

# ESTUDO DA SÍNTESE DO COPOLÍMERO OLEFÍNICO À BASE DE POLITETRAFLUOROETILENO (PTFE) POR MEIO DA ENXERTIA INDUZIDA POR RADIAÇÃO GAMA

Hélio Fernando Rodrigues Ferreto e Luis Filipe Carvalho Pedroso de Lima

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP  
[hferreto@ipen.br](mailto:hferreto@ipen.br)

## Resumo

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. O método de enxertia empregado neste trabalho foi por via indireta, que consiste na pré-irradiação do polímero para promover o aparecimento de radicais livres. A matéria prima utilizada neste trabalho é constituída por aparas, provenientes da indústria de manufatura de peças em PTFE. As aparas são processadas obtendo-se um pó, que é irradiado em um recipiente sob atmosfera inerte (nitrogênio), e posteriormente, adicionado a um monômero de olefina. Foi utilizado o irradiador industrial de  $^{60}\text{Co}$  da empresa EMBRARAD. As variáveis estudadas foram a dose de irradiação, o tipo e a percentagem de monômero enxertado. Utilizaram-se os métodos de análise por espectroscopia na região do infravermelho (FT-IR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) para caracterizar o PTFE, o copolímero e a enxertia. A técnica de enxertia permite obter um copolímero, com propriedades adicionais em relação ao polímero matriz (PTFE), e assim, a sua utilização em uma atividade específica que, neste caso, é a melhoria da extrusabilidade do polietileno linear de baixa densidade (LLDPE).

## 1. Introdução

A utilização da radiação gama para modificação de polímeros comerciais, adicionando outro monômero e, com isso, dar novas propriedades físico-químicas e mecânicas, denomina-se enxertia, técnica largamente estudada. A técnica consiste em promover o aparecimento de radicais livres, via radiação gama, com a cisão da cadeia polimérica e posterior contato com o monômero, reagindo e formando ramificações. Com adição do monômero ao polímero obtém-se um copolímero que passa a ter as propriedades do monômero enxertado sem prejuízo das propriedades iniciais.

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 [1].

Neste trabalho foi realizada a enxertia induzida por radiação de 1,3-butadieno ao PTFE micronizado, reciclado de aparas industriais. O copolímero enxertado produzido por este método apresenta potenciais usos industriais, incluindo sua aplicação como aditivo de processamento para a extrusão do polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). Dados publicados sobre a ação deste aditivo mostram que o PTFE age como um facilitador de fluxo

junto às paredes da extrusora, enquanto que os grupos laterais formados pela enxertia do 1,3-butadieno formam áreas de afinidade com o LLPDE [2].

## 2. Metodologia aplicada

### 2.1.1. Materiais

O PTFE reciclado foi adquirido 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 sofrem um pré-tratamento que consiste em lavar com um desengordurante e micronizar via radiação gama, obtendo-se 80% das partículas menor que 2 microns.

O monômero 1,3-butadieno e o gás inerte N<sub>2</sub> são de grau de pureza > 99,9 % adquiridos da White Martins S.A.

Os recipientes utilizados para irradiação foram sacos plásticos de nylon que têm estanqueidade ao oxigênio e ao monômero.

Para irradiação das amostras utilizou-se o irradiador industrial de cobalto 60 da 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).

### 2.1.2. Métodos

#### 2.1.2.1. Métodos de enxertia

O método de enxertia empregado foi o indireto, ou seja, o polímero é irradiado na ausência do monômero sob atmosfera inerte de N<sub>2</sub>. Depois de criar os sítios ativos, somente então a matriz polimérica é colocada em contato com o monômero.

O processo consta de três fases:

- A *iniciação* consiste na irradiação da amostra para produção de radicais. As amostras de 25 e 100 g do PTFE reciclado foram irradiadas com doses especificadas de 20, 50 e 100 kGy à temperatura ambiente, com taxa de dose de 5 kGy/h;
- A *propagação* corresponde à enxertia do monômero no PTFE. Após a irradiação adiciona-se monômero em excesso, permanecendo em contato com o PTFE irradiado por 10 dias;
- A *terminação*, na qual se aquece a amostra a fim de eliminar os radicais livres remanescentes. Esta etapa consiste num tratamento térmico em uma estufa, inicialmente por 1 hora a 100 °C e depois mais 1 hora a 140 °C.

