

CARACTERIZAÇÃO POR FTIR E TG/DTG DO COPOLÍMERO POLITETRAFLUOROETILENO-g-1,3 BUTADIENO

H. F. R. Ferreto; L. F. C. P. Lima; D. F. Parra; A. B. Lugão

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN - Centro de Química e Meio Ambiente, Av. Lineu Prestes, 2242, 05508-900 Butantã, São Paulo, SP.

E-mail: hferreto@ipen.br

RESUMO

O copolímero politetrafluoroetileno-g- 1,3-butadieno é obtido por meio da irradiação do politetrafluoroetileno (PTFE) reciclado sob atmosfera inerte e, posterior, adição do monômero 1,3-butadieno. A irradiação do PTFE reciclado é para obter os radicais livres visando à enxertia do monômero na matriz polimérica (PTFE). Os resultados foram confirmados pela espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e análise termogravimétrica (TG/DTG). Foram obtidos os espectros do copolímero PTFE-g-1,3-butadieno, no intervalo de número de onda entre 400 e 4000 cm^{-1} , no qual foram observadas as bandas características do PTFE e as absorções característica de $-\text{CH}$, $=\text{CH}$ and $=\text{CH}_2$, número de onda 2930, 1060 e 861 cm^{-1} , que representam o 1,3-butadieno enxertado. Nas curvas de termogravimetria TG/DTG obtidas sob aquecimento de 25 a 700 $^{\circ}\text{C}$, a 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera de O_2 obtiveram-se, primeiramente, a decomposição do 1,3-butadieno e, posteriormente, a decomposição do PTFE. Com estes dois métodos de análise foi possível caracterizar o copolímero.

Palavras-chave: politetrafluoroetileno, enxertia, FTIR.

INTRODUÇÃO

A utilização da radiação gama para modificação de polímeros comerciais, adicionando monômeros e, com isso, dar novas propriedades físico-químicas e

mecânicas, denomina-se enxertia, técnica largamente estudada. Esta 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 conhecido desde 1957 quando Chen e Mesrobian estudaram o mecanismo de copolimerização por enxertia induzida pela radiação ^(1,2).

Neste trabalho foi realizada a enxertia induzida por radiação de 1,3-butadieno ao PTFE micronizado, reciclado de aparas industriais, obtendo-se o copolímero PTFE-g-1,3 butadieno. O objetivo deste trabalho é obter e caracterizar o copolímero pela técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) e pela observação da curva de degradação térmica do copolímero obtida por análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG).

MATERIAIS E MÉTODOS

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 N₂ 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).

Métodos

A obtenção do copolímero foi por meio de enxertia via indireta, ou seja, o polímero é irradiado na ausência do monômero sob atmosfera inerte. Somente após criados os sítios ativos, a matriz polimérica é colocada em contato com o monômero.

O processo consta de três etapas:

A **iniciação** que 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** que corresponde à enxertia do monômero no PTFE. Após a irradiação adiciona-se monômero em excesso, permanecendo em contato com o PTFE irradiado por 12 dias.

A **terminação** que é a etapa na qual se aquece a amostra a fim de obter a recombinação e a eliminação dos 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. Este tratamento é realizado no próprio dispositivo de irradiação para evitar a contaminação com oxigênio.

As amostras foram todas retiradas no dia em que terminou a irradiação e a adição do monômero ocorreu sempre 1 dia após a irradiação. Este procedimento é considerado adequado uma vez que, uma das características do PTFE, é manter os radicais livres por um longo tempo, sendo a meia vida dos radicais livres à temperatura ambiente de 1000 horas⁽³⁾.

O novo material polimérico assim obtido será denominado "PTFE-g-1,3 butadieno".

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR)⁽⁴⁾

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IR), é uma das técnicas mais importantes para a determinação da estrutura molecular de um composto.

A radiação na região do infravermelho corresponde à parte do espectro eletromagnético, situada entre as regiões do visível e das microondas.

Uma molécula não é uma estrutura rígida. Os átomos que a constituem oscilam ou vibram em torno de suas posições de equilíbrio, com frequência da ordem de 10^{12} a 10^{14} Hz ou com comprimento de onda de 0,01 a 0,1 Å, o mesmo da radiação infravermelha. Dessa forma, haverá interação da referida radiação com as vibrações atômicas da molécula, chamadas vibrações moleculares.

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.

