



**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

Autarquia Associada À Universidade De São Paulo

Obtenção de Membranas Trocadoras de Prótons a base de Polietileno  
para Uso em Células à Combustível

Gilberto de Oliveira Moraes

Dissertação apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção do Grau  
de Mestre em Ciências na Área de  
Tecnologia de Nuclear - Materiais

Orientador

Dr Ademar Benévolo Lugão

São Paulo

2008

À meu pai, Olavo de Moraes, pelo apoio, incentivo,  
dedicação, determinação e coragem ao longo de toda  
a sua vida.

## AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Dr Ademar Benévolo Lugão, pelo incentivo, confiança e orientação.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP) pela oportunidade de desenvolver este trabalho.

À Empresa Brasileira de Radiações (EMBRARAD / CBE) pela irradiação das amostras.

À empresa BRASKEM pelo fornecimento dos filmes de polietileno utilizados na parte experimental.

Ao Sr. Eleosmar Gasparin do Centro de Química de Meio Ambiente (CQMA) do IPEN/CNEN – SP pelas análises das amostras.

À sra Sandra Maria Cunha do Centro de Ciência e Tecnologia dos Materiais do IPEN/CNEN – SP pelas análises de espectroscopia no infravermelho.

Às Dras Harumi Otaguro, Luis Filipe Lima e Duclerc Fernandes Parra pela importante ajuda durante o desenvolvimento do trabalho.

À colega Maria José Oliveira pelo especial apoio, incentivo e amizade.

Aos colegas do CQMA; Adriana Napoleão Geraldes, Heloiza Zen, Geise Ribeiro, Edson Takeshi, Henrique Perez Ferreira, Danilo Fermino, João Batista de Andrade, apoio e amizade.

Aos meus amigos Claudenete Trape, João Batista de Oliveira, Priscila Pollo e Denis Mendes, que foram fundamentais nesta fase da minha vida.

Tudo o que somos é resultado do que pensamos

Buda

# **Obtenção de Membranas Trocadoras de Prótons a base de Polietileno para Uso em Células à Combustível**

**Gilberto de Oliveira Moraes**

## **RESUMO**

A enxertia induzida por radiação do polietileno (PE) e estireno (ST), via fonte de  $^{60}\text{Co}$  foi conduzida usando irradiação direta (simultânea) e indireta (pré-irradiação e peroxidação) á temperatura ambiente. As doses irradiadas, em ambos os caso, foi de 0,5 kGy até 80 kGy. Pelo método da irradiação simultânea, os filmes foram imersos em mistura estireno: metanol (30:70 v/v) mais 30% de aditivo (ácido sulfúrico) em ampolas de vidro de 40 mL sob atmosfera inerte, seladas em atmosfera inerte, para então, serem irradiadas em instalações industriais (EMBRARAD / CBE). Após a irradiação, as amostras foram retiradas, lavadas e secas em estufas, por 8 horas e pesadas para cálculo de grau de enxertia. Pelo método da pré-irradiação, as amostras foram irradiadas em ampolas, seladas sob atmosfera inerte. A mistura acima mencionada era adicionada após a irradiação, A enxertia propriamente se inicia no momento de adição de mistura. Após 8 horas, as amostras eram retiradas, secas e pesadas para cálculo de grau de enxertia. No método da peroxidação, as amostras foram seladas com ar (oxigênio). Todo o procedimento do método pré-irradiação era então repetido. As amostras que apresentaram grau de enxertia (DOG na sigla em inglês) significativo eram caracterizadas (TGA, DSC) e sulfonadas para cálculo de capacidade de troca iônica (IEC na sigla em inglês). Observou-se que, pelo método indireto, as amostras não apresentaram enxertia significativa. Pelo método direto (simultânea) as amostras apresentaram modificação (aumento de massa), ou seja, houve enxertia, mas não apresentaram IEC significativo. A dose que apresentou o melhor DOG foi 80 kGy.

# POLYETHYLENE (PE) BASED PROTON EXCHANGE MEMBRANE FOR USE IN FUEL CELL

Gilberto de Oliveira Moraes

## .ABSTRACT

The irradiation – induced graft of styrene onto polyethylene (PE) in a Cobalt-60 source was carried out using direct (simultaneous) and indirect (pre-irradiation and peroxidation) methods at room temperature. The dose applied in both cases varied from 0,5 to 80 kGy; In the direct method, the films were immersed in a solution of styrene: methanol (30:70 v/v) and 30% of sulfuric acid(additive) in glass ampoules of 40 mL under inert atmosphere, and then irradiated. After irradiation process, the samples were kept in solution for 8 hours and taken off the ampoules, dried in oven at 60 °C for another 8 hour period until constant weight. In pre-irradiation method, the samples were irradiated in dry and sealed ampoules, under inert atmosphere. The solution was then added to the samples, and after 8 hours, taken off, dried, sealed and weighted. In peroxidation method, the difference was not inert atmosphere but atmosphere of air (O<sub>2</sub>).For each samples it was calculated the degree of grafting (DOG). The samples that showed some DOG were sulfonated, characterized (DSC, TGA and infrared) and the ion exchange capacity (IEC) was calculated. The samples processed by indirect method presented no DOG at all. The samples processed by direct method present grafting (best result was 80 kGy). These samples, after sulfonated, presented ion exchange properties.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
2	OBJETIVO.....	4
3	FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	5
	3.1 Célula a Combustível.....	5
	3.2 Métodos de modificação de filmes poliméricos.....	9
	3.3 Radiações.....	13
	3.4 Radiação Gama.....	15
	3.5 Irradiação de polímeros.....	15
	3.6 Enxertias Induzidas por Radiação Ionizante.....	16
	3.7 Características físico-químicas do polietileno.....	18
	3.8 Enxertia induzida por radiação no polietileno.....	20
4	Radiação em processos de enxertia.....	21
5	PARTE EXPERIMENTAL.....	29
	5.1 Materiais utilizados na preparação das membranas enxertadas. (tabela1).....	29
6	FolhaS de Dados.....	30
7	PARTE EXPERIMENTAL.....	32
	7.1 Métodos.....	34
	7.1.1 Enxertia de estireno em filmes de PEBD.....	34
	7.1.2 Sulfonação dos filmes de PEBD enxertados.....	36
	7.1.3 Procedimento.....	36
	7.2 Técnicas e aparelhos utilizados na caracterização dos filmes enxertados e sulfonados.....	37
	7.2.1 Cálculo do grau de enxertia (DOG).....	37
	7.2.2 Termogravimetria - TG.....	37
	7.2.3 Calorimetria exploratória diferencial – DSC.....	37
	7.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR).....	37

7.2.5	Capacidade de troca iônica (IEC) .....	38
8	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	39
8.1	Comparação entre o PEBD e PEBDL .....	39
8.2	Efeito da dose e do solvente no grau de enxertia no PEBD .....	40
8.3	Filmes de PEBD enxertados por irradiação simultânea .....	42
8.3.1	Grau de enxertia .....	42
8.3.2	Peroxidação e Pré-irradiação.....	48
8.3.3	Termogravimetria (TG).....	52
8.3.4	Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC .....	55
8.3.5	Infravermelho .....	58
8.4	Filmes sulfonados .....	62
8.4.1	Capacidade de troca iônica.....	62
9	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	65
10	CONCLUSÕES .....	68
11	Perspectivas Futuras.....	69



## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1: Unidade monomérica após sulfonação.....	2
FIGURA 2: Modelo básico de uma célula a combustível <sup>21</sup> .....	7
FIGURA 3: Estrutura química do NAFION® <sup>23</sup> . Onde x é a unidade monomérica do tetrafluoretileno (PTFE), y a polimerização desta unidade que é hidrofóbica e o grupo sulfônico (SO <sub>3</sub> H) é hidrofílica. ....	8
FIGURA 4: Métodos para a modificação polímeros <sup>1</sup> .....	10
FIGURA 5: Substrato (polímero base - A) enxertado pelo monômero (ramificação - B) <sup>18</sup> .....	10
FIGURA 6: Tipos de enxertia .....	11
FIGURA 7: mecanismo de reação na peroxidação <sup>33</sup> .....	17
FIGURA 8: Mecanismo de reação na pré-irradiação <sup>33</sup> .....	18
FIGURA 9: Mecanismo de reação da irradiação simultânea <sup>33</sup> .....	18
FIGURA 10: Fórmula estrutural do polietileno.....	19
FIGURA 11: Estrutura tridimensional do polietileno. <sup>16</sup> .....	19
FIGURA 12: Relação entre o grau de enxertia e a dose para o PEBD e PEBDL .	40
FIGURA 14: Amostra não irradiada (transparente).....	45
FIGURA 15: Amostra irradiada à 25kGy, método irradiação simultânea .....	46
FIGURA 16: Imagem feita por microscopia eletrônica de varredura (MeV), aumentada 200 vezes, da amostra irradiada à 25kGy, método irradiação simultânea (enxertada) .....	47
FIGURA 17: Imagem feita por microscopia eletrônica de varredura (MeV), aumentada 200 vezes, da amostra irradiada à 25kGy, método irradiação simultânea (enxertada e sulfonada).....	48
FIGURA 20: Amostra deformada após o processo de aquecimento pelo método pré-irradiação. ....	50
FIGURA 21: Amostra deformada após o processo de aquecimento pelo método peroxidação.....	51

FIGURA 22: Curvas termogravimétricas dos filmes puro e enxertados utilizando as doses de 0,5, 1 e 2 kGy .....	53
FIGURA 23: Curvas termogravimétricas dos filmes enxertados utilizando as doses de 5, 10, 15 e 20 kGy.....	54
FIGURA 24: Curvas termogravimétricas dos filmes enxertados utilizando as doses de 25, 30, 40 e 80 kGy.....	55
FIGURA 25: Curvas de DSC das amostras pura e enxertadas a 0,5, 1 e 2 kGy ..	56
FIGURA 26: Curvas de DSC das amostras enxertadas a 5, 10, 15 e 20 kGy .....	57
FIGURA 27: Curvas de DSC das amostras enxertadas a 25, 30, 40 e 80 kGy ....	57
FIGURA 28: Espectro na região do infravermelho da amostra pura e as submetidas à doses irradiadas á 0,5 kGy, 1 kGy e 2 kGy.....	60
FIGURA 29: Espectro na região do infravermelho das amostras submetidas à doses irradiadas á 5 kGy, 10 kGy e 15 e 20 kGy .....	61
FIGURA 30: Espectro na região do infravermelho das amostras submetidas às doses irradiadas á 25 kGy, 30 kGy e 40 e 80 kGy. ....	62
FIGURA 31: Amostra intumescida (bolha) .....	64

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 : Descrição dos materiais utilizados.....	29
TABELA 2 : Folha de dados dp PEBD e PEBDL: fonte: < HTTP://www.braskem.com.br> acesso em 24.01.06 .....	30
TABELA 3 : Folha de dados dp PEBD e PEBDL: fonte: < HTTP://www.braskem.com.br> acesso em 24.01.06 .....	31
TABELA 4: Grau de enxertia, método pré-irradiação, de 0,5kGy até 25kGy.....	49
TABELA 5 : Grau de enxertia, método peroxidação de 0,5kGy até 25kGy.....	49
TABELA 6 : bandas do infravermelho da amostra não enxertada. ....	58
TABELA 7 : Bandas do infravermelho das amostras enxertadas.....	59

## 1 INTRODUÇÃO

Uma das tendências da civilização moderna é a reposição gradual e produtos naturais por materiais sintéticos ou produtos naturais modificados. Na era dos materiais poliméricos, é essencial que o material seja modificado de acordo com as necessidades específicas relativas à aplicação final<sup>1</sup>. Um dos métodos mais promissores de modificação de polímeros é a enxertia induzida por radiação que modifica, incorporando uma variedade de grupos funcionais ao substrato, modificando suas propriedades físicas, químicas e mecânicas do substrato e permite reações a baixa temperatura de operação. A modificação dos substratos por radiação pode ser nas fases sólida, líquida e gasosa e sendo livres de subprodutos e resíduos gerados por iniciadores catalíticos, vantagens já registradas pela bibliografia.<sup>1, 2, 3, 4, 5</sup>

Neste estudo optou-se por utilizar instalações industriais (EMBRARAD/CBE) no processo de irradiação para obter a membrana trocadora de prótons, com a finalidade de se ter uma visão da viabilidade comercial do produto final. Neste caso a variável taxa de dose de irradiação não pode ser controlada, pois é um valor fixo da fonte ( $5 \text{ kGyh}^{-1}$ ), embora a bibliografia informe que baixas taxas de dose resultam em melhor rendimento da enxertia<sup>1,2,3,4,5,6,7,8,9,10, 11,12,13,14,15</sup>.

As outras variáveis que influenciaram na qualidade do produto final foram controladas.

O polímero utilizado neste trabalho é o polietileno (PE) que é largamente utilizado por sua versatilidade, disponibilidade, facilidade de processamento, baixo custo, além de apresentar boa permeabilidade a gases, resistência química e mecânica. Porém, sua utilização em blendas poliméricas é limitada devido à sua baixa compatibilidade (e, portanto baixa adesão) com outros polímeros. É possível aumentar a adesão pela modificação no substrato que gera

polaridade (sítios ativos ou radicais livres) promovida pelo processo de irradiação, sem ajuda de iniciadores químicos.<sup>15</sup>

Uma das características desejáveis da membrana a ser desenvolvida é a condução de prótons, condutividade, capacidade de hidratação<sup>17</sup>. A condutividade está associada à capacidade de absorção de água. O produto final (PE enxertado e sulfonado) deve estar fortemente hidratado para promover a interação entre prótons e os grupos ácidos (hidrofílicos). Como o substrato é hidrofóbico, mesmo após a enxertia, é necessária uma etapa de sulfonação após a enxertia. O grupo sulfônico, como na membrana NAFION®, exerce a função de acrescentar propriedades hidrofílicas ao filme, funcionalizando o produto.

O polietileno é um hidrocarboneto e após as etapas de modificação, suas propriedades não serão idênticas <sup>18</sup> à uma membrana comercial, mas seu custo pode ser muito menor, o que compensaria a sua utilização. Na Figura 1 está apresentada a fórmula estrutural do PE enxertado e sulfonado.

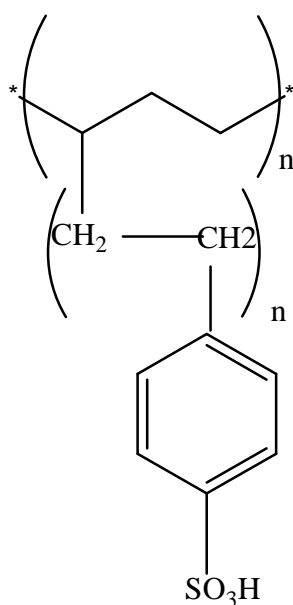


FIGURA 1: Unidade monomérica após sulfonação

O desenvolvimento de membranas poliméricas para troca protônica à base de hidrocarbonetos foi realizado no IPEN – CQMA (Instituto de Pesquisas tecnológicas e Nucleares – Centro de Química de Meio Ambiente) e se enquadra

no projeto de desenvolvimento de células à combustível do IPEN – CCCH (Instituto de Pesquisas tecnológicas e Nucleares – Centro de Células à Combustível e Hidrogênio), que se destina entre outros objetivos, a substituir a membrana atualmente em uso nas células a combustível de baixa temperatura (NAFION®) por outra de menor custo.

## 2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é colaborar com o desenvolvimento de uma membrana polimérica trocadora de íons pelo processo de enxertia em polietileno induzida por radiação gama e subsequente sulfonação e avaliar seus efeitos.

As metas para obtenção da membrana são:

- Modificar o PE enxertando-o com estireno (PE-g-ST), criando um novo produto, capaz de reter água (intumescer) e transportar prótons<sup>1,19</sup>.
- Identificar alterações na estrutura química do substrato após a irradiação e sulfonação.
- Analisar os efeitos da enxertia de estireno no polietileno pelos métodos de enxertia direta (simultânea) e indireta (peroxidação e pré-irradiação), seguidos de sulfonação, utilizando doses industriais
- Desenvolver um protocolo de procedimentos para o processo de enxertia, considerando os parâmetros concentração de monômero/solvente/aditivos processados em doses industriais.
- Caracterizar as membranas enxertadas e sulfonadas.

### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 3.1 Célula a Combustível

É um dispositivo eletroquímico que converte energia química de um combustível em energia elétrica e térmica diretamente. Na célula a combustível (CaCs) os reagentes ( $H_2$  e  $O_2$ ) são alimentados continuamente. O hidrogênio atômico reage com o oxigênio, após atravessar a membrana, produzindo energia. Suas principais características são: alta eficiência, confiabilidade e baixa ou nenhuma emissão de poluentes.

O hidrogênio é fornecido do lado do anodo onde é oxidado (pólo negativo) e o oxigênio no lado do catodo onde é reduzido (pólo positivo).

As CaCs são classificadas segundo a temperatura de operação<sup>18</sup> e conseqüentemente o tipo de eletrólito utilizado.<sup>19,20</sup> Destacam-se dois tipos principais;

(A) Células de alta temperatura;

Sigla	Classificação	Português	Temperatura de operação °C
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>	Célula de carbonato fundido	700
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>	Célula de óxido sólido	900



## (B) Células de baixa temperatura

Sigla	Classificação	Português	Temperatura de operação °C
PEMFC	<i>Proton Exchange Membrane Fuel Cell</i>	Célula de membrana trocadora de prótons	80
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>	Célula de ácido	200

O princípio de funcionamento é o mesmo para todas elas. O combustível ( $H_2$ ) é injetado pelo anodo, sua molécula é quebrada em dois prótons ( $H^+$ ) e em elétrons ( $e^-$ ). Os prótons atravessam o eletrólito, situado entre anodo e catodo, enquanto os elétrons passam por circuito externo realizando trabalho e gerando calor. Do lado oposto ao do anodo há o catodo formando um conjunto de dois eletrodos (anodo e catodo) prensando o eletrólito no meio. Os eletrodos devem ser porosos para que ocorra a passagem dos íons até o eletrólito (membrana) conforme apresentado no desenho esquemático da Figura 2.



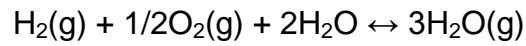
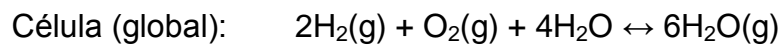
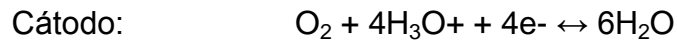
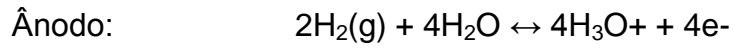
FIGURA 2: Modelo básico de uma célula a combustível<sup>21</sup>

Na Célula à combustível de troca protônica (PEMFC, na sigla em inglês), o eletrólito é uma membrana constituída de material orgânico, cuja função é fornecer um caminho condutor de íons (prótons) e também atuar como barreira para separar os gases reagentes.<sup>21, 22</sup>

O eletrólito disponível no mercado hoje para PEMFC é a membrana NAFION117® produzida pela DuPont. É um polímero perfluorado ligado a um grupo sulfônico de processamento complexo cujo alto preço (cerca de US\$800/m<sup>2</sup>), gerando US\$100/ Kw inviabiliza a produção comercial da PEMFC<sup>22,23,24</sup>.