O novo material polimérico assim obtido será denominado "PTFE enxertado".

#### 2.1.3. Caracterização do PTFE reciclado e do PTFE enxertado [3]

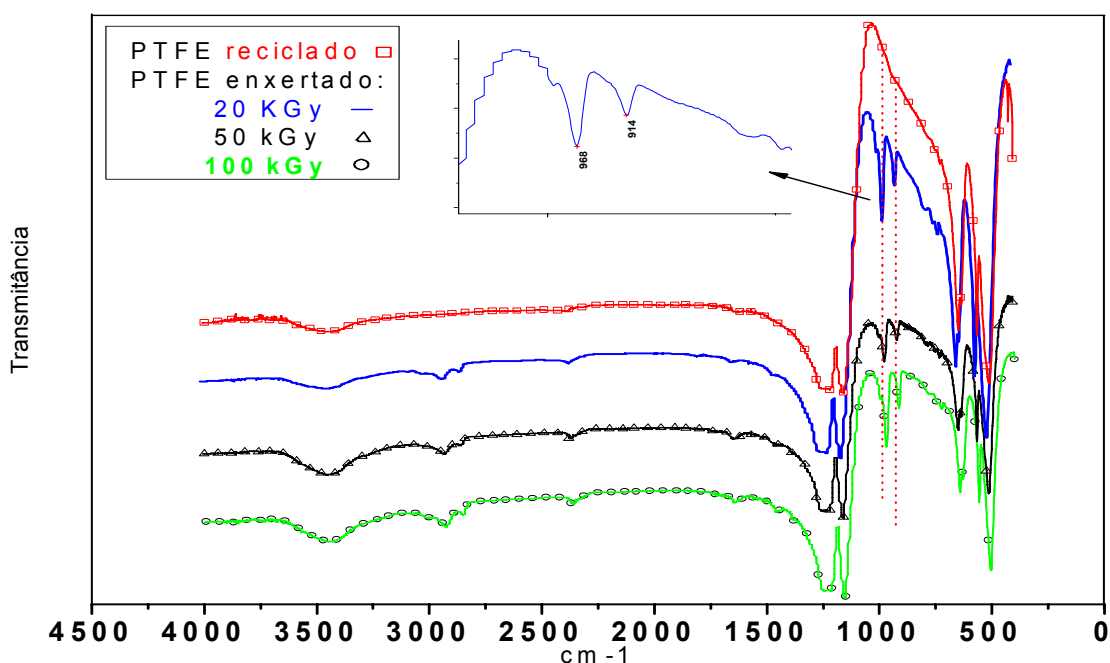
- Análise por calorimetria diferencial de varredura (DSC) no aparelho DSC 822e (Mettler Toledo, Alemanha);
- Análise termogravimétrica (TGA) no aparelho TGA/SDTGA 851e (Mettler Toledo, Alemanha);
- Análise por espectroscopia na região do Infravermelho (FT-IR), feita no aparelho Nexus 870 FT-IR (Thermo Nicolet, USA).

### 3. Resultados e Discussões

#### 3.1.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia na região do infravermelho permite acompanhar, por meio da energia absorvida pelas espécies atômicas ou moleculares, as alterações na cadeia polimérica do substrato, devido à enxertia na cadeia do PTFE e assim, avaliar a influência da irradiação no PTFE, e da adição de monômeros.

Na figura 1 os espectros apresentados são das amostras de PTFE reciclado e de PTFE enxertado segundo o processo descrito anteriormente. Apresentam-se nas curvas da figura 1, as bandas correspondentes às vibrações de deformação axial, simétrica e assimétrica, do grupo  $-CF_2$  do PTFE, na região de número de onda em torno de 1150 e 1240  $cm^{-1}$ , respectivamente, assim como as propriedades de polarização nas bandas de 640 e 556  $cm^{-1}$ . Nos espectros do PTFE enxertado, além das bandas correspondentes ao PTFE, observam-se ainda as bandas de  $-C=CH$  e  $-CH$ , de número de onda ao redor de 1060 e 861  $cm^{-1}$ , respectivamente. Estas bandas confirmam a ocorrência da enxertia do 1,3-butadieno na matriz do PTFE [4,5].

