



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDOS DA SÍNTESE POR IRRADIAÇÃO, DA ESTRUTURA
E DO MECANISMO DE FORMAÇÃO DE POLIPROPILENO
COM ALTA RESISTÊNCIA DO FUNDIDO**

ADEMAR BENÉVOLO LUGÃO

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

**Orientador:
Dr. Luís Filipe Carvalho Pedroso de Lima**

**São Paulo
2004**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDOS DA SÍNTESE POR IRRADIAÇÃO, DA ESTRUTURA E DO
MECANISMO DE FORMAÇÃO DE POLIPROPILENO COM ALTA
RESISTÊNCIA DO FUNDIDO.**

ADEMAR BENÉVOLO LUGÃO



Tese apresentada como parte dos
requisitos para a obtenção do Grau
de Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear – Materiais

Orientador:
Dr. Luis Filipe Carvalho Pedroso
de Lima

Exemplar revisado pelo autor.
São Paulo
2004

Ao meu pai e minha mãe

que são apoio incondicional

À minha esposa Anat e meus filhos Ariel e Débora

Que são minha força e fé na vida.

AGRADECIMENTOS

Ao orientador:

Ao Dr. Luis Filipe P. de Lima por toda a ajuda prestada ao longo da Tese. Sou especialmente grato a ele, pois sua contribuição foi decisiva para a qualidade acadêmica do trabalho.

À minha instituição:

Representada pelo Dr. Cláudio Rodrigues, superintendente do IPEN durante todo o desenvolvimento realizado, pelo apoio e estímulo ao desenvolvimento da parceria com a Braskem.

Representada, também, pelo Dr. José Roberto Rogero, presidente da comissão de pós-graduação, que incentivou e apoiou a realização da tese.

Na pessoa da Dra. Maria Aparecida, que me estendeu a mão quando eu assumi o antigo departamento de Engenharia Química e depois meu braço direito na gestão do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA). A Dra. Maria assume a gerência do CQMA, portanto representa todos do CQMA que colaboraram e desculparam minhas falhas na gestão do CQMA.

Na pessoa do Eng. Wilson Calvo, atual gerente do CTR, representando toda a equipe de colaboradores do antigo TE, onde este trabalho se iniciou.

À empresa parceira BRASKEM:

Representada pelo Eng. Luis Fernando Cassinelli, que sempre acreditou e investiu na parceria.

Na pessoa do Eng. Issack Inoue, representando inúmeros outros colegas de trabalho da sede em São Paulo;

Na pessoa da Dra. Suzana Liberman, representando os colegas do Centro de Tecnologia e Inovação em Triunfo.

À empresa parceira EMBRARAD:

Representada pelo Dr. Dirceu Vizeu, diretor e sócio da empresa que apoiou e continua apoiando este desenvolvimento.

Às Instituições de Fomento:

CNPq/RHAE pelo apoio à formação de pessoal para o projeto;

PADCT/FINEP pelo apoio financeiro

FAPESP/PITE e PIPE pelo Apoio financeiro

Às instituições colaboradoras:

Departamento de Química da Universidade de Queensland na Austrália, na pessoa do Dr. David Hill, que recepcionou e orientou Beatriz W. H. Artel no seu trabalho de caracterização do HMSPP.

Ao Instituto Takasaki de JAERI, representado pelo Dr. Keizo Makuuchi e Dr. Fumio Yoshii, que me receberam e me incentivaram a estudar a enxertia do PP.

Aos colegas que me ajudaram diretamente:

Bel. Beatriz W. Hutzler Artel,

- Como bolsista de iniciação científica que realizou inúmeros ensaios relatados nesta tese;
- Como bolsista do CNPq, durante o período que estudou e trabalhou no Departamento de Química da Universidade de Queensland na Austrália, tendo realizado todos os experimentos de ESR e XPS relatados nesta tese;
- Como responsável por este projeto na EMBRARAD e pela participação para torná-lo uma realidade de mercado;
- Como amiga e incentivadora.

Ao Dr. Shinichi Tokumoto, que sempre apoiou o desenvolvimento do HMSPP e realizou ou supervisionou todos os ensaios de reologia extensional deste trabalho;

Eng. Elisabeth Leite Cardoso, companheira de muitos anos no IPEN, foi a bolsista DTI que coordenou ou realizou todos os experimentos de síntese do HMSPP no IPEN;

Sr. Nelson Bueno, pelo apoio e disposição a ajudar.

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS.....	II
SUMÁRIO	V
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XVIII
TRABALHOS PUBLICADOS	XX
RESUMO	XXII
ABSTRACT	XXIII
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Histórico.....	1
1.2 Motivação.....	2
1.2.1 Extrusão direta de revestimentos	3
1.2.2 Fibras de alta tenacidade	4
1.2.3 Termoformados.....	5
1.2.4 Espumas técnicas para as indústrias naval e automobilística;	5
1.2.5 Filmes insuflados	6
1.3 Resistência do Fundido.....	7
2 OBJETIVO.....	9
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	10

3.1 Polipropileno (PP)	10
3.1.1 Características básicas	10
3.1.2 Morfologia	13
3.1.3 Propriedades do PP	15
3.1.3.1 Propriedades físicas e químicas	16
3.1.3.2 Propriedades reológicas	18
3.1.3.2.1 Propriedades elongacionais	18
3.1.4 Irradiação do PP	21
3.1.4.1 Estabilização do PP irradiado	25
3.1.4.2 Radicais livres do PP irradiado	27
3.2 PP com alta resistência do fundido	29
3.2.1 Estudos acadêmicos	30
3.2.2 Irradiação de poliolefinas sob acetileno	34
3.2.3 Desenvolvimentos industriais	36
3.2.3.1 Processo Himont – Montell - Basell	36
3.2.3.2 Outros processos por irradiação	37
3.3 Radiação ionizante	38
3.3.1 Efeitos físicos e químicos da radiação	38
3.3.2 Química da radiação aplicada ao processamento de polímeros	41
3.3.3 Processamento industrial por meio da radiação ionizante	42
3.3.4 Fundamentos da reticulação e degradação de polímeros	44
3.3.4.1 Massa molar de polímeros	44
3.3.4.2 Reticulação	46
3.3.4.3 Degradação	48
3.3.4.4 Reticulação e degradação simultâneas	48
3.3.5 Aplicações industriais	50
3.3.5.1 Processamento de polímeros por radiação	52
3.3.5.1.1 Reticulação	52
3.3.5.1.2 Esterilização	53
3.3.6 Fontes de radiação	54
3.4 Envelhecimento de polímeros	56
3.4.1 Degradação oxidativa	56

3.4.2	Estabilização	59
3.5	Reologia.....	62
3.5.1	Introdução.....	62
3.5.2	Reologia de Polímeros	63
3.5.3	Reometria capilar.....	64
3.5.4	Reometria elongacional.....	65
3.5.4.1	Reometria elongacional e estrutura molecular	70
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	74
4.1	Materiais	74
4.1.1	Polipropileno	74
4.1.2	Aditivos Gasosos	76
4.1.2.1	Acetileno.....	76
4.1.2.2	Nitrogênio.....	77
4.1.3	Estabilizantes	77
4.2	Métodos.....	80
4.2.1	Preparação das amostras de processo.....	81
4.2.1.1	Tratamento térmico	82
4.2.1.2	Recipientes de irradiação.....	83
4.2.2	Preparação de amostras para irradiação com elétrons	84
4.2.3	Preparação de amostras para os ensaios de ESR.....	84
4.2.4	Irradiação.....	84
4.2.4.1	Irradiador de Cobalto-60	84
4.2.4.2	Célula de laboratório para irradiação gama	85
4.2.4.3	Acelerador de elétrons.....	86
4.2.4.4	Dosimetria	87
4.2.5	Caracterização	88
4.2.5.1	Ensaio de reometria elongacional.....	88
4.2.5.2	Fração gel / Fração sol.....	90
4.2.5.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC)	90
4.2.5.4	Fracionamento por eluição a temperatura crescente	90
4.2.5.5	Cromatografia de exclusão por Tamanho (SEC).....	92

4.2.5.6	Ressonância paramagnética eletrônica (EPR ou ESR)	92
4.2.5.7	Infravermelho (IR)	93
4.2.5.8	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)....	93
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	95
5.1	Resultados IPEN.....	95
5.1.1	Efeito da atmosfera de irradiação e do tratamento térmico.....	99
5.1.2	Estudo do efeito do tempo de tratamento térmico	106
5.1.3	Efeito da massa molar	109
5.2	Determinação da cinética de reação.....	111
5.3	Determinação do mecanismo de reação.....	117
5.3.1	Formação de radicais no polipropileno irradiado.....	117
5.3.2	Variação da concentração de radicais com a dose.....	120
5.3.3	Efeito da adição do acetileno no PP irradiado.....	124
5.3.4	ESR do PP irradiado sob vácuo com adição posterior de acetileno. 126	
5.3.5	Rendimento químico	130
5.3.6	Irradiação sob acetileno e estabilidade radicalar	131
5.3.7	Decaimento dos radicais com o tempo e a temperatura.....	133
5.3.8	Efeito do tratamento térmico nas reações de terminação.....	135
5.3.9	Cinética de decaimento	137
5.3.10	Efeito do tempo de permanência sob acetileno.....	139
5.3.11	Efeito do tempo de imersão sob acetileno.....	140
5.4	Caracterização do HMSPP.....	144
5.4.1	Localização das insaturações por XPS.....	144
5.4.2	Determinação da estrutura química do HMSPP	148
5.4.3	Análise por infravermelho	167
6	CONCLUSÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS.....	176
6.1	O processo ipen.....	176

6.2	Mecanismo de reação	176
6.3	Caracterização química.....	177
6.4	Caracterização estrutural.....	177
6.5	Trabalhos futuros	177
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	179

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 3:1. CONFIGURAÇÕES DO POLIPROPILENO: (A) ISOTÁTICA; (B) SINDIOTÁTICA; (C) ATÁTICA ¹	11
FIGURA 3:2. CONFORMAÇÃO HELICOIDAL DE CRISTALIZAÇÃO DA MOLÉCULA ISOTÁTICA DO PP ¹	12
FIGURA 3:3. MODELOS SIMPLIFICADOS DE (A) LAMELAS, (B) ESFERULITOS DO PP.....	14
FIGURA 3:4. ESPÉCIES RADICALARES FORMADAS DURANTE A IRRADIAÇÃO DO PP ³⁶	27
FIGURA 3:5. ESPECTROS DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA DOS RADICAIS GERADOS NA IRRADIAÇÃO DO PP. ⁴⁷	28
FIGURA 3:6. FORMAÇÃO E DECAIMENTO DE RADICAIS NO PP: □ - IRRADIAÇÃO AO AR E DECAIMENTO AO AR; ○ - IRRADIAÇÃO SOB VÁCUO E DECAIMENTO AO AR; △ - IRRADIAÇÃO SOB VÁCUO E DECAIMENTO SOB VÁCUO ⁴⁷	29
FIGURA 3:7. ESQUEMA REACIONAL DA IRRADIAÇÃO DO POLIETILENO COM O ACETILENO.....	35
FIGURA 3:8. ESQUEMA REPRESENTATIVO DAS PRINCIPAIS REAÇÕES PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS INDUZIDAS PELA RADIAÇÃO IONIZANTE ⁶⁵	40
FIGURA 3:9. ELEMENTOS BÁSICOS DA FONTE DE CO-60.....	55
FIGURA 3:10. DESENHO ESQUEMÁTICO E DIAGRAMA DO PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO RODOTRON. ⁸¹	56
FIGURA 3:11. O CICLO DA AUTOOXIDAÇÃO.....	58