Os espectros na região de absorção no infravermelho (IR) foram obtidos a partir do PTFE reciclado e do copolímero PTFE-g-1,3 butadieno. Estes materiais são misturados com KBr, seco, e, posteriormente, prensados para preparar uma pastilha. O equipamento utilizado foi um espectrômetro da Thermo Nicolet, modelo Nexus 870 FT-IR, localizado no CCTM – IPEN.

Análise termogravimétrica (TGA) e termogravimetria derivada (DTG) ⁽⁴⁾

A termogravimetria é uma técnica da 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.

Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, à temperatura em que começam a se decompor, e acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição.

Algumas variações de massa não são observadas pela curva de TG. Fazendo-se a termogravimetria derivada (DTG) a partir das curvas de TG, que corresponde à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo (A) ou temperatura (B), a curva resultante é a derivada primeira da curva TG

$$\frac{dm}{dt} = f(T \text{ ou } t) \quad (A)$$

$$\frac{dm}{dT} = f(T \text{ ou } t) \quad (\text{B})$$

A partir das curvas obtidas pela TG foram traçadas as curvas DTG. Estas evidenciam as inflexões da TG e, portanto, sutis variações da massa são realçadas. Devido às sutilezas das curvas TG serem enfatizadas pelas curvas DTG, estas, de maneira geral, podem servir como características para um material novo, desconhecido ou padrão

As análises térmicas dos polímeros PTFE reciclado e do copolímero PTFE-g-1,3 butadieno, foram realizadas por termogravimetria, TG dinâmica, utilizando-se amostras na forma de pó. Por meio dessa técnica foi investigada a enxertia do monômero no PTFE. As amostras foram aquecidas a 10 °C/min a partir da temperatura ambiente até 700°C, sob fluxo de oxigênio, de 50 mL/min. O equipamento utilizado foi um analisador termogravimétrico da Mettler Toledo, modelo TGA/SDTGA 851e.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Seguindo-se a metodologia descrita anteriormente adicionou-se o monômero, 1,3-butadieno, até peso constante. Conforme se observa na figura 1, a partir de doze dias há uma pequena variação da enxertia diminuindo a formação do copolímero. Assim, admitiu-se para todos os experimentos que a fase de terminação se inicia após doze dias.

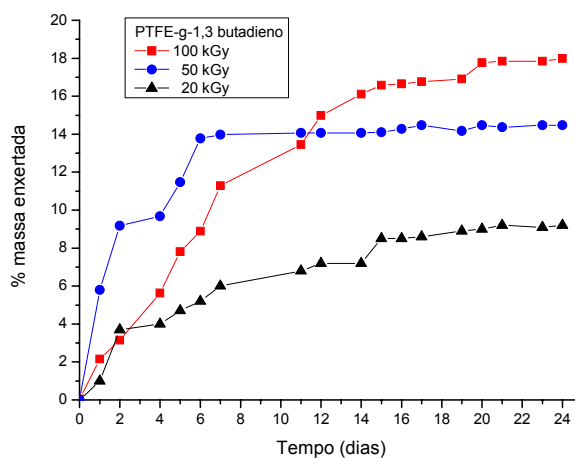


FIGURA 1 – Percentagem da massa enxertada (1,3-butadieno) em função do tempo para diferentes doses.

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 adição do monômero.

Na figura 2 os espectros apresentados são das amostras de PTFE reciclado e copolímero PTFE-g-1,3 butadieno, obtido a partir do PTFE reciclado e irradiado com doses de 20, 50 ou 100 kGy, ao qual foi adicionado o monômero 1,3-butadieno. Apresentam-se nas curvas da figura 2, 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 bandas de polarização em 640 e 556 cm^{-1} . Nos espectros do PTFE-g-1,3 butadieno, além das bandas correspondentes ao PTFE, observam-se ainda as bandas de $-CH$, $=CH$ e $=CH_2$, de número de onda ao redor de 2912, 968 e 914 cm^{-1} , respectivamente. Estes valores não são exatamente os correspondentes ao do 1,3-butadieno puro pois os grupos sofrem a influência da estrutura do PTFE. Estas bandas confirmam a ocorrência da enxertia do 1,3-butadieno na matriz do PTFE ^(5,6,7,8).

