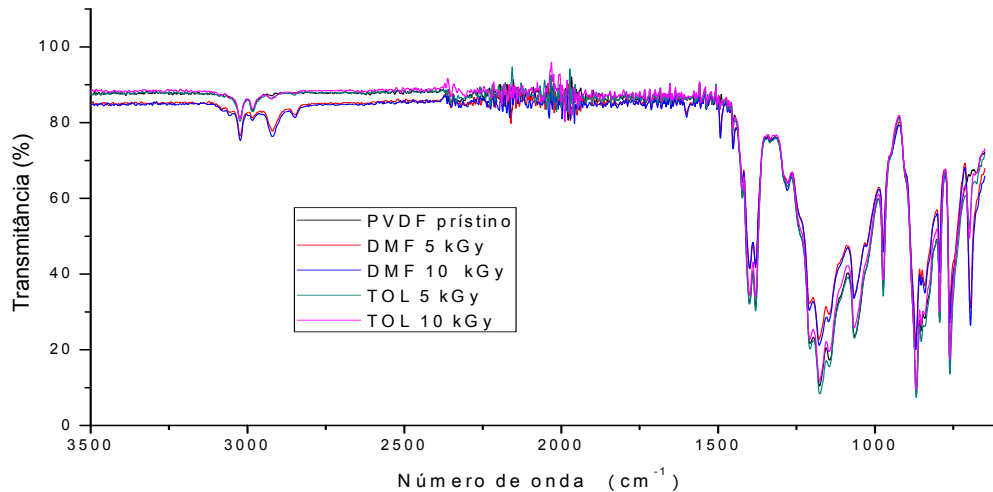


Fig. 4 – Espectro infravermelho das amostras de PVDF prístino e enxertadas.

Por meio dos espectros é possível notar novos picos, característicos do estireno nas regiões de  $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ , atribuído a vibração de estiramento da ligação  $=\text{C-H}$  do grupo estirênico,  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  atribuídas respectivamente ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo alifático  $\text{CH}_2$  do estireno,  $1600\text{ cm}^{-1}$  atribuído a vibração de  $\text{C}=\text{C}$  do esqueleto do anel estirênico,  $1450\text{-}1490\text{ cm}^{-1}$  atribuído a deformação no plano do esqueleto  $\text{C}=\text{C}$  do estireno <sup>(12)</sup> e a banda em  $690\text{ cm}^{-1}$  da vibração do anel aromático do estireno enxertado <sup>(15)</sup>.

## CONCLUSÕES

Pelos resultados de DOG verificou-se um maior rendimento de enxertia quando o DMF foi 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. SCHEINBEIN, J. I. Poly(vinylidene fluoride). In: MARK, J. E. (Ed.) ***Polymer Data Handbook***, Oxford University Press, New York, 1999, p. 949-955.
14. PU, Z. Polystyrene. In: MARK, J. E. (Ed.) ***Polymer Data Handbook***, Oxford University Press, New York, 1999, p. 829-836.
15. 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(VINYLDENE FLUORIDE) FILMS BY GAMMA IRRADIATION

### ABSTRACT

*Radiation induced grafting of styrene onto poly(vinylidene fluoride) (PVDF) was studied owing to the crescent interest in use of grafted films to produce membranes with ion exchange capability. A Cobalt-60 source was used, with doses of 5 and 10 kGy, at dose rate of 5 kGy.h<sup>-1</sup>, at room temperature, inert atmosphere and according to the simultaneous method. Solutions of styrene/toluene (1:1, v/v) and styrene/N,N-dimethylformamide (DMF) (1:1, v/v) were used. The films were characterized by FT-IR spectroscopy (Infrared Spectroscopy), Differential Scanning Calorimetry (DSC), Thermogravimetric Measurement (TG) and the degree of grafting (DOG) were calculated gravimetrically. Results shown that in studied conditions, DMF allow greatest DOG than toluene and that increasing the irradiation dose correspond an increase in DOG. Infrared and thermal analyses confirmed the presence in the grafted polymers.*

Key- words: radiation induced grafting, styrene, poli(vinylidene fluoride).