

ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO RESFRIAMENTO NA OBTENÇÃO DO PP MODIFICADO PELA ADIÇÃO DO MONÔMERO EGDMA.

R. Shinzato^a, H. Otaguro^a, L. F. C. P. Lima^a, B. W. H. Artel^b, D. F. Parra^a, A. B. Lugão^a, A. Yoshiga^a.

^aInstituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN, Av. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-900, São Paulo-SP, Brazil

^bEmpresa Brasileira de Radiação

RESUMO

Uma das formas de se aumentar a resistência do fundido do polipropileno é adicionando-se ramificações à cadeia principal por meio de agentes multifuncionais e da radiação gama, o que provoca a formação de uma estrutura enxertada e reticulada, resultado de reações dos radicais gerados durante o processo de irradiação. Sabe-se que a formação de radicais ocorre preferencialmente na região amorfa, no entanto o polipropileno é semicristalino. O grau de cristalinidade do PP pode ser modificado conforme a taxa de resfriamento a que o polímero fundido é submetido após processamento. Neste trabalho, o monômero bi-funcional EGDMA foi misturado com PP de índice de fluidez 1,5 g/10 min em extrusora dupla rosca, sendo que estas amostras foram submetidas a diferentes tipos de resfriamento e, posteriormente, irradiadas com dose de 5 kGy. Os resultados dos ensaios realizados comprovam que ocorreu modificação mais significativa na estrutura da amostra modificada com alta taxa de resfriamento.

Palavras chave: polipropileno, radiação gama, tratamento térmico e resistência do fundido.

INTRODUÇÃO

O polipropileno é um polímero semi-cristalino obtido pela polimerização do monômero propeno, apresentando estrutura predominantemente isotática em sua forma comercial. Muito utilizado na indústria, o crescimento contínuo em sua demanda se deve a uma combinação de fatores como preço baixo, facilidade no seu processamento e boas propriedades físicas e químicas. Entretanto, é constituído por moléculas lineares, que determinam baixa resistência do fundido no material⁽¹⁾⁽²⁾. Como conseqüência, observa-se uma grande dificuldade, ou mesmo, a impossibilidade de processá-lo em situações que necessitem um rápido estiramento do material fundido.

A resistência do fundido do polipropileno pode ser melhorada adicionando-se ramificações à cadeia principal por meio de radiação gama⁽³⁾⁽⁴⁾⁽⁵⁾. A irradiação de um polímero gera radicais, tanto na fase cristalina quanto na fase amorfa, entretanto os radicais gerados na fase amorfa possuem maior mobilidade. Ainda durante o processo de irradiação podem ocorrer a formação de ligações cruzadas e a cisão de cadeias⁽⁶⁾⁽⁷⁾.

Sabe-se que, a adição de monômeros multifuncionais à cadeia principal, melhora as características físicas e químicas do polímero⁽⁸⁾. Portanto, como as reações que modificam a sua estrutura ocorrem preferencialmente na região amorfa, este trabalho tem por objetivo a obtenção de um polipropileno com alta resistência do fundido, utilizando tratamento térmico para favorecer a formação de uma região amorfa maior em relação ao polipropileno puro, e, conseqüentemente, maior mobilidade dos radicais gerados durante a irradiação.

O tratamento térmico foi efetuado na mistura de polipropileno puro com o monômero EGDMA (etileno glicol dimetacrilato) em diferentes ambientes e temperaturas. Posteriormente, estas amostras foram submetidas ao processo de irradiação gama com dose de 5 kGy.

EXPERIMENTAL

Preparação de amostras

Para preparação de amostras utilizou-se resina produzida e fornecida pela BRASKEM com índice de fluidez de 1,5 g/10min que foi misturada com 5 mmol do monômero EGDMA por 100g de resina pura em misturador de marca M.H., sendo esta mistura extrudada em extrusora dupla rosca Haake com temperatura na saída de 190°C.

O material fundido foi submetido a tratamento térmico e a seguir, foi picotado e disposto em embalagens plásticas de nylon em presença de nitrogênio e enviado para irradiação.

Irradiação de amostras

A irradiação das amostras em presença de nitrogênio foi realizada pela EMBRARAD com fonte de Co⁶⁰ e dose de 5 kGy.