FIGURA 3:12. ESQUEMA GERAL DA INIBIÇÃO DA REAÇÃO DE DEGRADAÇÃO TERMO-OXIDATIVA ⁸³	60
FIGURA 3:13. ESQUEMA REACIONAL DA ESTABILIZAÇÃO POR FOSFITOS.	61
FIGURA 3:14. REPRESENTAÇÕES ESQUEMÁTICAS DOS FLUXOS REOLÓGICOS: (A) CAPILAR OU FLUXO UNIAXIAL CAPILAR; (B) ELONGACIONAL OU FLUXO UNIAXIAL ELONGACIONAL	65
FIGURA 3:15. DESENHO REPRESENTATIVO DA ELONGAÇÃO EM UMA DIREÇÃO TÍPICA DE UM PROCESSO DE EXTRUSÃO DE FIBRAS.....	66
FIGURA 3:16. REÔMETRO BASEADO NAS GEOMETRIAS DE MEISSNER E MUNSTEDT. ⁸⁵	68
FIGURA 3:17. REÔMETRO DE GOTTFERT CONHECIDO POR RHEOTENS, OU ANALISADOR DE RESISTÊNCIA DO FUNDIDO.	69
FIGURA 3:18. MATRIZ ELONGACIONAL DE ACORDO COM A GEOMETRIA DE COEGSWELL	70
FIGURA 4:1. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE IRGANOX 1010. ⁹⁰	78
FIGURA 4:2. REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA ESTRUTURA DA MOLÉCULA DE IRGAFOS 168 ⁹¹	79
FIGURA 4:3 . ESQUEMA DOS PROCEDIMENTOS DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE HMSPP.	81
FIGURA 4:4. DESENHO ESQUEMÁTICO DO IRRADIADOR GAMA FABRICADO PELA NORDION, MODELO JS 9600.	85
FIGURA 4:5. MUDANÇA DE COR DO DOSÍMETRO RED PERPEX COM A DOSE ABSORVIDA	87

FIGURA 4:6. APARATO EXPERIMENTAL PARA A DETERMINAÇÃO DA FT COMPOSTO DE UMA EXTRUSORA HAAKE E UM REÔMETRO RHEOTENS.....	89
FIGURA 4:7. DESENHO ESQUEMÁTICO TÍPICO DE UM APARATO TREF DE ACORDO COM O APARATO DISPONÍVEL NA BRASKEM.....	91
FIGURA 4:8. DESENHO ESQUEMÁTICO DO PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO XPS.....	94
FIGURA 5:1. RF EM FUNÇÃO DO IF PARA O PP COMERCIAL E PARA O HMSPP OBTIDO PELO PROCESSO IPEN.....	97
FIGURA 5:2. RF DO PP H003E MODIFICADO PELO PROCESSO IPEN EM FUNÇÃO DO IF (E = PP H003 ESFERA; AA = IRRADIAÇÃO SOB ACETILENO E TT SOB ACETILENO; NN = IRRADIAÇÃO SOB NITROGÊNIO E TT SOB NITROGÊNIO; NA = IRRADIAÇÃO SOB NITROGÊNIO E TT SOB ACETILENO).....	100
FIGURA 5:3. RF DO PP H603 MODIFICADO PELO PROCESSO IPEN EM FUNÇÃO DO IF (P= PP GRANULADO; E = PP ESFERA; AA = IRRADIAÇÃO SOB ACETILENO E TT SOB ACETILENO; NN = IRRADIAÇÃO SOB NITROGÊNIO E TT SOB NITROGÊNIO; NA = IRRADIAÇÃO SOB NITROGÊNIO E TT SOB ACETILENO; ARA = IRRADIAÇÃO AO AR E TT SOB ACETILENO).....	103
FIGURA 5:4. RF DO PP H503 MODIFICADO PELO PROCESSO IPEN EM FUNÇÃO DO IF (P= PP GRANULADO; E = PP ESFERA; AA = IRRADIAÇÃO SOB ACETILENO E TT SOB ACETILENO; NN = IRRADIAÇÃO SOB NITROGÊNIO E TT SOB NITROGÊNIO; NA = IRRADIAÇÃO SOB NITROGÊNIO E TT SOB ACETILENO).....	105
FIGURA 5:5. RELAÇÃO DO RF VERSUS IF EM FUNÇÃO DE DIFERENTES PERÍODOS DE PÓS-POLIMERIZAÇÃO PARA AMOSTRAS DE HMSPP PRODUZIDAS PELO PROCESSO IPEN.....	108

- FIGURA 5:6. RF DO PP COM DIFERENTES MASSAS MOLARES MODIFICADO PELO PROCESSO IPEN EM FUNÇÃO DO IF (P= PP GRANULADO; E = PP ESFERA; AA = IRRADIAÇÃO SOB ACETILENO E TT SOB ACETILENO).
..... 110
- FIGURA 5:7. FRAÇÃO SOLÚVEL EM FUNÇÃO DA DOSE APLICADA AO PP H503, IRRADIADO SOB ATMOSFERA DE ACETILENO, SEGUNDO A EQUAÇÃO DE CHARLESBY-ROSIAK⁷⁵. 112
- FIGURA 5:8. FRAÇÃO SOLÚVEL EM FUNÇÃO DA DOSE APLICADA AO PP H503 ESFERA IRRADIADO SOB ATMOSFERA DE ACETILENO SEGUNDO A EQUAÇÃO DE CHARLESBY-PINNER. 113
- FIGURA 5:9. FRAÇÃO SOLÚVEL EM FUNÇÃO DA DOSE APLICADA AO PP H603 GRANULADO IRRADIADO SOB ATMOSFERA DE ACETILENO SEGUNDO A EQUAÇÃO DE CHARLESBY-ROSIAK⁷⁵. 114
- FIGURA 5:10. FRAÇÃO SOLÚVEL EM FUNÇÃO DA DOSE APLICADA AO PP H603 GRANULADO IRRADIADO, SOB ATMOSFERA DE ACETILENO, SEGUNDO A EQUAÇÃO DE CHARLESBY-PINNER⁷⁵. 116
- FIGURA 5:11. ESR DO PP IRRADIADO SOB VÁCUO E DOSE DE 38,3 KGY A VÁRIAS TEMPERATURAS. [A] 77 K; [B] 200K; [C] 300 K; [D] 360K..... 118
- FIGURA 5:12. ESR DO PP IRRADIADO SOB VÁCUO À TEMPERATURA AMBIENTE COM DIVERSAS DOSES. [A] 10 KGY; [B] 78 KGY; [C] 160 KGY.
..... 119
- FIGURA 5:13. CONCENTRAÇÃO TOTAL DE RADICAIS EM FUNÇÃO DA DOSE (IRRADIAÇÃO SOB VÁCUO E 77K). 120
- FIGURA 5:14. CONCENTRAÇÃO TOTAL DE RADICAIS DO PP EM FUNÇÃO DA DOSE (IRRADIAÇÃO SOB VÁCUO À TEMPERATURA AMBIENTE). 121

- FIGURA 5:15. CONCENTRAÇÃO DE RADICAIS ALQUILAS, ALILA E TOTAL EM FUNÇÃO DA DOSE..... 123
- FIGURA 5:16. ESR DO PP H603 IRRADIADO PARA A DETERMINAÇÃO DO EFEITO DO ACETILENO. [A] SEM ESTABILIZANTE, IRRADIADO SOB ACETILENO, DOSE 6,7 KGY; [B] COM ESTABILIZANTE, IRRADIADO SOB ACETILENO, DOSE 5,4 KGY; [C] SEM ESTABILIZANTE, IRRADIADO SOB VÁCUO, DOSE 160 KGY. 126
- FIGURA 5:17. ESR DO PP IRRADIADO COM 13,5 KGY SOB VÁCUO COM ADIÇÃO SUBSEQÜENTE DE ACETILENO; [A] SEM ADIÇÃO; [B] ADIÇÃO E MEDIDA REALIZADA IMEDIATAMENTE APÓS (5 MIN.); [C] ADIÇÃO DE ACETILENO E MEDIDA REALIZADA APÓS 30 MIN DE IRRADIAÇÃO. 127
- FIGURA 5:18. CONCENTRAÇÃO TOTAL DE RADICAIS EM FUNÇÃO DA DOSE EM AMOSTRAS DE PP IRRADIADAS SOB ACETILENO À TEMPERATURA AMBIENTE..... 129
- FIGURA 5:19. CONCENTRAÇÃO DE RADICAIS EM AMOSTRAS DE PP H603 IRRADIADAS [●]SOB VÁCUO E [O] SOB ACETILENO..... 132
- FIGURA 5:20. RESULTADO DA SUBTRAÇÃO DOS ESPECTROS ESR DO PP IRRADIADO A 77K E MEDIDO A DIFERENTES INTERVALOS DE TEMPERATURAS. [A] 140 – 160K; [B] 140 – 300K; [C] 320 – 403..... 133
- FIGURA 5:21. CONCENTRAÇÃO DOS RADICAIS ALQUILAS, DOS ALILAS E DO TOTAL DOS RADICAIS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA. 135
- FIGURA 5:22. ALTURA DO PICO OBTIDA A PARTIR DO ESPECTRO DE ESR DO PP EM FUNÇÃO DO TEMPO E COM UM AUMENTO BRUSCO DE TEMPERATURA. 136
- FIGURA 5:23. CONCENTRAÇÃO DOS RADICAIS EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O PP IRRADIADO SOB ACETILENO COM O PP IRRADIADO SOB VÁCUO [A] E PP ENXERTADO [B]. 137

FIGURA 5:24. CONCENTRAÇÃO TOTAL DE RADICAIS DO PP IRRADIADO SOB ACETILENO E O PP IRRADIADO SOB VÁCUO COM POSTERIOR ADIÇÃO DE ACETILENO, EM FUNÇÃO DO TEMPO.	138
FIGURA 5:25. ESR DO PP IRRADIADO COM PRÉVIA IMERSÃO SOB ACETILENO; [A] DOIS DIAS; [B] 5 HORAS.	139
FIGURA 5:26. ESPECTROS DE ESR DO PP ENXERTADO SEGUNDO AS CONDIÇÕES DA TABELA 5.4 E DO PP H603 IRRADIADOS (A) – AMOSTRA 1, IRRADIADO SOB VÁCUO, DOSE 5,5KGY. (B) – AMOSTRA 2, IRRADIADO SOB VÁCUO, DOSE 5,5KGY. (C) - PP VIRGEM, IRRADIADO SOB VÁCUO, DOSE 78KGY. (D) - PP VIRGEM, IRRADIADO SOB VÁCUO, DOSE 10KGY.	141
FIGURA 5:27. TOTAL DE RADICAIS EM FUNÇÃO DO TEMPO E DUAS TEMPERATURAS PARA A AMOSTRA 1 DA TABELA 5.4 (PREPARADA COM IMERSÃO DE DOIS DIAS ANTES DA IRRADIAÇÃO).	142
FIGURA 5:28. DECAIMENTO DE RADICAIS EM FUNÇÃO DO TEMPO A VÁRIAS TEMPERATURAS PARA A AMOSTRA PREPARADA COM IMERSÃO DE DOIS DIAS ANTES DA IRRADIAÇÃO.	144
FIGURA 5:29. XPS DO PP H603 REAGIDO COM BR ₂	145
FIGURA 5:30. XPS DO HMSPP REAGIDO COM BR ₂	145
FIGURA 5:31. TREF DAS AMOSTRAS 1, 2 E 3.	150
FIGURA 5:32. TERMOGRAMA DA SEGUNDA FUSÃO FRAÇÃO 3 DA AMOSTRA 1.	155
FIGURA 5:33. TERMOGRAMA DA SEGUNDA FUSÃO DA FRAÇÃO 4 DA AMOSTRA 1.	156

FIGURA 5:34. TERMOGRAMA DA SEGUNDA FUSÃO DA FRAÇÃO 5 DA AMOSTRA 1.....	157
FIGURA 5:35. TERMOGRAMA DA SEGUNDA FUSÃO DA FRAÇÃO 3 DA AMOSTRA 2.....	158
FIGURA 5:36. TERMOGRAMA DA SEGUNDA FUSÃO DA FRAÇÃO 4 DA AMOSTRA 2.....	159
FIGURA 5:37. TERMOGRAMA DA SEGUNDA FUSÃO DA FRAÇÃO 5 DA AMOSTRA 2.....	160
FIGURA 5:38. TERMOGRAMA DA SEGUNDA FUSÃO DA FRAÇÃO 3 DA AMOSTRA 3.....	161
FIGURA 5:39. TERMOGRAMA DA SEGUNDA FUSÃO DA FRAÇÃO 4 DA AMOSTRA 3.....	162
FIGURA 5:40. TERMOGRAMA DA SEGUNDA FUSÃO DA FRAÇÃO 5 DA AMOSTRA 3.....	163
FIGURA 5:41. TERMOGRAMA DA SEGUNDA FUSÃO DA FRAÇÃO 6 DA AMOSTRA 3.....	164
FIGURA 5:42. ESPECTRO DE IR DE DUAS FRAÇÕES DO H 603 (A) FRAÇÃO 1 E (B) FRAÇÃO 5.....	168
FIGURA 5:43. ESPECTRO DE IR DA FRAÇÃO 1 DAS AMOSTRAS 1, 2 E 3... 169	
FIGURA 5:44. ESPECTRO DE IR DA FRAÇÃO 3 DAS AMOSTRAS 1, 2 E 3... 169	
FIGURA 5:45. ESPECTRO DE IR DA FRAÇÃO 4 DAS AMOSTRAS 1, 2 E 3... 170	
FIGURA 5:46. ESPECTRO IR DA FRAÇÃO 5 DAS AMOSTRAS 1, 2 E 3.....	170