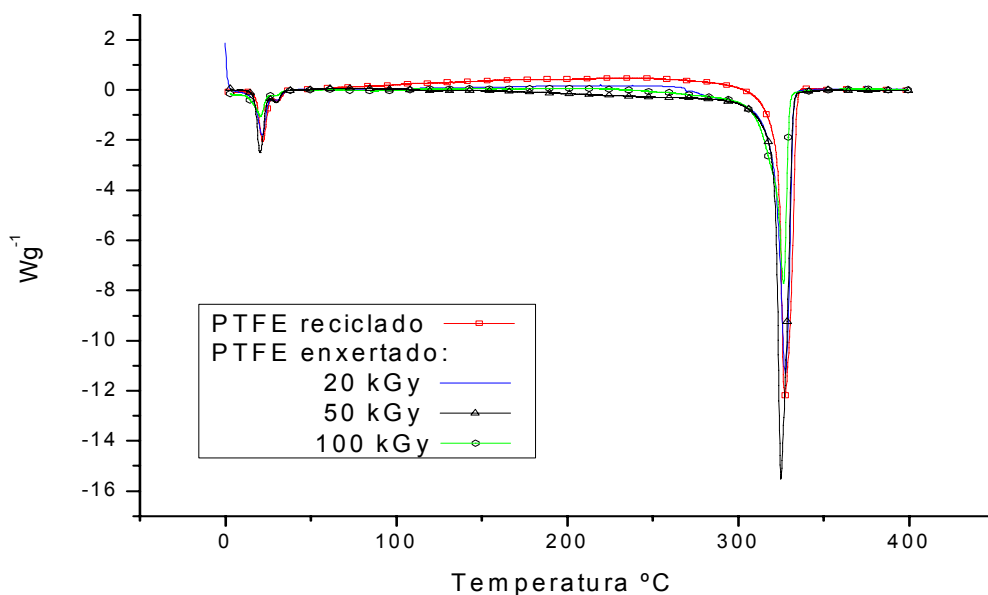


**Figura 1.** Espectros FT-IR do PTFE reciclado e do PTFE enxertado com doses de 20, 50 e 100 kGy. Intervalo de número de onda entre 400 a 4000  $cm^{-1}$ .

### 3.1.2. Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Por meio desta técnica, podem ser estudadas as transições térmicas do polímero; as temperaturas de transição vítrea e de fusão para a caracterização de polímeros.

Na figura 2 são apresentadas as curvas de DSC das amostras de PTFE reciclada e de PTFE enxertado. Observa-se nas amostras irradiadas uma maior energia gasta para fusão que se deve à influência da radiação, que provoca a cisão da cadeia principal e a formação de ligações cruzadas neste material [6].

