

## **CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE POLIPROPILENO MODIFICADOS PARA USO COMO MEMBRANA TROCADORA DE PRÓTONS**

H. A. Zen<sup>1</sup>, A. N. Geraldes<sup>1</sup>, D. F. Parra<sup>1</sup>, A. B. C. Geraldo<sup>1</sup>, S. G. Araujo<sup>1</sup>,  
A. B. Lugão<sup>1</sup>, M. Linardi<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 - CQMA, Butantã, São Paulo - SP, CEP: 05508-000. E-mail: ablugão@ipen.br

### **RESUMO**

*Este trabalho apresenta resultados da enxertia em filmes de polipropileno (PP) a partir do uso radiação química ionizante em presença de monômero de estireno. O estireno foi utilizado em solução de tolueno nas proporções de 100%, 80% e 20% de estireno. As amostras foram irradiadas em fonte de cobalto - 60 em doses de 40 e 80 kGy. Para caracterização das amostras utilizaram-se as técnicas de análise térmica TGA e DSC, Espectroscopia no Infravermelho (IR) e determinação do grau de enxertia (DOG). Os resultados de DOG revelaram a enxertia confirmada pela IR o que na maioria dos casos torna o filme menos resistente à degradação térmica.*

Palavras-chave: polipropileno, enxertia, célula a combustível

### **INTRODUÇÃO**

Há um grande interesse atualmente em célula a combustível de membrana trocadora de prótons (PEMFC) para todos os tipos de aplicações: estacionária, móvel e portátil.

A PEMFC é silenciosa, pois a emissão de ruído é muito baixa, possui alta eficiência e confiabilidade, tem baixa ou nenhuma emissão de poluentes e tem flexibilidade ao combustível (podendo ser o hidrogênio, o metanol ou o etanol). Os principais componentes da célula a combustível são: eletrodos (cátodo e ânodo) e o eletrólito.

O eletrólito deste tipo de célula é a membrana trocadora de prótons (PEM), que é um dos principais componentes da célula, pois além de transportar as espécies iônicas envolvidas nas reações eletroquímicas tem como funções prevenir a condução

eletrônica e separar os gases de alimentação.

O Nafion<sup>®</sup> (fabricado pela Du Pont) é o material utilizado como membrana trocadora de prótons na PEMFC devido a sua estabilidade química e por ser viável comercialmente. Porém devido ao seu alto custo, vários estudos são realizados para o desenvolvimento de novas membranas que tenham um desempenho semelhante ou superior ao Nafion<sup>®</sup> e com custo reduzido.

Polímeros fluorados têm sido utilizados para o desenvolvimento de novas membranas fluoradas, como por exemplo: Poli(arileno eter)s sulfonada <sup>(1)</sup>, PTFE e subsequente sulfonação <sup>(2)</sup>, Poliestireno Sulfonado enxertado com compósito de polipropileno <sup>(3)</sup>.

O polipropileno (PP) é um termoplástico semi-cristalino e conhecido por seu baixo custo, sua elevada resistência química e a solventes, por ser fácil de moldar e de colorir, por possuir alta resistência à fratura por flexão ou fadiga, ter boa resistência ao impacto e estabilidade térmica. Porém devido a maior sensibilidade à luz Ultravioleta (UV) e a agentes de oxidação sofre degradação com maior facilidade.

Várias são as aplicações deste polímero, tais como em brinquedos, recipientes para alimentos, remédios, produtos químicos, carcaças para eletrodomésticos, fibras, material hospitalar esterilizável, peças automobilísticas e em recentes estudos como membrana para uso em célula a combustível.

