

ESTUDO DA BLENDAS POLIPROPILENO/POLIBUTENO SUBMETIDA A RADIAÇÃO IONIZANTE.

Adriana Yoshiga¹, Harumi Otaguro¹, Beatriz W. H. Artel², Duclerc F. Parra¹, Vilmária Aparecida Ribeiro¹, Nelson Bueno¹, Ademar B. Lugão¹.

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes, 2242
05508-000 São Paulo, SP
ayoshiga@ipen.br

²Empresa Brasileira de Radiações – EMBRARAD
Av. Cruzada Bandeirante, 269
06700-000 São Paulo, SP
beatriz@embrarad.com.br

ABSTRACT

Neste trabalho, a radiação gama em diferentes doses foi utilizada com o objetivo de promover mudanças estruturais em blendas de polipropileno/polibuteno obtidas pela simples mistura mecânica. O polipropileno é um polímero linear, ou seja, apresenta baixa resistência do fundido. Uma das formas de se aumentar a resistência do fundido de um polímero é adicionando-se longas cadeias ramificadas à cadeia principal pela radiação gama, o que provoca a formação de uma estrutura enxertada e ramificada, resultado da combinação de radicais gerados durante o processo de radiação. Durante este processo, também pode ocorrer formação de ligações cruzadas e cisão de cadeias. O polibuteno adicionado na forma de grãos, que possui a função de facilitar o processamento, mostrou-se eficiente no aumento da extensibilidade das blendas, contribuindo para a melhora desta propriedade juntamente com a ramificação promovida pela radiação das blendas na presença de acetileno.

1. INTRODUÇÃO

Geralmente, o desenvolvimento de novos polímeros tem por objetivo atender propriedades específicas de um material. Entretanto, quando estas propriedades são parcialmente satisfeitas pela modificação de algum polímero já existente, o desenvolvimento de um novo polímero torna-se economicamente inviável. Uma forma de se obter a modificação desejada é pela simples mistura mecânica de dois ou mais polímeros, gerando uma blenda polimérica.

As propriedades das blendas poliméricas dependem de vários fatores como compatibilidade ou miscibilidade de seus componentes, e também da metodologia de mistura e das propriedades individuais de cada componente. Este trabalho tem por objetivo estudar blendas de polipropileno e polibuteno submetidas a radiação ionizante [1-5].

O polipropileno é um polímero linear, ou seja, apresenta baixa resistência do fundido. Uma das formas de se aumentar a resistência do fundido de um polímero é adicionando-se longas cadeias ramificadas a cadeia principal através da radiação gama, o que provoca a formação de uma estrutura ramificada e enxertada (HMS-PP), resultado de reações dos radicais gerados durante o processo de radiação. Durante este processo, podem também ocorrer a formação de ligações cruzadas e cisão de cadeias. O IPEN em parceria com a EMBRARAD e a BRASKEM desenvolveu um HMS-PP, ou seja, um polipropileno de alta resistência do fundido, irradiando o iPP comercial com radiação gama e utilizando como agente multifuncional o gás acetileno. Uma outra forma de se aumentar a extensibilidade do iPP é

adicionando-se pequenas quantidades de poliestireno, conforme estudo realizado por Gupta e Bhuvanesh.[1,6,7] No presente trabalho, utilizou-se o polibuteno para modificar as propriedades do iPP convencional, pois este polímero é capaz de facilitar o processamento, proporcionando flexibilidade e diminuindo a temperatura de selagem em filmes de iPP.

O polibuteno a exemplo do polietileno e do polipropileno também é uma poliolefina, entretanto combina propriedades típicas dos polímeros tipo “commodities” com propriedades de polímeros técnicos. Devido a estas características, está substituindo materiais de alto custo como metal e polímeros de engenharia [1-5].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Realizou-se a mistura mecânica dos homopolímeros de polipropileno (iPP em esferas) de índices de fluidez 1,5 e 0,5g/10min com o polibuteno de índice de fluidez 7,5g/10min em extrusora dupla rosca do tipo Haake com temperaturas de 160°C, 165°C, 170°C, 175°C, 180°C e 190°C nas diferentes zonas de aquecimento. Após picotamento, as amostras foram armazenadas em embalagens de polietileno e injetou-se acetileno em seu interior. Estas amostras foram encaminhadas para o processo de irradiação, utilizando uma fonte de ⁶⁰Co nas doses de 12,5 kGy e 20,0 kGy.