FIGURA 5:47. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO IR DAS FRAÇÕES 1 A 5 DA AMOSTRA 2.	173
FIGURA 5:48. ESPECTRO DE ABSORÇÃO NO IR DAS FRAÇÕES 1 A 6 DA AMOSTRA 3.	174

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 3.1. EFEITO DA MASSA MOLAR E DA CRISTALINIDADE NAS PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO PP.....	15
TABELA 3.2. APRESENTAÇÃO DE ALGUMAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE DUAS POLIOLEFINAS FABRICADAS PELA BRASKEM, O PP H603 E O PEAD HB-0055 DA BRASKEM.....	17
TABELA 4.1. DADOS TÉCNICOS DO ACETILENO FORNECIDO PELA WHITE MARTINS ⁸⁸	76
TABELA 4.2. DADOS TÉCNICOS DO NITROGÊNIO GASOSO FORNECIDO PELA WHITE MARTINS ⁸⁹	77
TABELA 5.1. FRAÇÃO GEL DO PP H503 E H603 SUBMETIDOS ÀS DOSES INDICADAS SOB ATMOSFERA DE ACETILENO.	111
TABELA 5.2. AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DOS EFEITOS DA ADIÇÃO DE ACETILENO ANTES OU DEPOIS DA IRRADIAÇÃO.....	125
TABELA 5.3. VALOR G PARA A FORMAÇÃO DE RADICAIS EM PP IRRADIADO SOB CONDIÇÕES DIVERSAS.....	130
TABELA 5.4. CONCENTRAÇÃO TOTAL DE RADICAIS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE EXPOSIÇÃO PRÉVIA AO ACETILENO, APÓS A IRRADIAÇÃO E PASSADO DOIS DIAS.	140
TABELA 5.5. QUANTIDADE DE C, O E BR NAS AMOSTRAS DE H603 OBTIDAS PELO PROCESSO IPEN SOB DIFERENTES CONDIÇÕES.....	146

TABELA 5.6. COMPARAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE C, O E BR NA SUPERFÍCIE E NO CENTRO DAS DIFERENTES AMOSTRAS DE PP.....	147
TABELA 5.7. ESPECIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS SUBMETIDAS À ANÁLISE POR TREF.....	149
TABELA 5.8. RELAÇÃO DE $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ E $\overline{M}_z/\overline{M}_w$ DAS DIVERSAS FRAÇÕES DO TREF.....	152
TABELA 5.9. RESULTADOS DA ANÁLISE POR DSC E SEC DAS VÁRIAS FRAÇÕES DO TREF, SENDO TE = TEMPERATURA DE ELUIÇÃO; TC = TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO; TM ₂ = TEMPERATURA DE FUSÃO OBTIDA NA SEGUNDA CORRIDA DO ENSAIO DE DSC; ΔHF = ENTALPIA DA SEGUNDA FUSÃO.....	166

TRABALHOS PUBLICADOS

- **Artigos em periódicos internacionais**

ADEMAR B. LUGÃO; BEATRIZ W. HUTZLER; TELMO OJEDA; SHINICHI TOKUMOTO; RICHARD SIEMENS. Reaction mechanism and rheological properties of polypropylene irradiated under various atmospheres **Radiation Physics and Chemistry**, Volume: 57, Issue: 3-6, pp. 389-392, March, 2000.

ADEMAR B. LUGÃO, ELISABETH C. L. CARDOSO, LUIS FILIPE C. P. LIMA, BEATRIZ W. HUSTZLER AND SHINICHI TOKUMOTO Characterization study of gamma-irradiated, high melt-strength polypropylene. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, Volume 208, August 2003, Pages 252-255.

ADEMAR B. LUGAO, E. C. L. CARDOSO, BEATRIZ W. HUTZLER, L. D. B. MACHADO AND R. N. CONCEIÇÃO. Temperature dependent oxidative-induction time (TOIT) of irradiated and non-irradiated polypropylene—a new method, **Radiation Physics and Chemistry**, Volume 63, Issues 3-6, March 2002, Pages 489-492.

ADEMAR B. LUGAO, LUCIA K. NODA, ELISABETH. C. L. CARDOSO, BEATRIZ W. HUSTZLER, SHINICHI TOKUMOTO AND ANA NERY F. MENDES Temperature rising elution fractionation, infra red and rheology study on gamma irradiated HMSPP. **Radiation Physics and Chemistry**, Volume 63, Issues 3-6, March 2002, Pages 509-512.

PATENTES

Pedido de privilégio no Brasil de dois processos diferentes:

PI9906023 - Processo para a preparação de polipropileno e seus copolímeros com alta resistência do fundido. (em parceria com a BRASKEM).

PI9906018 - Processo para a preparação de polipropileno e seus copolímeros com alta resistência do fundido. (em parceria com a BRASKEM).

Pedido de privilégio internacional reunindo os dois processos depositados no Brasil, conforme a capa da publicação americana na ilustração abaixo:

(19) **United States**

(12) **Patent Application Publication** (10) **Pub. No.: US 2004/0171712 A1**
Ojeda et al. (43) **Pub. Date: Sep. 2, 2004**

(54) **PROCESS FOR PREPARING HIGH MELT STRENGTH POLYPROPYLENE AND CROSSLINKED PREPARED THEREWITH**

(76) Inventors: **Telmo Manfrom Ojeda**, Porto Alegre (BR); **Shinichi Tokumoto**, Canoas (BR); **Antonio Luiz Duarte Bracanca**, Porto Alegre (BR); **Luis Fernando Cassinelli**, Sao Paulo (BR); **Ademar Benevolo Lugao**, Sao Paulo (BR); **Beatriz Weltman Hutzler**, Sao Paulo (BR)

Correspondence Address:
BIRCH STEWART KOLASCH & BIRCH
PO BOX 747
FALLS CHURCH, VA 22040-0747 (US)

(21) Appl. No.: **10/240,537**
(22) PCT Filed: **Dec. 29, 2000**
(86) PCT No.: **PCT/BR00/00153**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Dec. 30, 1999 (BR)..... PI 9906018-3
Dec. 30, 1999 (BR)..... PI 9906023-0

Publication Classification

(51) **Int. Cl.⁷** **C08J 3/28**
(52) **U.S. Cl.** **522/5; 522/134; 522/135**

(57) **ABSTRACT**

A process for preparing polypropylene and its copolymers of high melt strength while is kept melt index suitable for processing is described, the polypropylene and its copolymers being modified by grafting with high molecular weight portions and crosslinking with free radicals, both modifications being promoted by high energy ionizing radiation used at low doses in the presence of an atmosphere that contains crosslinking promoting gases, the polypropylene and its copolymers optionally containing stabilizing substances dispersed in the amorphous phase.

RESUMO

“Estudo da síntese por irradiação, da estrutura e do mecanismo de formação de polipropileno com alta resistência do fundido”

Ademar Benévolo Lugão

O polipropileno (PP) é constituído essencialmente de moléculas lineares que interagem por forças fracas resultando em um material que tem baixa resistência do fundido (RF). A RF elevada é importante para tornar possível ou facilitar a transformação do PP por meio de processos que usem a expansão livre da massa fundida. O objetivo deste trabalho foi desenvolver um novo processo de síntese de reticulações e/ou ramificações longas no PP, denominado PP com alta resistência do fundido (HMSPP) e caracterizar sua estrutura e mecanismo de síntese. O HMSPP foi obtido por meio da irradiação do PP sob atmosfera de reticulante (acetileno) ou inerte ou oxidativa seguido de tratamento térmico para a recombinação dos radicais e tratamento térmico para a aniquilação dos radicais restantes ambos sob atmosfera reativa e/ou inerte.

Os resultados de caracterização reológica mostraram que os níveis mais elevados de RF foram sempre obtidos com a atmosfera reticulante durante a irradiação e tratamentos térmicos subseqüentes. Os resultados relativos à elucidação do mecanismo de reação por ressonância paramagnética eletrônica (ESR) mostraram que a irradiação em acetileno promove a criação de duplas ligações conjugadas, verificadas por meio da formação de radicais polienilas. Os resultados de caracterização estrutural mostraram que a radiação causa a degradação preferencial das moléculas atáticas ou de moléculas com defeitos atáticos do PP. Estes resultados suportaram a hipótese destes fragmentos se adicionarem às duplas ligações formadas nas moléculas do PP, criando uma molécula ramificada.

ABSTRACT

“Synthesis by irradiation and mechanism and structural characterization study of high melt strength polypropylene”

Ademar Benévolo Lugão

Polypropylene molecular structure is made only by linear molecules interacting by weak forces. The resulting PP has very low melt strength (MS). MS is important to make feasible to process PP by all the transformation technologies based on the free expansion of the melt. The aim of this work was to develop a new process to synthesize PP with crosslinks and/or long chain branches, known as High Melt Strength Polypropylene (HMSPP) and to characterize its structure and synthesis mechanism. HMSPP was obtained by the irradiation of PP under a crosslinking (acetylene) atmosphere or inert or oxidative one, followed by thermal treatment for radical recombination and thermal treatment for annihilation of the remaining radicals under reactive or inert atmosphere.

The results from rheological characterization showed that the highest levels of MS were obtained by conducting irradiation and thermal treatments under crosslinking atmospheres. The results for the elucidation of reaction mechanism by electron spin resonance (ESR) showed that acetylene irradiation is effective in promoting the creation of double bonds, based on the formation of polyenyl radicals. The results of structural unraveling showed that radiation promotes predominantly the degradation of atactic molecules or molecules with atactic defects. These results support the hypothesis of formation of branched PP molecules based on the reaction of those fragments with the double bonds created in the PP molecules.

1 INTRODUÇÃO

1.1 Histórico

A atividade 37 (tecnologia dos polímeros) está inserida no plano diretor do IPEN de 2003. Nesse contexto, o presente trabalho de tese, faz parte de um projeto mais amplo para o desenvolvimento do polipropileno (PP) com alta resistência do fundido (RF) e, também, de seu processo produtivo. O PP com alta resistência do fundido tem sido denominado no mercado internacional como **“High Melt Strength Polypropylene (HMSPP)”**, portanto neste texto usaremos amplamente a sigla HMSPP para designar este produto (e, também, o processo).

O projeto em pauta foi iniciado em 1992, como uma pesquisa preliminar sugerida pelo Dr. Gilberto Lunardi, que nesta época era empregado da petroquímica PPH produtora de PP no Brasil e associada a Himont que produzia HMSPP no exterior. Porém, somente em 1997, com o apoio da OPP Petroquímica e da FAPESP, por meio de um projeto PITE (97/02390-6), a pesquisa evoluiu e se transformou em um projeto institucional. Mais tarde em 98-99 novos apoios foram conseguidos do CNPq/RHAE (610151/99.1) e do PADCT/FINEP (03-CE-01/98-01/02-1). Este desenvolvimento teve como coordenador o proponente desta tese, Ademar B. Lugão e a participação de inúmeros colaboradores do IPEN e alunos. Tendo em vista, a ampla vinculação institucional na qual se insere o trabalho de tese do autor, ao longo de todo este texto, o processo desenvolvido será denominado **Processo IPEN**.

1.2 Motivação

O polímero comercial polipropileno (PP) predominantemente isotático é um termoplástico parcialmente cristalino. Sua polimerização ocorre com iniciação a partir de catalisadores tipo Ziegler-Natta, portanto, sua estrutura é basicamente linear, possivelmente, totalmente linear. É dos quatro polímeros considerados como "commodities" em função da combinação de suas boas propriedades e baixo preço. Sua temperatura de fusão é da ordem de 160° a 170°C. Suas propriedades químicas merecem destaque, pois é inerte à maioria dos ácidos e bases e insolúvel em solventes apolares. Sua resistência à tração é relativamente elevada quando comparado aos termoplásticos mais comuns¹. O seu preço é muito baixo e os tipos mais baratos custam pouco mais que US\$1,20 / kg.