Devido à natureza hidrofóbica do PP e à ausência de grupos funcionais reativos em sua estrutura molecular alguns problemas podem surgir em certas aplicações. A modificação do PP pelo processo de enxertia do monômero reativo é considerada um dos principais processos para superar esses problemas. A reação de copolimerização por enxertia é geralmente realizada por processos químicos, fotoquímicos ou por radiação. As técnicas de radiação mais utilizadas são: feixe de elétrons <sup>(4)</sup>, feixe de prótons <sup>(5)</sup>, raios gama <sup>(6)</sup>, luz ultravioleta <sup>(7)</sup>. Essas técnicas permitem a criação uniforme e rápida de sítios ativos ao longo da cadeia polimérica sem a contaminação das amostras.

Sabe-se que 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: cisão da cadeia, degradação do material e reticulação. Geralmente ocorrem os três efeitos durante o processo e o predominante dependerá de fatores como estrutura química e morfológica do polímero, o meio em que ocorre a radiação (atmosfera

inerte ou não), temperatura, entre outros.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Materiais

A empresa Braskem forneceu o filme de polipropileno de 40µm de espessura. O monômero de estireno (Merck) foi misturado com tolueno (Merck) nas proporções: 1:0, 1:4 e 4:1 respectivamente.

O PP foi enxertado pelo processo de radiação simultânea, sob atmosfera de nitrogênio à temperatura ambiente, usando uma fonte de raios gama de Cobalto-60 operando a uma taxa de 10 kGy h<sup>-1</sup>.

Os filmes de PP foram imersos na solução do monômero e nitrogênio foi borbulhado por 15 minutos para garantir atmosfera livre de oxigênio e então submetidos à radiação nas doses 40 e 80 kGy. Após a irradiação, os filmes foram mantidos a temperatura ambiente e sob nitrogênio por 14 (amostra A), 21 (amostra B) e 28 (amostra C) dias.

Ao final de cada período foi realizado tratamento térmico em estufa a vácuo por 8h a 70 °C. Em seguida, foi feito o processo de extração em sistema Soxhlet usando acetona quente. Esta extração, feita por 12h, é realizada para a remoção de homopolímeros formados durante o processo de enxertia e do monômero que não reagiu. Após a extração os filmes foram secos em estufa a vácuo a 70 °C para eliminação do solvente residual e das impurezas nas amostras, até peso constante.

O grau de enxertia (DOG) foi avaliado nas amostras A, B e C que correspondem aos períodos de 14, 21 e 28 dias de reação após a irradiação.

Neste trabalho as amostras estarão identificadas de acordo com a dose absorvida, a concentração do monômero e o tempo de reação após a enxertia conforme descrito na tabela abaixo:

Tabela 1: Nomenclatura das amostras

Dose absorvida	Concentração (estireno:tolueno)	14 dias	21 dias	28 dias
40 kGy	1:0	A1	B1	C1
40 kGy	1:4	A2	B2	C2
40 kGy	4:1	A3	B3	C3
80 kGy	1:0	A4	B4	C4
80 kGy	1:4	A5	B5	C5
80 kGy	4:1	A6	B6	C6

## Caracterização

O grau de enxertia (DOG) foi determinado conforme a equação (A):

$$\%DOG = [(W_f - W_i) / W_i] \times 100 \quad (A)$$

onde  $W_i$  e  $W_f$  são as massas das amostras do PP antes e depois da enxertia, respectivamente.

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento Mettler-Toledo TGA / SDTA 851 com termobalança sob atmosfera de nitrogênio a uma vazão de  $50 \text{ ml min}^{-1}$ , variando a temperatura de 25 até  $700 \text{ °C}$  com taxa de aquecimento de  $10 \text{ °C min}^{-1}$ . As amostras de aproximadamente 8 mg foram analisadas em cadinhos de alumina.