Fração gel

Este ensaio consiste na obtenção da fração gel (fração reticulada) presente em 0,3g de amostra, que foi envolvida por uma malha de aço inox 120 mesh e imersa em 150mL de xileno analítico com aproximadamente 0,2g de antioxidante Irganox 1010. De acordo com a Norma ASTM-D 2765, este sistema permaneceu por 12 horas em refluxo, que consiste no aquecimento do balão por uma manta de aquecimento a 135° C de modo que o solvente em ebulição seja condensado em um condensador de bolas acoplado à boca do balão.

A fração não reticulada foi dissolvida ficando no solvente, enquanto que a fração reticulada permaneceu na malha de aço. As amostras ficaram durante 1 hora em estufa a 150° C para secagem e, após resfriamento até à temperatura ambiente, tiveram suas massas novamente medidas e com estes valores calculou-se a fração gel.

Índice de fluidez e inchamento do extrusado

Conforme Norma ASTM D1238, o índice de fluidez do polipropileno irradiado foi medido em um plastômetro à temperatura de 230° C com carga de 2,16 kg.

O inchamento do extrusado foi calculado pela razão do diâmetro médio do material extrusado pelo diâmetro de 2,0 mm referente à saída do plastômetro.

Ensaio mecânico

O ensaio mecânico foi realizado em uma Máquina Universal de Ensaios EMIC DL 3000 com corpos de prova do tipo IV obtidos por prensagem, de acordo com norma ASTM-D 638. A prensagem foi efetuada a 190°C com as amostras na forma de grãos em prensa Hidralmac com tempo total de 15 min sendo 10 min sem pressão e 5 min com pressão de 8MPa.

Viscosidade complexa

A viscosidade complexa foi determinada em reômetro oscilatório da Physica MCR 300 com geometria placa/placa e diâmetro de 25 mm a uma temperatura de 200° C. Os corpos de prova utilizados para este ensaio possuíam aproximadamente 1 mm de espessura e 25 mm de diâmetro e foram obtidos pela prensagem da

amostra a 190° C por 15 min sendo 10 min sem pressão e 5 min com pressão de 8 MPa.

Resistência do fundido (RF) e Extensibilidade (E)

Neste teste, a força tênsil necessária para o alongamento da blenda extrudada foi medida em função da razão de estiramento. A blenda foi extrudada em reômetro Haake acoplado ao Rheotens modelo 71.97 da Göttfert. A temperatura utilizada na extrusão foi de 190°C e a aceleração de 6 mm/s².

Simulação do processo de termoformagem⁽⁹⁾

Este ensaio consiste em verificar a processabilidade do material por meio de uma avaliação visual, conforme descrito na patente número US 6 770 697 B2. Utilizou-se como molde uma embalagem de alumínio com aproximadamente 105 mm de altura e 100 mm de diâmetro sem a tampa e com um orifício central para conexão da bomba de vácuo de marca Sppencer Scientific modelo 131 tipo 2VC.

As placas com dimensões aproximadas de 175 mm x 175 mm e espessura de 1 mm utilizadas na termoformagem foram obtidas pela prensagem das amostras em prensa Hidralmac a 190°C por 15 min.

A embalagem foi colocada em estufa com circulação forçada de ar a 190° C de forma que a placa ficasse centralizada em sua parte superior. Após 10 min sob aquecimento, o sistema foi submetido a vácuo produzindo, portanto uma peça termoformada.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fração-gel

Os resultados apresentados na tabela 1 evidenciam uma influência do tratamento térmico nos valores da fração gel, com uma eficiência maior em termos de modificação por reticulação, para a amostra resfriada em água gelada.

Tabela 1 – Resultados de fração gel.

		Fração Gel
A	iPP (1,5 g/10 min) puro	1,0
B	iPP (1,5 g/10 min) irradiado em N ₂ com dose de 5 kGy	1,5
C	iPP (1,5 g/10 min) processado com EGDMA em Haake, resfriado em ar a T ambiente e irradiado em N ₂ com dose de 5 kGy	9,4
D	iPP (1,5 g/10 min) processado com EGDMA em Haake, resfriado em água a T ambiente e irradiado em N ₂ com dose de 5 kGy	8,9
E	iPP (1,5 g/10 min) processado com EGDMA em Haake, resfriado em água gelada e irradiado em N ₂ com dose de 5 kGy	11,5

Índice de fluidez e inchamento do extrudado

Tabela 2 – Resultados de índice de fluidez e inchamento do extrusado.

