

O COMPORTAMENTO DO POLIPROPILENO EM PRESENÇA DE MONÔMEROS TRIFUNCIONAIS NO ESTADO FUNDIDO E SUA INFLUÊNCIA NA MORFOLOGIA.

Harumi Otaguro^{1*}, Duclerc F. Parra², Elizabeth C. L. Cardoso³ e Ademar B. Lugão⁴

^{1,2,3 e 4} Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) hotaguro@ipen.br, duclercp@iq.usp.br, eclcardo@baitaca.ipen.br, e ablugao@ipen.br. Caixa Postal 11049, CEP-05422-970-SP.

THE BEHAVIOR IN MELT STATE OF POLYPROPYLENE (PP) IN THE PRESENCE OF TRIFUNCTIONAL MONOMERS AND THEIR INFLUENCE IN PP MORPHOLOGY.

It's well known that the properties of a melt polymer show an increasing with long chain branching and a higher molecular weight. This behavior was observed from analysis of melt strength data and gel content. In this work isotactic polypropylene (iPP) was irradiated with gamma rays in the presence of three functional monomers. The iPP with Trimethylolpropane triacrylate showed the highest melt strength followed by Triallylcyanurate. Both of them modified the original morphology of the iPP.

Introdução

O Polipropileno (PP) é um dos polímeros que podem ser objeto de cisão de cadeias para produzir produtos de baixa massa molecular ou ramificações levando a um aumento em sua massa. Há vários processos que promovem este efeito neste material. Entre estes processos pode se destacar a pirólise térmica¹, a utilização de um agente oxidante durante o processamento ou peletização do material², os múltiplos processamentos, como extrusões sucessivas³, e a utilização de radiação ionizante^{4,5}. Geralmente a redução de massa molecular de um polímero resulta em propriedades físicas deficientes, porém, há uma melhora nas propriedades de processamento. Já o comportamento inverso é observado no caso de polímeros de alta massa molecular. Por outro lado, a presença de longas ramificações em polímeros essencialmente lineares, confere um aumento, por exemplo, na resistência do fundido do material. No caso específico do PP à presença de ramificações pode ser obtida através de um dos processos acima mencionados, obtendo no final uma melhora na propriedade desejada para um dado processamento, resultado de uma distribuição de massas moleculares.

O presente trabalho propõe a utilização de dois monômeros trifuncionais: o Tri-aryl-cianureto (TAC) e o Tri-metilol-propano-triacrilato (TMPTA). Estes monômeros serão adicionados ao Polipropileno isotático (iPP), seguido do processo de irradiação ionizante (radiação gama) para a formação de ramificações. Em seguida será estudado o comportamento do fundido destas misturas e a influência destes monômeros na morfologia do iPP.

Experimental

Material.

Neste trabalho utilizou-se o iPP H603 na forma de peletes produzido pela BRASKEM com um índice de fluidez de 1,5 g/10 min, e massa molecular ponderal média em torno de 380.000 g.mol⁻¹. Os monômeros líquidos trifuncionais foram: o TAC e o TMPTA, na concentração de 1,5 mmol/100g do polímero.

Preparação das misturas.

Em um misturador rotativo foram misturados o iPP na forma de grânulos em presença de monômeros trifuncionais. Após a mistura o material foi processado em uma extrusora dupla rosca a 180 °C, seguido do processo de peletização para sua homogeneização. Este material foi irradiado utilizando-se a radiação gama (fonte de Co₆₀), nas doses de 10 e 20 kGy. Após esta etapa as amostras foram novamente processadas na extrusora, e finalmente disponíveis para o estudo reológico e morfológicos.

Determinação da porcentagem de gel.

Foram pesados em torno de 0,5 g da mistura de iPP com os agentes TAC e TMPTA para a determinação da porcentagem de gel. Os materiais pesados foram acondicionados em um balão contendo xileno. Este sistema foi mantido em refluxo durante 24 h na temperatura de ebulição do solvente. Transcorrido este período o polímero foi retirado do balão e mantido por 12 h em um dessecador para posterior pesagem e determinação da fração em gel.

Determinação da resistência do fundido.

A resistência do fundido (RF) e a extensibilidade destas misturas foram obtidas em um reômetro Rheotens da Göttfert alocado no laboratório da empresa Braskem. Estes ensaios foram realizados a 190 °C.

Análise do comportamento de fusão.

O comportamento de fusão foi analisado em amostras de 20 mg, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, partindo da temperatura de -20 a 200 °C sob atmosfera de nitrogênio. Seguida de isoterma de 2 min. a 200 °C e resfriamento a 50°C/min até a temperatura de -20 °C. Nesta temperatura iniciou-se a segunda varredura na mesma condição da primeira.

