

## **INFLUÊNCIA DE MONÔMEROS MULTIFUNCIONAIS E DA RADIAÇÃO GAMA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE POLIPROPILENO MODIFICADO.**

*Otaguro, H<sup>1</sup>., Artel, B. W. H<sup>2</sup>., Parra, D. F<sup>1</sup>., Ghilardi, E<sup>1</sup>. e Lugão, A. B<sup>1</sup>.*

Caixa Postal 11 049 – CEP 05422-970 – Pinheiros. E-mail: hotaguro@ipen.br

<sup>1</sup>Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN). São Paulo – SP – Brasil.

<sup>2</sup>EMBRARAD – Empresa Brasileira de Radiações Ltda. Cotia – São Paulo – Brasil.

### **RESUMO**

A modificação estrutural do Polipropileno isotático (iPP) é um processo bem estabelecido, porém, há sempre um grande interesse no estudo de novas tecnologias que visam obter este polímero de amplo consumo. Uma das maneiras de obter a modificação estrutural das macromoléculas de iPP, que são essencialmente lineares, é por meio da irradiação simultânea do polímero puro em presença de monômeros multifuncionais. Este tipo de processo pode resultar no aumento da reticulação e/ou formação de ramificações (enxertos) em pequena escala em suas estruturas, acarretando com isso em variações de suas propriedades no estado fundido.

Neste trabalho foram estudados as propriedades mecânicas e os aspectos morfológicos de filamentos de iPP (H 603) modificado com monômeros multifuncionais por meio da radiação gama. Foram utilizados os seguintes monômeros: Tri-alil-cianurato (TAC), Tri-metilol-propano-triacrilato (TMPTA) e o Tri-metilol-propano-trimetacrilato (TMPTMA). A modificação destes filamentos foi obtida através de duas metodologias: em uma primeira metodologia o monômero foi adicionado ao polímero puro e em seguida foram produzidos os filamentos, seguindo-se da irradiação a uma dose de 20 kGy em atmosfera inerte. Na segunda metodologia, inicialmente foram produzidos os filamentos de iPP puro, e estes foram embebidos em soluções de 0,5 e 1,0 M de concentração do monômero a ser incorporado ou enxertado, por um período de 16 h de imersão. Após esta etapa os filamentos foram irradiados.

Estes filamentos foram analisados através de testes de tensão deformação obtida em um equipamento Instron com uma velocidade de estiro de 250 mm/min. Realizou-se também a análise da determinação da fração gel dos filamentos modificados, sendo que suas características morfológicas foram obtidas através do estudo das curvas de análise térmica (DSC).

Os filamentos obtidos utilizando-se a primeira metodologia exibiram melhores propriedades mecânicas quando comparadas à segunda metodologia e o filamento do polímero puro. Estes filamentos apresentaram determinadas quantidades de gel, comprovando com isso a presença de reticulação em sua estrutura.

**Palavras Chaves:** *Filamentos de Polipropileno, monômeros multifuncionais, propriedades mecânicas e radiação gama.*

## 1-) INTRODUÇÃO

É bem conhecido que a radiação ionizante de alta energia (raios-  $\gamma$ , feixes de elétrons, etc) influencia as propriedades mecânicas de materiais poliméricos. As mudanças nestas propriedades dependem do fenômeno predominante que ocorre durante o processo de radiação, isto é, se este fenômeno é o de reticulação, ramificação que geralmente ocorre em presença de monômeros multifuncionais ou degradação das cadeias poliméricas<sup>1</sup>.

A modificação estrutural do Polipropileno de configuração isotática (iPP), que apresenta cadeias essencialmente lineares é amplamente estudada. O grande interesse no conhecimento dos processos de modificação deste polímero ocorre por que o iPP tem um alto valor de consumo, apresentando excelentes propriedades mecânicas e térmicas. Além disso, possui o custo relativamente baixo de produção, sendo uma das principais "commodities" em polímeros.