	Índice de Fluidez (g/10 min)	Inchamento do Extrusado (%)
A	1,5	31
B	2,7	55
C	0,9	205
D	0,8	185
E	0,6	155

Foram observadas variações nos valores de índice de fluidez e inchamento do extrusado para as amostras submetidas a diferentes resfriamentos, sendo as mais significativas as da amostra resfriada em água gelada, na qual se observou grande diminuição no índice de fluidez devido, provavelmente, ao aumento de reticulações e ramificações, como verificado nos resultados obtidos no ensaio de fração gel. Da mesma forma, observou-se que a porcentagem de inchamento do extrusado é significativamente alta nas amostras extrudadas se comparadas com o polipropileno puro.

Ensaio mecânico

Os resultados da tabela 3 demonstraram que as modificações provenientes da irradiação do polipropileno com monômero e, também, o tratamento térmico empregado não causaram mudanças significativas quanto à tensão máxima e alongamento máximo. Observou-se grande diminuição nos valores de alongamento

na ruptura, indicando um possível favorecimento de reticulações e ramificações nas cadeias principais como verificado nos ensaios de fração gel e índice de fluidez.

Tabela 3 – Resultados de tensões e alongamentos máximos e na ruptura.

	Tensão Máxima (MPa)	Alongamento Máximo (%)	Tensão na Ruptura (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
A	30,6 ± 2,3	10,5 ± 1,0	30,5 ± 3,0	709,0 ± 38,4
B	27,8 ± 1,7	8,2 ± 0,5	19,6 ± 1,8	561,3 ± 65,5
C	30,5 ± 0,9	8,1 ± 0,9	15,6 ± 2,5	443,4 ± 15,6
D	27,3 ± 1,7	8,8 ± 0,8	17,5 ± 2,4	550,8 ± 61,7
E	29,0 ± 0,9	9,0 ± 0,8	14,3 ± 3,1	455,5 ± 45,5

Viscosidade complexa

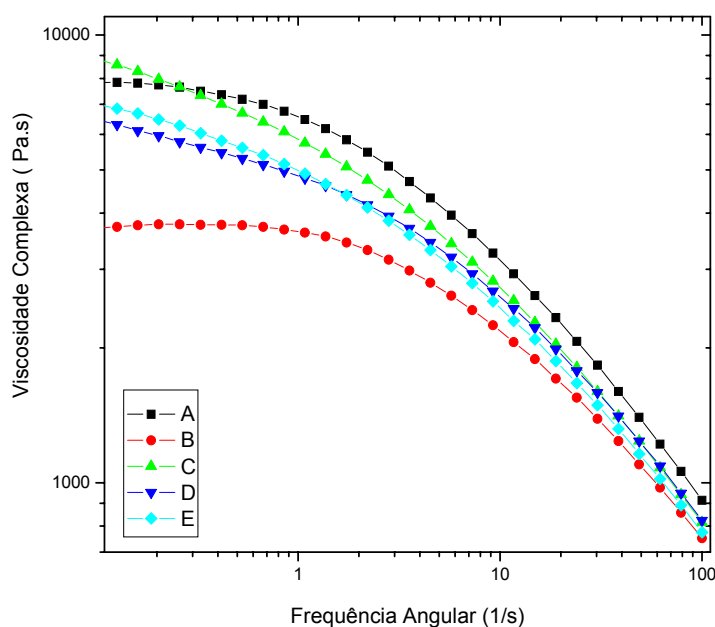


Figura 1. Viscosidade complexa em função da frequência angular.

Pela Figura 1, observou-se que a amostra B apresentou grande diminuição na viscosidade complexa em relação ao polipropileno puro (amostra A). Este comportamento evidencia a existência de cisão de cadeias, uma vez que a amostra B foi apenas irradiada sem a presença do monômero EGDMA.

Nas amostras extrudadas não houve grandes mudanças quanto aos valores de viscosidade complexa, entretanto observou-se que nestas frequências angulares as amostras perderam o comportamento de um fluido newtoniano, indicando possíveis modificações ocorridas na estrutura do polipropileno devido à adição de monômero, ao tratamento térmico e ao processo de irradiação.

Resistência do fundido e extensibilidade

Tabela 4 – Resultados de resistência do fundido e extensibilidade.