Resultados e Discussões

A presença de ramificações e/ou reticulações formadas durante o processamento do iPP podem ser avaliadas em primeira instância pelo conteúdo de gel destas misturas. Estes dados podem ser observados na tabela 1.

Tabela 1 – Conteúdo de gel das amostras de iPP em presença dos monômeros líquidos TAC e TMPTA, irradiados em atmosfera de ar a temperatura ambiente.

Mistura e dose de irradiação.	Porcentagem (%)	Erro
iPP Puro	-	-
iPP + TAC 10 kGy	13,0	10,0
iPP + TAC 20 kGy	17,0	2,5
iPP + TMPTA 10 kGy	40,0	7,0
iPP + TMPTA 20 kGy	25,0	2,0

A mistura contendo o monômero TMPTA irradiada a 10 kGy foi a que apresentou maior porcentagem de gel, seguido da amostra irradiada a 20 kGy e por final o monômero TAC em quantidade menor. O efeito do conteúdo de gel formado nestas misturas no comportamento do fundido pode ser analisado nos dados de resistência do fundido disposto na tabela 2.

Tabela 2 – Dados de resistência do fundido obtido a 190 °C para os Polipropilenos modificados.

Misturas	Força Tênsil (cN)	Extensibilidade (cm/s)
iPP Puro	16,3	-
iPP + TAC 10 kGy	31,2	7,2
iPP + TAC 20 kGy	49,9	11,6
iPP + TMPTA 10 kGy	62,8	9,1
iPP + TMPTA 20 kGy	48,4	10,4

Como pode ser observado nos dados da tabela 2, a mistura de iPP com o agente TMPTA irradiado a 10 kGy apresentou uma maior força do fundido de

acordo com o resultado da porcentagem de gel. Esta mesma mistura quando irradiada a 20 kGy resultou em uma redução da RF. Já no caso da mistura em presença do TAC o comportamento da RF foi inverso ao do TMPTA frente à variação da dose de irradiação. Já no caso da extensibilidade este comportamento aumenta com a dose de irradiação para ambas as misturas.

O comportamento de fusão destas amostras tanto na primeira como na segunda varredura são praticamente os mesmos. Na Fig.1 podem ser observados as curvas de DSC na segunda varredura. As curvas com o monômero TAC apresentou o mesmo comportamento do polímero puro, já no caso do TMPTA o pico de fusão tornou-se mais largo e há presença de picos sobrepostos como assinalado pela seta na curva (e), onde a sobreposição é mais evidente.

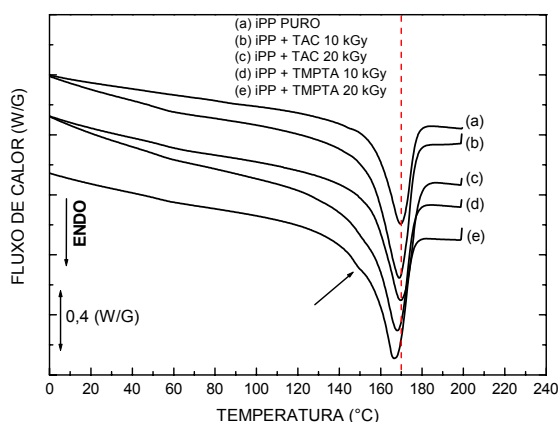


Figura 1 – Curvas de DSC das distintas misturas em comparação ao iPP puro obtidos na segunda varredura.

Conclusões

A resistência do fundido de todas as misturas aumentou consideravelmente em comparação ao polímero puro.

O comportamento obtido da modificação do iPP com o TMPTA evidencia-se distinto daquele obtido com o TAC constatado pelo comportamento durante o aquecimento. A presença de múltiplas endotermas sobrepostas pode estar associada à reorganização estrutural ou à presença de moléculas defeituosas. Estudos mais aprofundados estão sendo feitos para esclarecer os efeitos observados.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Braskem S/A pelo iPP fornecido e pela realização dos ensaios de resistência do fundido das misturas. Finalmente, a Embrarad Ltda pelo processo de irradiação das misturas.

Referências Bibliográficas

1. S.D Williams.U.S.Patent 5.820.981, 1998.
2. M.Rätzsch et al. *Prog. Polym. Sci.* 2002, 27, 1195.
3. S.V.Canevarolo. *Polym. Degrad. Stab.*2000, 709, 71.
4. F. Yoshii et al. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996, 60, 617.
5. A. B. Lugão et al. *Radiat. Phys. and Chem.*2002, 63, 509.