Membranas poliméricas de troca protônica para uso em células à combustível de baixa temperatura são produzidas também pela Flemion® (Asahi Glass, Japan) e Aciplex (Asahi Kasei, Japan)<sup>25</sup>.

A reação global da célula é;



Existem também PEMFC aplicadas na produção estacionária de eletricidade, para instalações com potência de alguns kW<sup>21,22</sup>.

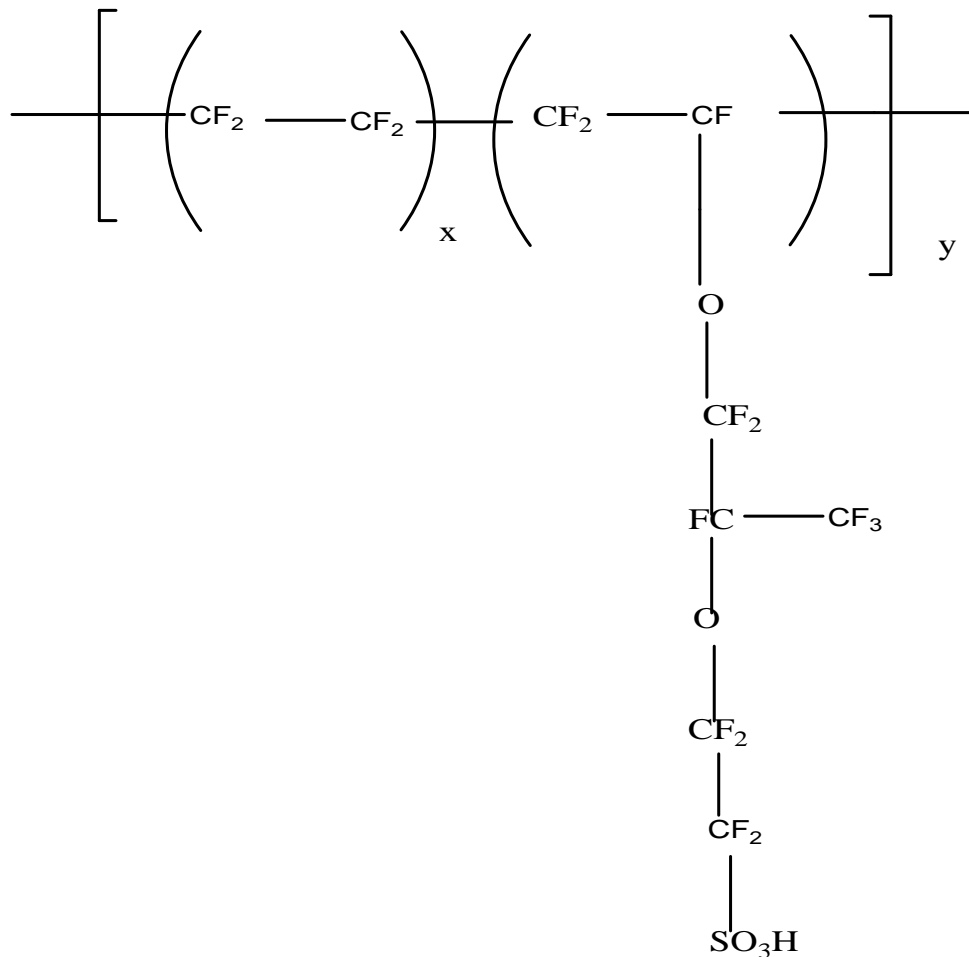


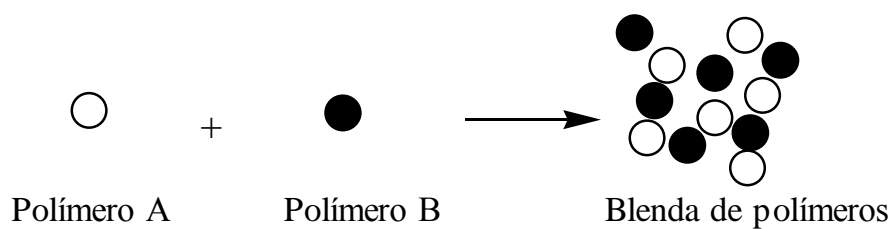
FIGURA 3: Estrutura química do NAFION®<sup>23</sup>. Onde x é a unidade monomérica do tetrafluoretileno (PTFE), y a polimerização desta unidade que é hidrofóbica e o grupo sulfônico (SO<sub>3</sub>H) é hidrofílica.

### 3.2 Métodos de modificação de filmes poliméricos.

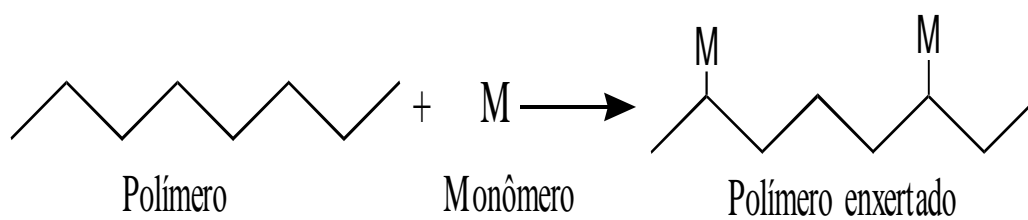
A interação da matéria com alta energia está disseminada comercialmente há muitos anos e tem como objetivo modificar as características iniciais do polímero. Neste processo são criados, pela ionização, estados excitados (radicais livres e íons). O produto final é o resultado da somatória de todos os estados intermediários criados nesta interação<sup>26</sup>

Os processos mais utilizados para modificar as propriedades de um determinado polímero são o *blending* ou blenda, a cura e a enxertia. *Blending* é a mistura física de dois (ou mais) polímeros para obter as propriedades desejadas. Enxertia é um método no qual os monômeros estão covalentemente ligados nas cadeias poliméricas, enquanto na cura a polimerização de uma mistura de oligômeros forma uma cobertura que adere ao substrato por forças físicas. A enxertia de membranas de troca protônica via modificação induzida por radiação é uma alternativa atraente e de baixo custo<sup>25</sup>

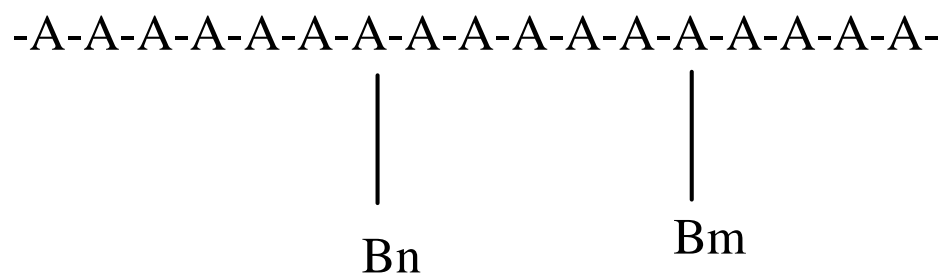
As figuras 4a, 4b e 5 ilustram estes métodos para a modificação de polímeros. A figura 6 mostra o esquema dos 3 tipos de enxertia.



4a – formação de blenda



4b – processo de enxertia

FIGURA 4: Métodos para a modificação polímeros<sup>1</sup>.FIGURA 5: Substrato (polímero base - A) enxertado pelo monômero (ramificação - B) <sup>18</sup>

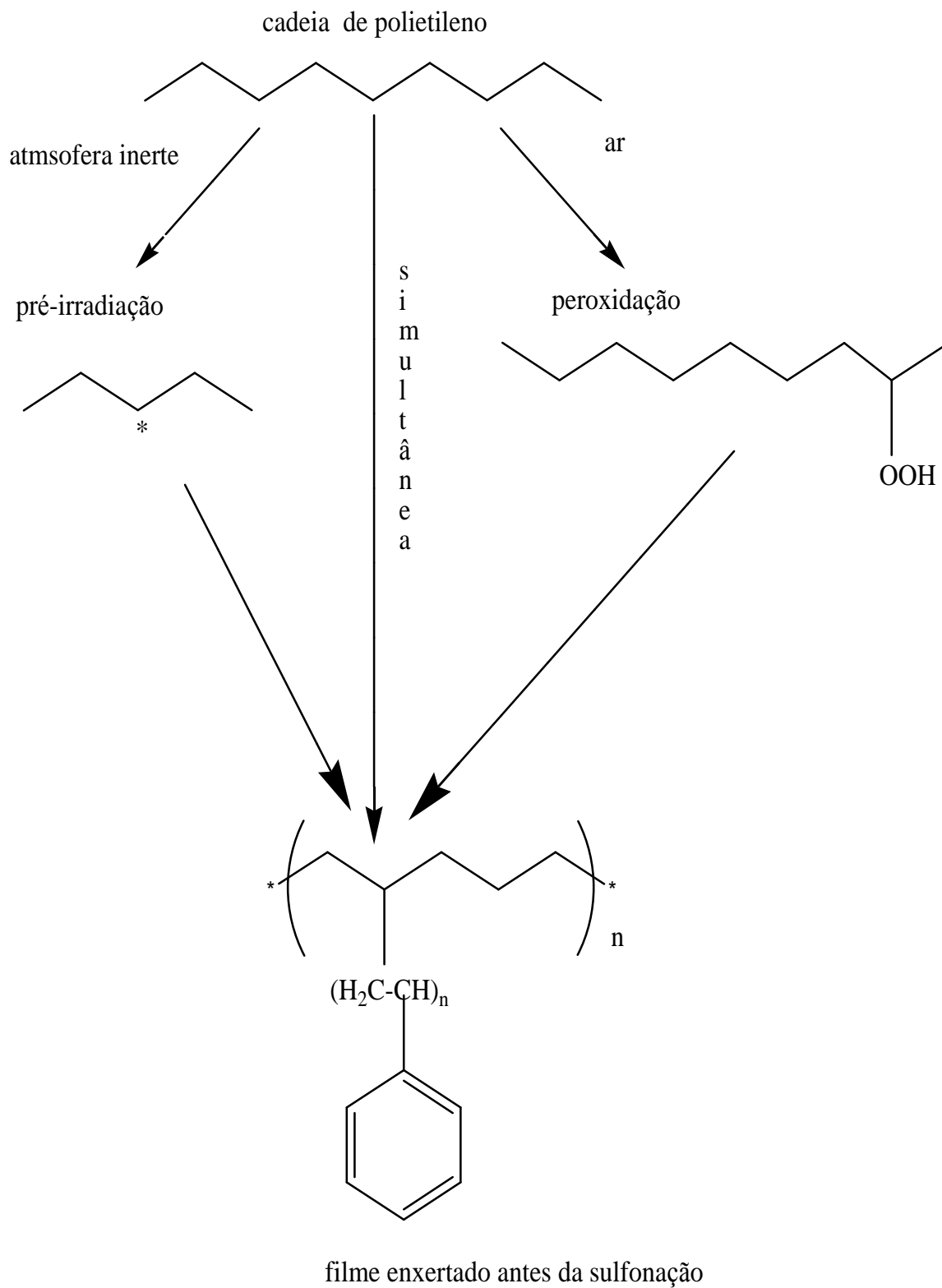


FIGURA 6: Tipos de enxertia

A modificação de polímeros pelo processo de enxertia permite o desenvolvimento de um grande número de materiais com propriedades únicas. As propriedades dos polímeros enxertados são na maioria das vezes bem diferentes dos polímeros precursores. A maioria dos polímeros industriais é hidrofóbica, entretanto, a introdução de novos grupos funcionais ao substrato polimérico pode gerar filmes biocompatíveis, hidrofílicos, com propriedades *antifogging* (*anti-fumaça*) e *anti-fouling* (*anti-irritante, ou anti alérgico*) <sup>1</sup>.

O processo de irradiação é usado eficientemente e economicamente para modificar polímeros com diferentes características. Os processos de irradiação são; cura, geração de ligações cruzadas e enxertia<sup>27</sup>

A enxertia, processo usado neste trabalho, é um poderoso método de modificação das propriedades e criação de materiais novos. Este método pode, por exemplo, introduzindo grupos polares no polímero base ou em sua superfície não-polar, aumentar ou reduzir o intumescimento do material, compatibilizando-o com outro material.

Segundo Chapiro<sup>28</sup>, Arthur Charlesby, em 1952, na Inglaterra demonstrou que o polietileno (PE) baixava seu ponto de fusão após um processo misto de irradiação por nêutrons e gama. A enxertia de dois polímeros de características diferentes pode combinar estas propriedades modificando-os em um novo material.

O processo de copolimerização consiste em combinar a estrutura molecular de dois diferentes polímeros, gerando sítios ativos no polímero base e iniciando a polimerização do segundo componente com estes sítios ativos. Os resultados são ramificações do polímero base formado pelo segundo polímero através de ligações covalentes. A ativação é gerada pela absorção da alta energia de radiação, que não depende de estrutura molecular. Durante o processo de ionização ou geração de íons ou sítios ativos, qualquer composto orgânico absorve quantidade de energia suficiente para “quebrar” a ligação covalente, produzindo radicais livres ou sítios ativos capazes de iniciar a polimerização, que é a junção de diferentes moléculas.

### 3.3 Radiações

Radiação é o termo aplicado para a emissão de energia de uma fonte ou material. Em Física, o termo se refere a partículas e campos eletromagnéticos que se propagam (transferindo energia) no espaço, preenchido ou não, por matéria. Este é um processo muito útil para melhorar as propriedades do polímero via enxertia, ligações cruzadas e cisão de cadeias<sup>29</sup>.

Pode ser classificada como:

Radiação corpuscular – caracterizada por sua carga, massa e velocidade (exemplo; prótons, elétrons e nêutrons).

Radiação eletromagnética – constituída por campos elétricos e magnéticos variando no espaço e no tempo (exemplo; ondas de rádio, raios X, e raios gama).

A emissão de radiação ocorre em elementos eletronicamente instáveis, ou seja, com elementos que possuem energia maior do que o mínimo necessário para seu equilíbrio eletrônico. O excesso é emitido na forma de radiação.

Tal instabilidade (estado excitado) ocorre naturalmente (fontes naturais de radiação) devido ao fenômeno de decaimento ou desintegração desses núcleos (decaimento radioativo ou radioatividade) e faz com que os núcleos instáveis, também chamados radioisótopos, emitam radiações corpusculares ou eletromagnéticas. Os radioisótopos podem também ser criados em ambientes monitorados (laboratórios e reatores).

Outra forma de classificar as radiações leva em conta seus efeitos na matéria:

Radiações ionizantes - ocorrem quando a energia incidente na matéria é maior que a energia dos elétrons da camada mais externa (a mais energética do átomo). Nesse caso a energia é suficiente para “arrancar” o elétron da eletrosfera,



transformando o átomo num íon eletricamente carregado ( $n^\circ$  de prótons diferente do  $n^\circ$  de elétrons).

Radiações não ionizantes - ocorrem quando a energia incidente na matéria é igual à energia dos elétrons da camada mais externa (a mais energética do átomo). Nesse caso a energia não é suficiente para deslocar o elétron da eletrosfera, mas apenas a desloca para um nível mais externo, excitando o átomo.

#### Características da Radiação Ionizante:

- ✓ Invisíveis
- ✓ Indolores
- ✓ Inaudíveis
- ✓ Inodoras

#### Características da radiação Ionizante

A velocidade da luz corresponde a  $3,0 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ . Um elétron-Volt (eV) é a energia cinética adquirida por um elétron ao ser acelerado por uma diferença de potencial elétrico de um Volt. Matematicamente;

$$1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-13} \text{ J}$$

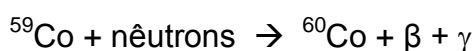
Radiações eletromagnéticas (raios X e gama ( $\gamma$ )) são muito penetrantes e atravessam até metros de blindagem de concreto.

A radioatividade artificial pode ser produzida alterando a estrutura dos núcleos, bombardeando-os com partículas energéticas. As colisões provocadas e que alteram a identidade ou as propriedades dos núcleos alvos são reações nucleares, que são produzidas por aceleradores de partículas, fontes seladas de radioisótopos emissores de alfa ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ ) e gama ( $\gamma$ ), principalmente os de  $^{60}\text{Co}$  e  $^{137}\text{Cs}$ , e reatores nucleares.

### 3.4 Radiação Gama

Definida como a emissão de fótons (“pacotes” de energia eletromagnética que são energia excedente de comprimento de onda muito curto) por parte do núcleo, gerado por um deslocamento do elétron para um nível energético inferior (decaimento gama) mais estável. Esta energia é altamente penetrante<sup>29</sup>.

Irradiadores de <sup>60</sup>Co são fontes usadas para processar e modificar materiais neste trabalho. Os irradiadores <sup>60</sup>Co são fontes seladas que apresentam núcleo radioativo de Co num compartimento fechado, obedecendo normas internacionais de segurança e são produzidos em reatores nucleares de captura de nêutrons à partir do <sup>59</sup>Co que é um isótopo estável, sendo formado por uma reação de captura de nêutrons.



### 3.5 Irradiação de polímeros

A modificação de estruturas poliméricas pode ser obtida via processamento químico convencional ou por exposição à irradiação ionizante de fontes radioativas ou aceleradores de elétrons, gerando ligações cruzadas ou moléculas excitadas.

No processamento químico convencional existe a geração de subprodutos tóxicos e degradação via peróxidos.

Enxertia é, essencialmente, a copolimerização do monômero ou oligômero em um substrato. A radiação é um processo muito útil para melhorar as propriedades de um polímero<sup>29</sup>

Quando um polímero é submetido a radiação ocorre a formação de estruturas intermediárias muito reativas, radicais livres, íons e moléculas no estado excitado. Estas espécies no estado excitado sofrem reações que podem resultar no rearranjo e na formação de novas ligações, gerando mudanças na

estrutura morfológica do material e, portanto, modificando suas propriedades. A amplitude destas transformações depende da estrutura do polímero e das condições de tratamento antes, durante e depois da irradiação. As características do produto final dependem do controle correto desses fatores. As modificações geradas pela irradiação ionizante no polímero incluem não só a reticulação e a enxertia, mas também processos de degradação. Polímeros que contêm hidrogênio ligado a cada carbono ( $\sim \text{CH}_2 - \text{CHR} \sim$ ), ao serem submetidos à irradiação, apresentam ligações cruzadas de forma predominante em relação à degradação. Entretanto, ocorrem também a reticulação, formação de insaturação e cisão de cadeias, que concorrem com a enxertia durante o processo de irradiação. Deve-se observar em qual dose de irradiação e em que condições a enxertia prevalece sobre as outras reações.

### **3.6 Enxertias Induzidas por Radiação Ionizante**

A enxertia induzida pode ser executada por ionização, irradiação, luz ultravioleta, plasma, ou iniciadores químicos. Entre estas técnicas, a enxertia induzida por radiação é preferencial por abranger uma larga variedade de polímeros com várias aplicações industriais. Por ser eficaz devido ao alto grau de cobertura e penetração na matriz polimérica, levando à criação de radicais ativos de forma rápida e uniforme, além da possibilidade de regular o processo, polimerizar monômeros que não podem ser polimerizados de outra forma etc.