A análise Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC) foi realizada sob atmosfera de nitrogênio na vazão de  $50 \text{ ml min}^{-1}$  com programa de aquecimento de  $-50$  a  $280 \text{ °C}$  a razão de  $10 \text{ °C min}^{-1}$ ; mantendo-se em  $280 \text{ °C}$  por 5 minutos; resfriando de  $280$  até  $-50 \text{ °C min}^{-1}$  a razão de  $50 \text{ °C min}^{-1}$ ; e reaquecendo de  $-50$  até  $280 \text{ °C}$  na razão de  $10 \text{ °C min}^{-1}$ . As amostras foram pesadas (entre 2 - 4mg) e acondicionadas em cadinho de alumínio.

Espectroscopia no Infravermelho foi realizada em um aparelho Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet S.A com amostras dos filmes cortadas em pedaços pequenos e analisadas. Os espectros de amostras não enxertadas e enxertadas foram registrados.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 abaixo mostra os valores de grau de enxertia (DOG) obtidos nas amostras preparadas de acordo com os procedimentos descritos no item Materiais.

Tabela 2: Valor do DOG para cada amostra de membrana.

Amostra	DOG	Amostra	DOG	Amostra	DOG
A1	29.5	B1	19.3	C1	17.9
A2	0	B2	0	C2	0
A3	16.3	B3	15.6	C3	15
A4	31	B4	36.4	C4	32.7
A5	0	B5	1.6	C5	2.3
A6	34.1	B6	28.3	C6	25.7

Nos filmes imersos em 100% de estireno é observado um decréscimo

constante do grau de enxertia quando o material é irradiado a 40 kGy, (amostras A1, B1 e C1). Esse fato pode estar relacionado com a diminuição no número de sítios ativos na estrutura polimérica com o decorrer do tempo. Pois neste caso o monômero não foi diluído em nenhum solvente que ajudaria na reação de enxertia. Porém, nas amostras irradiadas na dose de 80 kGy e preparadas com 100% de estireno houve um aumento até 21 dias de reação, sendo neste período obtido o maior valor de DOG (amostra B4) e de 21 para 28 dias houve um decréscimo no valor do grau de enxertia o que pode significar que ocorreram rearranjos moleculares dificultando a reação de enxertia.

Para os filmes preparados na proporção de 1:4 (estireno/tolueno) o grau de enxertia determinado foi muito baixo e na maioria dos casos não houve a enxertia. Neste caso como a quantidade de estireno foi muito baixa em relação ao tolueno é possível que o monômero não tenha enxertado na cadeia, mesmo com a criação de sítios ativos quando da irradiação do material. Apenas na dose de 80 kGy foi verificado um pequeno aumento em massa da membrana chegando após 28 dias a 2.3% em relação ao material puro (amostra C5).

Para os filmes preparados na proporção de 4:1 (estireno/tolueno) obtivemos o melhor resultado para as doses de 40 e 80 kGy após 14 dias de reação de enxertia (amostras A3 e A6).

Neste trabalho discutem-se os resultados das amostras com o maior grau de enxertia para cada dose em cada proporção de monômero.

Os gráficos 1, 2 e 3 mostram as curvas de degradação térmica do filmes de acordo com a proporção utilizada de estireno/tolueno.