O processo utilizando a radiação ionizante de alta energia no polímero puro ou simultaneamente em presença de monômeros multifuncionais ou agentes oxidantes é uma das inúmeras tecnologias existentes no mercado para a obtenção do iPP modificado<sup>2-6</sup>. Esta nova classe de iPP modificado é conhecida como: polipropileno com alta resistência do fundido ou HMS-PP. A presença de pequenas quantidades de longas ramificações ou reticulações no iPP acarreta em mudanças drásticas nas propriedades do estado fundido deste material, principalmente em sua resistência ao estiramento. Permitindo que este novo produto (iPP modificado) possa ser utilizado em aplicações, na qual, o iPP convencional não pode ser aplicado como, por exemplo, na produção de filmes soprados, espumas, peças livres de tensões residuais ou em processos que demandam alto estiramento.

Se há mudanças nas propriedades no estado fundido destes materiais, qual deverá ser o comportamento quando os filamentos são submetidos às influências mecânicas externas no estado sólido? Como correlacionar as prováveis mudanças em suas propriedades mecânicas com as alterações estruturais que provavelmente ocorrem durante o processo de modificação do iPP? Com o intuito de responder a estas perguntas o presente trabalho tem por objetivo estudar as propriedades mecânicas e os aspectos morfológicos em filamentos de iPP modificados com distintos monômeros multifuncionais seguido da irradiação com radiação gama.

## 2-) MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1-) Incorporação do monômero aos filamentos e o processo de radiação ionizante.

Neste trabalho foram utilizados filamentos de iPP puro fornecido pela empresa: Cordoaria São Leopoldo, os quais, foram modificados com diferentes monômeros multifuncionais e submetidos à radiação gama por diferentes metodologias. Em uma primeira metodologia o monômero TMPTA foi adicionado em uma porcentagem de 1,5 mmol/100g ao polímero puro. A mistura foi fundida e a massa do polímero extrudada (estirada) em filamentos com diâmetro de 0,25 mm. Sendo em seguida irradiados a uma dose de 20 kGy em atmosfera inerte.

Já em uma segunda metodologia foram produzidos filamentos estirados de iPP puro com 0,25 mm de diâmetro, enrolados em bobinas. Cada carretel era composto por 45 fios destes filamentos e foram imersos em diferentes soluções contendo os monômeros Tri-alil.cianurato (TAC), Tri-metil-propano-triacrilato (TMPTA) e o Tri-metilol-propano-trimetacrilato (TMPTMA), respectivamente. As concentrações dos monômeros, em xileno, a serem incorporados foram de 0,5 e 1,0 M com um tempo de imersão para cada amostra de 16h. Este período foi escolhido com base em ensaios preliminares de sorção realizados em distintos solventes e em uma solução 2 M de TAC no mesmo solvente (xileno). Transcorrido o período de imersão, o solvente foi escorrido e os carretéis mantidos em estufa a 100 °C durante 18 h. Após esta etapa os carretéis foram irradiados, utilizando-se a radiação gama (fonte de Co 60) a uma dose de 20 kGy em atmosfera inerte (N<sub>2</sub>). Optou-se por trabalhar com esta dose de irradiação e os monômeros mencionados acima, com base em estudos já realizados nesta linha de trabalho<sup>2</sup>. Finalizados os procedimentos supra citados, as amostras foram avaliadas quanto às propriedades mecânicas e morfológicas.

#### 2.2 -) Determinação da fração gel.

Foram pesados em torno de 0,5 g dos filamentos estudados devidamente picotados, após incorporação dos monômeros e do processo de irradiação com raios-gama, para determinação da porcentagem de gel. O procedimento para realização deste ensaio foi descrito em outro artigo<sup>2</sup> deste grupo de pesquisa.

#### 2.3 -) Determinação das propriedades mecânicas dos filamentos.

Os ensaios de tensão e deformação dos filamentos foram obtidos em um equipamento universal de ensaios mecânico Mod. 4400R da marca INSTRON. Neste ensaio foi utilizada uma carga de 500 Kg e uma velocidade de estiro dos filamentos de 250 mm/min. Foram realizados dez ensaios para cada amostra.