A radiação ionizante leva à formação de radicais livres, íons, e moléculas excitadas, cada uma delas com caráter altamente reativo e que levam à mudanças na estrutura morfológica do material e, portanto nas suas propriedades<sup>30</sup>. Os radicais livres gerados pela radiação são transferidos para o substrato para reagir com o monômero e se transformar num co-polímero<sup>1</sup>. O grau de transformação (modificação) depende da natureza do polímero e das condições de tratamento antes e depois da irradiação. Do controle correto desses fatores depende o resultado final do produto. A modificação tem a finalidade de introduzir propriedades desejáveis para a finalidade ao qual o produto se destina e a eliminação das indesejáveis (no caso deste trabalho, criar um caminho para a passagem de prótons). No polietileno irradiado, em condições favoráveis,

prevalecem as ligações cruzadas<sup>31</sup>. Neste trabalho, os efeitos desejáveis após a enxertia são a adição de grupos funcionais hidrofílicos pela reação de sulfonação, adição de propriedades de permeação seletivas e de condutividade iônica<sup>31,32</sup>.

Deve-se observar em qual dose de irradiação e em que condições a enxertia prevalece sobre as outras reações. No processo a ser estudado, raios gama transferem suas energias para o substrato que as absorve, gerando pólos ativos. O pólo ativo atrai o monômero. A ponta livre do monômero é atraída pelo pólo ativo de outro substrato. Após a enxertia, as cadeias moleculares se unem (reticulam) propagando o processo. Entretanto, ocorre também a reticulação, formação de insaturação e cisão de cadeias que concorrem com a enxertia durante o processo. Deve-se observar em qual dose de irradiação e em que condições a enxertia prevalece sobre as outras reações.

A enxertia de um determinado monômero em filmes poliméricos pode ser realizada de duas formas: radiação direta (simultânea) ou indireta (pré-irradiação e peroxidação). Neste trabalho optou-se por usar a terminologia simultânea, pré-irradiação e peroxidação.

Peroxidação - O substrato (PH) é irradiado em presença de ar ou O<sub>2</sub> formando diperoxídeos e hidroperóxidos ativados. O substrato ativado (peróxido) pode ser armazenado até adição de monômero (M) ou solução monômero/solvente/aditivo sob ar ou vácuo, que é o início da reação de ativação do peróxido ativado com o monômero para a formação de copolímeros (enxertia), em atmosfera inerte ou ar, figura 7. Sua vantagem é a possibilidade de armazenamento por longo tempo do substrato no estado ativado antes da adição da solução.

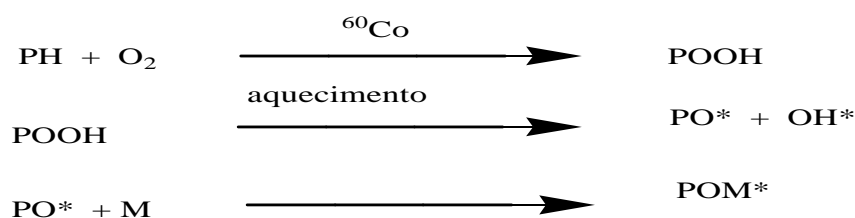


FIGURA 7: mecanismo de reação na peroxidação<sup>33</sup>.

Pré-irradiação - O substrato (PH) é irradiado previamente a vácuo ou na presença de gás inerte produzindo radicais livres estáveis, para posterior reação com o monômero (M). A vantagem desse tipo de enxertia é baixa formação de homopolímeros, figura 9.

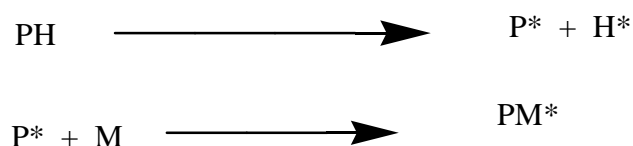


FIGURA 8: Mecanismo de reação na pré-irradiação <sup>33</sup>.

Irradiação simultânea - Substrato e monômero passam por irradiação simultaneamente, isto é, substrato e monômero ou solução monômero/solvente/aditivo em atmosfera inerte são irradiados em contato direto entre si. A enxertia ocorre via mecanismo de radicais livres Sua vantagem é realizar a enxertia rapidamente e, teoricamente, melhorar o rendimento usando baixas doses de radiação. Entretanto, ocorre a formação de subprodutos (homopolímeros), sendo necessário o estudo de procedimentos para minimizar seus efeitos, figura 9.

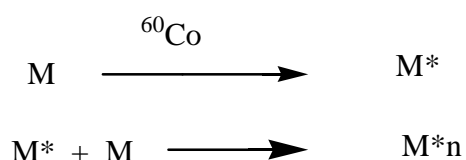


FIGURA 9: Mecanismo de reação da irradiação simultânea <sup>33</sup>.

Apesar de gerar homopolímeros, a enxertia utilizando a irradiação simultânea é frequentemente descrita na literatura para diferentes polímeros e monômeros <sup>1, 2, 3, 4, 5,33</sup>.

### 3.7 Características físico-químicas do polietileno

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino e flexível. As propriedades deste polímero são acentuadamente influenciadas pela quantidade

relativa das fases amorfa e cristalina. As menores unidades cristalinas, as lamelas, são planares e consistem de cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag. Este polímero é insolúvel na maioria dos solventes, devido á sua natureza parafínica e alto peso molecular.<sup>45,46</sup> O polietileno é classificado como termoplástico, e é obtido via polimerização do etileno mediante catalisadores químicos ou radicais livres, figuras 10 e 11.

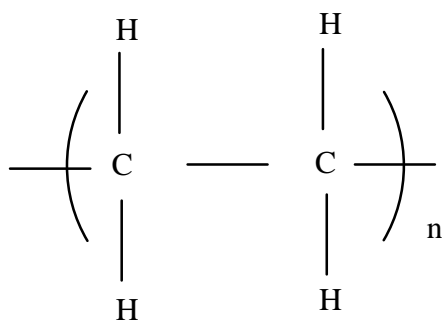


FIGURA 10: Fórmula estrutural do polietileno

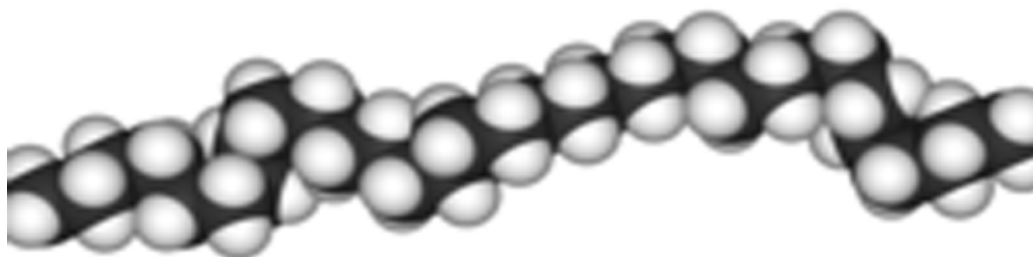


FIGURA 11: Estrutura tridimensional do polietileno.<sup>16</sup>

Dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, cinco tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos:

- Polietileno de baixa densidade (PEBD ou LDPE)
- Polietileno de alta densidade (PEAD ou HDPE)
- Polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE)

- Polietileno de ultra alto peso molecular (PEUAPM ou UHMWPE)
- Polietileno de ultra baixa densidade (PEUBD ou ULDPE)

O polietileno é um polímero de cadeia ramificada, parcialmente cristalina (50-60%), tem ponto de fusão ao redor de 110 °C. O PEBD é constituído de cadeias longas e baixa densidade de ramificações, baixa cristalinidade comparado com o PEBDL, cuja cristalinidade é 90%, devido à longas ramificações que não acomodam bem as ligações cruzadas na rede cristalina.

Possui cadeias ramificadas devido à transferência de cadeia intermolecular, que muitas vezes, são tão longas quanto à cadeia principal. As ramificações acentuam a viscosidade do polímero e determina o grau de cristalização, ou a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , e o tamanho do cristalito <sup>16, 22, 34, 35,36</sup>.

### **3.8 Enxertia induzida por radiação no polietileno**

Reações de enxertia induzida por radiação podem ser realizadas com o monômero puro ou monômero dissolvido em solventes. Porém, a presença do solvente no meio reacional facilita a copolimerização, gerando um produto final com propriedades diferenciadas. O solvente apresenta um papel fundamental, pois intumescce o filme polimérico, facilitando o acesso do monômero ao substrato <sup>18</sup>. Além do solvente, outras condições do meio reacional, tais como concentração do monômero, temperatura e a presença de aditivos também apresentam influência considerável sobre a cinética da enxertia <sup>29</sup>.

#### 4 RADIAÇÃO EM PROCESSOS DE ENXERTIA

HASSAMPOUR<sup>4</sup> analisou o comportamento da celulose e do PE modificados enxertando PE-g-estireno e celulose com uma solução de estireno e acrilonitrila, em irradiação simultânea, a taxas que variaram de 7,2; 2,4 e 0,036 kGy/h. Concluiu que a influência do solvente em ambos os substratos é de extrema importância no rendimento da enxertia, influenciando outros parâmetros (taxa de dose, concentração de monômero e dose absorvida).

KUMAR e colaboradores<sup>2</sup> enxertaram PE e VBTAC (cloreto de vinil benzil trimetil amônio) usando hidróxi-etil metacrilato (HEMA) e metanol (MeOH) como aditivos, sem des aerar a solução, para a fabricação de membranas de troca iônica, usando o método da irradiação simultânea, radiação gama em doses irradiadas entre 10 e 20 kGy, taxas de dose também variáveis (0,75, 0,4; 0,6; 0,8; 1 kGy/h<sup>-1</sup> kGy/h, usando HEMA como aditivos. Concluiu que o uso de aditivos é essencial para o iniciar a reação, potencializando os outros parâmetros de enxertia (concentração do monômero, dose absorvida, taxa de dose, absorção de água e capacidade de troca iônica). Concluíram também que os melhores resultados de capacidade de troca iônica e absorção de água ocorrem em taxas de dose mais baixas na concentração monômero/solvente de 50:50.

GHUPTA e colaboradores<sup>37</sup> enxertaram ácido acrílico no PEBD, via pré-irradiação, usando sal de Mohr's e sulfato ferroso como supressores de homopolimerização. A reação de enxertia foi promovida variando a temperatura (25 a 70 °C). O maior grau de enxertia (100%) foi obtido com 60 °C. Este trabalho também descreve o efeito do tempo de estocagem do substrato antes da adição de monômero. Os resultados obtidos indicam que a 20 °C e na ausência de luz os sítios ativos são estáveis até 40 horas. Após este período estes sítios se recombinaem em espécies mais estáveis. A conclusão dos autores é que a pré-irradiação é de difícil êxito devido a rápida combinação dos radicais.



GARNETT e colaboradores<sup>7</sup> compararam e analisaram diferentes aditivos (metanol, n-octanol, dioxandimetil formaldeído, sulfoxido-dimetil) a combinação entre eles, usando metanol como solvente e sua influência sobre o rendimento da enxertia e na cura de filmes poliméricos e a sinergia entre eles, usando o método da irradiação simultânea. Concluíram que o rendimento é fortemente potencializado (efeito Trommsdorff) é potencializado pelo uso do solvente e aditivo correto para determinado substrato e determinada finalidade (enxertia ou cura). No caso do PE os autores observaram o melhor rendimento de enxertia (150%) com a solução metanol/ estireno (MeOH/ST), com 30% de concentração do monômero, assim como aumento no rendimento com o uso de todos os aditivos, sendo o mais expressivo foi observado com o uso de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 0,2 M em solução de metanol, numa dose absorvida de 2kGy, taxa de dose  $0,04kGy h^{-1}$ .

RANOGAJEC<sup>6</sup> estudou o intumescimento do PE, via pré-irradiação e irradiação simultânea e a sua influência no rendimento a enxertia, usando estireno (monômero), usando MeOH como solventes, irradiando em fonte de raios gama de  $^{60}Co$ . Na irradiação simultânea usou taxa de dose de 0,5 kGy/h e dose irradiada de 300 kGy, e na pré-irradiação irradiou á taxa de 24 kGy/h e adicionando a solução de monômero á  $45^{\circ}C$ . O autor observou que o metanol tem forte influência sobre o rendimento da enxertia, obtendo o melhor resultado a 380% usando uma concentração de estireno de 40% após 20 horas de irradiação. Concluiu que, na concentração ideal, sem excesso de monômero intumescendo o filme, os radicais livres têm menor mobilidade, o que reduz a terminação mútua devido ao efeito gel: que maiores densidades de ligações cruzadas e maior grau de enxertia foram obtidos na pré-irradiação. Concluiu também que a densidade de ligações cruzadas no PE tem influência no grau de enxertia, graças ao efeito gel. A pré-irradiação pode apresentar melhor rendimento de enxertia que a simultânea.

ABDEL-BARY E EL-NESR<sup>38</sup> estudaram a enxertia de acrílamida (AAm) em filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), etileno-vinil acetato (EVA) e na blenda destes dois polímeros usando radiação gama  $^{60}\text{Co}$ , irradiação simultânea, sulfato ferroso de amônia (sal de Mohr) como inibidor de homopolimerização e taxas de dose na faixa 0 até  $35\text{ kGy h}^{-1}$ , para recuperação de íons cobre em solução e observaram que EVA é mais suscetível à homopolimerização que AAm: que Eva ou sua blenda com PE pode ser usado como recuperador de íons de cobre à partir de soluções de sulfato de cobre: que a enxertia de EVA nos substratos investigados tem sua fotodegradação aumentada: que a relação grau de enxertia X concentração de monômero ideal é 120:30 na dose irradiada de 20 kGy.

A enxertia de filmes poliméricos utilizando a pré-irradiação e a peroxidação também é descrita na literatura.

FERREIRA e colaboradores<sup>14</sup> estudaram a enxertia do 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) no PEBD (PE-g-HEMA) para aplicações biológicas utilizando radiação gama, taxa de dose  $0,3\text{ kGy.h}^{-1}$  e  $0,5\text{ kGy.h}^{-1}$  por até 30 horas, metanol como solvente e sob atmosfera inerte, usando os métodos de pré-irradiação e peroxidação. Nestas condições experimentais foi possível obter enxertias de até 244% com 7,5 kGy. Estes autores concluíram que quanto maior o tempo de exposição e menor a taxa de dose maior o rendimento da enxertia. Os filmes têm bom comportamento hidrofílico. Os autores concluíram que a taxa de dose é determinante no grau de enxertia, As modificações na estrutura não restringiram seu uso porque o copolímero mantém parte da estabilidade mecânica inicial. Observou-se queda na cristalinidade do substrato para copolímeros com alto grau de enxertia. Os melhores rendimentos de enxertia ocorrem a  $0,3\text{ kGy.h}^{-1}$ .

TAGAWA e colaboradores<sup>5</sup> enxertaram estireno em PEBD via pré-irradiação e irradiação simultânea utilizando metanol como solvente. A irradiação simultânea foi processada a temperatura ambiente e a pré-irradiação foi processada a 77 e 200 K, com dose irradiada de 200 kGy, usando fonte de  $^{60}\text{Co}$ , metanol como solvente, e pressão de  $10^{-2}$  Pa. Os autores observaram que a melhor concentração de estireno na solução preparada para irradiação simultânea

era de 5% em peso, que os melhores rendimentos de enxertia na faixa de 15 até 20 kGy. Observaram também que a pré-irradiação apresenta melhores rendimentos de enxertia, comparada à irradiação simultânea e sob as mesmas condições e mesma dose irradiada, devido à formação de homopolimerização na simultânea.

SHIM e colaboradores <sup>39</sup>, estudando as modificações na superfície da membrana para uso biológico, enxertaram PP e HEMA, usando metanol e tolueno como solventes, para uso biológico (com a técnica de pré-irradiação, taxa de dose de  $4,51 \text{ kGy h}^{-1}$ , e doses irradiadas de 10 a 40 kGy. Concluíram que o melhor rendimento de enxertia ocorre a irradiando, para qualquer tempo de irradiação (2 horas foi o melhor resultado), gerando o máximo de radicais sem entupir os poros da membrana e o fluxo de gases, o que pode baixar os custos de produção e otimizar o processo. Embora a finalidade do estudo e o substrato sejam diferentes, o texto é interessante no sentido de observar métodos de análise de superfície, modificações na superfície e escolha de solventes.

ZHILI e colaboradores <sup>40</sup> utilizando PEBD e peroxidação analisaram o efeito de aditivos na enxertia do estireno neste polímero. Para este estudo utilizaram metanol como solvente, tetraetilenopentamina 0,1% como aditivo e taxa de dose de  $0,71$  até  $1,75 \text{ kGy.h}^{-1}$ . Além dessas variáveis, também estudaram o efeito da variação da temperatura (35 a 70 °C). Com estes estudos observaram que o maior grau de enxertia, independentemente da presença do aditivo, foi obtido com na temperatura de 65 °C, e que o uso de aditivos aumenta o rendimento da enxertia.

BUCCIO e colaboradores <sup>41</sup> enxertaram PEBD e 2-bromoetilacrilato, visando obter um copolímero capaz de formar sais com aminas (uso biológico) e estudar suas propriedades físicas e químicas. Usaram a técnica da peroxidação usando doses de 124 até 370 kGy, temperatura ambiente e fonte de <sup>60</sup>Co, taxa de dose de  $6 \text{ kGy/h}^{-1}$  em solução monômero/benzeno (60:40 v:v), submetendo as amostras a linha de vácuo após a adição de solução. A enxertia foi realizada sob aquecimento (30 a 70°C). Observaram que a peroxidação enxerta melhor do que a pré-irradiação porque a difusão do monômero no PE com baixa densidade de

ligações cruzadas é maior devido ao nitrogênio (pré-irradiação). Já o oxigênio peroxidação inibe a formação de ligações cruzadas. Os resultados indicaram que ocorre decomposição de peróxidos a 40 °C: que o melhor rendimento ocorreu nas seguintes condições: pré-irradiação, dose irradiada de 248 kGy, temperatura de operação de 55°C após 14 horas seguidas de operação, obtendo 87,3% de grau de enxertia.

WANG e colaboradores<sup>42</sup> modificaram membranas olefínicas (polietileno e polipropileno) usando estireno como monômero e dióxido de carbono supercrítico (scCO<sub>2</sub>) como solvente, usando fonte de raios gama de <sup>60</sup>Co via peroxidação, sem aditivos à temperatura ambiente, taxas de dose de 6 kGy/h, dose total irradiada de 60 kGy. O processo de irradiação era seguido de imersão das amostras em autoclave (alta pressão) à temperatura de 80 °C. Concluíram que as amostras podem ser modificadas de forma uniforme e homogênea controlando o tempo de reação (quanto maior, melhor), temperatura e pressão e concentração do monômero. A enxertia não é limitada pela solubilidade do monômero. O polipropileno teve melhor rendimento de enxertia do que o polietileno devido à diferença de sítios reativos. Os melhores rendimentos de enxertia foram obtidos sob 10-13 MPa e a concentração que apresentou melhores resultados foi 1,5 mol/L.

