



# IDENTIFICAÇÃO DE BLENDS POLIETILENO/POLIPROPILENO POR ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO E CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL



Gleisa Pitareli<sup>1\*</sup>, Edilene de Cássia D. Nunes<sup>2</sup>, Eufemia Paez Soares<sup>3</sup>, Aline C. Oliveira<sup>4</sup>

<sup>1\*</sup> Escola SENAI Mario Amato – gleisa@yahoo.com - Av. José Odorizzi, 1555 – São Bernardo do Campo – SP – CEP-09861-000; <sup>2</sup> Escola SENAI Mario Amato – enunes@sp.senai.br; <sup>3</sup> Escola SENAI Mario Amato - eufemia@sp.senai.br; <sup>4</sup> Escola SENAI Mario Amato – aline2904@bol.com.br

## *Polyethylene/polypropylene blends identification by infrared spectroscopy and differential scanning calorimetry.*

Laboratories which work with polymers analysis use the Infrared Spectroscopy technique and the Differential Scanning Calorimetry technique as an instrument to make the polymers identification. For materials that contain only one kind of polymers, we can consider these techniques the most appropriate because they are easily applicable mainly, when we have a polymers library to make a comparison with the sample. For blends with two or more polymers this kind of identification is so difficult to work with because we will have a huge number of absorption bands.

To sum up, we could verify that is possible to make blends identification using the Infrared Spectroscopy technique gathered with a calibration curve (this calibration curve was made using an absorption ration of polypropylene and polyethylene mixture against polypropylene concentration).

Key words: Quantification, infrared spectroscopy, DSC, polyethylene, polypropylene

## Introdução

Laboratórios de análise de polímeros utilizam as técnicas de espectroscopia no infravermelho (IR) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) como ferramentas na identificação dos polímeros. Para materiais contendo apenas um tipo de polímero estas técnicas são facilmente aplicáveis, principalmente, no caso do IR quando se dispõe de bibliotecas de polímeros para comparação (KOENIG, 1992).

Para compostos com dois ou mais polímeros, esta identificação é dificultada, principalmente pelo número de bandas de absorção e, em alguns casos, pela sobreposição de bandas.

As blends poliméricas foram desenvolvidas frente às exigências do mercado por materiais com características específicas. Blends são misturas de dois ou mais polímeros que podem ser obtidas por solução, por mistura mecânica, entre outras técnicas. Na solução, utiliza-se um solvente, ou mistura de solventes, capaz de dissolver todos os polímeros

utilizados. Na preparação por mistura mecânica, as blends são obtidas pela mistura dos polímeros no estado fundido ou amolecido, utilizando-se extrusoras, injetoras, misturadores etc. (NUNES, 2000).

A caracterização de polímeros em blends poliméricas é mais difícil e depende de uma análise mais criteriosa das bandas de absorção obtidas no espectro de IR e da análise das temperaturas obtidas por meio do DSC. Na quantificação depende-se da relação entre as bandas de absorção presentes nas blends e nos polímeros puros.

A quantificação de misturas pode ser feita a partir do método da razão das absorbâncias.

Neste método a razão das absorbâncias de duas bandas de um mesmo espectro, deve ser independente da espessura.

Para uma mistura de dois componentes, cada um tendo, uma banda analítica que não tem interferência do outro componente, a razão das absorbâncias das duas bandas obedecerá a Lei de Beer, conforme mostra a equação:

$$\frac{A_{\text{CH}_3}}{A_{\text{CH}_2}} = \frac{a_{\text{CH}_3} \cdot b_{\text{CH}_3} \cdot c_{\text{CH}_3}}{a_{\text{CH}_2} \cdot b_{\text{CH}_2} \cdot c_{\text{CH}_2}}$$

Sendo  $A$  = absorvância,  $a$  = absorvidade e  $c$  = concentração. Tendo um espectro de mesmo filme, a espessura  $b_{CH_3}$  será igual a espessura  $b_{CH_2}$ , e a razão das absorvidades ( $a_{CH_3}/a_{CH_2}$ ) será constante, então, a razão das absorvâncias é proporcional à razão das concentração (COLTHUP et al., 1990).

As vibrações mais características destes polímeros são provenientes das deformações axial e angular do C-H. Dentre estas vibrações, as bandas de deformação axial, na região de 3.000 a 2840  $cm^{-1}$ , são as que tem menor variação de posições com as variações de estrutura, porém, nem sempre as bandas aparecem resolvidas, devido à proximidade das vibrações de  $CH_2$  e  $CH_3$ .

Dentre as vibrações angulares pode-se destacar 1167, 730-700  $cm^{-1}$ , vibrações de  $CH_3$  e  $CH_2$  respectivamente.