#### 2.4 -) Análise morfológica dos filamentos após adição dos monômeros.

O estudo do comportamento de fusão dos filamentos modificados em presença de monômeros multifuncionais foi realizado com base em curvas de Calorimetria exploratória diferencial de varredura (DSC), obtidas em um equipamento DSC marca METTLER TOLEDO MOD. 822°. Neste estudo foram analisadas amostras com cerca de 15 mg, utilizando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. O intervalo de temperatura foi -50 até 200 °C para todas as amostras analisadas. Na temperatura de 200 °C foi realizada uma isoterma de 2 minutos, antes do início do processo de resfriamento. A segunda varredura utilizada para avaliar o comportamento de fusão dos filamentos modificados foi realizada com a mesma taxa de aquecimento e o intervalo de temperatura da primeira varredura.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

As duas metodologias de incorporação dos monômeros proposto neste trabalho visam reticular ou criar ramificações (enxertos) na cadeia principal do iPP. Conseqüentemente está modificação deverá acarretar na diminuição das propriedades elásticas destes filamentos como será avaliado e discutido no decorrer da discussão. Além, da possibilidade da ocorrência do processo de degradação do polímero. A presença de enxertos e de reticulações formadas durante o processo de irradiação com radiação ionizante de alta energia em polímeros, pode ser avaliada pelo conteúdo da fração gel destas amostras. Os resultados obtidos nesta análise podem ser visualizados na Tabela 1.

Tabela 1 – Dados do conteúdo da fração gel dos filamentos de iPP modificados em presença de distintos monômeros e da irradiação com raios-gama, obtidos a partir de duas metodologias.

AMOSTRAS	METODOLOGIA.	FRAÇÃO GEL (%)
Filamento puro	-	-
iPP+TAC (filamento puro)	Imersão em solução de 0,5 M de monômero com posterior irradiação a 20 kGy em N <sub>2</sub> .	0,0
iPP+TMPTA (filamento)	Imersão em solução de 0,5 M de monômero com posterior irradiação a 20 kGy em N <sub>2</sub> .	0,0
iPP+TMPTMA (filamento)	Imersão em solução de 0,5 M de monômero com posterior irradiação a 20 kGy em N <sub>2</sub> .	1,72
iPP+TMPTA (filamento)	Imersão em solução de 1,0 M de monômero com posterior irradiação a 20 kGy em N <sub>2</sub> .	13,02
iPP+TMPTMA (filamento)	Imersão em solução de 1,0 M de monômero com posterior irradiação a 20 kGy em N <sub>2</sub> .	0,60
Filamento de (iPP+TMPTA)	Filamentos obtidos da extrusão de iPP com 1,5 mmol de TMPTA s/ irradiar.	0,20
Filamento de (iPP+TMPTA)	Filamentos obtidos da extrusão de iPP com 1,5 mmol de TMPTA, com posterior irradiação a 20 kGy em N <sub>2</sub> .	18,00

O ensaio de determinação da fração sol/gel dos filamentos modificados demonstrou que a incorporação do monômero, durante a produção dos filamentos, é mais eficiente na formação de

reticulação e/ou enxerto após irradiação com radiação gama. Como visto no resultado da amostra irradiada segundo a metodologia 1 (vide Tabela 1). Durante o processo de extrusão dos filamentos o fenômeno de reticulação deve ocorrer em pequena escala, como detectado no resultado de gel da amostra sem irradiar, aumentando pós irradiação.

No caso da metodologia 2, utilizada para incorporação dos distintos monômeros estudados, demonstrou ser mais eficiente para o caso do TMPTA a concentração de 1,0 M. No entanto, na concentração de 0,5 M não foi observada a formação de gel. A concentração do monômero existente na superfície e no interior do filamento nesta condição deva ser pouca, dificultando a recombinação destas espécies com os radicais formados durante o processo de irradiação. Este fato também explicaria a ausência de gel para a amostra contendo TAC. Por outro lado, como o TMPTMA é uma molécula mais volumosa do que o TAC e o TMPTA, sua reatividade na formação de gel mostrou ser mais eficiente, mesmo em menor concentração do que os outros dois monômeros. O inconveniente demonstrado pelo TMPTMA é que em uma concentração maior o conteúdo de gel obtido foi menor. Não apresentando um comportamento linear necessitando de um estudo mais detalhado.

Através dos resultados da fração sol/gel destes filamentos pode-se concluir, a priori, que a incorporação do monômero durante o processo de extrusão dos filamentos (metodologia 1) após irradiação, proporciona uma maior porcentagem de reticulação. Já a metodologia de imersão dos filamentos em solução contendo o monômero, seguido de irradiação, mostrou ser adequada para o TMPTA, principalmente na concentração de 1,0 M.