	Resistência do fundido (cN)	Extensibilidade (mm/s)
A	17,5	18
B	4,8	40
C	5,5	38
D	6,0	40
E	5,5	26

Verificou-se pelos dados obtidos na Tabela 4, uma grande diminuição na resistência do fundido e aumento significativo na extensibilidade do material. Este comportamento indica que, no processo de irradiação das amostras, houve juntamente com outras modificações nas estruturas do polipropileno a cisão de cadeias.

Simulação do processo de termoformagem

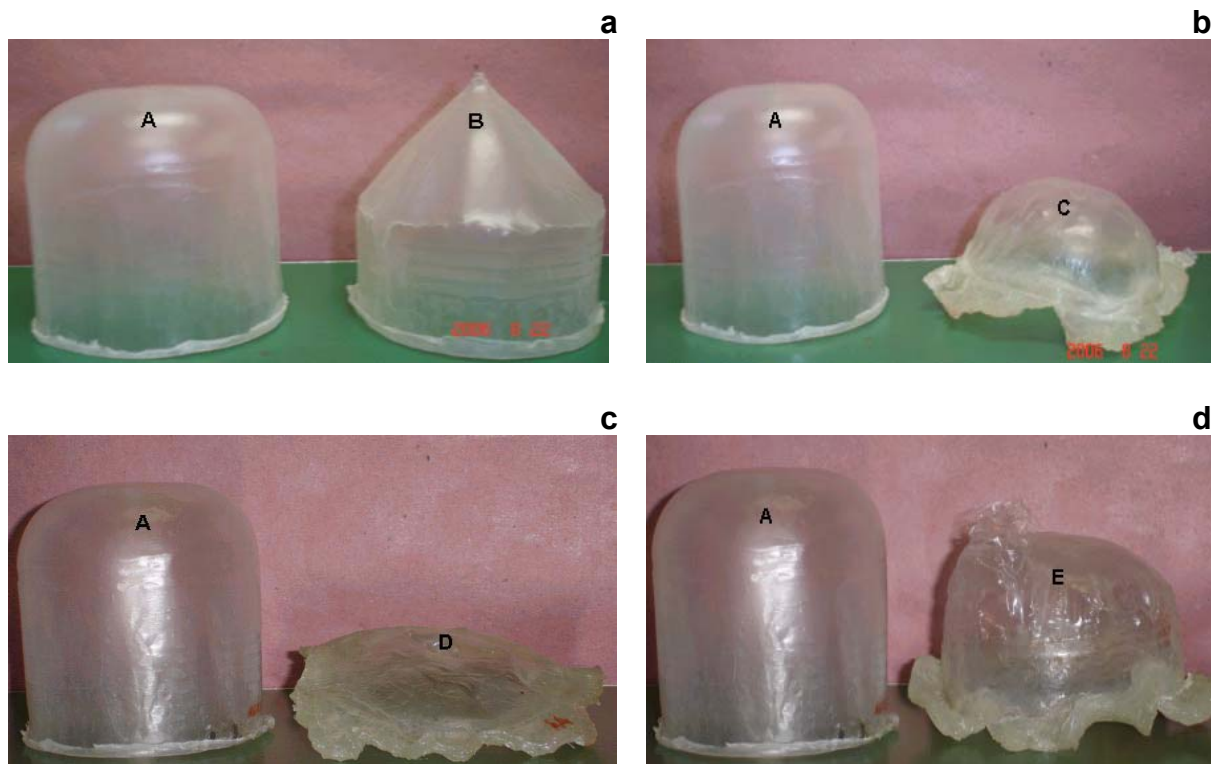


Figura 2. Peças obtidas pela simulação do processo de termoformagem.

Pelas fotos apresentadas na Figura 2, observou-se que as amostras extrudadas não apresentaram os mesmos resultados da termoformagem com o

polipropileno puro, não houve formação de um filme uniforme e ocorreram rompimentos em sua superfície durante o vácuo.

A baixa processabilidade das amostras extrudadas sugere uma diminuição na resistência do fundido conforme verificado no ensaio correspondente.

CONCLUSÕES

Observou-se que no polipropileno puro apenas irradiado ocorreram cisões nas cadeias principais, pois a amostra apresentou alto índice de fluidez com baixo inchamento do extrusado e significativa diminuição de viscosidade complexa.