Posteriormente, estas embalagens foram levadas à estufa a 100°C por 1 hora para tratamento térmico das amostras ainda na presença de acetileno, para favorecer as reações de recombinação e terminação dos radicais formados durante o processo de irradiação.

2.1. Fração-gel

A fração gel da blenda de polipropileno/polibuteno irradiada foi determinada pela extração dos componentes solúveis em xileno a 135°C durante 24 horas. Posteriormente, a fração gel foi seca por 24 horas até atingir massa constante de acordo com norma ASTM D 2765.

2.2. Índice de Fluidez e Inchamento do Extrudado

O índice de fluidez das blendas de polipropileno e polibuteno modificadas foi medido em um plastômetro Modular Melt Flow da Ceast, a 230°C com carga de 2,16 kg de acordo com norma ASTM D1238. O inchamento do extrusado foi calculado pela razão entre o diâmetro médio do material obtido no plastômetro e o diâmetro da matriz (2,00 mm).

2.3. Resistência do Fundido e Extensibilidade

Neste teste, a força tênsil necessária para o alongamento do filamento da blenda extrusada foi medida em função da razão de estiro. A blenda foi extrusada em reômetro Haake acoplado ao Rheotens modelo 71.97 da Göttfert. A temperatura durante a extrusão foi de 180°C e a velocidade variou de 40 a 575 mm.s⁻¹. Pode-se considerar que o resfriamento do extrusado e que, portanto, o alongamento da blenda fundida ocorre sob condições quase isotérmicas.

2.4. Viscosidade Complexa

A viscosidade complexa foi medida em um reômetro oscilatório da Physica modelo MCR 300 a 200°C com geometria placa/placa (diâmetro de 25 mm). Foram utilizados corpos de prova com aproximadamente 1 mm de espessura obtidos por simples termoprensagem das amostras na forma de grãos. A termoprensagem foi realizada em uma prensa hidráulica modelo Hidralmac a 190°C por 15 min (10 min sem pressão e 5 min com pressão de 80 bar).

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Fração-gel

Tabela 1 – Resultados de fração gel das blendas de polipropileno/polibuteno.

		Fração Gel (%)
Dose de 12,5 kGy		
A	90% iPP (1,5 g/10 min) + 10% Polibuteno	7,3
B	80% iPP(1,5 g/10 min) + 20% Polibuteno	15,7
C	90% iPP (0,5 g/10 min) + 10%Polibuteno	9,8
D	80% iPP (0,5 g/10 min) + 20%Polibuteno	14,8
Dose de 20 kGy		
E	90% iPP (1,5 g/10 min) + 10% Polibuteno	11,2
F	80% iPP(1,5 g/10 min) + 20% Polibuteno	6,7
G	90% iPP (0,5 g/10 min) + 10%Polibuteno	14,7
H	80% iPP (0,5 g/10 min) + 20%Polibuteno	11,7

Observa-se na Tabela 1, que para a dose de 12,5 kGy, o aumento da quantidade de polibuteno adicionada à blenda proporciona um aumento na fração gel obtida, ou seja, maior formação de ligações cruzadas. Este comportamento foi observado para os dois homopolímeros estudados. No entanto no aspecto dose, nas amostras irradiadas a 20 kGy, observou-se um comportamento inverso. O aumento da quantidade de polibuteno adicionado provocou uma pequena diminuição da fração gel formada.

3.2. Índice de Fluidez e Inchamento do Extrusado

As blendas formuladas com o iPP de menor massa molecular (índice de fluidez 1,5g/10 min) apresentaram aumento do índice de fluidez com o aumento da quantidade de polibuteno empregado com ambas as doses estudadas, sendo que as blendas formuladas com o iPP de maior massa molecular (índice de fluidez 0,5g/10 min) apresentaram diminuição do índice de fluidez com o aumento da quantidade de polibuteno utilizado também para as doses estudadas.