Como já bem comentado no início desta secção, a análise da porcentagem de gel é um indicativo para avaliar se houve ou não a formação de reticulação, a qual deverá influenciar nas propriedades mecânicas destes filamentos modificados. A seguir será avaliado o comportamento mecânico destes filamentos, conforme ensaio de tensão versus deformação. As curvas obtidas neste ensaio podem ser visualizadas no gráfico da Figura 1, na qual encontra-se graficadas apenas uma curva de cada amostra para a condição estudada. Já na Tabela 2, encontram-se os valores médios (para cada amostra foram realizadas 10 ensaios) de tensão e alongamento na ruptura para cada condição analisada.

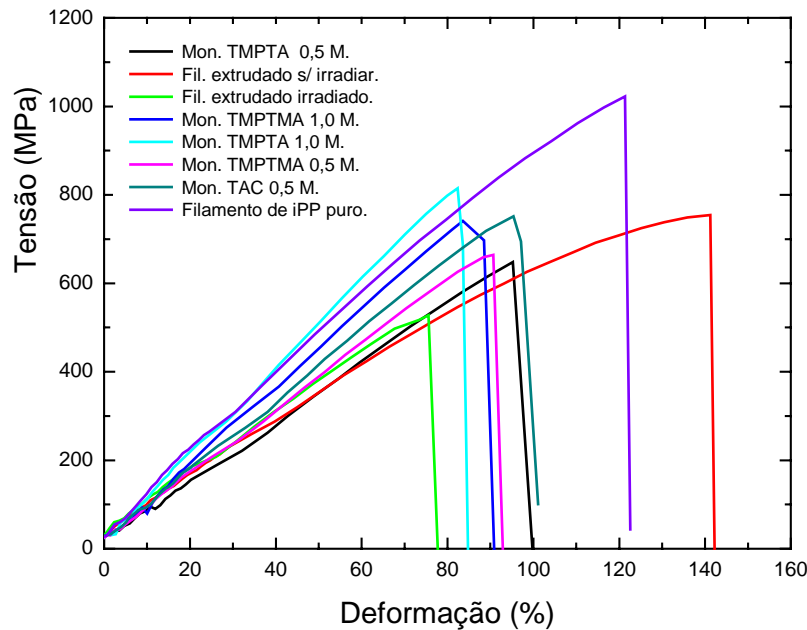


Figura 1 – Curvas de tensão versus deformação para os filamentos de iPP modificados em presença dos distintos monômeros e irradiados a 20 kGy.

A resistência à tração ou resistência à tração na ruptura (tenacidade), a qual é avaliada pela carga por unidade de área, aplicada no material no momento da ruptura dos distintos filamentos estudados, pode ser observada na Figura 1 e pelos resultados apresentados na Tabela 2.

A partir destes dados é possível observar que o filamento produzido com o monômero incorporado durante a extrusão apresentou um valor menor de tenacidade, quando comparado ao filamento do iPP sem modificação. Este comportamento é seguido pelo filamento irradiado em presença do TMPTA (0,5 M). Seguido pelos demais monômeros: o TMPTMA (0,5 e 1,0 M), TAC (0,5 M) e finalmente TMPTA (1,0 M). Ou seja, a resistência à tração na ruptura destes filamentos é inferior ao do filamento do polímero puro para uma mesma força externa. Estes resultados demonstram que houve algum tipo de modificação na estrutura destes filamentos estudados. No caso do filamento extrudado com TMPTA e irradiado, e do TMPTA (1,0 M) irradiado corrobora com os dados da porcentagem de gel. A presença de material degradado proveniente do processo de irradiação também influencia na diminuição da tenacidade destes filamentos. Este fator agregado ao processo de reticulação e provavelmente de enxertia leva ao comportamento mecânico observado acima.

Tabela 2 – Dados de resistência à tração e alongamento na ruptura a 25 °C dos filamentos modificados em presença dos distintos monômeros e irradiados a 20 kGy.