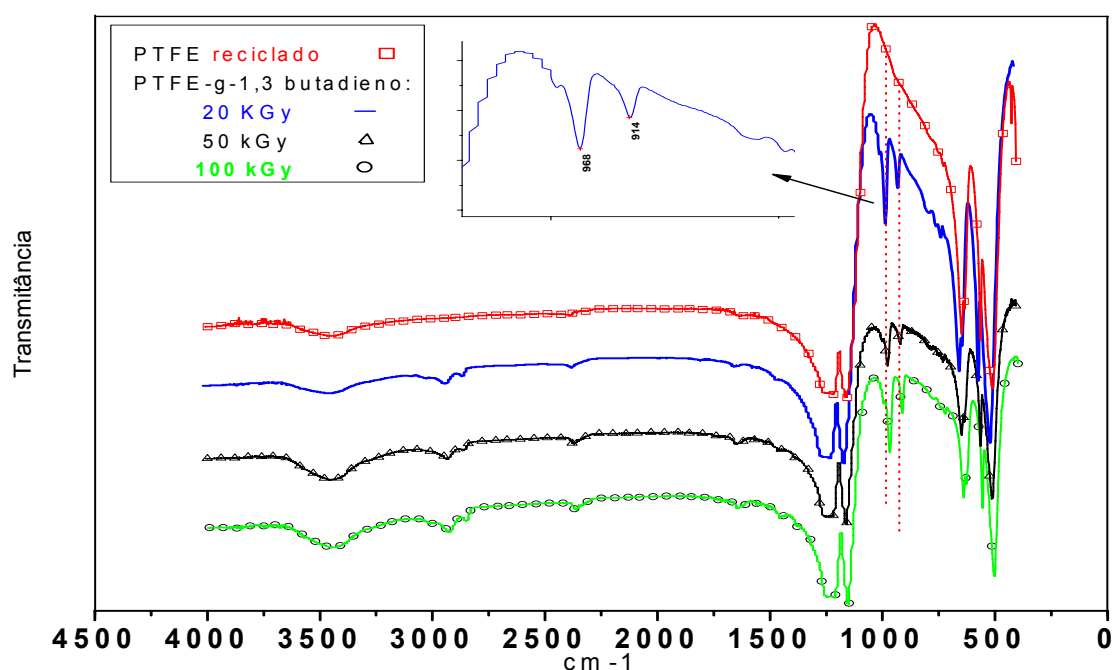


FIGURA 2 - Espectros FT-IR do PTFE reciclado e do copolímero PTFE-g-1,3 butadieno obtidos com doses de 20, 50 e 100 kGy. Intervalo de número de onda entre 400 a 4000 cm^{-1}

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 reciclado e PTFE-g-1,3 butadieno. Com esta técnica foi possível observar alteração no gráfico que demonstra a presença do monômero enxertado para obter o copolímero. No gráfico do PTFE reciclado se observa um único patamar até o início da degradação em torno 463 °C e nos gráficos para o copolímero PTFE-g-1,3 butadieno, tem-se três efeitos, o primeiro corresponde a um aumento de massa em torno da temperatura de 100 a 150 °C devido à oxidação das ligações duplas $-C=C-$, oriundas tanto da irradiação do PTFE quanto do monômero. Por volta de 250 °C observa-se, a degradação das ligações $-CH_3$, $-C=CH_2$ e, por último, a degradação da matriz polimérica principal do copolímero o PTFE ^(2,9,10).