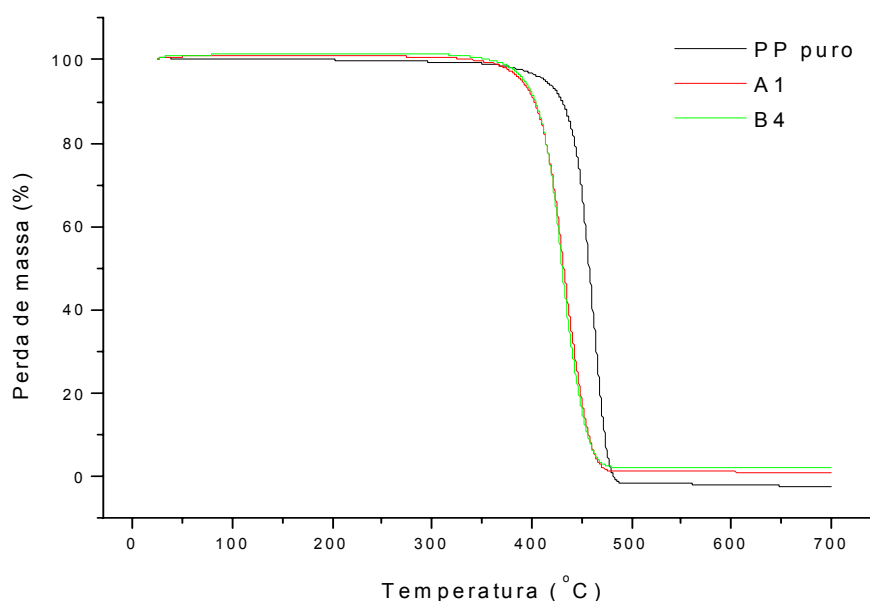


Figura 1: Curva termogravimétrica indicando a temperatura de degradação do PP puro e dos filmes modificados A1 (40 kGy) e B4 (80 kGy) na proporção 1:0.

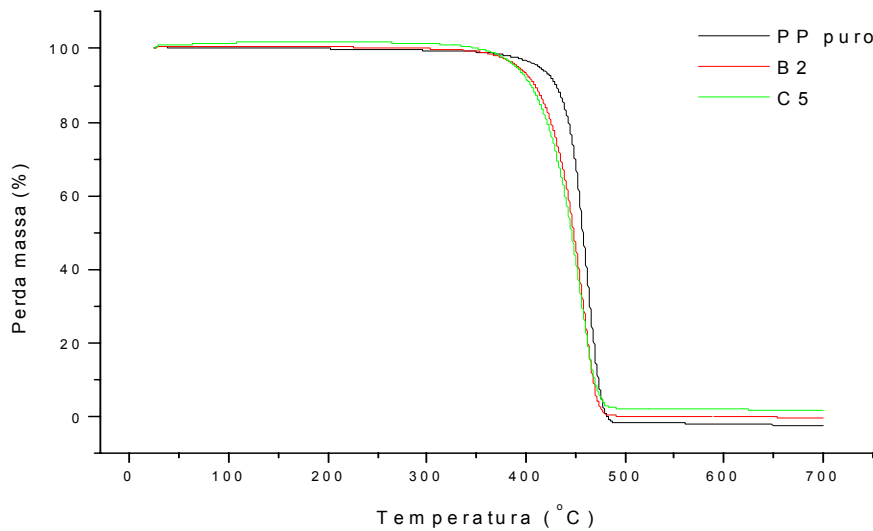


Figura 2: Curva termogravimétrica indicando a temperatura de degradação do PP puro e dos filmes modificados B2 (40 kGy) e C5 (80 kGy) na proporção 1:4.