A capacidade atual (ano de 2004) de produção de PP é de 1.365.000 ton e supre com folga o mercado brasileiro de 935.549 ton em 2003, de acordo com os dados do SIRESP (sindicato das resinas sintéticas do estado de São Paulo), sendo o excedente exportado. A projeção de consumo brasileiro do PP é de 1.200.000 ton em 2005 e 1.600.000 ton em 2008 segundo a ABIPLAST (associação brasileira da indústria do plástico), portanto o crescimento contínuo de demanda interna obriga os produtores a projetarem expansões do seu parque industrial².

O consumo de PP no Brasil cresceu mais de 30% ao ano, mesmo nos anos de estagnação, sendo o maior crescimento entre os polímeros considerados "commodities". No ano de 2002, o consumo de PP no Brasil alcançou quase 909.559 ton, i.e., cerca de 25% do total de produção de resinas termoplásticas no país³. O PP, no entanto, tem baixa viscosidade elongacional ou baixa força tensil (FT), o que dificulta a sua utilização em várias aplicações de elevado consumo e impacto social e ambiental.

A importância social e ambiental se justifica pela manufatura de produtos de melhor qualidade e, principalmente, pela possibilidade de plena utilização do conceito de monocompostos, ou seja, bens ou utensílios produzidos a partir de apenas uma resina. Por exemplo, atualmente são fabricados produtos

simples, tais como garrafa de refrigerante que é feita de poli (tereftalato de etileno) (PET); porém com rótulo de PP. Essa multiplicidade de compostos torna o processo de reciclagem muito mais trabalhoso e custoso, diminuindo o impacto benéfico da reciclagem propriamente dita. O exemplo mais real, no qual se aplica o benefício ambiental do conceito de produção em monocomposto, é na manufatura de espumas de absorção de impacto na indústria automobilística. Essas espumas são usadas nos painéis, nas portas, no forro etc. Várias dessas peças têm outros componentes feitos de PP. O painel de um carro, por exemplo, atualmente produzido a partir de diferentes resinas plásticas, pode ter sua estrutura toda feita de PP. Nesse exemplo, toda a espuma usada pode ser manufaturada em PP no caso o PP de alta FT que propomos e o revestimento pode ser um tipo de couro sintético também baseado no PP. Portanto esse painel, no momento em que o automóvel for para uma central de reciclagem será desmontado e irá direto para a linha de reciclagem sem necessidade do desmonte de cada peça individualmente. Essa lógica de reciclagem facilita a etapa crítica chamada por Piva & Wiebeck⁴ de etapa “entre a captação e o processo”.

Os produtores e processadores de PP sabem que ele se caracteriza por um endurecimento à deformação do fundido muito baixo ou, de forma mais técnica, esta resina tem baixa resistência do fundido. O PP durante o processamento não oferece resistência ao estiramento durante o alongamento do material fundido. Sempre que a sua massa fundida é obrigada a ser alongada ou estirada o resultado é pobre. Muitas vezes nos referimos ao fato de que ele tem baixo encruamento. Essa deficiência acarreta inúmeros problemas em processos de produção que exijam um rápido estiramento da massa polimérica fundida⁵. Esta característica prejudica ou até, impede a transformação do PP em produtos extremamente importantes para o mercado, como veremos nos próximos itens.

1.2.1 Extrusão direta de revestimentos.

Os substratos aos quais são aplicados os revestimentos são de papel, películas não-tecidas, folhas de alumínio ou zinco branco. A tendência em direção ao processo de revestimento direto se explica por 3 fatores interligados, ou seja:

eliminação da laminação; redução da espessura do revestimento e redução do custo por simplificação de processo.

Verificou-se que, o HMSPP, operando na mesma vazão, pode atingir velocidades de revestimento de 2 a 3 vezes maiores com uma formação de pescoço ou “*neck in*” muito menor, isto é, cerca de 4 a 7 vezes menor. A resina convencional quando atinge a velocidade máxima de processamento, que é de 2 a 3 vezes inferior, está próxima da ocorrência do fenômeno de ressonância de trefilação (instabilidade do extrusado que ocorre poucos segundos antes do rompimento). Espessuras de revestimento de até 5 mm podem ser obtidas sem problema. Velocidades de processamento de 300 m/min foram atingidas, propiciando melhoria na maciez e adesão⁶.

Os setores industriais com aplicações potenciais mais importantes são a indústria de não tecidos e materiais higiênicos e a indústria de transformação do alumínio e de metais para embalagem

1.2.2 Fibras de alta tenacidade.

O processo de produção de fibras se baseia no estiramento do filete de PP com velocidade maior que a velocidade de extrusão. Muitos processos recorrem a um estiramento a frio, posterior ao processo de extrusão. Verificou-se que, a adição de HMSPP em quantidades de 5 a 10% na mistura, foi capaz de aumentar o estiramento e, conseqüentemente, a tenacidade das fibras.

Tipicamente, enquanto no processo convencional, se obtêm fibras com 49-50 cN/tex¹, com pequena adição de HMSPP essa tenacidade pula para 60-62 cN/tex. Porém, o transformador que produza uma fibra que não necessite um aumento de tenacidade pode também obter ganhos de processo com a utilização do HMSPP, uma vez que, a fibra com tenacidade superior, é obtida usando

¹ Tex: unidade utilizada para exprimir a densidade linear de fibras, sendo igual a massa em gramas de 1 km de fibra (dernier é igual a massa em grama de 9 km de fibra)

tensões de estiramento menores, portanto um mesmo equipamento pode puxar um número maior de filamentos⁷.

1.2.3 Termoformados.

O uso do PP em processos de termoformagem para a produção de embalagens para alimentos e, até mesmo, grandes peças industriais, é uma ocorrência muito expressiva e recente, em virtude da dificuldade para se termoformar o PP. A superação das dificuldades intrínsecas só foi possível pelo projeto atualizado e especializado de técnicas e equipamentos por um lado e, por outro, pelo desenvolvimento de melhores resinas.

O PP é parcialmente cristalino com temperatura de fusão bem definida, portanto fica fácil de entender a dificuldade para termoformá-lo. Acima desta temperatura, as únicas forças de coesão que atuam são forças fracas, como consequência a resina flui quase sem controle. Os problemas de processo resultantes são: a deformação irregular (**sag** ou **sagging**) excessiva da placa ou do filme aquecido; a janela de temperatura muito estreita e o processamento com ciclos lentos. Como resultado o produto final se apresenta com uma distribuição irregular de espessura. Novamente, neste caso, a adição de apenas 5 a 40 % de HMSPP mostrou que se pode conseguir sensível melhora de todas essas características⁸.

1.2.4 Espumas técnicas para as indústrias naval e automobilística;

A extrusão de espumas de poliolefinas já é um processo bem estabelecido e, recentemente, passou por uma revolução tecnológica, quando os produtores de espuma foram obrigados a trocar todos os sistemas de expansão, que utilizavam gases refrigerantes clorados. Portanto, as indústrias estão bem atualizadas em termos de processo e equipamentos. Até o aparecimento do HMSPP no mercado, só se produzia espuma de baixa densidade a partir do PEBD (polietileno de baixa densidade), pois ele tem estrutura ramificada com excelentes propriedades reológicas.

No processamento do PP, o fabricante enfrentava dificuldades, tais como baixa estabilidade da bolha, crescimento descontrolado da bolha, coalescência da bolha etc. Portanto somente espumas de alta densidade eram produzidas a partir do PP (600 a 700 kg/m^3)⁹.

A introdução do HMSPP no mercado possibilitou a solução ou redução dos problemas apontados de forma a se obter espumas com densidades na faixa de 30 a 40 kg/m^3 . O fato de o HMSPP apresentar alta resistência do fundido não seria suficiente para a produção de espumas com densidade tão baixa. Somente o HMSPP obtido pela ramificação da estrutura molecular combina as duas características essenciais para obtenção de densidades muito baixas, ou seja, alta resistência do fundido e alta estirabilidade.

Espumas de média e baixa densidade podem ser preparadas a partir de misturas do HMSPP com PP convencional utilizando injeção direta de gases como butano e pentano. São tecnologias bem conhecidas na produção de espumas de PEBD e poliestireno. A excelente miscibilidade do HMSPP com PP permite o ajuste fino das propriedades desejadas (rigidez, densidade, maciez, impacto a baixa temperatura). Como regra geral, quanto menor a densidade desejada, maior a quantidade de HMSPP a ser adicionada. As aplicações típicas das novas espumas de HMSPP são: produção de filmes, placas e lençóis espumados de PP; produção de bandejas muito leves para embalagem em geral; produção de recipientes para embalagem de alimentos; e para aquecimento por microondas, e ainda, a produção de espumas industriais para o enchimento de portas, painéis acústicos e revestimentos frontais na indústria automobilística¹⁰.

1.2.5 Filmes insuflados.

Em geral os filmes produzidos por insuflação de ar e resfriamento a ar são feitos de algum tipo de polietileno. O uso do PP nesse processo era difícil tendo em vista: (1) a baixa estabilidade da bolha, (2) a ocorrência constante de rasgo na direção de puxamento do processo, (3) a baixa produtividade, (4) a formação de rugas, (5) a falta de transparência ou brilho adequado, (6) a falta de retorno econômico e (7) a não homogeneidade de espessura.

A adição de HMSPP pode estabilizar a bolha formada pela insuflação do filme, uma vez que o HMSPP tem resistência do fundido muito maior. A estabilização da bolha e a redução das rugas permitem o aumento da velocidade de produção do filme, mesmo nos equipamentos convencionais, de forma que a produção pode se tornar muito atrativa do ponto de vista comercial.

O filme de HMSPP apresenta melhor uniformidade de espessura e melhor resistência. As aplicações são as mesmas dos filmes de PE; porém, algumas áreas requerem propriedades que são mais próprias do PP, tais como, maior rigidez, menor transmissão de vapor d'água, aumento da resistência térmica e melhores propriedades ópticas. As aplicações potenciais que requerem uma ou mais dessas características são as embalagens de rasgamento fácil (*easy tear*); os filmes para higiene íntima, fraldas etc.; as embalagens para congelamento intenso de alimentos; as películas para embalagens de abertura facilitada (*easy open*); os filmes para rótulos; etc. O HMSPP pode ainda ser utilizado em embalagens termoretráteis e filmes de alta rigidez.

1.3 Resistência do Fundido

A resistência do fundido (RF) ou força tensil (FT) é uma propriedade análoga à resistência à tração de materiais sólidos. A diferença vem expressa no próprio nome: neste caso a resistência à tração é medida em uma massa de material fundido.

Essa propriedade é incomum em tecnologia de materiais uma vez que os fluidos são estudados por meio de seu comportamento em fluxo, medidos pela sua viscosidade em uma dada condição. Já os materiais poliméricos são considerados viscoelásticos, pois, em geral, são constituídos de uma fase elástica e uma fase viscosa. Quando abordamos a resistência do fundido como comportamento sob fluxo, nos referimos à viscosidade elongacional. O conceito comum de viscosidade está ligado ao cisalhamento de um fluido numa superfície.

A viscosidade elongacional está relacionada a um fluxo livre, isto é, de moléculas de um material contra elas mesmas, por exemplo: quando retiramos

uma colher de melado ou mel do seu pote, observamos um fluxo livre de moléculas de açúcar fluindo contra as forças de atração intermoleculares. Essas forças são expressas em reologia como forças normais, pois são perpendiculares à direção do fluxo e dependem, como visto, das forças de atração intermoleculares e por fim, conferem ao fluído uma propriedade elástica¹¹.

A importância da RF ou FT em tecnologia dos polímeros é fácil de entender, pois toda a resina plástica para se transformar em produtos é processada fundida. A FT está presente em quase todas as operações de processamento de resinas plásticas, principalmente naquelas que se promove uma extensão rápida da massa fundida, tais como sopro, formação de espumas, extrusão de filmes com alta velocidade, termoformagem e estiramento de fibras, entre outras.