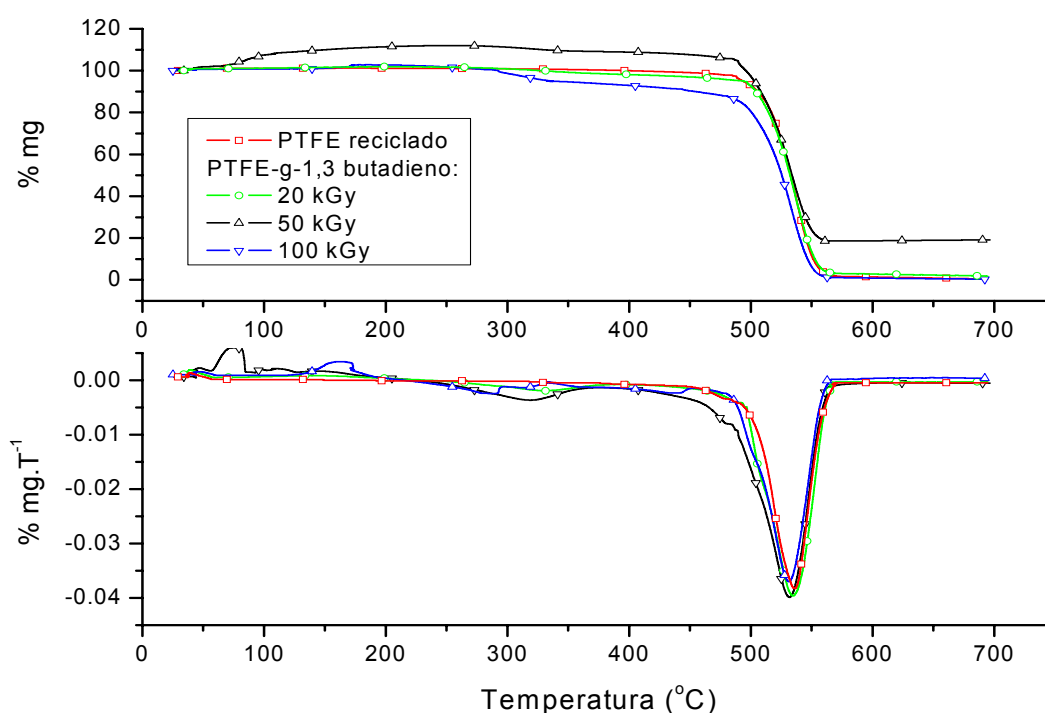


FIGURA 3 - Curvas de TG e DTGA em função da temperatura, do PTFE reciclado e PTFE-g-1,3 butadieno obtidos com doses de 20, 50 ou 100 kGy. Amostra em cadinho de alumina, aquecimento de 25 a 700 °C, a 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de O₂.

CONCLUSÕES

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

As amostras de PTFE-g-1,3 butadieno 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 Energéticas e Nucleares (Centro de Química e Ambiental) a ajuda, por fornecer prontamente as ferramentas necessárias para execução deste trabalho. Ao grupo da Dra. Sônia do CCTM – IPEN, pelo auxílio nas análises de IR.

REFERÊNCIAS

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. CHAPIRO, A. **High Polymers: Radiation chemistry of polymeric systems**. . New York, N. Y: In: MARK, H. and MARVELL, C. S.: Interscience, 1962, p 596-691
3. OSHIMA, A.; KATOH, E.; TABATA, Y. ESR study on free radicals trapped in crosslinked polytetrafluoroethylene (PTFE). ***Radiation Physics and Chemistry***, v. 50 n° 6 p. 601-606, 1997
4. Sebastião V. Canevarolo Jr. *Técnicas de caracterização de polímeros*. São Paulo; Artiber Editora, 2003.
5. LIN-VIEN D., COLTHUP N. B., FATELY W. G., GRASSELLI J. G. *The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules*. pp. 475, 1991.
6. LING C. Y., KRIMM S. *Infrared Spectra of High Polymers. III. Polytetrafluoroethylene and Polychlorotrifluoroethylene*. Journal of Chemical Physics, **vol. 25**, num. 3 Set. 1956.
7. **ATLAS of polymer and plastics analysis**. 2º ed.: Hummel D. O., v. 2 parte a/l e ll, p. 1991, 1994 e 3689. 1994.
8. **ATLAS of polymer and plastics analysis**. 3º ed.: Hummel D. O., v. 1, p. 71 a 72, 161 e 162. 1996.
9. ABDU S. M. and MOHAMED R. I. *Characterization of structural modifications poly-tetrafluoroethylene induced by electron beam irradiation*. Journal of Physics and Chemistry of Solids. **Vol. 63** pp. 393-398, 2002.

10. 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.

CHARACTERIZATION FOR FTIR AND TG/DTG OF THE COPOLYMER
POLYTETRAFLUOROETHYLENE-g-1,3 BUTADIENE

ABSTRACT

The copolymer was obtained by irradiating recycled PTFE in an inert atmosphere followed by the addition of an olefinic monomer to graft (1,3-butadiene) the latter in the polymeric matrix (PTFE). Changes in the chemical structure of PTFE by irradiation and grafting were studied using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) thermogravimetric analysis (TGA) and differential thermogravimetry (DTG). The $-CH$, $=CH$ and $=CH_2$ groups in which the characteristic bands 2930, 1060 and 861 cm^{-1} was been observed in IR spectra. Some step degradation pattern was observed from TG/DTG thermograms of all the grafted copolymers, which was attributed to degradation of $-C=CH_2$ and $-CH_3$ groups followed by the degradation of the PTFE backbone at higher temperature.

Key-words: polytetrafluoroethylene, PTFE, graft, FTIR, TG/DTG.