Neste trabalho foram estudadas blendas de polietileno de alta densidade (PEAD) - Polipropileno (PP), visando a determinação da porcentagem de PP em blendas de PEAD/PP, entre aproximadamente 30 a 70 % em massa, com o intuito de facilitar os trabalhos nos laboratórios da instituição.

## Experimental

### Preparação das blendas

As blendas foram preparadas por mistura mecânica em um plastômetro MI-1T a 200°C, sendo processadas três vezes.

Foram preparadas três misturas, conforme Tabela 1.

Tabela 1- Misturas preparadas

Mistura	PEAD (%)	PP (%)
PE30PP70	30	70
PE50PP50	50	50
PE70PP30	70	30

### Análise por IR

Para preparar os filmes utilizou-se uma prensa com aquecimento a temperatura controlada de 180°C. Os grânulos das amostras foram prensados entre duas placas de metal polidas e o filme formado com espessura média de 50,00  $\mu m$ , foi analisado por transmissão em espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) da marca Nicolet Magna IR 550 series II, com resolução de 4,0  $cm$ , divisor de feixe de KBr, detetor DTGS-KBr e número de varreduras de 64, com purga de nitrogênio. O espectro foi obtido utilizando-se o programa OMNIC e para obtenção das bandas de absorção e intensidade dos picos utilizou-se a função "find peaks". A interpretação das bandas de absorção foi feita de acordo com a Tabela 2 (KOENIG,1992; SILVERSTEIN, 1979; SADTLER, 1980).

Neste trabalho, baseado na Norma ASTM D 3900-89 utilizou-se as bandas 1167 e 719  $cm^{-1}$ , como a indicação da presença dos grupos  $CH_3$  e  $CH_2$

respectivamente, que aparecem nos espectros de blendas de PEAD/PP, porém em relações de intensidade diferentes (ASTM, 1989).

Tabela 2 – Bandas de absorção do PE e PP

Banda de absorção em $cm^{-1}$	PE	PP
2900	Deformação axial CH	Deformação axial CH
1465	Deformação angular $CH_2$	Deformação angular $CH_2$
1450	-	Deformação angular assimétrico $CH_3$
1375	-	Deformação angular simétrica $CH_3$
1167	-	Deformação angular $CH_3$
730-700	Deformação angular assimétrica no plano $CH_2$ (Dublete presente em estrutura cristalinas – no PE amorfo aparece apenas uma banda)	-

### Análise por DSC

Os grânulos utilizados na preparação das amostras foram pesados, com cerca de 5 a 10 mg, colocados no porta amostra específico e analisados no analisador térmico modelo DSC 2920 da TA Instruments, com taxa de aquecimento de 20  $^{\circ}C/min$ , para faixa temperatura de 20 a 200  $^{\circ}C$ , com fluxo de nitrogênio de 70  $cm^3/min$ . Na identificação, os picos obtidos nas curvas DSC das amostras foram comparados com aqueles apresentados por BRANDUP (1989).

## Resultados e Discussão

As bandas analisadas nos espectros obtidos podem ser observadas na Figura 1.

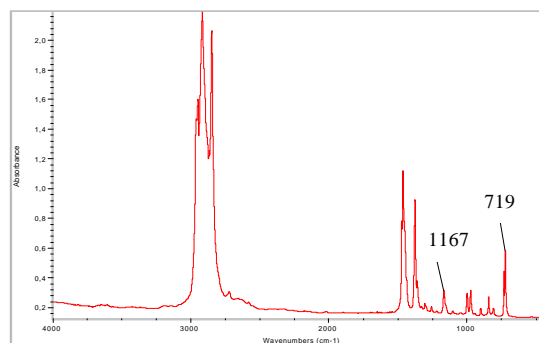


Figura 1 – Espectro de absorção com bandas analisadas em  $cm^{-1}$ .

Na tabela 3, encontram-se os resultados de absorvância para os três filmes preparados, com os valores da média, desvio padrão e coeficientes de variação obtidos na análise de IR. Com os valores obtidos nesta

Tabela, construiu-se o gráfico de % PP versus Absorbância PEAD/PP, o qual pode ser observado na Figura 2.

Tabela 3 - Média da Razão de Absorbância de PEAD/PP, desvio padrão e coeficiente de variação para as diferentes % de PP .

%PP	Média	Desvio padrão	CV* (%)
70	0,8733	0,0186	2,13
50	0,4734	0,0052	1,11
30	0,2485	0,0193	7,77

\* coeficiente de variação

Os coeficientes de variação foram menores que 7,77 %.

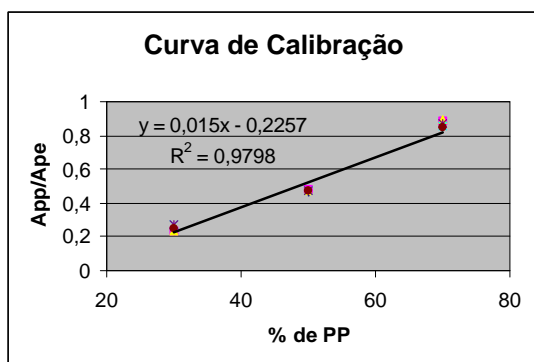


Figura 2 – Curva de calibração % PP x Absorbância PEAD/PP.