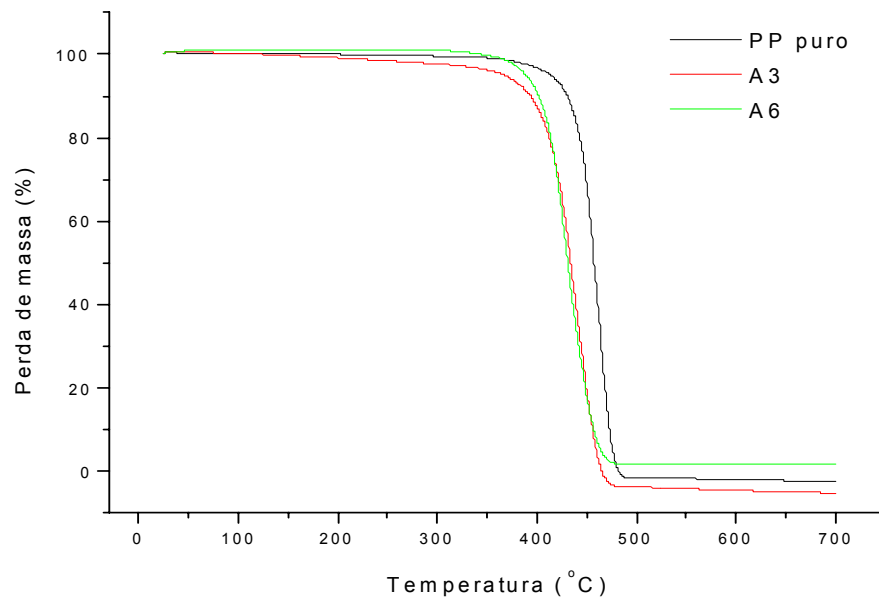


Figura 3: Curva termogravimétrica indicando a temperatura de degradação do PP puro e dos filmes modificados A3 (40 kGy) e A6 (80 kGy) na proporção 4:1.

Todas as curvas termogravimétricas apresentaram uma única etapa de degradação, isto pode indicar que não há presença de impurezas como água,

solvente e de monômero não reagido.

A Tabela 3 mostra os resultados das temperaturas iniciais e finais de degradação das amostras analisadas. A diferença de temperatura é chamada intervalo de reação e quanto menor for essa diferença mais estável termicamente é o material, porém isso não ocorreu neste trabalho.

De acordo com os resultados do intervalo de reação não é possível estabelecer uma relação de proporcionalidade entre a estabilidade térmica do material e a variação da concentração de monômero, porém verifica-se que na dose de 80 kGy (amostras B4, A6 e C5) essa diferença é menor que nas amostras irradiadas a 40 kGy, dentro da mesma proporção.

Observou-se que mesmo quando não há enxertia, como ocorreu na amostra B2, o material torna-se menos resistente à degradação térmica, pois a Tonset desta amostra é menor que a do material puro. Esta diminuição na estabilidade térmica é resultado da degradação que o polímero sofre quando submetido à radiação ionizante.

Tabela 3: Valores das temperaturas inicial e final de degradação

Amostra	T <sub>inicial</sub> / °C	T <sub>final</sub> / °C	T <sub>in</sub> - T <sub>fin</sub> / °C
Pura	435.05	467.8	32.75
A1	400.16	446.22	46.06
B2	417.35	462.23	44.88
A3	401.29	451.63	50.34
B4	400.44	441.16	40.72
C5	412.17	461.99	49.52
A6	397.65	445.83	48.18

T<sub>inicial</sub>: temperatura inicial de degradação; T<sub>final</sub>: temperatura final de degradação.

A Tabela 4 abaixo mostra dados parciais das análises de DSC. Esses dados são referentes às concentrações de 4:1 e 1:4 de solução estireno/tolueno.

Tabela 4: Resultados das análises de DSC

Amostra	T <sub>f</sub> / °C	T <sub>c</sub> / °C	H <sub>f</sub> / J g <sup>-1</sup>	X <sub>c</sub> / %
Pura	163.05	95.02	66.4	31.78
B2	162.44	99.34	42.3	20.3
A3	159.84	100.14	47.9	22.95
C5	161.43	100.2	8.7	4.14
A6	157.92	99.69	27.14	12.99

T<sub>f</sub>: temperatura de fusão; T<sub>c</sub>: temperatura de cristalização; H<sub>f</sub>: entalpia de fusão; X<sub>c</sub>: grau de cristalinidade

O valor da entalpia de fusão ( $\Delta H$ ) para o PP 100% cristalino é 209 J g<sup>-1</sup> (8). De acordo com esses dados preliminares pode-se perceber um decréscimo no grau de

cristalinidade do PP depois de ser modificado. Entretanto, os valores experimentais de temperatura de fusão ( $T_f$ ) não demonstraram uma mudança acentuada e estão próximos do valor encontrado na literatura de 165 °C<sup>(8)</sup>.