AMOSTRAS	Concentração do monômero em solução (M)	Carga Máxima (MPa)	Extensão máxima (%)
Filamento de iPP puro	-	966,80	120,70
iPP + TAC	0,5	744,20	95,17
iPP + TMPTA	0,5	640,73	95,45
IPP + TMPTMA	0,5	703,46	93,20
PP + TMPTA	1,0	799,19	95,38
iPP + TMPTMA	1,0	739,31	94,99
iPP + TMPTA (*) irradiado	-	527,90	81,79
iPP + TMPTA (*) s/ irradiar	-	739,72	137,05

(\*) Filamento extrudado com o monômero seguido ou não do processo de irradiação.

O comportamento da resistência à tração demonstrado acima, foi observado na propriedade de alongamento sob tração na ruptura para os filamentos com monômeros pós irradiação. Também neste caso, a amostra que apresentou menor valor de extensão máxima foi aquela, na qual, o monômero foi adicionado durante o processo de extrusão do filamento.

Um fato curioso observado foi que o filamento extrudado em presença de TMPTA, porém, sem sofrer a influência do processo de irradiação, apresentou uma alongação maior do que o filamento de iPP puro. Uma maneira de explicar este comportamento, seria de que este material apresenta uma quantidade maior de regiões amorfas do que o polímero puro, permitindo seu ordenamento durante o processo de tração.

As visíveis mudanças na resistência à tração e ao alongamento na ruptura destes filamentos demonstram uma variação estrutural nestas amostras. Contudo, qual a melhor metodologia a ser escolhida para a produção de filamentos de iPP com menor resistência à tração? Parece que a primeira metodologia é a mais adequada, porém isto irá depender das condições de processo e do custo benefício durante a extrusão destes filamentos em comparação à produção do filamento puro. Neste sentido a metodologia de imersão dos filamentos em soluções contendo o monômero pode ser uma saída, sendo que as duas metodologias resultaram em mudanças consideráveis das propriedades mecânicas. É notória que a presença da fração gel, a qual, pode ser relacionada à presença de reticulações e de enxertia na cadeia do iPP mais a presença de material degradado, irá influenciar nas propriedades reológicas e físico-químicas do iPP modificado.

A modificação estrutural destes filamentos também pôde ser observada no comportamento de cristalização durante o processo de resfriamento nos ensaios de DSC, corroborando com os resultados mecânicos obtidos. Esta observação pôde ser comprovada através das curvas de DSC que se encontram na Figura 2.

A amostra contendo TMPTA durante a produção do filamento seguido do processo de irradiação, cristalizou-se antes que os demais filamentos modificados e do polímero puro. Um

comportamento não esperado já que este material apresentou uma porcentagem da fração gel maior que os demais, indicando com isso um maior grau de reticulação e/ou ramificação (vide Tabela 1). Neste caso, o processo de nucleação e cristalização está sendo facilitado exatamente pela quantidade de reticulações e/ou ramificações, ou seja, as regiões da cadeia do iPP modificadas estão atuando como agente nucleante. Este fato está de acordo com o comportamento do iPP com alta resistência do fundido, obtido via enxertia de monômeros acrílicos seguido da radiação ionizante [2-4]. A incorporação do TMPTA neste processo foi maior do que nos demais, este resultado corrobora com os resultados de tensão versus deformação para este filamento. Para os demais monômeros e condições os picos de máxima cristalização encontram-se deslocados para temperaturas inferiores ao polímero puro, indicando com isso uma maior porcentagem de degradação do material.