As blendas apresentaram aumento do inchamento de extrusado, entretanto este aumento se mostrou mais significativo para as blendas irradiadas a 20 kGy, conforme valores apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Resultados de índice de fluidez e inchamento do extrusado das blendas de polipropileno e polibuteno.

	Índice de Fluidez (g/10 min)	Inchamento do Extrusado (%)
iPP esferas	1,5	22,8
iPP esferas	0,5	18,5
Polibuteno	7,5	9,5
Dose de 12,5 kGy		
A	18,7	1,4
B	25,9	6,3
C	14,2	13,4
D	6,5	36,3
Dose de 20 kGy		
E	6,2	89,3
F	18,2	92,6
G	15,0	104,8
H	2,5	108,0

3.3. Resistência do Fundido e Extensibilidade

Tabela 3 – Resultados de força tensil e extensibilidade das blendas de polipropileno e polibuteno.

	Força Tensil (cN)	Extensibilidade (cm/s)
iPP esferas (1,5g/10min)	31,3	5,8
iPP esferas (0,5g/10min)	115,1	5,1
Polibuteno	6,1	9,7
Dose de 12,5 kGy		
A	36,2	12,9
B	19,1	14,1
C	59,5	11,4
D	46,1	12,6
Dose de 20 kGy		
E	60,8	12,1
F	45,3	12,5
G	61,1	12,2
H	76,4	10,8

Verificou-se que para as blendas formuladas com o iPP de índice de fluidez 1,5g/10 min o aumento da quantidade de polibuteno utilizado provocou uma diminuição da resistência do fundido (Tabela 3), enquanto que para as blendas formuladas com o iPP de índice de fluidez 0,5g/10 min o aumento da quantidade de polibuteno utilizado provocou uma diminuição da resistência do fundido para a dose de 12,5 kGy e um aumento da mesma propriedade para a dose de 20 kGy.

Os valores de extensibilidade das blendas estudadas apresentaram aumento significativo em relação às resinas puras.

3.4. Viscosidade Complexa

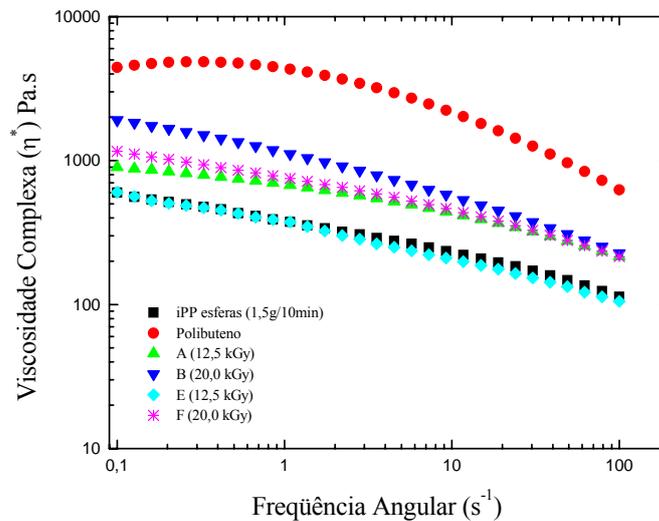


Figura 1. Variação da viscosidade complexa com a frequência angular das blendas de iPP (1,5 g/10 min)/polibuteno.

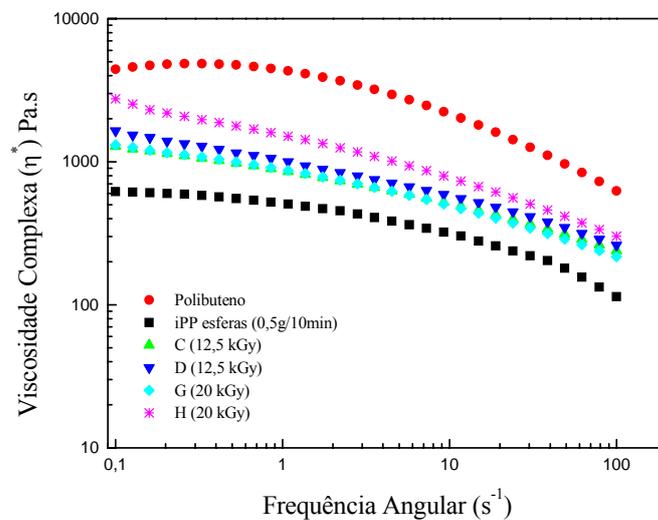


Figura 2. Variação da viscosidade complexa com a frequência angular das blendas de iPP (0,5 g/10 min)/polibuteno.