Um outro exemplo que ilustra a importância tecnológica desta propriedade em nosso dia a dia pode ser o exemplo de um jato de água proveniente de um carro de bombeiro. Esse jato em condições estáveis terá um alcance constante e bem definido. Esse alcance é proporcional, principalmente, à potência da bomba e características do fluido a ser lançado, fora é claro fatores externos como pressão e temperatura entre outros. Porém, muitas vezes é necessário lançar essa água muito mais longe. Atualmente, se adiciona pequena quantidade de polímeros solúveis em água para aumentar a viscosidade alongacional. É fácil de entender que a molécula de um polímero é gigantesca em relação à molécula de água, portanto essa macromolécula solúvel irá ter uma enorme quantidade de moléculas de água solvatadas.

2 OBJETIVO

Desenvolver um novo processo de obtenção de PP com alta resistência do fundido, envolvendo ensaios com monômeros gasosos de funcionalidade ≥ 2 e utilizando as técnicas de enxertia simultânea à irradiação e enxertia após a irradiação.

Determinar os tipos de mecanismo envolvidos, e quantificar a degradação, enxertia e reticulação. Tal estudo, nunca foi realizado nessas condições experimentais, i.e., enxertia com monômeros multifuncionais, utilizando técnica de pré-irradiação abaixo da dose de gelificação.

Avaliar a importância da composição química e parâmetros de massa molar. Neste estudo, se pretende, também, avaliar o tipo e local da enxertia, ou reticulação, formados.

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 Polipropileno (PP)

3.1.1 Características básicas

Somente após a descoberta da polimerização estéreo-específica por Giulio Natta em 1954, tornou-se possível a produção de PP isotático (iPP ou simplesmente PP). A façanha de Natta foi mundialmente reconhecida pelo premio Nobel que recebeu junto com Ziegler que descobriu de forma independente o sistema análogo para a polimerização do etileno¹². No entanto, na moderna tecnologia ocorre com freqüência que uma invenção aconteça de forma quase simultânea em diversos lugares, sem que tenha havido comunicação alguma entre os inventores. No caso o PP, a polimerização estéreo-específica do PP foi reivindicada por nove inventores diferentes. Esse litígio só foi resolvido em 1989, quando J. Paul Hogan e Robert Banks, químicos trabalhando para a Phillips Petroleum, foram creditados como inventores oficialmente¹³.

O interesse comercial era tão intenso que se passaram apenas 3 anos da descoberta até à primeira produção comercial. De lá para cá, o PP se tornou um dos mais importantes termoplásticos, sendo, provavelmente, o de maior consumo no mundo.

As propriedades físicas e químicas do PP são profundamente influenciadas pela sua massa molar numérica média (\overline{Mn}), por sua distribuição de massa molar (DMM), pela sua regularidade estérica e por suas condições de processamento, pois introduzem orientação e deformação.

Todos os polímeros sintéticos consistem de um grupo de moléculas de mesma estrutura química, porém, com diferentes tamanhos ou massas molares. Portanto, os polímeros e o PP, entre eles, possuem uma ampla distribuição de massa molar. A prática industrial avalia a massa molar em função da viscosidade do fundido, ou melhor, do índice de fluidez [ASTM D1238/L]. Ele expressa a massa de polímero extrusada em 10 minutos, em um aparato padronizado sob pressão e temperatura constantes. A fluidez do polímero é inversamente proporcional à sua massa molar.

Além da massa molar são de fundamental importância as características configuracionais e conformacionais, que determinam as características morfológicas de um material. O polipropileno pode ocorrer em três diferentes configurações ou taticidades, conforme o esquema simplificado da Figura 3:1.

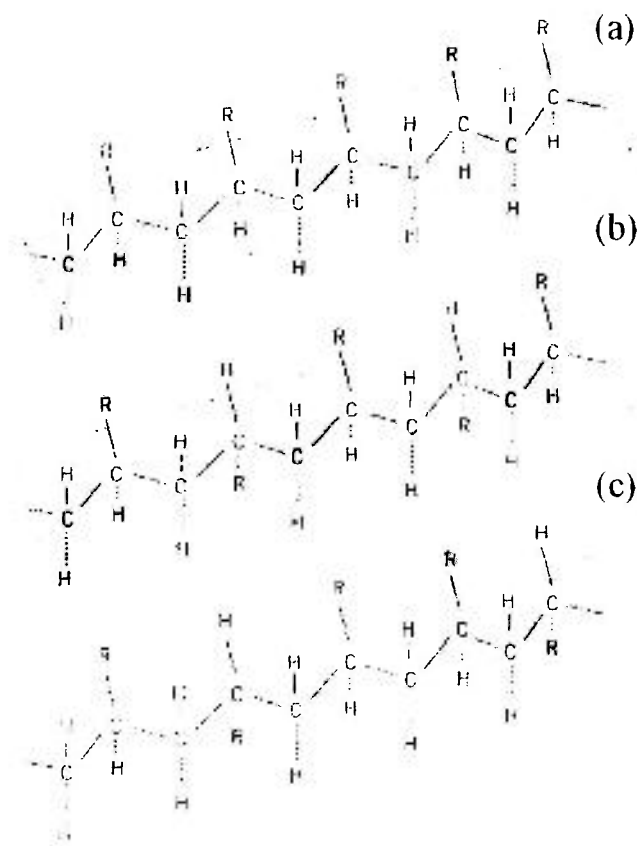


Figura 3:1. Configurações do polipropileno: (a) isotática; (b) sindiotática; (c) atática¹.

Os avanços na polimerização estereoespecífica permitiram se obter PP com alto nível de regularidade estrutural. A abertura da dupla ligação do propeno, que ocorre durante sua inserção no sítio catalítico, resulta na presença de um carbono assimétrico que pode ser incluído na cadeia polimérica com configuração igual ou oposta. A partir destas duas possibilidades de inserção, 3 diferentes configurações para a macromolécula de PP são possíveis, como está mostrado na Figura 3:1, são elas:

PP isotático – se estabelece a partir da inserção de moléculas de monômero propeno com a mesma configuração (Figura 3:1a);

PP sindiotático – se estabelece a partir da inserção de moléculas de monômero propeno com configuração alternada (Figura 3:1b);

PP atático – se estabelece a partir da inserção de moléculas de monômero propeno de forma aleatória (Figura 3:1c).

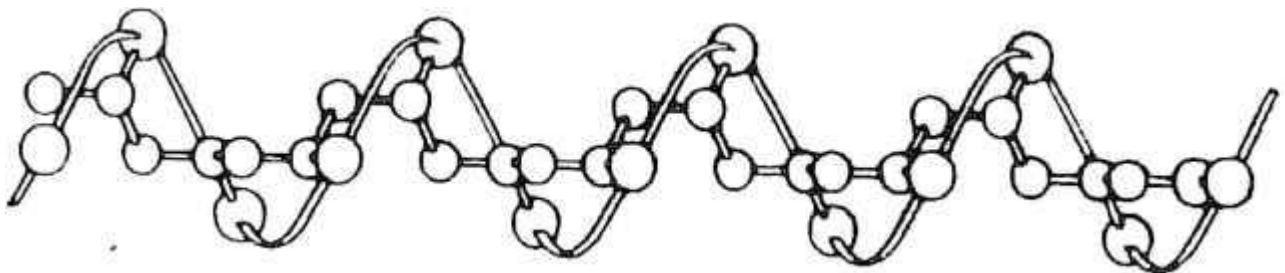


Figura 3:2. Conformação helicoidal de cristalização da molécula isotática do PP¹.

Este texto se limita à revisão das características e propriedades da configuração isotática, pois apenas o PP isotático tem importância comercial e, conseqüentemente, foi o polímero de escolha para esse estudo.

A cadeia isotática assume uma conformação helicoidal com simetria ternária, isto é, ela se repete a cada 3 unidades monoméricas (Figura 3:2) tendo em vista as interações estéricas dos grupos metilas.

3.1.2 Morfologia

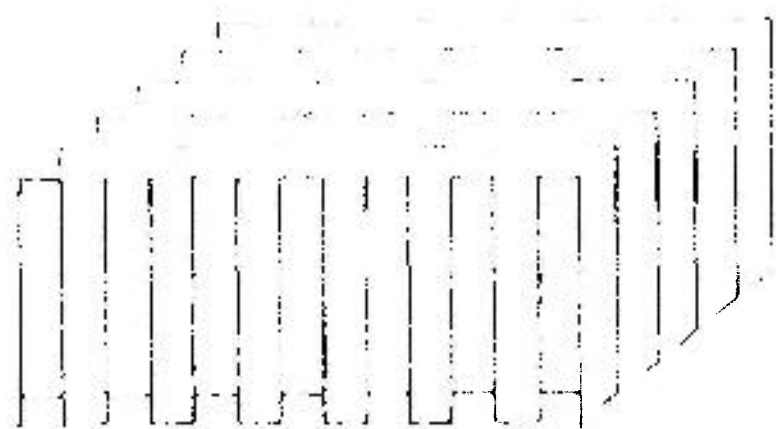
A tendência das macromoléculas buscarem conformações de menor energia determina um outro tipo de ordem: a formação de cristais. A alta simetria da configuração isotática permite que o PP atinja cristalinidades da ordem de 60%, o que se constitui em um valor elevado de cristalinidade, se for considerado que, a presença dos grupos metilas oferece certa dificuldade de empacotamento (polietilenos que não possuem o grupo metila tem cristalinidade na mesma ordem de grandeza ou ainda menor).

Os cristais são formados pelas cadeias de PP que se dobram sobre si mesmas repetidas vezes formando uma ordem tridimensional e, portanto, formando um retículo ou célula cristalina. A célula unitária do PP comercial é inteiramente monoclinica, no entanto, a forma hexagonal é verificada por alguns autores em amostras altamente degradadas. A célula monoclinica contém 12 unidades monoméricas e tem uma densidade de $0,936\text{g/cm}^3$.

A forma cristalina predominante no PP isotático é a α , entretanto a forma β , γ e esmética também podem ser obtidas. O PP esmético, obtido por esfriamento rápido, tem ordem cristalina de alcance curto e se converte à forma α por aquecimento. A forma γ é obtida por cristalização a altas pressões e, também, se converte para a forma α por aquecimento¹⁴.

As moléculas de PP dobram-se sobre si mesmas, repetidamente, para formar lamelas. A Figura 3:3 (a) mostra um desenho esquemático de uma lamela. A espessura das lamelas é função das condições de cristalização, considerando

uma macromolécula de PP isotático sem defeitos. As lamelas formam ainda os esferulitos.



(a)



(b)

Figura 3:3. Modelos simplificados de (a) lamelas, (b) esferulitos do PP¹⁵.

A Figura 3:3 (b) mostra um esferulito com a presença de um núcleo central, a partir do qual as lamelas se espalham radialmente de forma estruturada.

As propriedades ópticas e mecânicas são funções do número e do tamanho dos esferulitos e podem ser modificadas por agentes nucleantes.

3.1.3 Propriedades do PP

As propriedades físico-mecânicas são sempre dependentes da massa molar e da morfologia. A Tabela 3.1 mostra o efeito geral de alteração destes parâmetros nos valores das propriedades mais relevantes para o processamento.

Tabela 3.1. Efeito da massa molar e da cristalinidade nas principais propriedades do PP¹⁶.

Propriedade	Aumento da massa molar	Aumento da cristalinidade
Módulo de flexão	diminui*	Aumenta
Resistência à tração no escoamento	Diminui	Aumenta
Alongamento na ruptura	Aumenta	Diminui
Impacto izod	Aumenta	Diminui
Fluência	Aumenta	Aumenta*
Dureza	Diminui	Aumenta
Resistência do fundido	Aumenta	Sem efeito
Temperatura de distorção térmica	Diminui	Aumenta

* muito relativo

As propriedades do PP devem ser comparadas com as de polímeros da mesma família, ou seja, das poliolefinas. O polietileno (PE) é um dos polímeros mais importantes que disputam vários mercados com o PP. Tendo em vista, que o

PE é produzido por diversos processos, encontra-se PE de características muito diversas, tais como, linear e ramificado, de baixa e de altíssima massa molar e, ainda, de alta, baixa e média densidade.

O PP, em comparação, tem densidade menor e temperatura de fusão cristalina bem maior, na faixa de 160 a 170°C. Sua temperatura de transição vítrea também se encontra em uma faixa de grande interesse para a indústria de embalagens, ou seja, de -20°C para o PP atático até 100°C para o PP totalmente isotático¹⁷. Os valores mais usuais estão na faixa de -15°C para o PP, conforme relatam algumas referências¹⁸.