LORENZO e colaboradores<sup>43</sup> imobilizaram, para uso biológico, β-ciclodextrin enxertando glicidil metacrilato e PE via peroxidação, usando fonte de raios gama, <sup>60</sup>Co usando taxa de dose 11,3 kGyh<sup>-1</sup>, à temperatura ambiente, sob vácuo. Concluíram que o rendimento da enxertia depende das variáveis em que ocorre a enxertia (dose irradiada, temperatura de irradiação, composição da solução. Nas condições deste experimento, as condições que apresentaram melhor rendimento foram: 200 kGy de dose irradiada, 60°C, 20% em peso do monômero na solução, 7 horas de irradiação contínua, usando metanol como solvente, obtendo, segundo os autores, 600% de enxertia.

IZUMI e colaboradore<sup>s</sup> enxertaram PEBD e estireno, via pré-irradiação e irradiação simultânea, em solução de metanol, sob vácuo. Na simultânea a enxertia ocorreu à temperatura ambiente, obtendo 18% de enxertia com 20% de

concentração de monômero, e 40 kGy de dose irradiada. Já na pré-irradiação, os autores promoveram a enxertia (o momento em que se adiciona a solução contendo o monômero) à 77K (-198<sup>o</sup>C), sob vácuo, obtendo 25% de DOG numa dose irradiada de 8 kGy. Concluíram que a pré-irradiação é muito mais eficiente.

Nos exemplos mencionados o substrato é PE, a fonte de irradiação é <sup>60</sup>Co, radiação gama, que são as mesmas condições do presente trabalho. Observa-se que são diversas as doses de irradiação para se considerar uma enxertia bem sucedida. A dose irradiada ideal foi avaliada na prática de laboratório.

GONZALEZ e colaboradores<sup>44</sup> estudaram a enxertia do dietil maleato (DEM) no PEBDL utilizando doses de 15 até 200 kGy e radiação gama. Com estes experimentos eles observaram que a partir de 100 kGy o grau de enxertia aumenta lentamente para as duas concentrações de DMA utilizada (5 e 10%). A partir dos dados obtidos estes autores concluíram que a partir de 100 kGy ocorre ligações cruzadas e reações paralelas que competem com a enxertia, o que explica o aumento gradual no grau de enxertia acima desta dose.

GUPTA<sup>45</sup> estudou a influência dos solventes na enxertia utilizando PEBDL (substrato), acríloamida (monômero) e acetona e metanol como solventes. Este autor observou que quanto menor a concentração do metanol maior o rendimento da enxertia, entretanto, para concentrações altas não foi observado valores de enxertia significativos. Esse dado é uma indicação de que a interação entre a matriz polimérica e a solução monômero/solvente deve ser avaliada.

WASHIO e colaboradores<sup>46</sup> pesquisaram a enxertia do estireno em politetrafluoretileno (PTFE) pelo método da pré-irradiação usando divinilbenzeno (DVB) como agente de reticulação e dose de 30 kGy. A temperatura de enxertia foi igual a 70 °C. Com este trabalho verificou que o uso de *crosslinker* produz membranas de troca iônica com melhores propriedades físico-químicas.

MISÄK E RANOGAJEC<sup>9</sup> enxertaram PE-g- 2-hidroxi-4-(3-metacriloxi-2-hidroxi-propoxi) benzofeno a fim de estudar a estabilidade de polímeros

enxertados em atmosferas agressivas (calor, oxigênio, luz, radiação de alta energia etc) trabalhando com radiação gama  $^{60}\text{Co}$ , usando uma solução de tetrahydrofurano/metanol/benzeno/hidroximetacriloxibenzofeno(HMB) separadamente (20% em peso) como solvente, pelo método da irradiação simultânea, processando à  $50^{\circ}\text{C}$ , taxa de dose de  $0,15\text{ kGyh}^{-1}$ . Os autores não mencionam as doses irradiadas. O método de envelhecimento acelerado foi feito por meio de lâmpada de mercúrio de alta pressão a temperatura ambiente e o envelhecimento natural foi feito expondo o material à atmosfera. Os autores não mencionam por quanto tempo o material foi exposto. O processo de enxertia gera ligações covalentes no substrato porque o estabilizante polimeriza. Os autores observaram que a relação rendimento de enxertia X tempo de reação à  $0,15\text{ kGyh}^{-1}$  e  $50^{\circ}\text{C}$ , o melhor rendimento ocorreu com o solvente benzeno, que enxertou 40% nestas condições, após 20 horas seguidas de irradiação, donde se conclui que a dose total irradiada foi de 3 kGy. Os outros tiveram rendimentos menores, mesmo submetidos à maior tempo de irradiação. Os autores concluíram que, nas condições apresentadas, a foto-proteção e estabilidade são maiores. Embora os objetivos deste trabalho sejam completamente diferentes do projeto IPEN/CCCH, ele traz informações úteis como a confirmação do metanol como bom solvente na enxertia de PE e traz a informação de que o filme a ser modificado pode não ter longevidade nas condições de trabalho (célula á combustível operando á  $90^{\circ}\text{C}$ ), o que dever ser estudado em trabalhos futuros.

ZENKIEWICS e colaboradores<sup>47</sup> avaliaram os efeitos da oxidação no PEBD submetido à radiação. Os autores observaram que o PEBD, ao ser modificado, via fonte de elétron ou fonte gama, tem seu grau de oxidação aumentado na proporção direta AA dose irradiada e é maior quando submetido à irradiação gama. O mecanismo de oxidação é basicamente o mesmo, tanto via gama ou fonte de elétrons, e ocorre tanto na superfície quanto na camada transversal do filme. Os autores usaram, na irradiação gama, taxa média de  $1,9\text{ kGyh}^{-1}$  em variadas doses de irradiação. Concluíram que: para mesma dose irradiada (150 kGy), amostras submetidas à raios gama contem o triplo de oxigênio do que as amostras submetidas à fonte de elétron (5% para 14%), que a concentração de oxigênio (oxidação) ocorre, no caso da irradiação gama) concentração de grupos trans-vinileno, hidroxilas e estes, e estas concentrações aumentam com a dose,

enquanto que a concentração de grupos vinila diminui na mesma proporção, donde se pode concluir que ocorre competição pelos sítios ativos gerados pela irradiação e os grupos vinila (estireno por exemplo) são mais lentos. São muitas as variáveis que afetam a enxertia do PEBD. Nesta publicação, os autores não testaram estireno, processaram a 50°C, sem controle de tempo de estocagem, luz, deaeração, taxas de dose maior que a industrial e sem uso de nitrogênio líquido para retardar a reação. Portanto, os parâmetros que influenciam a enxertia são diferentes dos usados nessa dissertação.

## 5 PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 Materiais utilizados na preparação das membranas enxertadas. (tabela1)

TABELA 1: Descrição dos materiais utilizados

Reagentes e solventes	Procedência
Estireno	Maxi Epoxi
Metanol	Labsynth
Acetona	Labsynth
Ácido sulfúrico 99,9%	Labsynth
Ácido clorosulfônico 97%	Across Organics
1,2-dicloroetano	Labsynth
Cloreto de Sódio P.A.	Vetec
PEBD código EB861 Espessura 0,06mm	Braskem
PEBDL código LHB/21AF Espessura 0,06mm	Braskem



**6 FOLHAS DE DADOS**

TABELA 2: Folha de dados do PEBD e PEBDL: fonte: <  
HTTP://www.braskem.com.br> acesso em 24.01.06

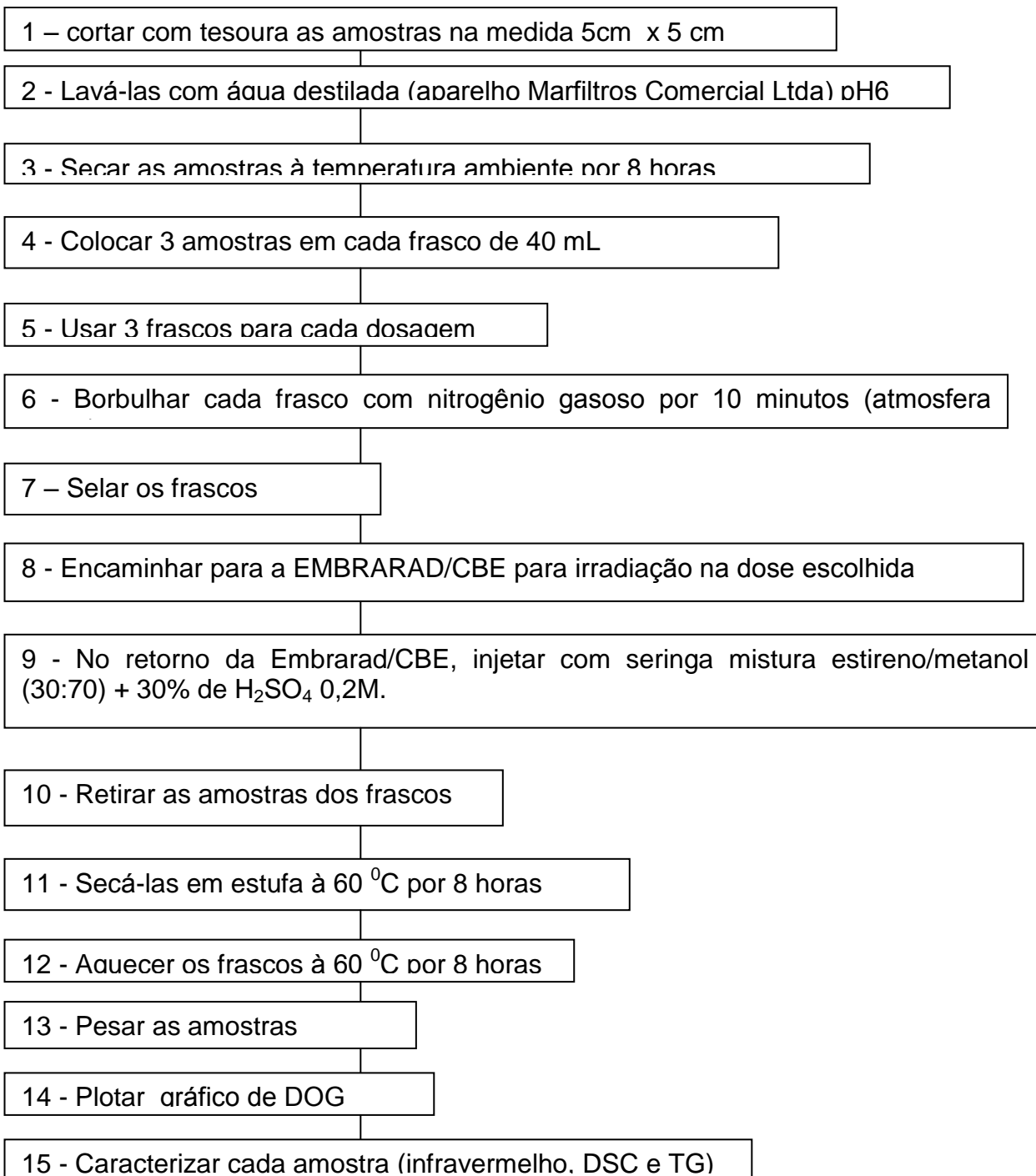
Produto	PEBD : Copolímero de etileno e buteno
Índice de fluidez	0,7g 10 min <sup>-1</sup> (método ASTM(D-1238))
aditivação	Não contem aditivos
processo	Extrusão de filmes tubulares
densidade	0,921gcm <sup>-3</sup> (método ASTM(D-1505))
descrição	Resina produzida sob alta pressão em reator tubular

TABELA 3: Folha de dados do PEBD e PEBDL: fonte: <  
[HTTP://www.braskem.com.br](http://www.braskem.com.br)> acesso em 24.01.06

produto	PEBDL: Copolímero à base de hexeno
Índice de fluidez	0,7g 10 min <sup>-1</sup> (método ASTM (D-1238))
aditivação	Não contem aditivos
processo	Extrusão de filmes tubulares
densidade	1gcm <sup>-3</sup> (método ASTM (D-1505))
descrição	Resina produzida sob alta pressão em reator tubular

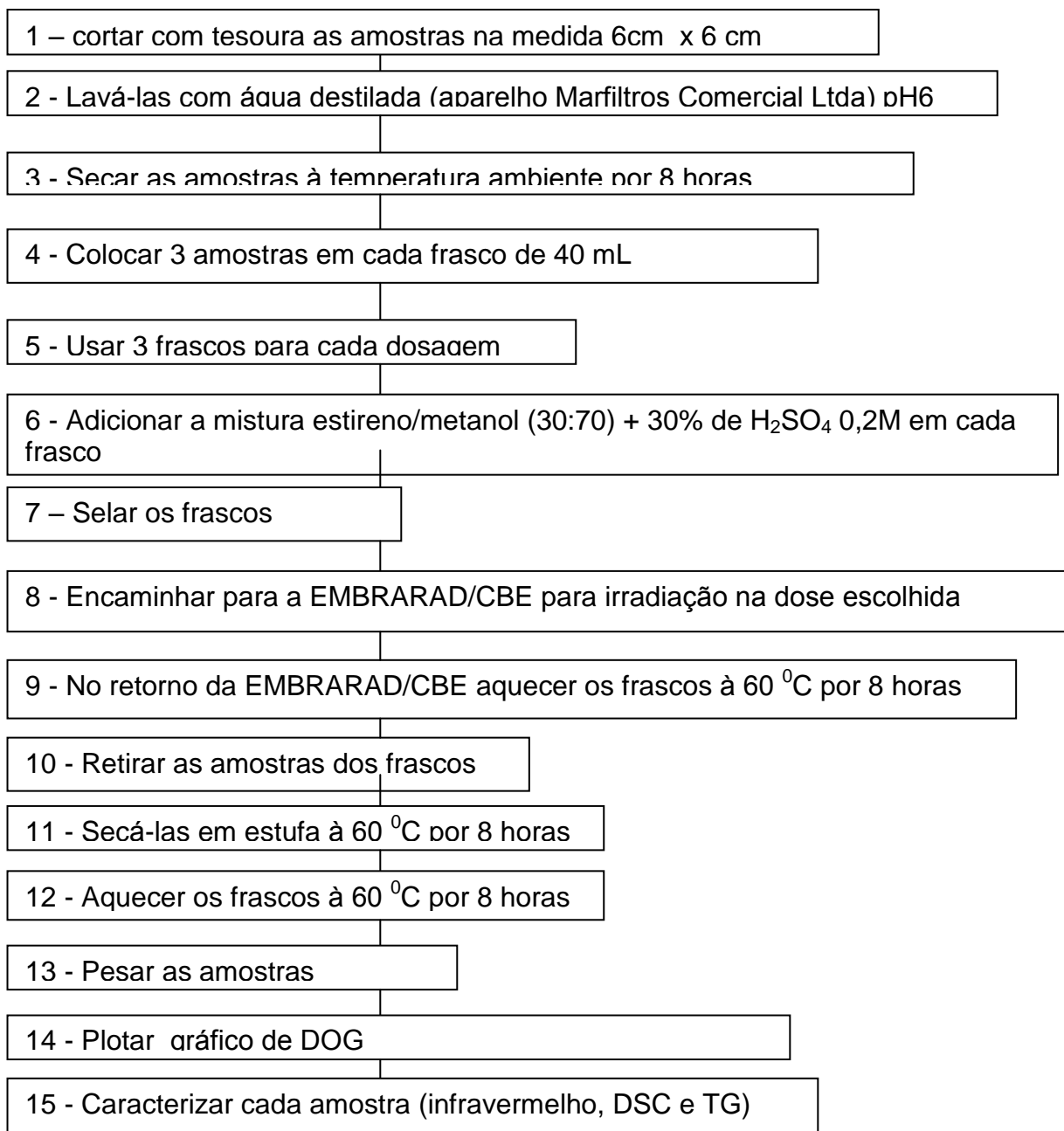
## 7 PARTE EXPERIMENTAL

O protocolo de procedimentos seguido neste trabalho para a enxertia PE-g-ST pelo método pré-irradiação foi;



A peroxidação difere da pré-irradiação no item 6. A peroxidação, por definição, é um processo de enxertia em presença de oxigênio (ar), por isso não se borbulham os frascos com nitrogênio.

O protocolo de irradiação simultânea foi;



## 7.1 Métodos

### 7.1.1 Enxertia de estireno em filmes de PEBD

Os filmes de polietileno foram cortados em pedaços de 5 cm X 5 cm, e em seguida pesados e colocados em frascos de vidro. Esta etapa do procedimento foi realizada para os processos de irradiação simultânea, pré-irradiação e peroxidação.

Nos 3 métodos de enxertia, foi levada em conta a influência da concentração do monômero, do aditivo e do solvente no rendimento da processo. No caso da enxertia por irradiação os aditivos tem o papel de acelerar o processo devido à a radiolítica da ligação H-X, sendo X a cadeia polimérica. Naguib e colaboradores, por exemplo, observaram que na enxertia de filmes d polipropileno, via irradiação gama usando ácido acrílico como aditivo, o rendimento máximo foi obtido na proporção 60:40 (aditivo:monômero) em volume, em irradiação simultânea. Geraldes e colaboradores irradiaram politetrafluoretileno numa solução de monômero (estireno) e aditivo (tolueno) na proporção de 1:4<sup>48</sup>. Garnett e colaboradores testaram varias proporções de aditivos em vários monômeros para analisar em que proporção o aditivo acelera o processo e observaram que, no caso estireno/polietileno a proporção ideal é 30% de estireno na solução a ser usada numa irradiação simultânea<sup>7</sup>.

Já o solvente é o meio condutor pelo qual o monômero é conduzido até os sítios ativos gerados no substrato. A escolha do solvente depende de vários parâmetros como a solubilidade do monômero no solvente, intumescimento e miscibilidade. No caso de estireno, observou-se, que numa solução com alcoóis, a eficiência do processo aumenta, devido ao grau de intumescimento deste no estireno, que o dissolve e o difunde até o substrato. Lenka observou que os alcoóis que apresentam melhor rendimento na enxertia do metilmetacrilato sobre nylon-6, são, em ordem decrescente de eficiência metanol>etanol>porpanol>butanol>>pentanol. <sup>43</sup>

Ficou evidente, pela pesquisa bibliográfica, que a concentração monômero/aditivo/solvente é importante no rendimento e varia de caso em caso.

Para a reação de enxertia no processo de irradiação simultânea os filmes de PE foram colocados em contato com uma mistura que consiste em 30% de monômero (estireno), 70% de solvente (metanol) e 30% (em relação a mistura estireno / metanol ) de aditivo (solução de ácido sulfúrico 2 mol L<sup>-1</sup>). Após a adição desta mistura ao frasco contendo o filme de PE foi borbulhado gás N<sub>2</sub> por 20 minutos para garantir atmosfera inerte. Em seguida os frascos foram fechados e enviados para o processo de irradiação. Estes frascos foram submetidos a doses de radiação gama de 0,5; 1; 2; 5;10; 15; 20; 30; 40 e 80 kGy.