As Figuras 1 e 2 mostram a variação da viscosidade complexa com a frequência angular, sendo que o iPP de menor índice de fluidez (0,5g/10min) apresentou maiores valores de viscosidade que o iPP de índice igual a 1,5g/10min, conforme esperado uma vez que maiores massas moleculares significam maiores valores de viscosidade.

As blendas apresentaram valores de viscosidade (η^*) intermediários entre os valores de viscosidade do iPP (valores mínimos) e do polibuteno (valores máximos).

5. CONCLUSÕES

O aumento do índice de fluidez das blendas estudadas em relação às resinas puras pode ser explicado devido à presença de polibuteno que possui maior índice de fluidez e também aos efeitos da radiação, que ocasionam cisão de cadeias e ramificação devido à presença do acetileno. As ligações cruzadas, também decorrentes da irradiação, entretanto, ocasionam índices de fluidez menores e juntamente com a ramificação contribuem para o aumento dos valores de inchamento de extrusado. Isto pode explicar os resultados apresentados pelas blendas formuladas com a resina de índice de fluidez de 0,5 g/10 min e 20% de polibuteno, apesar da fração gel não ter apresentado aumentos significativos.

O significativo aumento da extensibilidade com a manutenção da resistência do fundido em valores intermediários possibilita o uso destas blendas em aplicações nas quais estas propriedades são necessárias, como por exemplo, na produção de filamentos.

A blenda estudada é o resultado de enxertia e formação de ramificação e ligações cruzadas como consequência do processo de irradiação com diferentes doses e na presença de acetileno como também da influência da adição de diferentes porcentagens de polibuteno. Os resultados apresentados são promissores para uma blenda de dois polímeros semi-cristalinos.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Braskem S/A pelo fornecimento dos homopolímeros e pela realização dos ensaios de resistência do fundido e extensibilidade das blendas estudadas e à Embrarad Ltda pelo processo de irradiação das amostras. Finalmente, à FAPESP pelo financiamento do projeto processo número 02/13070-2, que permitiu a obtenção dos equipamentos: plastômetro e prensa hidráulica, utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. V.B.GUPTA; Y.C.BHUVANESH, Processability and Properties of Yarns Made from Polypropylene Containing Small Amounts of Polystyrene, *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, pp.1951-1963 (1996).
2. Y.T.SHIE; M.S.LEE; S.A.CHEN, Crystallization behavior, crystal transformation, and morphology of polypropylene/polybutene-1 blends, *Polymer*, **42**, pp.4439-4448 (2000).
3. A.J.SIEGMANN, Crystalline/Crystalline Polymer Blends: Some Structure-Property Relationships, *Journal of Applied Polyme Sciencer*, **24**, pp.2333-2345 (1979).
4. A.J.SIEGMANN, Crystallization of Crystalline/crystalline blends: polypropylene/polybutene-1, *Journal of Applied Polyme Sciencer*, **27**, pp.1053-1065 (1982).
5. L.CHEN, The Enhancement of Polybutene-1 cristallinity in polybutene-1/polypropylene blends, *Journal of Polymer Science, Part C, Polymers Letters*, **25**, pp.37-43 (1988).
6. F.YOSHII; K.MAKUUCHI; S.KIKUKAWA; T.TANAKA; J.SAITOH; K.KOYAMA, High-Melt-Strength Polypropylene with Electron Beam Irradiation in the Presence of Polyfunctional Monomers, *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, pp.617-623 (1996).
7. G.SPADARO; A.VALENZA, Influence of the Irradiation Parameters on the Molecular Modifications of an Isotactic Polypropylene Gamma-Irradiation under Vacuum, *Polymer Degradation and Stability*, **67**, pp. 449-454 (2000).