O gráfico apresentou um coeficiente de linearidade de 0,9798.

Para verificar a confiabilidade da curva de calibração obtida, preparou-se duas amostras com 60 e 40 % de PP e os resultados foram 66 e 38 %, respectivamente.

#### Resultados da Análise por DSC

A Tabela 3 apresenta os resultados das análises DSC para os polímeros puros (PEAD e PP) e para os polímeros nas blendas.

Tabela 3 –Temperaturas de fusão (Tm) para os polímeros puros (PEAD e PP) e para os polímeros nas blendas.

Amostra	Temperatura de fusão 1 (°C)	Temperatura de fusão 2 (°C)
PEAD puro	149,08	---
PP puro	---	174,47
Blenda PEAD/PP - 70/30	137,87	166,38
Blenda PEAD/PP - 50/50	139,10	169,56
Blenda PEAD/PP - 30/70	136,32	170,61

A análise das temperaturas de fusão (Tm) dos materiais puros comparadas com as apresentadas pelas misturas mostra que há uma influência tanto do PP na cristalização do PEAD quanto vice-versa, sendo que a influência do PP no PEAD é maior do que a do PEAD na cristalização do PP, podendo ser devido a

conformação do PP que é helicoidal , enquanto que a PEAD é zig-zag planar, sendo que esta conformação é mais facilmente afetada pela conformação do PP do que deste pela do PEAD, o que é mostrado pela alteração das temperaturas de fusão de ambos os polímeros, pois ambas as Tm diminuem nas blendas, o que em geral não acontece. De modo geral, as temperaturas de fusão dos materiais sofrem alteração quando se faz uma mistura, sendo que há uma alteração das Tm para um valor tendendo a um valor médio, ou seja, a menor temperatura tende a aumentar enquanto que a Tm de maior valor tende a diminuir.

Neste caso, ambas as Tm diminuíram mostrando que há uma interferência na cristalização dos polímeros.

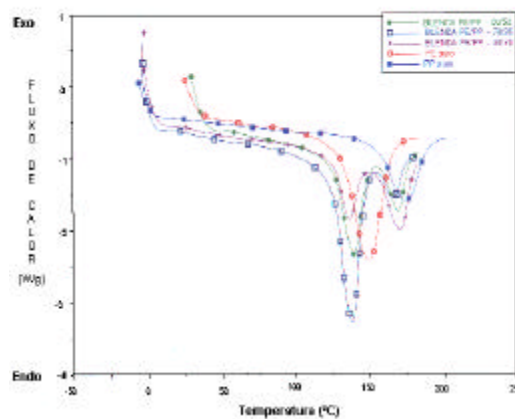


Figura 3 – Curvas de DSC para todas as amostras.

Pode-se verificar também que com o aumento da porcentagem de PP no PEAD há um aumento das distâncias entre as temperaturas de fusão ( $\Delta T_m$ ), ou seja:

- $\Delta T_m$  PEAD puro/PP puro = 25,40°C;
- $\Delta T_m$  blenda PEAD70PP30 = 28,50°C;
- $\Delta T_m$  blenda PEAD50PP50 = 30,50°C;
- $\Delta T_m$  blenda PEAD30PP70 = 34,00°C.

#### Conclusões

O método de quantificação de PP em blendas poliméricas de PEAD/PP, utilizando FTIR por meio de curva de calibração mostrou ser aplicável dentro da faixa pré-estipulada. As curvas de DSC mostraram que um polímero interfere na cristalização do outro causando uma diminuição nas temperaturas de fusão de ambos os materiais nas blendas poliméricas. A análise de DSC é indicada para caracterizar blendas e o percentual de cada material presente.

#### Agradecimentos

À Escola SENAI Mario Amato e ao Laboratório DuPont.

### Referências Bibliográficas

1. ASTM D 3900-89 Rubber Raw – Determination of ethylene units in EPM and EPDM.
  2. J. BRANDUP, *Polymer handbook*, 2<sup>nd</sup>ed, John Wiley and Sons, NY, 1989.
  3. N. B. COLTHUP; L. H. DALY; S.E. WIBERLEY, *Introduction to infrared and raman spectroscopy*, 3<sup>rd</sup> ed. , Academic Press, 1990.
  4. J.L.KOENIG in *Spectroscopy of polymers*, ACS, Washington, 1992.
  5. E.C.D.Nunes, Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2000.
  6. SADTLER, Research Laboratories *The Infrared Spectra atlas of monomers and polymers*, Pennsylvania, 1980R.
  7. M. SILVERSTEIN, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 1979.
-