O processo de irradiação foi feito na empresa EMBRARAD/CBE (Companhia Brasileira de Esterilização) em um irradiador de fonte de cobalto (<sup>60</sup>Co) Modelo 220 Inst Atomic - Canada utilizando taxa de dose de 5 kGy h<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente.

No processo de pré-irradiação foi borbulhado gás N<sub>2</sub> por 20 minutos nos frascos contendo apenas os filmes de PE. Após este período os frascos foram fechados e enviados para a irradiação. Após a irradiação, a contendo mistura (monômero / solvente / aditivo) descrita acima, previamente colocada sob atmosfera inerte, foi injetada nos frascos.

O procedimento para a reação de enxertia no processo de peroxidação foi semelhante ao da pré-irradiação, exceto que os filmes foram irradiados na presença de ar. Na pré-irradiação e na peroxidação, os filmes de PE permaneceram em contato com o monômero e sob aquecimento (60 °C) por 12 horas. Após o processo de enxertia, conforme descrito acima, os filmes foram retirados dos frascos e lavados com acetona quente em extrator Soxhlet por 12 horas para remoção do homopolímero formado e de eventuais impurezas resultantes da reação de enxertia. E, seguida, os filmes foram retirados da lavagem e secos em temperatura ambiente.

### **7.1.2 Sulfonação dos filmes de PEBD enxertados.**

As amostras foram imersas em uma solução de ácido clorosulfônico e 1,2 – dicloroetano por 5 minutos à temperatura ambiente. Após o fim de cada período as membranas foram lavadas em água destilada até pH neutro.

### **7.1.3 Procedimento**

A solução de enxertia usada foi estireno/solvente na proporção 30:70 (v/v) mais 30% de aditivo (ácido sulfúrico). Todos os procedimentos de irradiação ocorreram à temperatura ambiente.

Na irradiação simultânea a solução era desaerada com jato de nitrogênio (N<sub>2</sub>) por 20 minutos, selada e enviada para irradiação.

Na pré-irradiação o substrato era inserido em frascos de vidro e desaerado com jato de nitrogênio por 20 minutos, selado e enviado para irradiação. Após a irradiação, a solução previamente desaerada (borbulhada com N<sub>2</sub> por 20 minutos) era injetada nos frascos.

Na peroxidação o substrato era inserido nos frascos, selado e enviado para irradiação. Após a irradiação o substrato era submetido ao mesmo procedimento da pré-irradiação (adição de solução desaerada).

Na pré-irradiação e na peroxidação, a solução permanecia em contato com o substrato por 12 horas sob aquecimento (60 °C).

O processo de irradiação foi feito na EMBRARAD em um irradiador de fonte de cobalto (<sup>60</sup>Co) e taxa de radiação de 5 kGy h<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente, pois a intenção do trabalho é ter um processamento o mais próximo possível do industrial.

Depois deste tratamento os filmes foram retirados dos frascos e submetidos à lavagem com acetona quente em extrator Soxhlet por um período de 12 horas e em seguida, secos à temperatura ambiente e pesados.

## **7.2 Técnicas e aparelhos utilizados na caracterização dos filmes enxertados e sulfonados**

### **7.2.1 Cálculo do grau de enxertia (DOG)**

O grau de enxertia foi calculado segundo a equação (1) descrita abaixo.

$$\text{DOG}(\%) = ((m_f - m_i) \times 100) / m_i \quad \text{eq. (1)}$$

na qual  $m_i$  é a massa inicial e  $m_f$  a massa final em gramas após o processo de enxertia.

### **7.2.2 Termogravimetria - TG**

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um equipamento TGA / SDTA 851 da Mettler-Toledo com termobalança utilizando-se faixa de temperatura de 25 a 600 °C, com razão de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> sob atmosfera inerte. As amostras foram pesadas entre 5 – 5,5 mg e acondicionadas em cadinhos de alumina. A aferição deste aparelho é feita com as amostras de Índio e Zinco.

### **7.2.3 Calorimetria exploratória diferencial – DSC**

As medidas de DSC foram obtidas no aparelho DSC 822 da Mettler-Toledo sob atmosfera de nitrogênio. O programa utilizado foi: aquecimento de -50 a 150 °C a razão de 10 °C min<sup>-1</sup>, mantendo-se a 150 °C por 5 minutos; resfriamento de 150 a -50°C a uma taxa de -10 °C min<sup>-1</sup>; e por último de -50 a 150 °C a uma taxa de reaquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. As amostras foram pesadas entre 10 – 10,5 mg e acondicionadas em cadinhos de alumínio. A aferição deste aparelho é feita com as amostras de Índio.

### **7.2.4 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)**

Os espectros de infravermelho foram obtidos no aparelho Nexus 670 da Thermo Nicolet, MID – FTIR na região 400 – 4000 cm<sup>-1</sup>. Os filmes foram



colocados diretamente na porta amostra e inseridos no aparelho para a obtenção dos espectros.

### 7.2.5 Capacidade de troca iônica (IEC)

A capacidade de troca iônica a partir de titulação potenciométrica. A membrana (que está com o pH neutro) permaneceu imersa em uma solução de cloreto de sódio (NaCl) 3M por um período de 15 horas sob agitação constante. Durante este período os prótons ( $H^+$ ) da membrana sulfonada serão trocados pelos íons  $Na^+$  da solução.

Em seguida a membrana é retirada da solução ácida. Esta solução ácida é titulada com uma solução alcalina de concentração conhecida (hidróxido de sódio, NaOH 0,05M). A relação entre o volume de NaOH consumido na titulação e a massa final da membrana enxertada fornecerá a capacidade de troca iônica, conforme a equação 2:

$$IEC = (V_{NaOH} \times C_{NaOH}) / m_f \quad (\text{meq g}^{-1}) \quad \text{eq. (2)}$$

## 8 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 8.1 Comparação entre o PEBD e PEBDL

O polietileno, conforme citado anteriormente, apresenta vários tipos. Para o desenvolvimento deste trabalho utilizou-se o PEBD e PEBDL, como forma de teste para saber qual o que apresentaria melhor rendimento de enxertia. Amostras dos dois tipos de filmes foram submetidas à irradiação simultânea, em doses de 5, 10, 15 e 20 kGy, usando estireno como monômero e metanol como solvente na proporção 30:70.

A análise dos dados do gráfico de grau de enxertia (DOG) em função da dose, figura 13, mostrou diferenças significativas entre o PEBD e o PEBDL. Observa-se que o PEBD apresenta maior DOG que o linear em todas as doses. O melhor resultado foi o PEBD processado a 20 kGy, com 100% (16% para 38%) de diferença sobre o PEBDL.

O PEBD possui menor grau de cristalinidade, e, portanto, maior região amorfa, que é onde ocorre a enxertia, em relação ao PEBDL <sup>16</sup>. O processo de síntese do substrato e a aditivção ou não do mesmo, juntamente com a cristalinidade podem influir no rendimento da enxertia. O observado foi maior para o PEBD. Em função dos resultados obtidos este trabalho foi realizado com o PEBD.

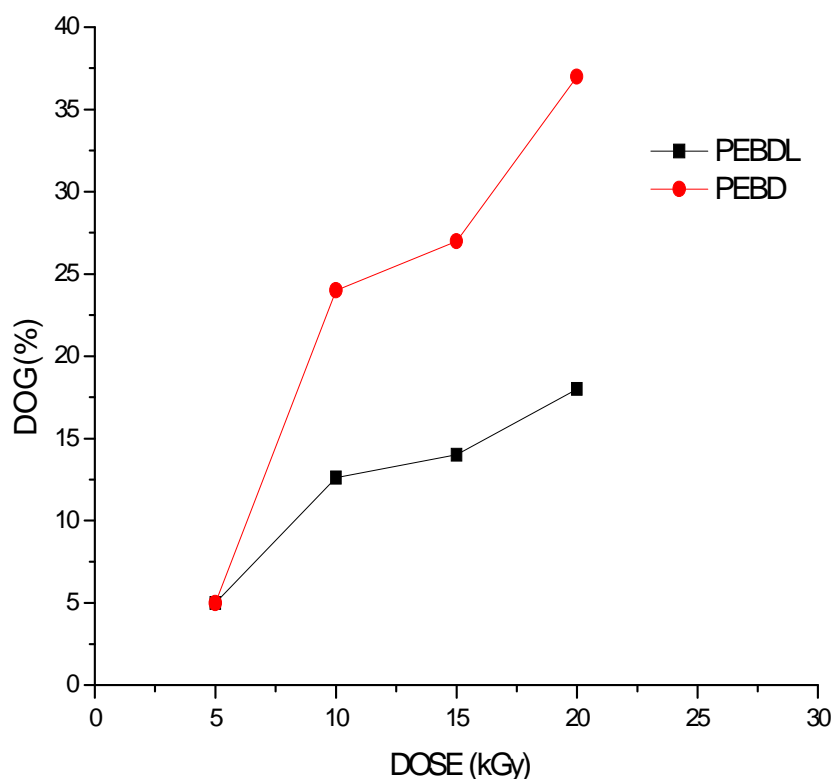


FIGURA 12: Relação entre o grau de enxertia e a dose para o PEBD e PEBDL

## 8.2 Efeito da dose e do solvente no grau de enxertia no PEBD

Reações de enxertia induzida por radiação podem ser realizadas com monômero puro ou monômero dissolvido em solventes. A presença de solventes, porém, facilita a copolimerização, levando à um produto final com propriedades diferenciadas. Os componentes do solvente intumescem o substrato, facilitando o acesso do monômero ao substrato.<sup>14</sup>

As condições de reação, tais como concentração do monômero, temperatura, aditivos e solventes, têm influência considerável na cinética da enxertia e são um fator de equilíbrio no DOG<sup>43</sup>.

Vários autores estudaram o efeito da dose de irradiação sobre a enxertia do polietileno usando diferentes monômeros, aditivos, solventes, temperatura de processamento e outras variáveis que afetam o rendimento da enxertia. Como as

variáveis que afetam o rendimento são muitas, foi necessário estabelecer um protocolo de procedimentos e materiais que apresentassem o melhor rendimento nas condições deste trabalho, levando em conta que o processamento foi industrial à temperatura ambiente. O protocolo de procedimentos usado no processamento de enxertia PE-g-St levou em conta a importância da solução no sistema de irradiação. Este sistema é constituído de solvente/monômero/aditivo, que levam à um melhor rendimento de enxertia.

O PE enxertado em monômeros líquidos tem seu rendimento dependente da viscosidade do sistema. Tal viscosidade depende da concentração do solvente, temperatura de reação e densidade do polímero. RANOGAJEC observou que o melhor rendimento de enxertia se dava numa solução 40/60 de estireno/metanol (DOG 380%). A diluição de estireno no metanol aumenta a viscosidade, e graças ao efeito gel vai aumentando até a concentração ótima. O MeOH, por ser insolúvel em PE não tem efeito na fase amorfa. Na concentração ideal, a terminação mútua de radicais é menor, compensando a menor propagação e criação de radicais que acompanham o processo simultaneamente. Concluiu que a densidade do PE e a escolha da melhor relação MeOH/estireno são fatores predominantes no rendimento do processo .

Todos os autores citados trabalharam com PE, em fonte de raios gama de  $^{60}\text{Co}$ , à temperatura ambiente. A bibliografia é extensa quanto ao uso de solventes e aditivos como forma de otimizar a enxertia. O protocolo de procedimento usado neste trabalho para também aumentar o DOG foi;

Solução MeOH/St: 30/70

Ácido sulfúrico : 30%

Desaeração : com nitrogênio

### **8.3 Filmes de PEBD enxertados por irradiação simultânea**

#### **8.3.1 Grau de enxertia**

O processo de enxertia de qualquer monômero é baseado na possível difusão do monômero na matriz polimérica. Este fato levará ao intumescimento da matriz e conseqüentemente aumentará a possível interação deste monômero com os sítios ativos da matriz, ocorrendo assim o processo de enxertia, figuras 13 e 14.

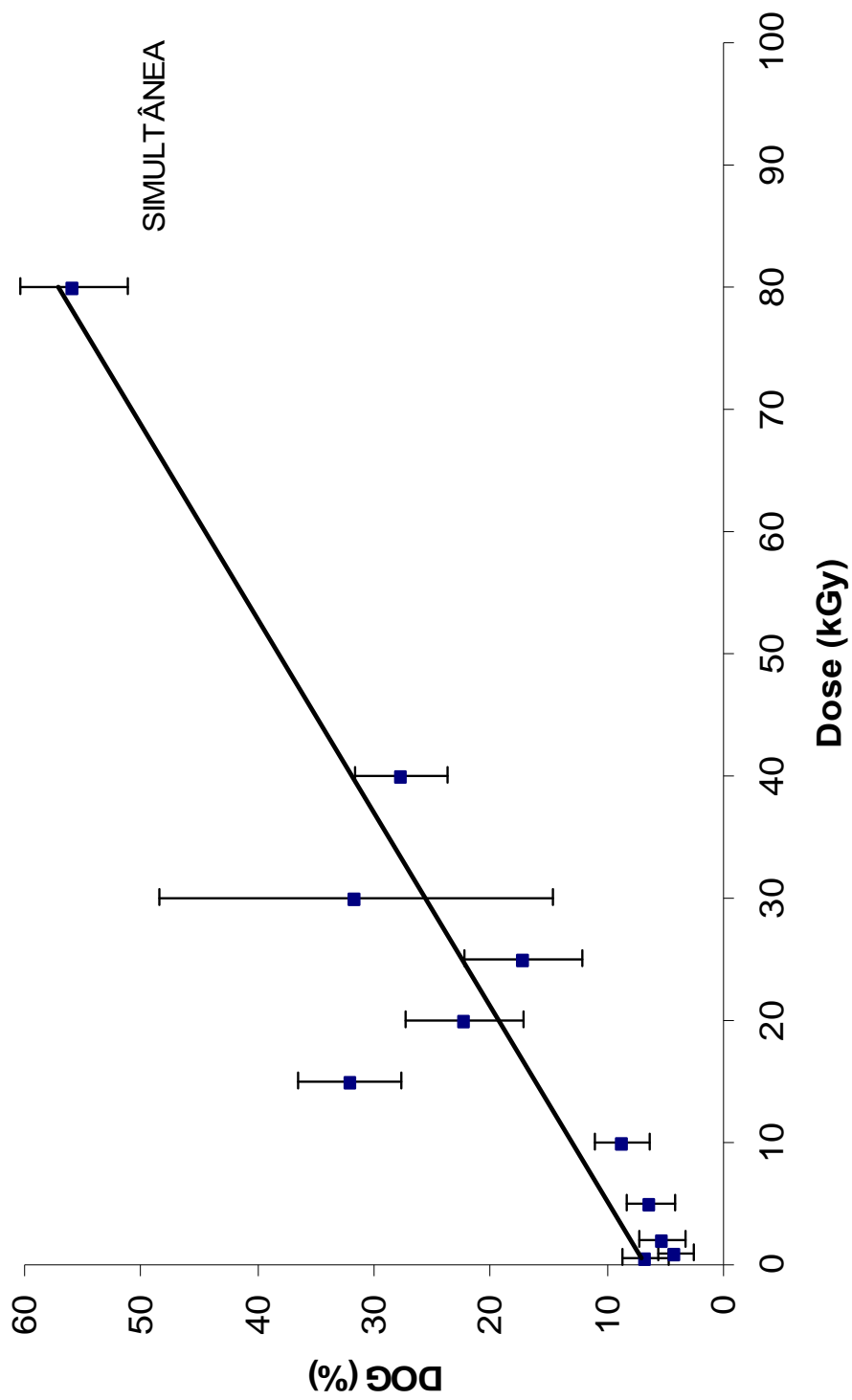


FIGURA 13: Gráfico DOG pelo processo de irradiação simultânea. de 0,5 kGy até 80 kGy

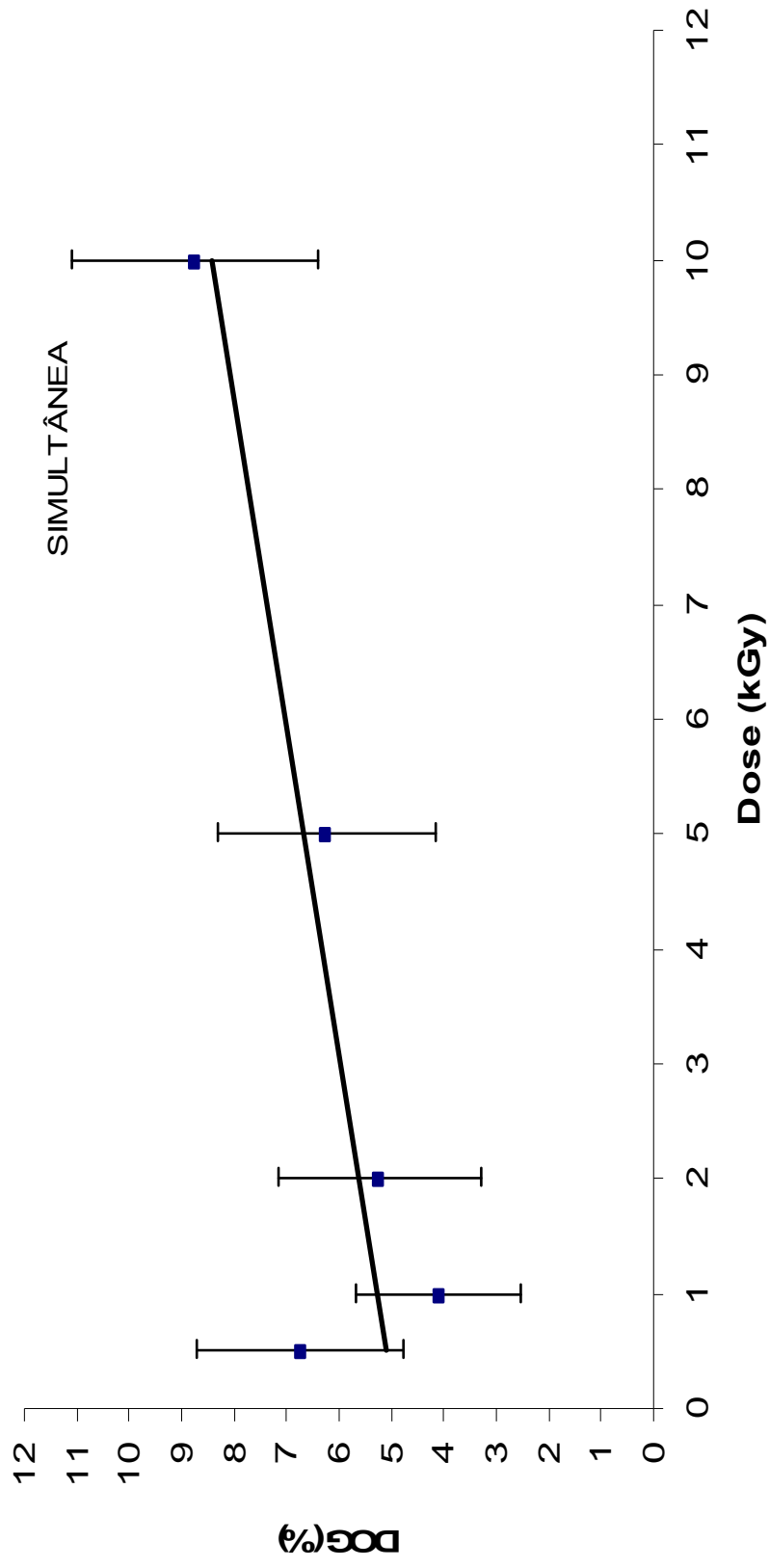


FIGURA 14: Gráfico DOG por dose irradiada pelo processo de irradiação simultânea de 0,5kGy até 10 kGy

Os pontos da fig. 14 representam o DOG médio de 0,5kGy até 10 kGy. A figura é a ampliação da figura anterior. A barra de erros é a margem de erros de cada dose.