O PP apresenta propriedades mecânicas ótimas, típicas de polímeros parcialmente cristalinos, mas ele se destaca em relação ao polietileno de alta densidade em virtude da sua alta temperatura de distorção térmica, dureza, rigidez e baixa densidade.

3.1.3.1 Propriedades físicas e químicas

O PP é altamente resistente ao ataque químico, assim como, a maioria das poliolefinas, somente se dissolvendo em solventes aromáticos a altas temperaturas.

O PP é frágil frente ao intemperismo em virtude de conter carbonos terciários, que reagem com o oxigênio de diversas formas e levam à ruptura da cadeia principal. Também, é atacado por agentes oxidantes, tais como, ácido sulfúrico e nítrico concentrado. Portanto, o PP necessita ser fortemente estabilizado para suas aplicações comerciais.

A

Tabela 3.2 mostra as propriedades típicas do PP homopolímero H 603 produzido pela BRASKEM. Essas propriedades são comparadas com alguns valores de polietileno de alta densidade também produzido pela BRASKEM, sendo que todas foram medidas pelos mesmos métodos ASTM no mesmo laboratório.

Tabela 3.2. Apresentação de algumas propriedades físicas de duas poliolefinas fabricadas pela Braskem, o PP H603 e o PEAD HB-0055 da Braskem.

	Método ASTM	Unidades	Valores	
			PP	PE
Densidade (23°C)	D-792 ^a	g/cm ³	0,905	0,954
Módulo de Flexão	D-790	GPa	1,37	1,2
Resistência a Tração no Escoamento	D-638	MPa	33	29
Alongamento no Escoamento	D-638	%	13	
Dureza Rockwell	D-785-A	Escala R	86	
Resistência ao Impacto IZOD a 23°C	D-256-A	J/m	55	834
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820kPa	D-648	°C	56	
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455kPa	D-648	°C	90	72
Temperatura de Amolecimento Vicat	D-1525	°C	152	129

Como mostra a tabela acima o PP apresenta uma destacada performance térmica e outras características físicas, tais como, resistência a tração, módulo de flexão e rigidez, quando comparadas com as do polietileno de alta densidade.

3.1.3.2 Propriedades reológicas

O PP, conforme já visto no capítulo 1, possui moléculas totalmente lineares e as forças de interação entre elas são fracas, portanto ele tem baixa viscosidade elongacional ou baixa FT. Caracteriza-se por um endurecimento à deformação muito baixo, ou de forma mais técnica, o PP tem baixa RF.

Durante o processamento, o PP não oferece resistência ao estiramento quando o material fundido é alongado. Sempre que, a massa fundida do PP é alongada ou estirada o resultado é caracterizado por rupturas indevidas, falta de homogeneidade dimensional, defeitos visíveis ou mesmo impossibilidade de se atingir o resultado. Essa deficiência do PP acarreta inúmeros problemas em processos de produção que exijam um rápido estiramento da massa polimérica fundida¹⁹.

3.1.3.2.1 Propriedades elongacionais

Os PP lineares não oferecem resistência ao estiramento quando o material é alongado, o que constitui um grande problema para o projeto de processo e produto. O comportamento do PP quanto à resistência do fundido foi analisado por Ghijssels & Clippelleir²⁰. Os autores analisaram dados de força do fundido por meio de Rheotens® para PP de diferentes massas molares e polidispersidade. Foi demonstrado, que a resistência do fundido é determinada somente pela distribuição de massas molares, pois a uma dada fluidez, o PP com distribuição estreita, tem menor resistência do fundido. Mostraram, também, que, a temperaturas inferiores à da fusão, a RF é aumentada pela cristalização induzida por cisalhamento.

O grupo do professor John Dealy da Universidade de McGill, Montreal, Canadá²¹, estudou a estrutura molecular do HMSPP e simulou suas propriedades reológicas. Usando um processo interativo foram criadas cadeias de PP lineares baseadas na distribuição de massa molar do PP convencional. Foi possível simular ramificações no PP e esses novos PP ramificados criados por simulação mostraram uma boa correlação com os PP ramificados existentes.

Em um outro estudo do mesmo grupo, em colaboração com a Dow Chemical Company²², as propriedades viscoelásticas de uma série de HMSPP foram comparadas por reometria oscilatória e ensaios de fluência e recuperação. Os autores afirmaram que, apesar das propriedades viscoelásticas lineares serem usadas com frequência para a caracterização da estrutura dos polímeros, as informações obtidas não são confiáveis pela dificuldade em se atingir frequências suficientemente baixas, que demandam muito tempo de análise, com possível degradação da amostra e problemas de precisão da instrumentação. Os autores estudaram a caracterização do HMSPP por meio da combinação de experimentos oscilatórios e ensaios de fluência e recuperação. Os autores concluíram que, a baixas frequências a viscosidade complexa aumenta com o aumento do nível de ramificação. Os experimentos dinâmicos não puderam caracterizar completamente o comportamento viscoelástico das amostras com elevado tempo de relaxação e foram necessários ensaios complementares de fluência e recuperação. Finalmente, concluíram que, pela combinação das duas técnicas, puderam aumentar o limite da janela experimental e uma figura completa das propriedades viscoelásticas foi obtida.

O professor Costas Tzoganakis²³ da Universidade de Waterloo no Canadá, fez uma avaliação do comportamento elongacional de amostras de PP lineares e ramificadas conhecida no mercado como **PP de reologia controlada**. Neste trabalho, o PP de baixa distribuição de massa molar foi produzido por extrusão reativa a partir de amostra de PP linear e ramificado. Foi determinado o ponto de cruzamento (**crossover**) e, também, a distância de separação. Esses métodos empíricos foram usados no passado para relacionar as características de massa molar às propriedades reológicas. Os resultados obtidos confirmaram a validade do uso do módulo de separação para polímeros lineares mas não apoiaram o uso indiscriminado para polímeros ramificados. Os experimentos viscoelásticos foram usados para determinar o tempo de relaxação terminal e, nessas condições, uma nova correlação entre o módulo de separação e a polidispersidade foi estabelecida.

Munstedt e colaboradores²⁴ também estudaram e compararam as propriedades reológicas de dois PP com diferentes estruturas moleculares por

meio de estudos de cisalhamento e elongacionais. Os autores não observaram encruamento algum para o PP linear e, no entanto, para o PP ramificado com cadeias longas foi observado o maior encruamento jamais observado pelos autores em qualquer outra poliolefina. A resina ramificada também exibiu deformações altamente recuperáveis. Os autores concluíram que, a existência de uma estrutura ramificada de cadeias longas associada a uma fração elevada de um componente de alta massa molar, é a explicação para as propriedades excepcionais.

Wong & Baker²⁵ estudaram a reologia do fundido de PP enxertado. Foi estudado o comportamento de PP enxertado com estireno e metacrilato de glicidila a baixa frequência. Diferentes concentrações de iniciadores e comonômeros foram usadas. Os autores observaram a degradação do PP por cisão beta e, no caso que houve evidência de reticulação, se observou um pequeno aumento da resposta elástica para o PP enxertado com metacrilato. No entanto, para o PP enxertado com estireno a resposta elástica aumentou consideravelmente a ponto de o PP ter um comportamento próximo de um polímero reticulado. A enxertia do metacrilato com estireno também aumentou consideravelmente (2 ordens de magnitude) a resposta elástica a baixas frequências. Surpreendentemente as amostras não continham gel segundo os resultados de extração Soxhlet.

A termoformabilidade do PP e sua relação com o fluxo elongacional foram estudadas por Field e colaboradores²⁶. A resistência do fundido de PP homopolímero, PP copolímero e HMSPP foi determinada e comparada com a resistência ao fenômeno de escoamento descontrolado durante a termoformagem, chamado industrialmente de **sagging**. Uma amostra de ABS que reconhecidamente tem um excelente comportamento frente ao **sagging** foi usada como padrão de desempenho. A resistência do fundido aumentou com a diminuição da temperatura e com o aumento da velocidade de extrusão. A resistência do fundido foi maior para os polímeros com índice de fluidez baixo e observou-se um aumento marcante da resistência do fundido. Foi especulado que o fenômeno poderia ser explicado por cristalização induzida por cisalhamento.

3.1.4 Irradiação do PP

O PP é largamente empregado para a fabricação de produtos médicos descartáveis, tais como seringas hipodérmicas. A esterilização destes produtos por meio da irradiação tem ganhado aceitação crescente no mercado internacional, pois são bem conhecidos, atualmente, os riscos do emprego de óxido de etileno (EtOx). Este óxido é carcinogênico e mutagênico, portanto sua utilização coloca em risco a saúde dos consumidores e dos trabalhadores nas instalações de esterilização por óxido de etileno.

Já na década de 60, Charlesby²⁷(1960) e Chapiro²⁸(1962) e mais tarde em 1973, Geymer²⁹, publicaram revisões sobre a irradiação do PP sob vácuo, mostrando os efeitos de ruptura da cadeia principal e, também, a possibilidade de reticulação causada por fragmentos de cadeia unindo diferentes cadeias moléculares.

Marans e Zapas³⁰ estudaram a irradiação do PP com várias doses, sob vácuo seguido de aquecimento acima da fusão. Os autores identificaram a reticulação, entretanto, não perceberam a condição de formação de ramificações longas de final de cadeia.

Busfield & O'Donnell³¹ estudaram os efeitos da radiação gama nas propriedades mecânicas e cristalinidade de filmes de PP. Filmes de PP com diferentes cristalinidades foram irradiados até doses de 1500 kGy. Apesar da dose muito elevada, apenas um pequeno decréscimo da cristalinidade foi observado por medidas de densidade e difração de raios-X, mesmo para as doses mais elevadas. Mas foi observado um significativo decréscimo na resistência à tração e alongamento e uma mudança importante nas características de fusão para todas as doses. Foi observada ainda uma distinção clara entre o comportamento frente à irradiação da amostra temperada monoclinica e o comportamento da amostra monoclinica não temperada e da amostra esmética. A amostra temperada monoclinica mostrou uma maior sensibilidade à radiação que foi explicada em função da baixa resistência à

radiação das chamadas cadeias interlamelares (*tie-molecules*), ou seja, moléculas de ligação entre diferentes lamelas e esferulitos.

O uso de agentes de reticulação associado à radiação UV foi estudado pelo grupo de Zamotaev³² e colaboradores. A reticulação do PP induzida pela fotoredução e fotofragmentação de substâncias intermediárias foi estudada. Foi descoberto que, níveis elevados de gelificação, poderiam ser obtidos usando-se tetracloroetileno e tricloroetileno entre outros. O uso de monômeros multifuncionais aumentou a formação de gel conforme esperado. Aumentos da temperatura favoreceram a degradação. Os autores relataram uma dramática redução da temperatura e entalpia de fusão, bem como redução de propriedades mecânicas.

A reticulação e a degradação do PP por irradiação, na presença de monômeros trifuncionais, foram estudadas por Petrov³³ e colaboradores. Os autores relataram que o PP pode ser reticulado a níveis de gel na faixa de 60%, mesmo para doses baixas na faixa de 20 kGy quando se utiliza os coagentes triálilcianurato e trimetilpropano triacrilato. A entalpia de fusão mostrou que as reações de reticulação e de degradação não tiveram efeito marcante na cristalinidade.

Dunn et al.³⁴ estudaram a irradiação do PP, sem aditivos ao ar e sob vácuo e observaram a cinética de crescimento e de decaimento, ao ar e sob vácuo, dos radicais formados pela irradiação gama, bem como, suas propriedades mecânicas. Concluíram que a degradação mecânica final no PP irradiado, independe das condições de irradiação (ar ou vácuo) e das espécies específicas de radicais.

Williams, Dunn e Stannett³⁵ mostraram que, a adição de agente mobilizante constitui-se em uma ferramenta efetiva para a estabilização do PP. Foi demonstrado que esta adição reduz enormemente a concentração dos radicais. A incorporação do aditivo aumenta o volume livre interno, aumentando, portanto, a mobilidade e acelerando a combinação dos radicais. A dependência da velocidade de terminação das reações radicalares em relação à porcentagem

de cristalinidade no PP isotático irradiado com raios-gama foi estudada por Dunn et al³⁶. Foi observado que, quanto menor a cristalinidade, tanto maior era a velocidade de terminação dos radicais livres para o PP ou seus copolímeros com etileno. Este efeito fica mais pronunciado com a adição de agente mobilizante.