O PP é um polímero semi-cristalino e portanto tem sua morfologia modificada quando exposto ao processo de radiação. Este fato é atribuído aos mecanismos de degradação e de cisão das cadeias poliméricas<sup>(10)</sup>. Geralmente, devido à degradação química, o grau de cristalinidade ( $X_c$ ) do polímero aumenta, mas neste estudo provavelmente devido à reação de polimerização de enxertia o  $X_c$  do PP puro é maior que nos filmes modificados.

As Figuras 4,5 e 6 mostram os resultados da análise no Infravermelho e estão divididos de acordo com a concentração de monômero utilizada. Em todas estas figuras é possível identificar as bandas 2700-3000  $\text{cm}^{-1}$  característica do polipropileno que aparecem devido ao estiramento do grupo -CH, conforme descrito na literatura<sup>(9)</sup>.

Bandas características do estireno entre 3080 - 3010  $\text{cm}^{-1}$  e em 758  $\text{cm}^{-1}$  aparecem nos espectros dos filmes irradiados e enxertados a diferentes concentrações. Também são identificadas as bandas entre 1601 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  devido à deformação C=C do anel aromático.

Nestas análises no Infravermelho o que também pode ser verificado é a diferença de intensidade das bandas características do monômero enxertado. Essa relação de intensidade é proporcional ao grau de enxertia obtido na amostra. A intensidade do pico de estireno a 3080  $\text{cm}^{-1}$  é mais forte na amostra B4 a qual apresentou o valor maior de DOG, a amostra A6 tem intensidade média apresentando o DOG menor que a B4 e na amostra B2 o pico não aparece, pois não houve enxertia nesta amostra.

No espectro da amostra B2 (Figura 5) não é possível identificar as bandas características do estireno, pois a enxertia não ocorreu quando a amostra foi irradiada a 40 kGy e utilizada a concentração de 1:4. A diferença de intensidade das bandas e dos picos que estão presentes no espectro desta amostra é devida à degradação que o polímero sofre quando submetido à radiação gama.



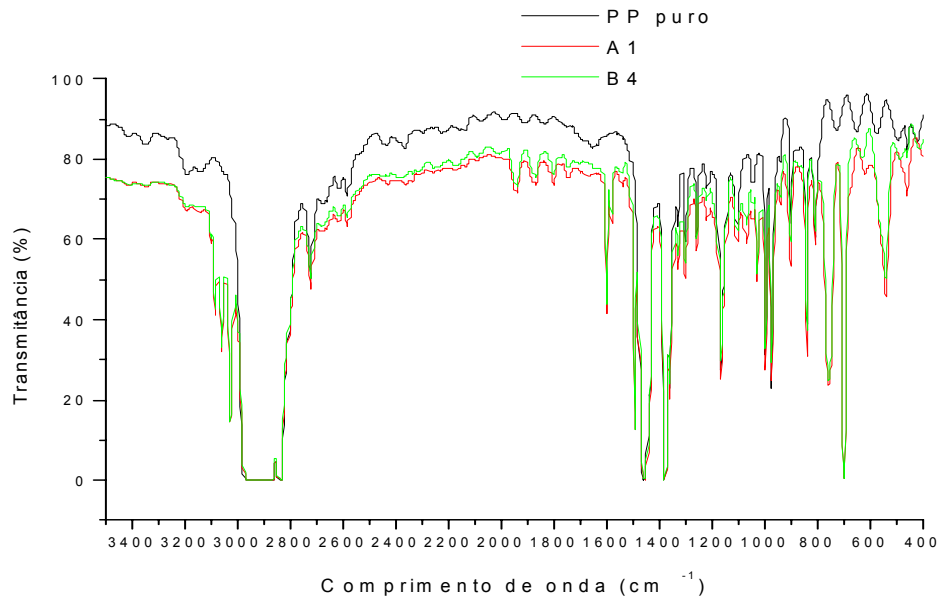


Figura 4: Espectros dos filmes de PP puro e modificado A1 (40 kGy) e B4 (80 kGy) na proporção 1:0