Observa-se, na análise do gráfico DOG por dose irradiada pelo processo de irradiação simultânea, que a linha de enxertia de acordo com a dose é inconstante, ao contrário da bibliografia, que estabiliza na faixa de 15-20 kGy. De 0,5 até 2 kGy observa-se decréscimo da linha de DOG, seguido de forte crescimento até 15 kGy. Depois, oscila entre 20 e 40 kGy. De 40 até 80 kGy observa-se um crescimento ainda maior no DOG.

Observa-se também que a linha média (linha vermelha) está dentro da margem de erro de quase todas as doses, com exceção da dose de 15 kGy que apresenta um resultado muito acima da linha média.

Já a dose de 80 kGy, embora tenha tido um resultado excepcional, está dentro da margem de erro, contrariando a bibliografia <sup>21,28</sup>, que afirma que o grau de enxertia do PE-g-ST estabiliza na faixa entre 15 e 20 kGy. <sup>27</sup>

Observou-se que as amostras enxertadas apresentavam aparência diferenciada das amostras não irradiadas. As não irradiadas apresentavam como vinha do fornecedor, ou seja, moles, transparentes e lisas como visto nas figuras 14,15, 16 e 17.



FIGURA 15: Amostra não irradiada (transparente)



Já as amostras irradiadas e enxertadas apresentavam aparência opaca, rugosa e ligeiramente mais rígida do que antes do processo, como é observado na figura 15.



FIGURA 16: Amostra irradiada à 25kGy, método irradiação simultânea

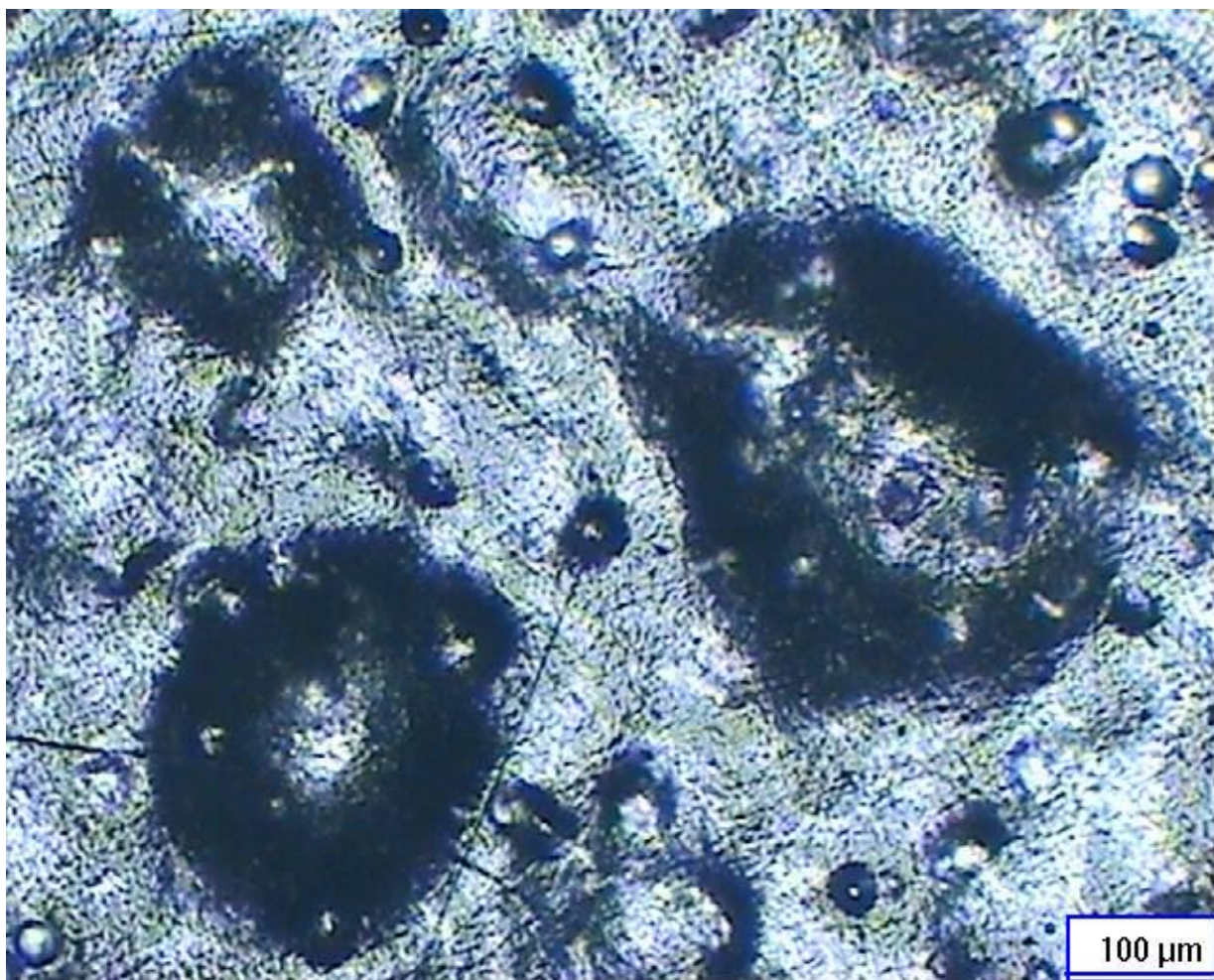


FIGURA 17: Imagem feita por microscopia eletrônica de varredura (MeV), aumentada 200 vezes, da amostra irradiada à 25kGy, método irradiação simultânea (enxertada)

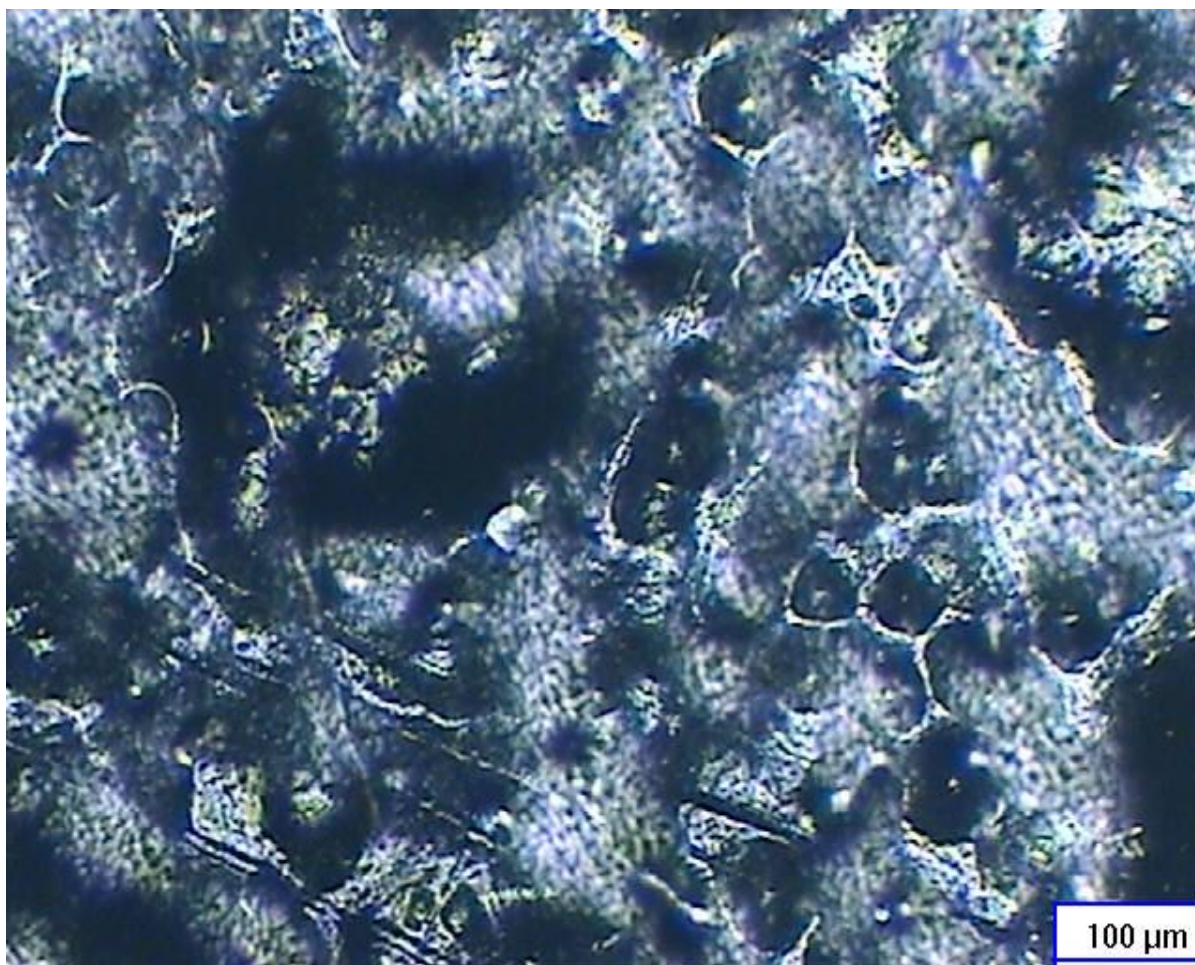


FIGURA 18: Imagem feita por microscopia eletrônica de varredura (MeV), aumentada 200 vezes, da amostra irradiada à 25kGy, método irradiação simultânea (enxertada e sulfonada)

### 8.3.2 Peroxidação e Pré-irradiação

Na irradiação pelo método indireto, a enxertia ocorre na etapa de adição da mistura substrato/monômero/aditivo. Os sítios ativos gerados na etapa de irradiação, teoricamente, ativos até este momento.

Neste estudo, não se observou variação significativa na massa após o processo de enxertia (adição de mistura), em nenhum dos dois processos, o que foi confirmado pelas tabelas 18 e 19.

TABELA 4: Grau de enxertia, método pré-irradiação, de 0,5kGy até 25kGy

GRAU DE ENXERTIA (DOG)	RENDIMENTO (%)
5	-0,95
10	-0,98
15	-0,85
20	-,085
25	-,08

TABELA 5 : Grau de enxertia, método peroxidação de 0,5kGy até 25kGy

GRAU DE ENXERTIA (DOG)	RENDIMENTO (%)
5	1
10	0,59
15	-0,65
20	-0,9
25	-0,7



Na pré-irradiação (figura 18) observou-se grau de enxertia negativo, ou seja, a massa final foi inferior à massa inicial na ordem de até 0,02%, o que pode ser atribuído à erro da balança. Conclui-se, dessa figura que não houve variação de massa e, portanto, não houve enxertia. Na peroxidação (figura 19) verifica-se o rendimento de enxertia de +1 a -1%, o qual não é significativo para considerar as amostras enxertadas. Como o rendimento não foi satisfatório, estas amostras não foram caracterizadas.

Em ambos os métodos de irradiação observou-se, em todas as amostras, que após a etapa de aquecimento, as amostras se deformavam ao ponto de não mais se diferenciar uma da outra, conforme demonstram as figuras 20 e 21. Observou-se também que não houve variação significativa na massa após o processo de enxertia (adição de mistura), em nenhum dos dois processos, o que foi confirmado pelos gráficos de DOG (gráficos 19 e 20). A diferença de massas (inicial e final) é diretamente relacionada com o grau de enxertia.



FIGURA 19: Amostra deformada após o processo de aquecimento pelo método pré-irradiação.



FIGURA 20: Amostra deformada após o processo de aquecimento pelo método peroxidação.

O PEBD é um filme liso, transparente e flexível. As amostras foram cortadas em formatos quadrados, com fendas de uma a três, para identificação dentro do frasco. Observa-se nas figuras 20 e 21 que após o processamento peroxidação e pré-irradiação e posterior aquecimento, os filmes ficaram irreconhecíveis, impossíveis de serem diferenciados um do outro, rígidos e esbranquiçados, muitas vezes as 3 amostras de um mesmo frasco “colam”.

Numa tentativa de congelar a cinética de reação durante o procedimento de enxertia e o trajeto até o laboratório do CQMA, os frascos com as amostras foram imersos em nitrogênio líquido antes de serem enviados à EMBRARAD/CBE, seguindo o protocolo mencionados no item 4. Neste procedimento os frascos, após selados, são acondicionados em um Deward contendo nitrogênio líquido, à 77 K. A baixa temperatura é uma forma de retardar ao máximo a cinética de reação de recombinação dos sítios ativos até o momento da adição da mistura, que é quando a enxertia realmente acontece. A etapa de aquecimento permanece para aumentar à cinética. Teoricamente, a baixa temperatura, a cinética de reação seria lenta e os sítios ativos permaneceriam até a adição da mistura. Os resultados, porém, não foram diferentes dos observados à temperatura ambiente, apresentado gráfico grau de enxertia x dose irradiada

praticamente iguais. Os resultados, entretanto não foram diferentes dos que se observou á temperatura ambiente. Como não se observou enxertia no cálculo de grau de enxertia nas amostras processadas pelos métodos pré-irradiação e peroxidação, as demais caracterizações (TG, DSC e infravermelho) foram efetuadas apenas nas amostras processadas pelo método de irradiação simultânea.

### **8.3.3 Termogravimetria (TG)**

A análise termogravimétrica dos filmes de polietileno enxertado com estireno está representada nas figuras abaixo.

Na figura 22 verifica-se uma única etapa de decomposição referente ao estireno enxertado e à matriz polimérica que se decompõe ao mesmo tempo. A temperatura inicial de decomposição do filme puro é 453 °C.

Nestas curvas observa-se também que os valores de temperatura inicial de decomposição ( $T_{\text{onset}}$ ) para os filmes enxertados a baixa dose de 0,5, 1 e 2 kGy são muito próximos 450 °C, 445 °C e 444 °C respectivamente. O perfil de decomposição destas amostras também são parecidos, provavelmente devido aos rendimentos de enxertia serem parecidos (6,7%, 4,1% e 5,2% respectivamente).

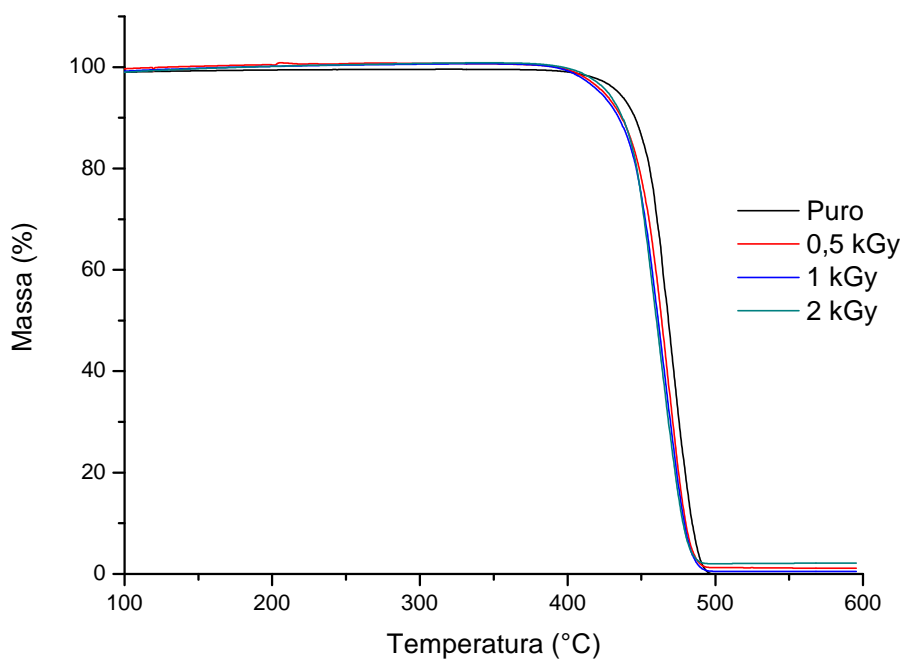


FIGURA 21: Curvas termogravimétricas dos filmes puro e enxertados utilizando as doses de 0,5, 1 e 2 kGy

A figura 23 mostra as curvas de decomposição dos filmes enxertados a 5, 10, 15 e 20 kGy. Na curva de decomposição da amostra enxertada a 15 kGy verifica-se duas etapas: a primeira começa em 425 °C e a segunda em 433 °C.

As curvas das amostras enxertadas a 5, 10 e 20 kGy possuem  $T_{\text{onset}}$  de 444 °C, 440 °C e 435 °C, respectivamente



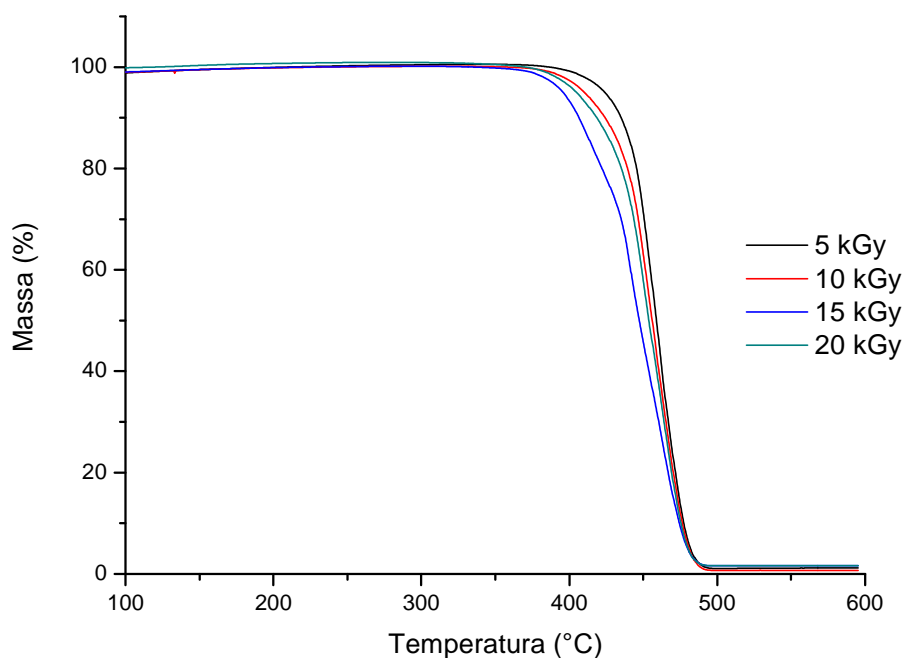


FIGURA 22: Curvas termogravimétricas dos filmes enxertados utilizando as doses de 5, 10, 15 e 20 kGy

A figura 24 mostra as curvas de decomposição dos filmes enxertados a 25, 30, 40 e 80 kGy. Nas curvas de decomposição das amostras enxertadas a 40 e 80 kGy verifica-se duas etapas: a primeira começa em 425 °C e a 415 °C; e a segunda em 430 °C e 429 °C, respectivamente. As curvas das amostras enxertadas a 25 e 30 kGy possuem  $T_{\text{onset}}$  de 434 °C e 428 °C, respectivamente.