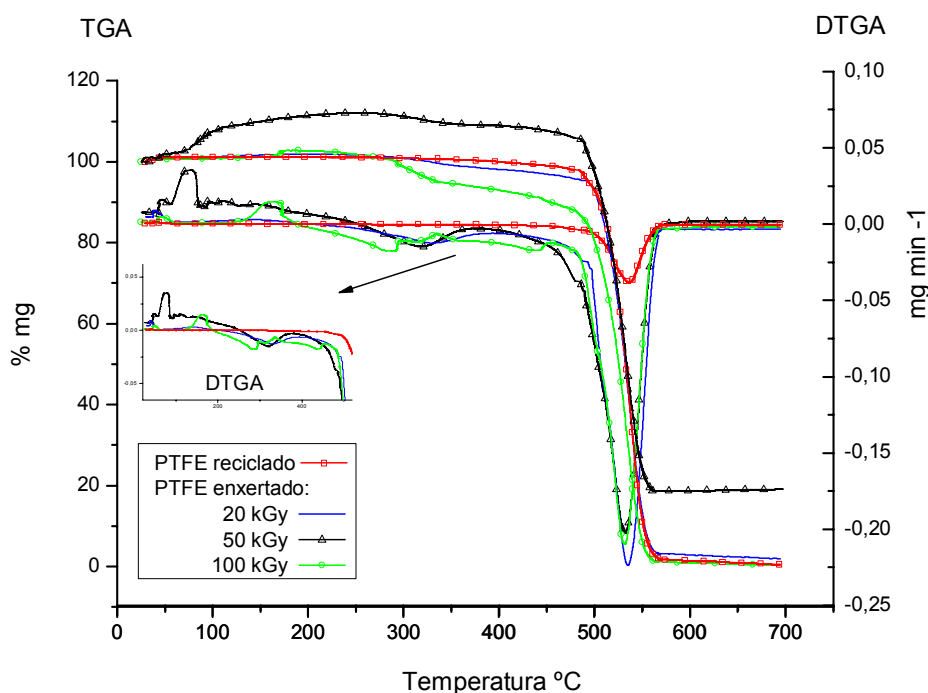


**Figura 2.** DSC do PTFE reciclado e do PTFE enxertado com doses de 20, 50 e 100 kGy. Aquecidas de 0 a 400  $^{\circ}C$  ( $10^{\circ}C\ min^{-1}$ ) em cadinho de alumínio.

### 3.1.3. Análise Termogravimétrica (TGA e DTGA)

Por análise termogravimétrica pode-se determinar a temperatura em que um sistema polimérico sofre degradação pela perda de massa. Este sistema é submetido a um programa de aquecimento, num intervalo de temperatura com uma velocidade controlada de aquecimento e sob atmosfera inerte ou oxidativa.

Na figura 3 apresentam-se os perfis da TG e DTGA da amostra PTFE reciclada e PTFE enxertado. Com esta técnica foi possível observar uma alteração no gráfico que demonstra a presença dos monômeros enxertados. No gráfico se observam três efeitos, o primeiro corresponde a um aumento de massa em torno da temperatura de 100 a 150  $^{\circ}C$  devido à oxidação das ligações duplas  $-C=C-$ , em seguida, a degradação das ligações  $-CH$ ,  $-CH_2$  e, por último, a degradação do PTFE [7].



**Figura 3.** Curvas de TGA e DTGA do PTFE reciclado e do PTFE enxertado com doses de 20, 50 e 100 kGy. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) sob atmosfera de O<sub>2</sub>.

### Conclusão

As amostras de PTFE recicladas foram irradiadas e enxertadas com o monômero de 1,3-butadieno. As medidas de espectroscopia na região de infravermelho evidenciaram este fato pelas bandas de absorção característica de  $-C=CH_2$  e  $-CH_3$ , número de onda ao redor de 1060 e 861  $cm^{-1}$ , respectivamente.

As amostras de PTFE enxertadas apresentaram 7 a 15 % de perda de massa, antes do início da degradação do PTFE, mostrando que uma massa de voláteis foi adicionada à matriz polimérica principal (PTFE).

### Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao Instituto de Pesquisas Energética e Nucleares (Centro de Química e Ambiental) a ajuda, por fornecer prontamente as ferramentas necessárias para execução deste trabalho.

## Referência

1. Chen, W.K.W. and Mesrobian, R.B. *Studies on graft copolymers derived by ionizing radiation*. J. Polym. Science, **vol. 23**, (104), pp. 903, 1957.
2. E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY. George R. Chapman Jr., Donnan E. Priester, Charles W. Stewart; Robert E. Tarney. Fluoropolymer process aids containing functional groups. Patent WO 91/05013. 18 Apr. 1991.
3. Sebastião V. Canevarolo Jr. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo; Artiber Editora, 2003.
4. Lin-Vien D., Colthup N. B., Fateley W. G., Grasselli J. G. *The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*. pp. 475, 1991.
5. Ling C. Y., Krimm S. *Infrared Spectra of High Polymers. III. Polytetra-fluoroethylene and Polychlorotrifluoroethylene*. Journal of Chemical Physics, **vol. 25**, num. 3 Set. 1956.
6. Abdou S. M. and Mohamed R. I. *Characterization of structural modifications polytetrafluoroethylene induced by electron beam irradiation*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. **Vol. 63** pp. 393-398, 2002.
7. Oshima A., Ikeda S., Katoh E. e Tabata Y. *Chemical structure and physical properties of radiation-induced crosslinking of polytetrafluoroethylene*. Radiation Physics and Chemistry. **Vol. 62** pp. 39-45, 2001.