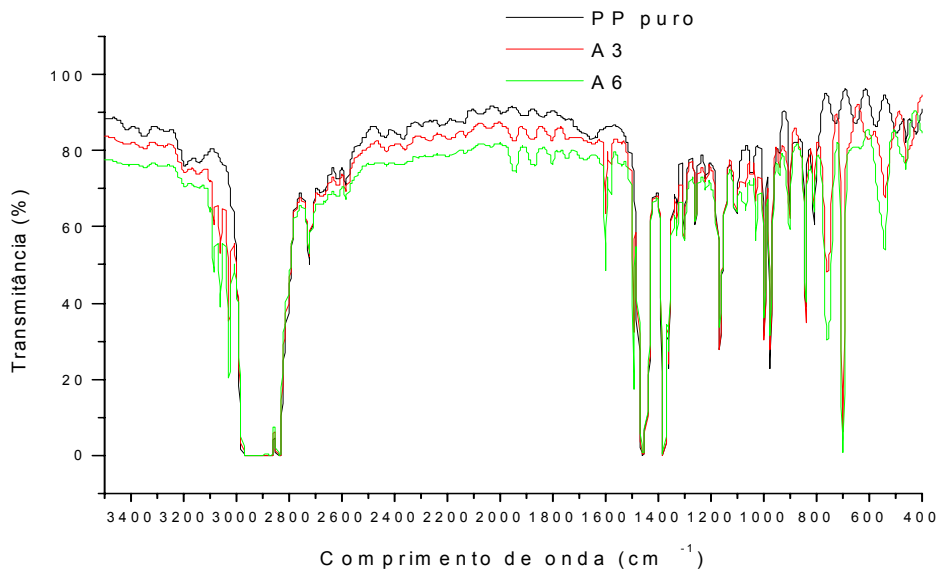


Figura 5: Espectros dos filmes de PP puro e modificado A3 (40 kGy) e A6 (80 kGy) na proporção 1:4.

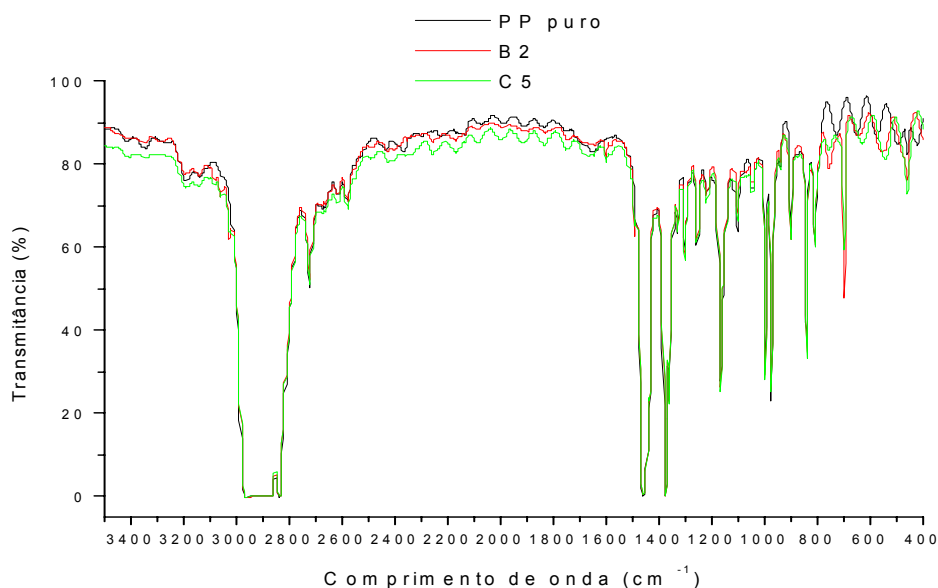


Figura 6: Espectros dos filmes de PP puro e modificado B2 (40 kGy) e C5 (80 kGy) na proporção 4:1.