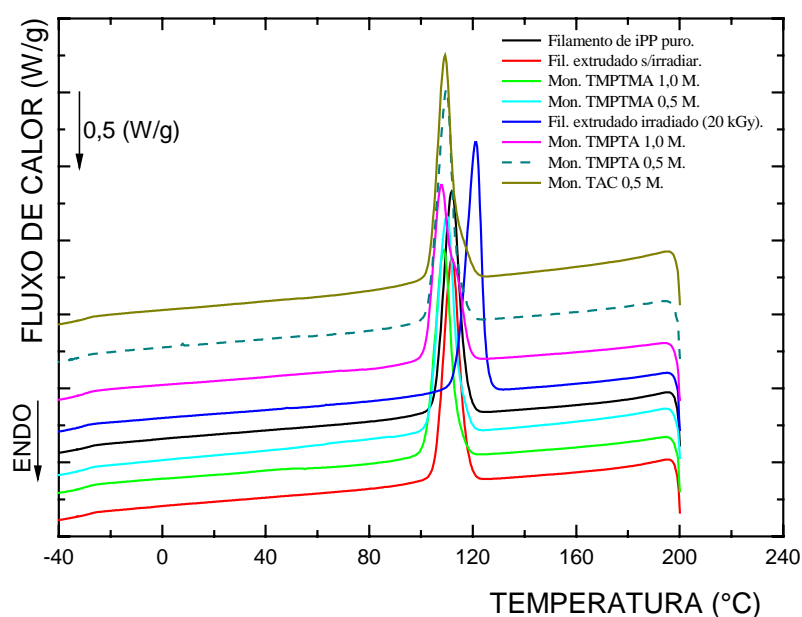


Figura 2 – Curvas de DSC obtidas durante o resfriamento dos distintos filamentos de iPP após incorporação dos monômeros e do processo de irradiação.

Por outro lado, as curvas de fusão, ou endotermas de fusão destes filamentos apresentaram picos de fusão em temperaturas semelhantes ao polímero puro, apresentando pequenas variações nas temperaturas de fusão máxima. As estruturas cristalinas formadas durante o processo de resfriamento destas amostras no DSC, são menores e defeituosas. Provavelmente, a presença de monômeros residual, de reticulações e possível ramificações está influenciando a formação destes cristais. O que era de se esperar pelas análises das curvas de cristalização. No caso da curva referente ao monômero TMPTA 1,0 M, é nítida a presença de mais uma endoterma de fusão a mais baixa temperatura. A presença destas duas endotermas pode ser descrita pelo modelo da dupla população de espessuras lamelas [2].



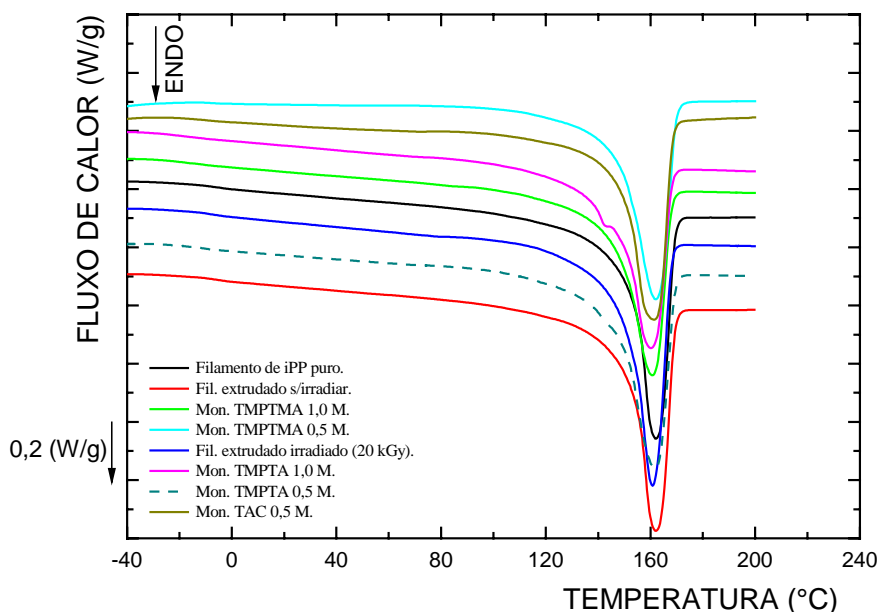


Figura 3 – Curvas de DSC dos distintos filamentos de iPP após incorporação dos monômeros e do processo de irradiação obtidos na segunda varredura.

É nítida a existência de uma endoterma que funde a mais baixa temperatura de fusão é observada na curva referente ao monômero TMPTA 1,0 M (curva cor-de-rosa da figura 3). A presença destas duas endotermas pode ser descrita pelo modelo da dupla população de espessuras lamelas [2]. As demais endotermas apresentam um único pico de fusão semelhante ao polímero puro.

## CONCLUSÕES

A incorporação de distintos monômero na produção e após a produção de filamentos de iPP, seguido do processo de irradiação com radiação de alta energia, resultaram em mudanças nas propriedades mecânicas destes filamentos em comparação ao filamento do polímero puro.