Yoshi e colaboradores³⁷ mostraram que o PP irradiado com elétrons é mais estável que o PP irradiado com raios gama. Ressaltaram que a luminescência química é uma ferramenta útil para o estudo da degradação oxidativa de polímeros. Em um outro artigo Yoshi e colaboradores⁴⁰ mostraram que a oxidação ocorre preferencialmente junto à superfície devido à maior difusão do O₂. A oxidação interna era muito pequena e o perfil oxidativo tinha uma forma de U tanto para gama quanto para elétrons. A forma de U ocorre tendo em vista a oxidação intensa nas duas superfícies e progressivamente menor em direção ao centro.

As reduções da massa molar e da temperatura de fusão por irradiação foram medidas por Yoshi, Makuuchi e Ishigaki³⁸. Foi mostrado que a dose de 25 kGy reduz \overline{M}_n em 1/3 tanto para o homopolímero quanto para o copolímero. Entretanto, as propriedades mecânicas do copolímero eram mais estáveis. Tendo em vista que o etileno retarda a cristalização no preparo de filmes, a conclusão dos autores foi que a morfologia do PP é um parâmetro fundamental na sua radio-resistência. O efeito do peso molecular na estabilidade durante o armazenamento após irradiação, também foi estudado por Yoshi e colaboradores³⁹. Foi mostrado que a degradação do PP de peso molecular elevado era menor e a oxidação do polímero medida por luminescência química, também era menor. Os mesmos autores⁴⁰(1987) e Nishimoto e colaboradores⁴¹ mostraram que o PP era bem mais estável à radiação quando rapidamente esfriado após a moldagem.

Os efeitos de agentes nucleantes na degradação oxidativa do Poli (propileno-co-etileno) foram estudados por Kadir e colaboradores⁴². A adição de agente nucleante mostrou-se efetiva para aumentar a temperatura de cristalização, no entanto, a estabilidade à radiação diminuiu. Esta diminuição foi atribuída à mudança na forma dos esferulitos. A adição de agente nucleante no comportamento de fusão do PP irradiado também foi estudada pelo mesmo

grupo⁴³. A temperatura de fusão diminuiu mais com a adição de agente nucleante na primeira corrida do DSC, no entanto, aumentou na segunda corrida, demonstrando que o rearranjo das cadeias é facilitado na cristalização.

Nishimoto e colaboradores⁴⁴ estudaram com mais profundidade a correlação entre a morfologia e a resistência à radiação do PP. Os autores definiram uma dose crítica (Dc), equivalente à dose de irradiação que propicia 50% de queda de alongamento residual. Mostraram que o decréscimo do alongamento na ruptura é causado não só pela formação de grupos carbonilas e hidroperóxidos, mas também pelo diâmetro dos esferulitos que, por sua vez, é função das condições de processamento. A resistência à radiação de PP aumenta quando os esferulitos diminuem de tamanho. Finalmente, concluíram que, a morfologia é de importância básica para a estabilização do PP irradiado, quando se leva em conta a retenção das características mecânicas após alguns anos de uso ou seja a estabilidade do PP.

Entretanto, para o PP com uma morfologia definida os antioxidantes têm um papel fundamental na sua estabilização. Nishimoto e colaboradores⁴⁵ estudaram as relações entre as mudanças químicas e físicas ocorrendo em filmes irradiados com antioxidantes à base de aminas estericamente impedidas. Foi observado que a formação de hidroxilas e carbonilas diminuiu como resultado da ação dos antioxidantes. A partir da avaliação dos resultados de temperatura e calor de fusão e dos resultados de recristalização foi sugerido que a ruptura da cadeia principal ocorre na região amorfa interlamelar. Associada à recristalização, foi observado que a regularidade da hélice na seqüência isotática das unidades de PP aumentou com a dose de irradiação, segundo as evidências obtidas pelas bandas de I.V. sensíveis à seqüência de unidades de PP. A análise de difração de raios-X indicou que a estrutura dos cristais se transformou em monoclinica durante a irradiação.

O grupo do professor Nishimoto também estudou a superposição dos efeitos de aquecimento e irradiação, correlacionando-os com a resistência à oxidação induzida por irradiação e às mudanças estruturais nos filmes de PP isotático. Observou-se que, todas as amostras aquecidas a diferentes

temperaturas mostraram a mesma suscetibilidade à irradiação em relação ao aumento da regularidade da estrutura helicoidal. A densidade aumentou com o aquecimento e com a irradiação e as mudanças foram semelhantes para as amostras aquecidas ou não.

Foi estudado, por meio de IR, o efeito da radiação gama na formação das carbonilas ($A_{1712} \text{ cm}^{-1}$) e hidroperóxidos em filmes sem aditivos e foi observada uma grande diminuição da formação dos hidroperóxidos para doses superiores a 100 kGy. Já para os copolímeros não foi observada mudança significativa da reatividade oxidativa. Deduziu-se que as unidades etilênicas limitaram a cristalinidade e o empacotamento das lamelas e, também, a recristalização das cadeias dobradas. Portanto as alterações decorrentes do aquecimento ocasionaram, principalmente, o desenvolvimento das lamelas. Esse comportamento sugeriu que a oxidação ocorreu na área limitada entre as dobras moleculares e as moléculas de ligação entre diferentes lamelas ou cristais (*tie-molecules*). Foi observado, também, que a formação de hidroperóxidos diminuiu acentuadamente com o aumento das unidades etilênicas. Portanto, o PP poderia ser protegido da oxidação pela incorporação de unidades etilênicas.

3.1.4.1 Estabilização do PP irradiado

O PP é um polímero sensível ao intemperismo em razão da presença de carbono terciário na sua unidade monomérica. Portanto, o PP, assim como a maioria dos polímeros, é comercializado com a adição de um sistema de antioxidantes incorporados em sua formulação. A estabilização é sempre realizada no sentido de preservar a massa molar do polímero pelo maior tempo possível. Por esta razão, os produtos poliméricos demoram um tempo muito superior à vida útil de seus produtos para degradar. Nesse sentido, a prática de estabilização superdimensionada deveria ser revista e até mesmo invertida, para benefício do meio ambiente.

No caso do PP submetido à radiação gama, o sistema de estabilização deve evitar a degradação do polímero durante a irradiação e o processamento posterior, portanto, este sistema deve ser projetado com cuidado. É prática usual

se estabilizar o PP com antioxidantes fenólicos. A seguir, se apresentam estudos do grupo dos professores Dunn, Williams e Stannet que estudaram o uso de antioxidantes e agentes mobilizantes. Os agentes mobilizantes foram definidos pelo autor como lubrificantes ou plastificantes que possuíssem grande mobilidade interna no interior da matriz polimérica.

Williams et al.⁴⁶ estudaram o uso de sistemas primários e secundários para a estabilização do PP frente à radiação gama. Verificou-se um efeito antagônico quando tioésteres foram adicionados às aminas.

Joel Williams⁴⁷ apresentou uma revisão de boa parte da pesquisa de seu grupo em estabilização do PP frente à radiação. Pesquisa que ele desenvolveu para a esterilização de seringas descartáveis de PP e seus copolímeros, patrocinada pela fabricante de seringas e outros produtos médicos Becton Dickinson.

Williams mostrou aspectos fundamentais, tais como, a cinética de decaimento dos radicais gerados durante e após a irradiação, os mecanismos de formação de cor no PP irradiado e o efeito da morfologia do PP no decaimento dos radicais e nas propriedades do produto após processo. Os métodos de estabilização estudados foram: a adição de agente mobilizante; a escolha do PP em função da massa molar e da distribuição de massa molar e a adição de estabilizantes.

Williams mostrou que, para ser efetivo, o estabilizante precisa ser solúvel e ter mobilidade no polímero. A estrutura parcialmente cristalina do PP o exclui do cristal e o concentra na fase amorfa. A difusão molecular do estabilizante é a etapa limitante da estabilização, portanto a adição de agentes mobilizantes melhora o desempenho do estabilizante. Mostrou, também, que PP de baixa distribuição de massa molar e menor cristalinidade são desejáveis, pois facilitam as reações de recombinação e terminação, bem como, aumentam o efeito do estabilizante.

3.1.4.2 Radicais livres do PP irradiado

Uma característica que diferencia a química da radiação da química clássica é a seletividade. A radiação ionizante incidindo em um material transfere sua energia de forma aleatória, ou seja, depende apenas da energia, da massa da partícula e da densidade do material.. No entanto, as espécies excitadas e ionizadas terão um comportamento específico de acordo com a mobilidade e o ambiente em que se encontrem.

Na irradiação do PP, por exemplo, radicais são criados indistintamente na fase cristalina e amorfa; porém, na fase cristalina eles ficam presos até que a temperatura suba e eles possam migrar para a fase amorfa⁴⁸.

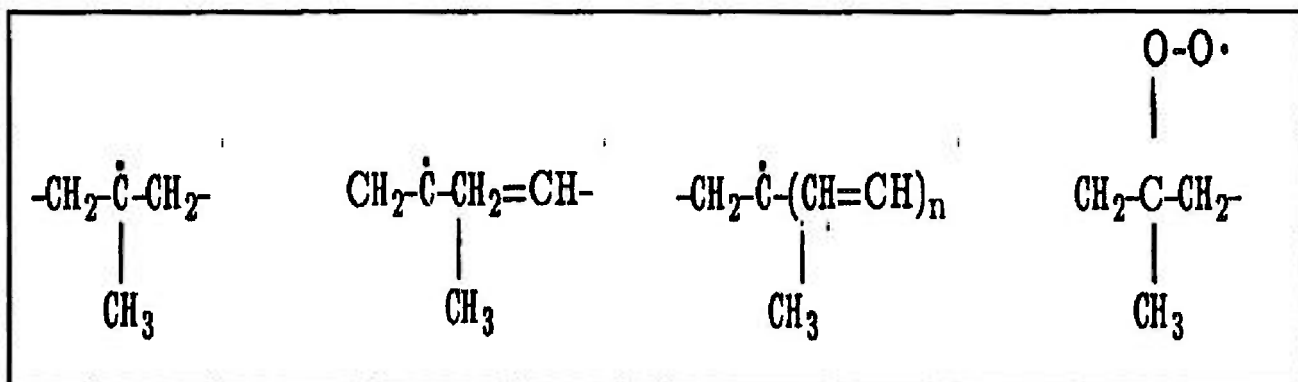


Figura 3:4. Espécies radicalares formadas durante a irradiação do PP³⁶.

Os radicais criados e que migram para a fase amorfa, reagem rapidamente com o oxigênio, se propagam via oxidação ou se recombinaem por reações de terminação. As principais espécies de radicais gerados no PP estão mostradas na Figura 3:4.

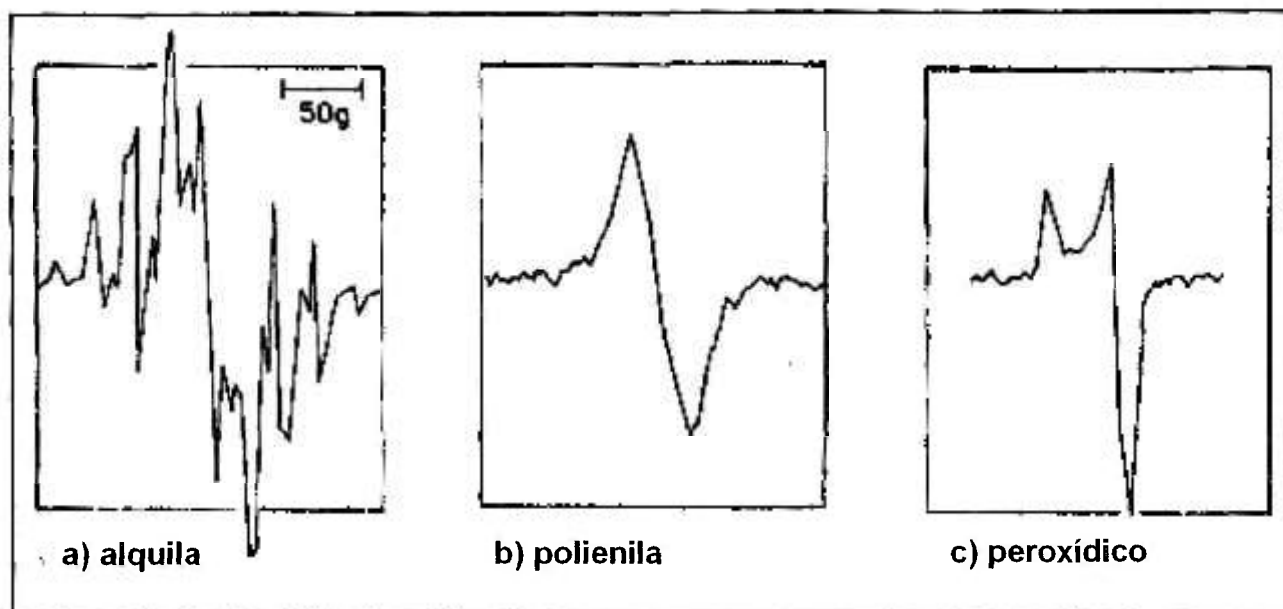


Figura 3:5. Espectros de ressonância paramagnética eletrônica dos radicais gerados na irradiação do PP.⁴⁷

Alguns espectros de ressonância paramagnética eletrônica (ESR) para radicais do PP irradiado estão mostrados na Figura 3:5. O radical alquila é a espécie que é formada em maior quantidade, tanto na fase amorfa quanto na cristalina. Caso a amostra seja mantida sob vácuo, os radicais lentamente se convertem para espécies alílicas e, eventualmente, para as espécies mais estáveis de alilas conjugadas ou polienilas. O espectro dos radicais alilas aparece em geral misturado ao dos alquilas; porém, sem sobreposição. Os radicais peroxídicos e conjugados se localizam na interface cristalina ou fase amorfa uma vez que, por razões estéricas, eles são excluídos do cristal. Esta condição pode ser bem ilustrada pelo experimento realizado por Williams⁴⁷ cujo resultado está na Figura 3:6.