Verificou-se, também, que a adição do monômero EGDMA ao polipropileno puro juntamente com o tratamento térmico e o processo de irradiação provocaram modificações na estrutura do polímero, como observado nos resultados dos ensaios realizados. Houve aumento da fração gel, diminuição do índice de fluidez, aumento no inchamento do extrusado e variação no comportamento do fluido no ensaio de viscosidade complexa. A diminuição do índice de fluidez com o aumento da taxa de resfriamento indica a formação de enxertias e reticulações. Pode-se pensar então que os diferentes tratamentos térmicos realizados realmente favoreceram a formação de regiões amorfas e que o monômero adicionado com posterior irradiação das misturas provocaram tais modificações preferencialmente nas regiões formadas. Entretanto, tais modificações não foram suficientes para o aumento da resistência do fundido, ao contrário, ocorreu diminuição desta propriedade indicando que prevaleceu a cisão de cadeias.

Um ensaio que possivelmente permitirá elucidar alguns resultados obtidos neste trabalho será o ensaio de calorimetria exploratória diferencial (DSC) que avaliará a fração cristalina das amostras que receberam diferentes tratamentos térmicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SAMUELS, R. J. Quantitative Structural Characterization of the Melting Behavior of Isotactic Polypropylene. *Journal of Polymer Science*, v.13, p. 1417-1446, 1975.
2. LAU, H.C.; BHATTACHARYA, S. N.; FIELD, G.J. Melt strength of polypropylene: its relevance to thermoforming. *Polymer Engineering and Science*, v.38, p. 1915-1919, 1998

3. SPADARO, G.; VALENZA, A. Influence of the Irradiation Parameters on the Molecular Modifications of an Isotactic Polypropylene Gamma-Irradiation under Vacuum. *Polymer Degradation and Stability*, v.67, p. 449-454, 2000.
4. AUHL, D.; STANGE, J.; MUNSTEDT, H.; KRAUSE, B.; VOIGT, D.; LEDERER, A.; LAPPAN, U.; LUNKWITZ, K. Long-Chain Branched Polypropylenes by Electron Beam Irradiation and Their Rheological Properties. *Macromolecules*, v.37, p. 9465-9472, 2004.
5. SUGIMOTO, M.; TANAKA, T.; MASUBUCHI, Y.; TAKIMOTO, J.; KOYAMA, K. Effect of Chain Structure on the Melt Rheology of Modified Polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, v.73, p. 1493-1500, 1999..
6. UENOYAMA, M.; SHUKUSHIMA, S.; HAYAMI, H.; NISHIMOTO, S. Development of Radiation Cross-Linked Polypropylene. *Sei Technical Review*, v.54, p. 61-66, 2002.
7. SALVADOR, M.D.; AMIGÓ, V.; VIDAL, M.J.; RIBES, A.; CONTANT, L. Evaluation of chemical degradation of commercial polypropylene. *Journal of Materials Processing Technology*, v.143-144, p. 693-697, 2003.
8. YOSHII, F.; MAKUUCHI, K.; KIKUKAWA, S.; TANAKA, T.; SAITOH, J.; KOYAMA, K. High-Melt-Strength Polypropylene with Electron Beam Irradiation in the Presence of Polyfunctional Monomers. *Journal of Applied Polymer Science*, v.60, p. 617-623, 1996.
9. DREWNIAK et al US Patent 6 770 697 B2, 2004

STUDY OF COOLING RATE INFLUENCE ON MODIFIED PP WITH EGDMA MONOMER.

ABSTRACT

One of the effective approaches to achieve high melt strength polymers (HMS) is to add long chain branches onto backbone species using polyfunction monomers and gamma radiation. Branching and grafting result from macroradicals combinations during the irradiation process. It has been established in the field of radiation chemistry that these reactions proceed in amorphous area because the radicals generated in crystalline area don't have mobility for encounter other radicals. On the other hand, in amorphous area, radicals can meet each other by molecular motion of polymer chain. However, polypropylene has a high crystallinity, and based on this idea, it is expected that a rapid cooling from the molten state reduces the crystallinity of polypropylene and the material would be suitable for radiation process with polyfunctional monomer. The concentration and dose of EGDMA to obtain high melt strength PP with irradiation under nitrogen atmosphere and different cooling rates after extrusion were 5,0 mmol/100 g of PP and 5 kGy, respectively. Results showed that the sample treated with the higher cooling rate had significant modifications in its structure.

Key words: polypropylene, gamma irradiation, cooling rate and melt strength.