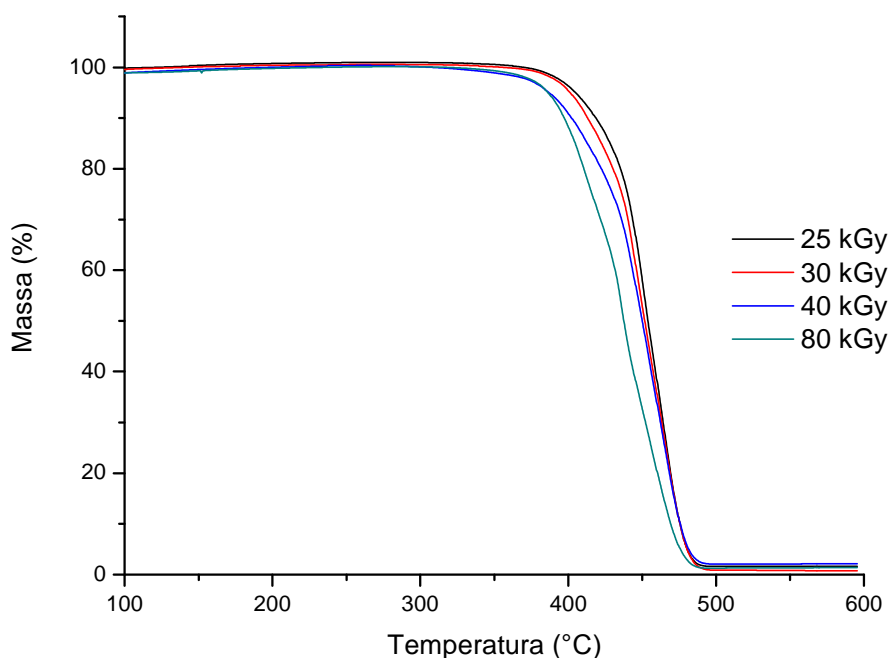


FIGURA 23: Curvas termogravimétricas dos filmes enxertados utilizando as doses de 25, 30, 40 e 80 kGy

Observamos que há um decréscimo da temperatura inicial de decomposição conforme se aumenta a dose irradiada e o grau de enxertia. A mais alta dose de 80 kGy, a qual foi obtido o maior rendimento de enxertia (55,8%), teve o início da decomposição muito antes das outras amostras. Este decréscimo de estabilidade está provavelmente relacionado com a fragilidade das ligações do enxerto de estireno com a cadeia polimérica, o que sugere que este copolímero é mais suscetível à degradação que o polímero puro.

### 8.3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC

A análise calorimétrica diferencial (DSC) foi realizada no aparelho Mettler Toledo sob atmosfera de nitrogênio 99,99% puro, e oxigênio fornecido pela White Martins (1ppm). O programa usado foi: aquecimento de  $-50^{\circ}\text{C}$  até  $150^{\circ}\text{C}$ , à razão de  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , mantendo a temperatura de  $150^{\circ}\text{C}$  por 5 minutos, resfriamento até  $-50^{\circ}\text{C}$ , à razão de  $50^{\circ}\text{C min}^{-1}$  seguido de outro aquecimento até  $150^{\circ}\text{C}$ .

As curvas de DSC figuras 25, 26 e 27 referentes à segunda fusão de todas as amostras enxertadas e também do filme puro estão representadas abaixo.

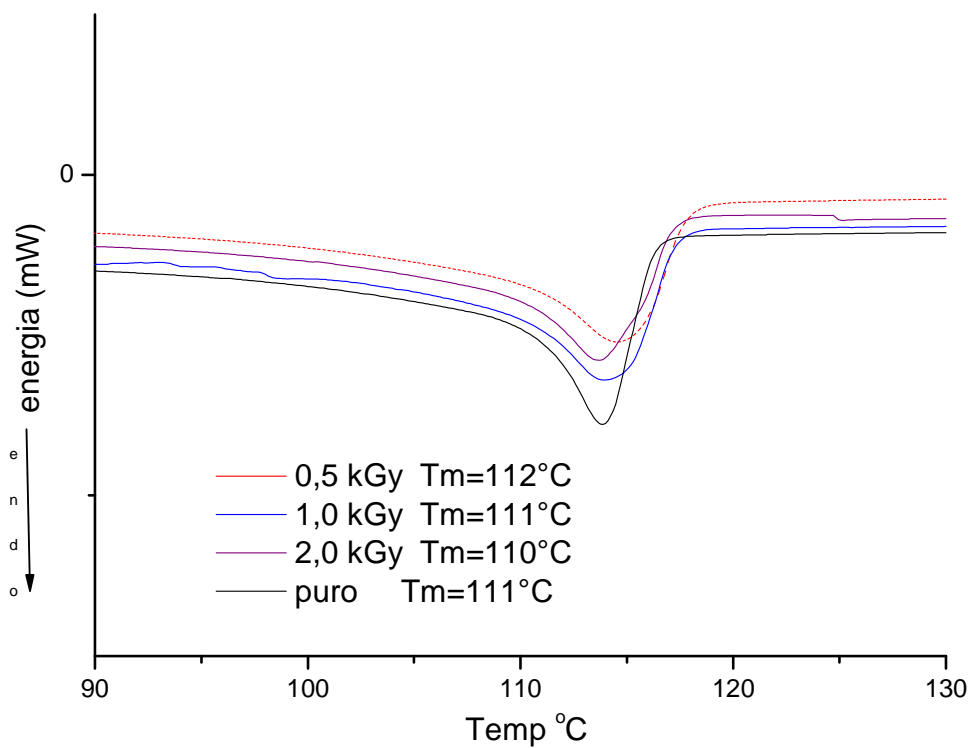


FIGURA 24: Curvas de DSC das amostras pura e enxertadas a 0,5, 1 e 2 kGy

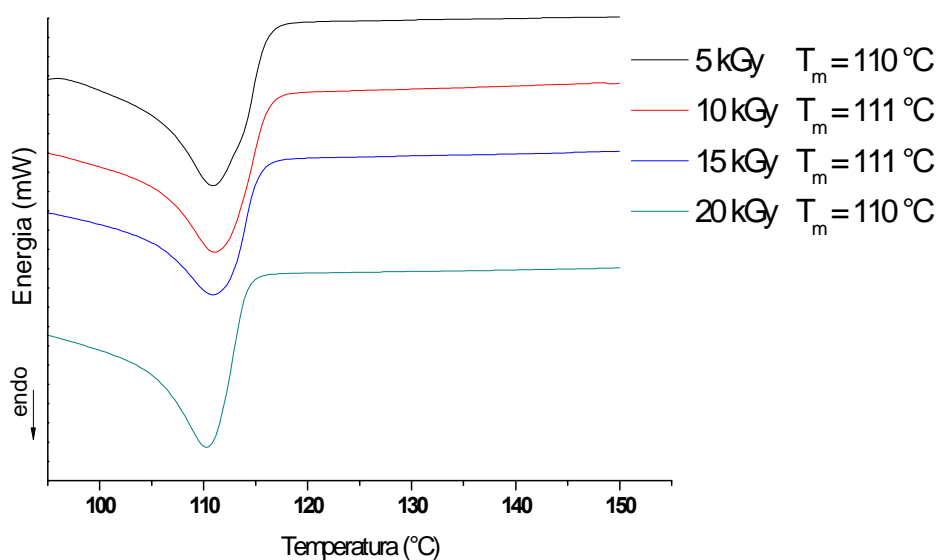


FIGURA 25: Curvas de DSC das amostras enxertadas a 5, 10, 15 e 20 kGy

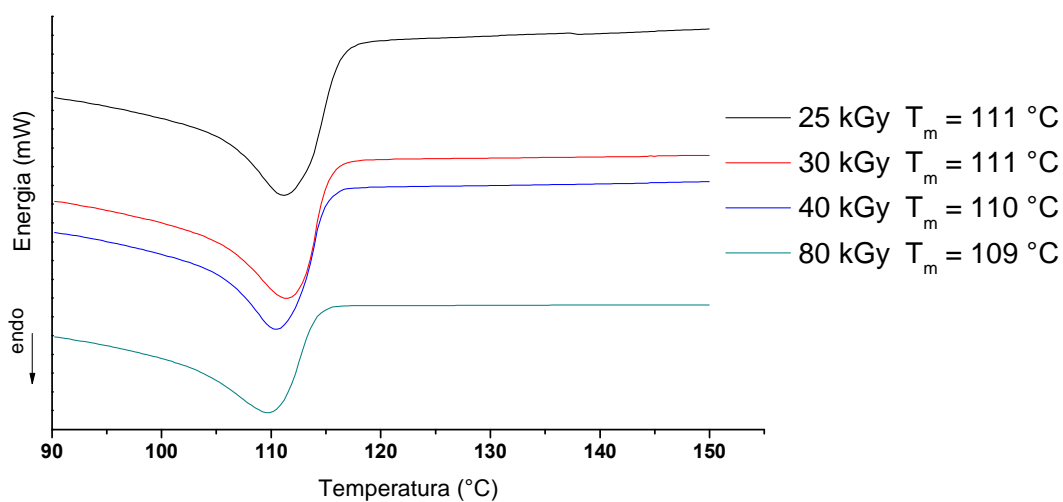


FIGURA 26: Curvas de DSC das amostras enxertadas a 25, 30, 40 e 80 kGy

Verifica-se uma pequena diminuição nas temperaturas de fusão ( $T_m$ ) em todas as amostras modificadas em relação ao polímero puro. Esta variação pode ser indício da modificação da estrutura cristalina, que também é afetada pela irradiação, pois está solvatada, pode também estar relacionada com o tamanho das lamelas.

### 8.3.5 Infravermelho

A espectroscopia de Infravermelho é usada para comparar as características e intensidade de ramificações das amostras modificadas assim como sua homogeneidade.<sup>48</sup> A área das absorções é proporcional à concentração do grupo carbonila (C=O) no polímero. Quanto mais definido o pico de absorbância, mais dependente da dose absorvida.

A análise dos dados da figuras 29, 30 e 31 mostra a média do grau de enxertia do PEBD de várias amostras nas doses 0,5kGy, 1 kGy e 2 kGy, além da amostra pura.

Observam-se na tabela 3 as seguintes bandas da amostra pura (não irradiada) típicas do polietileno (linha preta);

Os picos entre 1000 e 650  $\text{cm}^{-1}$  correspondem à deformação angular C-H fora do plano do anel benzênico (figura 29 e 30)

Os picos entre 3100-3000  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao estiramento =C-H do estireno enxertado.

TABELA 6 : bandas do infravermelho da amostra não enxertada.

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Corresponde à
2900-3000	Saturação devido à espessura do filme deformação axial do = CH
1490	Deformação angular assimétrica do CH <sub>3</sub>
750-700	Deformação angular assimétrica do CH <sub>2</sub> em dublete

Nas bandas de 0,5kGy, 1kGy e 2kGy observa-se as mesmas bandas, o que indica que, se houve modificação, foi insignificante ou a degradação prevaleceu nestas dosagens.

Na tabela 4 observam-se os picos específicos do polietileno, já mencionados e mais as bandas que comprovam a enxertia PE-g-ST:

TABELA 7: Bandas do infravermelho das amostras enxertadas.

Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Corresponde à
704-710	Deformação do benzeno mono substituído fora do plano
750	Deformação do benzeno fora do plano
1600	C=C anel aromático do estireno enxertado
3100	Estiramento CH
3600-3650	Estiramento CH

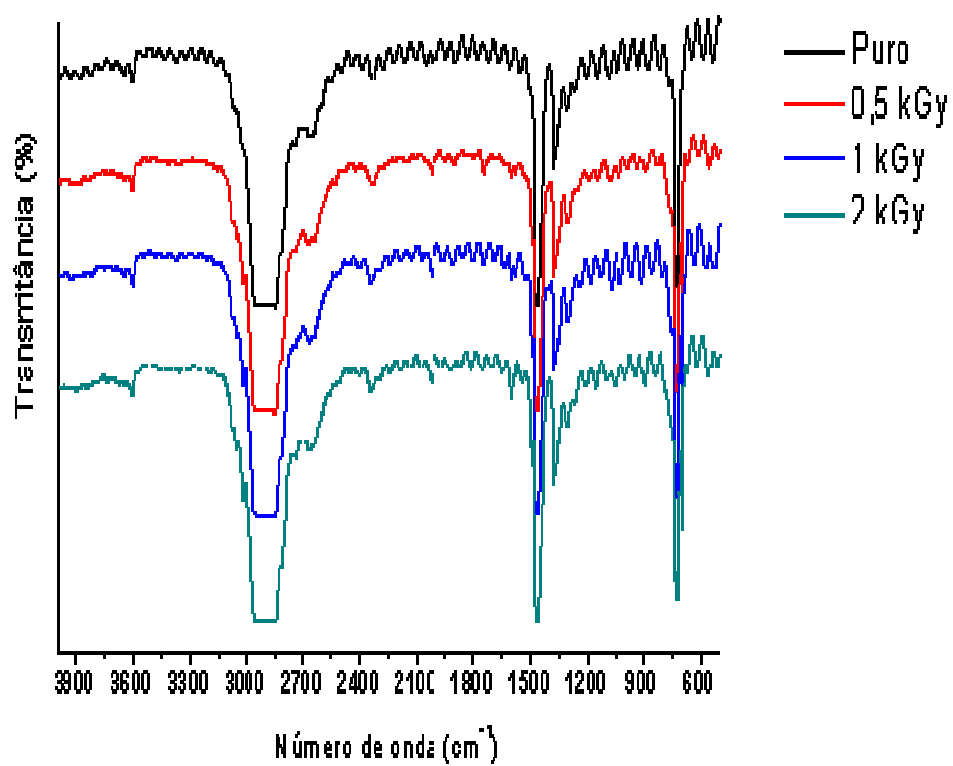


FIGURA 27: Espectro na região do infravermelho da amostra pura e as submetidas à doses irradiadas á 0,5 kGy, 1 kGy e 2 kGy.

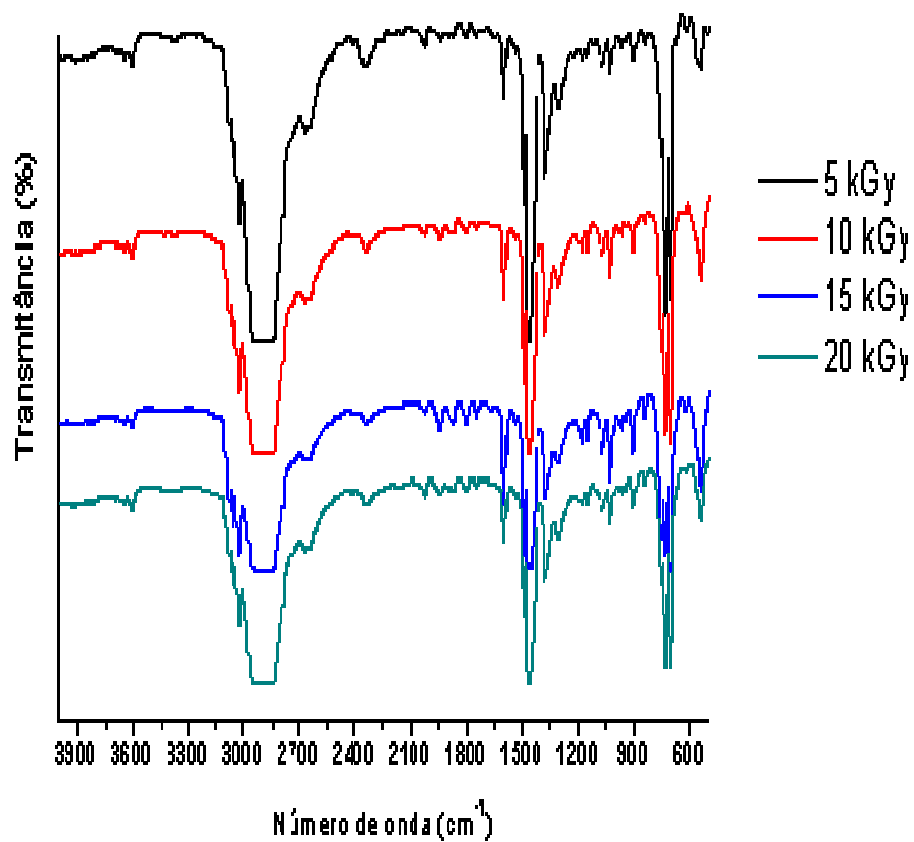


FIGURA 28: Espectro na região do infravermelho das amostras submetidas à doses irradiadas á 5 kGy, 10 kGy e 15 e 20 kGy



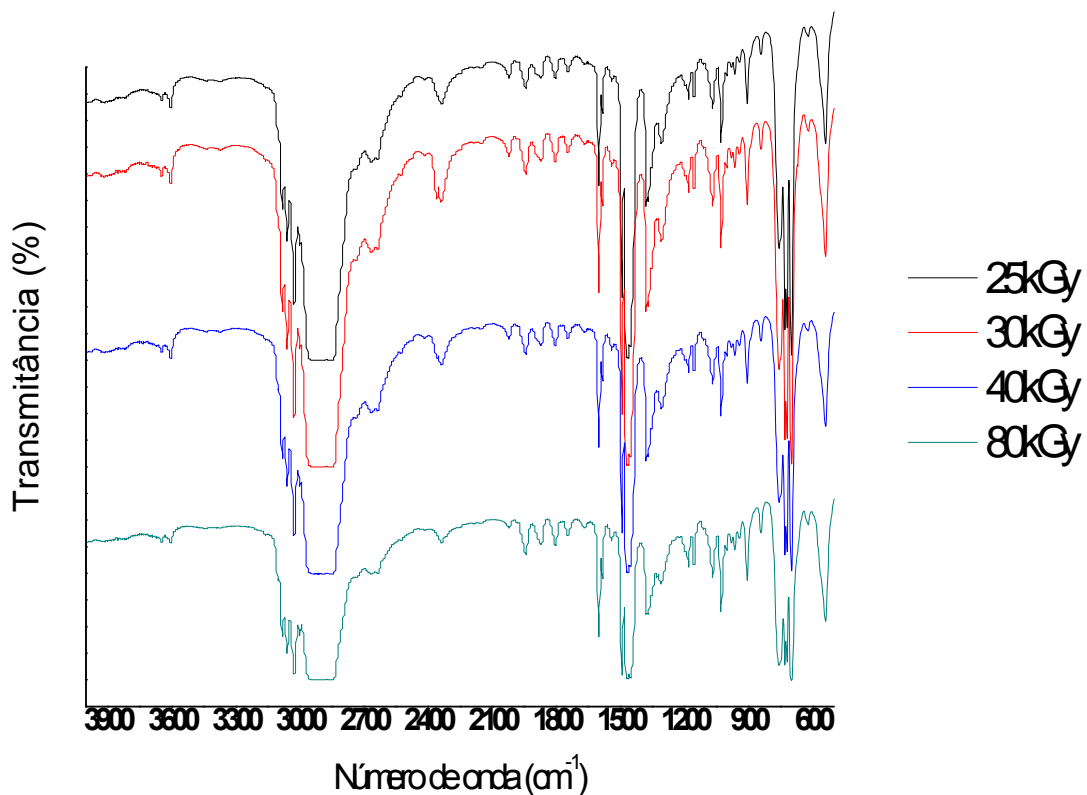


FIGURA 29: Espectro na região do infravermelho das amostras submetidas às doses irradiadas á 25 kGy, 30 kGy e 40 e 80 kGy.