## CONCLUSÕES

A enxertia do estireno foi identificada por espectroscopia no infravermelho com o aparecimento dos novos picos característicos de estrutura associada ao monômero enxertado. Também foi possível relacionar a intensidade dos picos com o valor de DOG determinado em cada membrana.

Verifica-se também que o aumento no DOG está diretamente relacionado com a dose de radiação. De acordo com a concentração de monômero utilizada o período ótimo para se obter o maior valor do DOG varia de 14 a 21 dias.

Pela análise de TG verifica-se que as membranas obtidas são menos estáveis termicamente em relação ao polímero de origem. Novos estudos, como a sulfonação das membranas enxertadas de PP, serão realizados para confirmar a aplicação ou não desta membrana em célula a combustível.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq, projetos números: 5071002004-2, 5052052004-1 e 133961/2005-2, ao técnico Eleosmar Gasparin e ao Centro de Ciências e Tecnologia

dos Materiais (CCTM) do IPEN.

## REFERÊNCIAS

1. Huang C. Y.; Chen C. L. The effect of plasma surface modification from a rotary plasma reactor on the styrene grafting onto a polypropylene surface. **Surface and Coatings Technology**, v.153, p. 194-202, 2002
2. Lee H. C.; Hong H. S.; Kim Y.M.; Choi S.H.; Hong M. Z.; Lee H. S.; Kim K. Preparation and evaluation of sulfonated-fluorinated poly (arylene ether)s for a proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). **Electrochimica Acta**, v. 49, p. 2315-2323, 2004
3. Yamaki T., et. al, Radiation grafting of styrene into crosslinked PTFE films and subsequent sulfonation for fuel cell application. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 67, p. 403-407, 2003
4. Bae B.; Kim D. Sulfonated polystyrene grafted polypropylene composite electrolyte membranes for direct methanol fuel cells. **Journal of Membrane Science**, v. 220, p. 75-87, 2003
5. Chen J.; Yang L.; Chen L.; Wu M.; Nho Y. C.; Kaetsua I. An Interesting grafting reactivity of EB preirradiated polypropylene film. **Radiation Physics and Chemistry**, v.69, p. 149-154, 2004
6. Mazzei R.; Tadey D.; Smolko E.; Rocco C. Radiation grafting of different monomers onto PP foils irradiated with a 25 MeV proton beam. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, v.208, p. 411-415, 2003
7. Izumi Y.; Nagaike H.; Tabuse S.; Yoshida Y.; Tagawa S. Radiation grafting of styrene onto polyethylene. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 62, p. 83-88, 2001
8. C. G. Mothé; A. D. Azevedo, **Análise Térmica de Materiais**, Ieditora, São Paulo, 2002
9. Lin-Vien, D., et. al, **The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules**, Academic Pr , 1991
10. Otaguro H.; Artel B. W. H.; Parra D. F.; Cardoso E. C. L.; Lima L. F. C. P. ; Lugão A. B. Comportamento do Polipropileno em presença de monômeros trifuncionais no estado fundido e sua influência na morfologia. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 14, n. 2, p. 99 - 104, 2004

## CHARACTERIZATION OF POLYPROPYLENE FILMS MODIFIED FOR USING AS ION EXCHANGE MEMBRANE

### ABSTRACT

This paper presents previous results of polypropylene films modified by graft process via ionising radiation. The styrene monomer was used in the graft process in presence of toluene as 100%, 80% and 20% proportions of styrene. The samples were irradiated in a cobalt-60 source at 40 and 80 dosis. The TGA, DSC, FTIR characterizations were made and degree of grafting (DOG) was determinate. The results of DOG were confirmed by the FTIR analysis although the most samples were less thermal stable.

*Key-words:* polypropylene, graft process, fuel cell