A metodologia utilizada, na qual, o TMPTA é incorporado durante a produção do filamento (extrusão) seguido da irradiação, metodologia 1, resultou em um filamento de menor tenacidade e alongação. Esta amostra também apresentou uma quantidade maior da fração gel corroborando os resultados dos ensaios mecânicos. Estas mudanças comprovam que houve uma mudança estrutural nestes filamentos.

Por outro lado, a metodologia 2, na qual o monômero foi incorporado por imersão dos filamentos em soluções contendo os monômeros, o TMPTA (1,0 M) foi o que apresentou melhor resultado de variação na propriedade mecânica quando comparado aos demais monômeros estudados. Porém, como demonstrado por este trabalho todos os monômeros estudados e as condições avaliadas, proporcionaram mudanças em relação ao polímero puro.

O estudo morfológico destes filamentos através da análise das curvas de cristalização que ocorreu durante o processo de resfriamento, além, das endotermas de fusão comprova a modificação estrutural nestes filamentos e a presença do fenômeno de degradação do polímero.

Finalmente, que a modificação de filamentos de iPP com distintos graus de tenacidade podem ser obtidos através da incorporação de distintos monômeros por estas duas metodologias apresentadas.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores do trabalho agradecem à Cordoaria São Leopoldo (Rio Grande do Sul) pelos filamentos de polipropileno. Ao Centro Tecnológico de Materiais / IPEN-CNEN em especial ao Laboratório de Ensaio Mecânicos, pelo ensaio mecânico realizado.

#### REFERÊNCIAS

1. Zenkiewicz, M. Effects of electron-beam irradiation on some mechanical properties of polymer films. **Radiation Physics and Chemistry**, v.69, p.373-378, 2004.
2. Otaguro, H. et al. Comportamento do polipropileno em presença de monômeros trifuncionais no estado fundido e sua influência na morfologia. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. v.14, p.99-104, 2004.
3. Rätzsch, M. et al. Radical reactions on polypropylene in the solid state. **Prog. Polym. Sci.** v 27, p. 1195-1282, 2002.
4. Lagendijk, R. P.; Hogt, A. H.; Buijtenhuijs, A.; Gotsis, A. D. Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties. **Polymer**. v 42, p.10035-10043, 2001.
5. Han, D. H.; Shin, S. H.; Petrov, S. Crosslinking and degradation of polypropylene by electron beam irradiation in the presence of trifunctional monomers.
6. Yoshii, F. et al. High-melt-strength polypropylene with electron beam irradiation in the presence of polyfunctional monomers. **J. Appl. Polym. Sci.** v 60, p. 617-623, 1996.

Influence of multi-functional monomers and gamma radiation in the mechanical properties of modified polypropylene.

#### ABSTRACT

Despite the fact that structural modifications of isotactic polypropylene (iPP) is a widely spread process, the study of new technologies related to this highly consumed material remains a subject of great interest. A route to obtain iPP modified structures, which are mainly linear, is the simultaneous irradiation of the pure polymer in the presence of multifunctional monomers. This process may lead to an increasing in the degree of crosslinking and/or to the formation of small scale branches on the polymer structure. As a result its properties may vary in the molten state.

In this work, the mechanical properties and morphological characteristics of iPP (H 603) filaments have been studied. The filaments were modified with multifunctional monomers by gamma-irradiation. The monomers used were: Triallyl cyanurate (TAC), Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA) and Trimethylolpropane trimetacrylate (TMPTMA). The structural modification of the filaments was attained using two different methodologies. In the first one, the monomer was added to the pure polymer and then the filaments were produced, following irradiation at 20kGy in an inert atmosphere. In the second method, filaments of pure iPP were firstly produced. These filaments were then soaked in 0,5 M and 1,0 M solutions of the monomer in xylene for a period of immersion of 16 h. After this stage the filaments were irradiated with 20 kGy.

Stress-strain curves were obtained for the produced filaments in an INSTRON equipment at 250 mm/min. The gel fraction of the modified filaments was also determined. DSC analysis was used to determine the morphological characteristics.

The filaments produced using the first methodology exhibited the best mechanical properties compared to the filaments of pure polymer and those obtained with the second methodology. The crosslinking in the structure of these filaments was confirmed by the presence of gel fraction as determined by the gel fraction analysis.

Key-words: Isotactic polypropylene, multifunctional monomers, gamma radiation, mechanical properties, polypropylene filament.