Conclui-se que, submetidas à doses maiores, ocorre modificação no substrato pois se constata a presença de anel benzênico .

## 8.4 Filmes sulfonados

### 8.4.1 Capacidade de troca iônica

As amostras de melhor rendimento (15 kGy DOG de 34%) passaram por 5 minutos de sulfonação, apresentando os resultados abaixo.

$$\text{IEC} = V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} / m \quad (\text{meq g}^{-1})$$

$$\text{IEC} = 1,2864 \times 0,05 / 0,0661 = 0,973 \text{ (meq g}^{-1}\text{)}$$

Teoricamente para cada molécula de estireno enxertado há um grupo sulfônico acoplado, resultando num aproveitamento de 100% na sulfonação, o que significa que o DOG está diretamente relacionado com a capacidade de troca iônica e esse valor teórico é obtido a partir da equação abaixo. A relação é expressa pela seguinte fórmula:

$$IEC = \frac{1000 \times DOG}{M_{st} + DOG + \frac{DOG}{M_{st}} \times M_s}$$

Sendo  $M_{st}$  a massa molar do estireno (104),  $M_s$  massa do grupo sulfônico,  $SO_3$  ( $80 \text{ g mol}^{-1}$ ).

Simplificando, a fórmula pode ser escrita da seguinte forma:

$$IEC = \frac{9,62 \times DOG}{100 + 1,77 \times DOG}$$

No caso da amostra de 15 kGy, obteve-se o valor  $0,07 \text{ meq g}^{-1}$

Após a reação de sulfonação, os filmes delaminaram e em todas as amostras ocorreu a formação de bolhas (figura 32) entre as camadas do polímero. Estas camadas são devido ao processo de fabricação do filme. Portanto, a única análise realizada após a sulfonação foi a termogravimetria.

As membranas sulfonadas não tiveram resultados satisfatórios de troca iônica, pois, os valores obtidos não são corretos devido à formação das bolhas que não permitiram a lavagem eficiente das membranas. Após a lavagem seria necessário obter uma membrana sem excesso de ácido para posterior titulação.



FIGURA 30: Amostra intumescida (bolha)

## 9 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Devido às diferentes condições de operação relatadas na bibliografia e a prática no laboratório (baixas taxas de dose, irradiação sob aquecimento, vácuo, instalações laboratoriais, solventes supercríticos, mais de um solvente e mais de um aditivo), não se observou na prática de laboratório, irradiando em instalações industriais, à temperatura ambiente ou à baixa temperatura, enxertia nestes nos métodos pré-irradiação e peroxidação. Deduz-se que a degradação e a homopolimerização do estireno prevaleceram. Pode-se deduzir também que os radicais livres ou sítios ativos, no caso do PEBD tem vida muito curta. Em ambos os métodos de irradiação observou-se, em todas as amostras, que após a etapa de aquecimento, as amostras se deformavam ao ponto de não mais se diferenciar uma da outra, conforme demonstram as figuras 20 e 21. Observou-se também que não houve variação significativa na massa após o processo de enxertia (adição de mistura), em nenhum dos dois processos, o que foi confirmado pelos gráficos de DOG (gráficos 19 e 20). A diferença de massas (inicial e final) é diretamente relacionada com o grau de enxertia. Esse fato pode ser atribuído ao predomínio da degradação em relação à enxertia decorrente da irradiação em condições não ideais (a irradiação foi a 77K, mas a mistura, ao ser adicionada, estava à temperatura ambiente, ao próprio aquecimento ou à ambos).

Nos exemplos mencionados o substrato é PE (item 4), a fonte de irradiação é  $^{60}\text{Co}$ , radiação gama, que são as mesmas condições do presente trabalho. Observa-se que são diversos os parâmetros para se conduzir uma enxertia bem sucedida (doses irradiadas, baixíssimas taxas de dose, concentração de monômero, de aditivos e de solventes, a escolha certa de aditivos, e de solventes, tempo de reação, tempo de estocagem). Taxa de dose, no presente trabalho era fixa (5 kGy/h) devido à proposta de modificação do PE usando instalações comerciais. Os outros parâmetros foram testados na prática de laboratório.

No caso de irradiação indireta (pré-irradiação e peroxidação), pode-se concluir que, nas condições operacionais deste trabalho, o meio reacional (mistura substrato/monômero/solvente/aditivo) tem que estar próximo e ser

inserido ao sistema imediatamente para que ocorra enxertia. A formação de radicais livres no polietileno ocorre a temperaturas à  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Embora existam vários trabalhos de irradiação para geração de radicais à temperatura ambiente, via radiação gama, nas condições deste trabalho, não ocorreu enxertia. Pode-se atribuir às diferenças operacionais, do tipo de substrato, contaminação por oxigênio. Portanto, a pré-irradiação e a peroxidação só pode ocorrer à temperatura ambiente se forem observados cuidados muito rigorosos. O filme usado, concluiu-se que era laminado, o que gera alto grau de intumescimento e ao efeito gel (figura 32), sendo por isso contra indicado para a finalidade a que nos propusemos por esses métodos à temperatura ambiente.

No caso da irradiação simultânea constatou-se que houve enxertia significativa à partir de doses acima de  $5\text{ kGy}$  (figuras 13 e 14). À partir desta dose o grau de enxertia passa a ser significativo. Porém, com oscilação constante, ou seja, não se observa crescimento regular de enxertia até certo ponto com estabilização após este ponto, conforme informa a bibliografia<sup>5,44</sup>. Observa-se crescimento constante e irregular. A barra de erros aplicada à cada ponto, revela que o crescimento respeita uma linha reta, com exceção de ponto correspondente  $15\text{ kGy}$ , que mostra um rendimento muito acima da média, mesmo considerando a barra de erros.

A análise termogravimétrica (figuras 22,23 e 24) demonstra que o produto enxertado tem perfil de decomposição menor que o produto não irradiado, ou seja, decompõe-se à temperatura menor que o produto não enxertado.

A calorimetria experimental diferencial (DSC) mostra que, à baixas doses (figura 25) a temperatura de fusão se mantém praticamente estável comparada à temperatura de fusão do polímero não irradiado, em concordância com a bibliografia<sup>16</sup>. A partir de doses maiores (figuras 26 e 27) a temperatura de fusão recua ligeiramente, o que pode ser indício da fragilidade do produto final quando submetido à altas temperaturas. Entretanto, o projeto CQMA/CCCH se propõe à modificar o polietileno (PE-g-ST) para uso em células á combustível de baixa temperatura (PEMFC, na sigla em inglês), que funciona à  $80^{\circ}\text{C}$ . Como a temperatura de decomposição observado por DSC à  $80^{\circ}\text{C}$  é de  $109^{\circ}\text{C}$ , a

membrana pode ser viável para a finalidade a que se propõe, desde que se comprove sua resistência e estabilidade com o decorrer do tempo.

Na análise de infravermelho, se observou a presença de bandas que comprovam a enxertia do estireno.

O cálculo da capacidade de troca iônica (IEC) demonstrou valores insuficientes tornar o produto comercial, possivelmente pelo fato do filme ser laminado.

O PEBD utilizado, segundo o fabricante, não contém aditivos em sua síntese, o que, além da possibilidade do filme ser laminado, pode ter influência nos resultados. É importante a análise criteriosa da folha de dados do PEBD, confirmando seu número de lote e data de fabricação antes da primeira irradiação, para se certificar de que o filme não é laminado, testes com material aditivado e não aditivado, se for o caso, quais são os aditivos e em que proporção, para que se possa concluir qual a melhor matéria prima.

## 10 CONCLUSÕES

A enxertia PE-g-St é viável pelos processos pré-irradiação e peroxidação somente em condições muito específicas (77K, alto vácuo, baixas taxas de dose), preferencialmente sob fonte de elétrons (eltron-beam).

A enxertia PE-g-St processada pelo método de irradiação simultânea à temperatura ambiente mostrou-se viável, com rendimentos crescentes na faixa de dose testada 9 de 0,5kGy até 80 kGy), necessitando de aperfeiçoamentos para um rendimento uniforme.

O IEC mostrou-se insuficiente, havendo a necessidade de testes com substratos diferentes.

## 11 PERSPECTIVAS FUTURAS

À partir das informações anteriores é possível estabelecer um protocolo de atividades para o aperfeiçoamento do processo:

- Testar novos aditivos e solventes
- Testar novas proporções na mistura substrato/solvente/aditivo

Para Irradiação Indireta:

- Buscar novas formas de controle da irradiação á 77K
- Testar novos métodos de geração de atmosfera inerte (linha de alto de vácuo)
- Testar irradiação via elétron-beam

Para irradiação direta:

- Testar supressores de homopolímerização
- Adicionar a derivada na TG
- Analisar amostra não irradiada pela técnica MeV
- Testar *in situ* (na célula à combustível) resistência mecânica e estabilidade e durabilidade
- Testar filmes extrudados e filmes à base de pellets.
- Analisar custos de produção da membrana após todos os testes de aperfeiçoamento.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. BHATTACHARYA; B.N. MISRA. Grafting: a versatile means to modify polymers Techniques, factors and applications. **Progress. Polymer. Science.** 29 (2004) 767–814.
2. KUMAR A, KOHLE S., "Preparation of Strong Base Anion Exchange Membrane Using 60 Co Gamma Radiation" **Radiation Physics Chemistry** 74(2005) 384-390.
3. FERREIRA L.M, e colaboradores "Elemental and Topographic Characterization of LDPE Based Copolymeric Films Obtained By Gamma irradiation" **Nuclear Inst Methods in Physics Research B** 265(2007) 193-197.
4. HASSAMPOUR S., "Radiation Grafting of Styrene and Acrylonitrile to Cellulose and Polyethylene" **Radiation Physics and Chemistry** 55 (1999) 41-45.
5. TAGAWA e colaboradores "Radiation Grafting of Styrene onto Polyethylene" **Radiation Physics Chemistry** 62 (2001) 83-88.
6. RANOGAJEC F., "Effect of Solvent on Radiation Grafting and Crosslinking of Polyethylene" **Radiation Physics and Chemistry**, 76 (2007)1381-1384.
7. GARNETT.L e colaboradores "Novel Additives for Accelerating Radiation Grafting and Curing Reactions" **Radiation Physics and Chemistry**, vol42, nºs 1-3, PP 31-40(1993).
8. FAUCITANO A. E colaboradores "EPR Investigation on Radiation-Induced Graft Copolymerization of Styrene onto Polyethylene:Energy Transfer Effects"**Radiation Physics and Chemistry** 76, (2007) 1360-1366.
9. RANOGAJEC F., MISAK M.M., "Improvement of the Polymer Stability by Radiation Grafting "**Radiation Physics and Chemistry**" 71 (2004) 227-231.
10. SILVERMAN J., Chappas W., "The Effect of Acid on the Radiation-Induced Grafting of Styrene to Polyethylene" **Radiation Physics and Chemistry**" v14, (1979) 847-852
11. CZUPRYNSKA J e colaboradores "Comparison of Some Oxidation effects in Polyethylene Film Irradiated with Eletron Beam or Gamma Rays" **Radiation Physics and Chemistry**, 68 (2003)799-809.

12. BEREJKA A., "Radiation Response of Industrial Materials: Dose Rate and Morphology Implications" **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 261, (2007) 86-89.
13. RANOGAJEC F., "Effect of Solvent on Radiation Grafting and Crosslinking of Polyethylene" **Radiation Physics and Chemistry**, 76 (2007) 1381-1384.
14. FERREIRA L. e colaboradores "Modification of LDPE Molecular Structure by Gamma Irradiation for Bioapplications" **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 236, (2005) 513-520.
15. FERREIRA L. M. e colaboradores "New LDPE Copolymeric Films with Enhanced Hydrophilic Properties Prepared by Gamma Irradiation" **Material Science Forum** vols 514-516 (2006) 1034-1038.
16. COUTINHO F.M. B e colaboradores "Polímeros: Ciência e Tecnologia" v13, n°1, 2003.
17. CHENG S., KERLUIKE R., Radiation Processing for Modification of Polymers. **Annual Technical Conference of the Society of Plastic Engineering** 2003.
18. NASEF M. M., HEGAZY E.A., Preparation and applications of ion exchange membranes by radiation-induced graft copolymerization of polar monomers onto non-polar films **Progress, Polymer Science** 29 (2004) 499-561
19. TIM R. DARGAVILLE e colaboradores "High energy radiation grafting of fluoropolymers. **Progress, Polymer. Science.** 28 (2003) 1355-1376.
20. LINARDI, M.; WENDT H.; ARICÓ E. Células à Combustível de Baixa Potência para Aplicações Estacionárias. **Química Nova**, v. 25, n° 3, p 470-476, 2002
21. U.S. Department of Energy, Fuel Cell Handbook, 6th Edition, 2002.
22. SCHERER G. e colaboradores Study of Radiation Grafted FEP-g-Polystyrene Membranes as Polymer Electrolytes in Fuel Cells. **Electrochimica Acta**, v. 40, n°3, p.345-353, 1995.
23. CAPPADONIA M.; ERNIG J. W.; STIMMING U.; Proton Conduction of Nafion® 117 Membrane between 140K and Room Temperature. **Journal of Electrochemical Chemistry**, v 376, p. 189-193, 1994.

24. DuPont Fuel Cells < <http://www.fuelcell.com>>acesso em 24.jan.2006
25. SCHERER G, e colaboradores "Proton Exchange Membranes Prepared by radiation Grafting of Styrene/Divinylbenzene onto poly(ethylene-alt-tetrafluorethylene) for Low Temperature Fuel Cell" **Solid State ionics** 176, (2005)2849-2860.
26. SHALABY S., CLOUGH R., "Radiation Effects on Polymers" **American Chemical Society**, Washington, DC, 1991.
27. LUGÃO.A.B.;e colaboradores "Caracterização do Polietileno Reticulado por Adição" IPEN – Pub – 388, junho 1993.
28. CHAPIRO A., Polymer Radiation: Past and Future **12th International Meeting on Radiation Processing** Avignon.
29. LORENZO A. e colaboradores "Modification of PE films by radiation Grafting of Glycidyl Methacrylate and Immobilization of  $\beta$ -cyclodextrin" **Radiation Physics Chemistry**, 78 (2009)19-24.
30. IVANOV V.S. "**Radiation Chemistry of Polymers**" cap 3 1992.
31. ALY R. O.; MOSTAFA T.B.; MOKHTAR S.M. Modification of Polyethylene by Radiation Induced Graft Copolymerization of N - Phenylmaleimide and P- Hydroxi – N-Phenylmaleimide. **Polymer Testing**, v.21, p.857–865, 2002.
32. KOBLANOV S.e colaboradores, Radiation Grafting of Vinyl Ether of Monoethanolamine on Polyethylene Films. **Radiation Physics and Chemistry**, v.65, p.249 – 254, 2002.
33. SINGH A. "**Radiation Processing of Polymers**" V3, capítulo 6, J.Silverman Editors 1992.
34. BUCHI F.; GUPTA B.; HAAS O.; SCHERER G.G. Study of Radiation Grafted FEP-g-Polystyrene Membranes as Polymer Electrolytes in Fuel Cells. **Electrochimica Acta**, v. 40, nº3, p.345-353, 1995.
35. MANO E.B.;MENDES L.C."Introdução `Polímeros` Edgard Blucher , 1998.
36. GROETZNER M. Membranas de Células à Combustível. Disponível em <<http://www.celulaacombustivel.com.br/>>.Acesso em 24.jan.2006.

37. GUPTA B., CHAPIRO G., "Preparation of Ion Exchange Membranes by Grafting Acrylic Acid in Pré-Irradiation Polymer Films", **Europolymer Journal**, v25,1989
38. ABDEL-BARY.; EL-NESR E. M. Characterization and Application of Grafted Acrylamide onto LDPE, EVA and LDPE / EVA Films Using Gamma Radiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v.48, n° 5, p.689-693.
39. SHIM J. H e colaboradores. Surface Modification on Polypropylene Membranes by Gamma Ray Induced Graft Copolymerization and their Solute Permeation Characteristics. **Journal of Membrane Science**, v.190, p. 215-226, 2001.
40. ZHILI e colaboradores "Preparation of Bipolar Membranes Via Radiation Peroxidation Grafting" **Radiation Physics Chemistry** vol42, ns 4-6, pp963-966(1993).
41. BUCCIO, E; BURILLO, G. Radiation Grafting of 2-bromoethylacrylate onto Polyethylene Film by Pre Irradiation Method, **Radiation Physics and Chemistry**, v 48, n °6, p 805-810 (1996).
42. WANG Y. e colaboradores "Bulk Graft Modification of Polyolefin Membranes by Combining Pre-Irradiation-Induced Graft and Supercritical CO<sub>2</sub> Swelling Polymerization" **Journal of Supercritical Fluids**, 44 (2008) 62-70.
43. LORENZO A. e colaboradores "Modification of PE films by radiation Grafting of Glycidyl Methacrylate and Immobilization of  $\beta$ -cyclodextrin" **Radiation Physics Chemistry**, 78 (2009)19-24.
44. GONZALEZ J. e colaboradores "Grafting of LLDPE using Gamma Irradiation" **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 236 (2005) 338-342
45. GUPTA e colaboradores "Influence of Solvents on radiation-Induced Graft Copolymerization of Acrylamide into Polyethylene Films" **Journal of Applied Polymer Science**, v77, 1401-1404 (2000).
46. WASHIO M. e colaboradores "Proton Exchange Membranes Prepared by Grafting of Styrene/Divinylbenzene into Crosslinked PTFE membranbes. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 236(2005) 333-337.
47. ZENKIEWICZ M. e colaboradores "Comparison of Some Oxidation Effects in Polyethylene film Irradiated with Electron Beam or Gamma Rays" **Radiation Physics and Chemistry**, 68 (2003) 799-809.

48. GERALDES e colaboradores "Effects of Solvents on Post-Irradiation Grafting of Styrene onto Fluoropolymers Films" **e-Polymers** (2007).
49. LENKA S., Grafting Vinyl Monomers onto Nylon-6. Graft Copolymerization methylmetacrilate onto Nylon-6 using peroxidiphosphate as initiator **Journal Application Polymer Science** 1982(27) 1417-1419