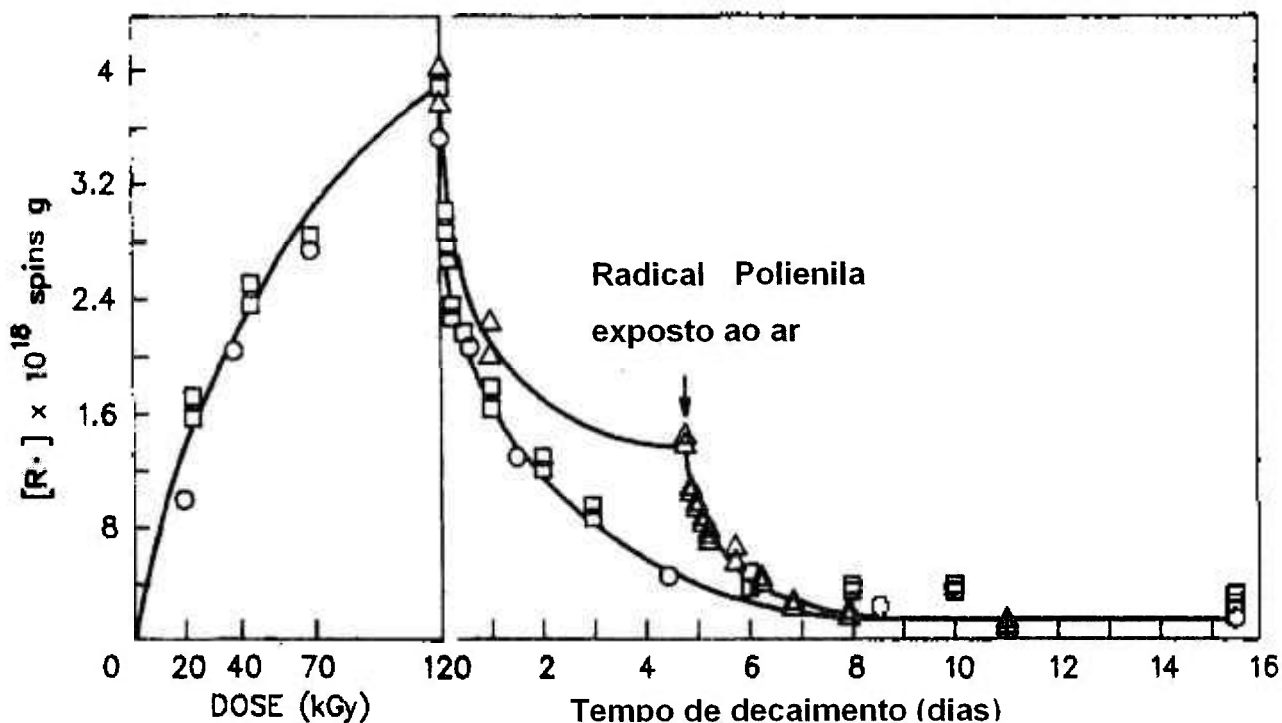


Figura 3:6. Formação e decaimento de radicais no PP: □ - irradiação ao ar e decaimento ao ar; ○ - irradiação sob vácuo e decaimento ao ar; △ - irradiação sob vácuo e decaimento sob vácuo⁴⁷.

Amostras de PP foram irradiadas a 120 kGy ao ar e sob vácuo e decaíram ao ar e sob vácuo. A amostra irradiada sob vácuo com decaimento sob vácuo mostrou que, todos os radicais alquila estão sendo convertidos para polienilas, provando que os radicais alquila migram para a fase amorfa. Em seguida, os radicais polienilas foram expostos ao ar e todos se transformam rapidamente em peroxídicos, provando mais uma vez que todos os radicais migraram para a fase amorfa, pois o oxigênio não se difunde pelo cristal.

3.2 PP com alta resistência do fundido

Naturalmente, várias soluções foram propostas para minimizar o baixo desempenho e, também, vários desenvolvimentos de blendas e copolímeros foram realizados, porém, sem sucesso^{58,59}. Os produtores de PP e a comunidade acadêmica buscaram um novo tipo de PP com estrutura molecular modificada e com características reológicas únicas, i.e., maior viscosidade elongacional e maior resistência do fundido. Este novo tipo de PP foi denominado High Melt Strenght

Polypropylene (HMSPP). Na prática, estes materiais mostram, no estado fundido, um aumento da resistência à tração com o alongamento (estiramento da massa fundida de PP), ao contrário dos tipos de PP convencionais.

3.2.1 Estudos acadêmicos

Romani e colaboradores⁴⁹ estudaram o monitoramento da reticulação química do PP por meio de reometria. O objetivo do trabalho foi estabelecer uma base teórica para a seleção dos melhores parâmetros de processo para se obter um material com índice de fluidez e comportamento elástico desejados. Os autores também usaram reometria oscilatória e ensaios de fluência e recuperação. As principais conclusões foram:

- A análise da porcentagem de gel e os ensaios reológicos permitem a avaliação da eficiência do co-agente para prevenir a degradação por cisão- β e a eficiência na promoção de reações de reticulação.
- O PP isotático pode ser reticulado pela utilização de peróxidos como geradores de radicais iniciadores e co-agentes capazes de reagir adequadamente com os macroradicais, gerando um sítio de reação mais afastado do esqueleto carbônico do PP. Possibilitando, dessa forma, a extensão da cadeia.
- A capacidade de promoção da extensão da cadeia e a prevenção da cisão- β são diferentes e dependem da estrutura molecular do co-agente e as duas ações não estão necessariamente relacionadas.
- Co-agentes bifuncionais foram mais eficientes na promoção da reticulação que os monofuncionais, nos quais a formação da reticulação ocorre somente por acoplamento de radicais.

D. Graebling⁵⁰ da École Supérieure de Plasturgie de Oyonnax na França estudou a síntese de PP ramificado por extrusão reativa. Em geral, o problema da extrusão reativa do PP é o controle da reação de cisão- β . O autor usou monômeros acrílicos associados a um composto sulfídrico. Por meio da decomposição térmica eram gerados dois radicais de ditiocarbamato que podem reagir com o macrorradical de PP de forma reversível. Portanto, eles induzem uma diminuição instantânea na concentração de radicais livres favorecendo a enxertia e desfavorecendo a cisão- β . O autor confirmou a formação de ramificações de cadeia longa por reometria rotacional.

Um outro estudo de modificação estrutural do PP por extrusão reativa, para a inclusão de ramificações e modificação das propriedades elongacionais, foi realizado por Legendijk e colaboradores⁵¹. Os autores adicionaram ramificações de cadeia longa por meio da extrusão reativa com peroxidicarbonatos. A estrutura ramificada de cadeias longas foi confirmada por cromatografia de exclusão de tamanho combinada com medidas diretas de viscosidade intrínseca. O produto da reação mostrou uma clara capacidade de encruamento se comparado com o PP virgem inicial. Mostrou, também, uma pequena diminuição do índice de fluidez, aumento do inchamento do extrusado e aumento da resistência do fundido por um fator dois. Em suma, todas as propriedades elásticas melhoraram com o aumento do nível de ramificações longas. A estrutura do peroxidicarbonato foi estudada e se concluiu que os peróxidos não lineares ou com grupos alquílicos grandes resultavam no PP modificado com o mais alto nível de ramificações e com o mais rápido encruamento.

Yoshi⁶² e colaboradores desenvolveram estudos no sentido de se utilizar monômeros acrílicos e metacrílicos de funcionalidade 2, 3 e 4, ao ar e sob nitrogênio e irradiação eletrônica. Foi obtido PP com um grande aumento da viscosidade elongacional. Concluíram que, algumas poucas moléculas formadas pela combinação intermolecular, eram responsáveis pelo fenômeno.

O grupo de Schulze⁵² e colaboradores estudou as alterações de propriedades reológicas no PP irradiado com elétrons acelerados em presença de triálilisocianurato (TAIC). As mudanças de comportamento reológico foram

acompanhadas por reometria oscilatória e ensaios de fluência, e foram explicadas em termos das reações clássicas da irradiação do PP, ou seja, degradação e reticulação. As principais observações e conclusões foram:

- A diferença de cor das amostras irradiadas com e sem TAIC. As amostras com TAIC mostraram muito menos indução de cor, levando os autores a concluir que o TAIC impede a formação de cromóforos, em geral, grupos carbonilas e hidroperóxidos, portanto servindo como uma proteção adicional ao PP.
- A degradação da cadeia carbônica é o principal efeito da irradiação eletrônica do PP. A adição de TAIC promove a reticulação conforme esperado. Baixas doses produziram alguma gelificação, mas com uma alteração significativa do módulo de armazenamento em ensaios de reologia rotacional. O que levou os autores a concluir pela formação de ramificações.
- A formação de ramificações de cadeia longa é a consequência primária da irradiação a baixas doses na presença de TAIC. A transição para a formação de microgéis ocorre quando a dose de radiação é aumentada, dependendo da concentração de TAIC.

Muitos outros estudos de irradiação do PP em presença de monômeros multifuncionais foram feitos, não com a finalidade de se produzir HMSPP, mas, em geral, visavam a promoção de reticulação do PP e serão apresentados aqui, pois fornecem subsídios importantes.

O grupo do professor Busfield⁵³ e colaboradores foi o pioneiro no estudo da enxertia de butadieno em filmes de PP. Os autores monitoraram o consumo de butadieno após a irradiação gama. Mostraram que, a enxertia é mais eficiente, nas amostras com tratamento térmico pré-irradiação. A temperaturas mais elevadas a enxertia foi menor em razão da competição com reações de

terminação. O efeito da dose foi pequeno no início, mas aumentou bastante com a conversão.

A revisão mais ampla, sobre o tema de reações radicalares no PP em estado sólido, foi realizada por Manfred Ratzsch⁵⁴ e colaboradores. As observações foram as seguintes:

- O ataque de radicais livres à cadeia molecular PP é iniciado pela abstração de um átomo de hidrogênio formando um radical ligado a carbono terciário. Esse radical é instável e promove a chamada cisão- β . A cisão causa divisão da molécula em duas partes, formando uma dupla ligação em uma e um macrorradical em outra.
- A principal razão para se desenvolver a reação do PP em fase sólida é a degradação que ocorre durante o processamento em fase fundida.
- A cisão- β é fortemente dependente da temperatura, sendo que abaixo de 60°C, as reações de recombinação preponderam promovendo a reticulação e, acima desta temperatura, a reação de cisão aumenta e a massa molar do PP decresce de forma logarítmica.
- A estabilidade dos radicais monoméricos é fator chave para a síntese de PP com ramificações de cadeia longa.

Além disso, os autores afirmam que o HMSPP é caracterizado por um conteúdo de ramificações da ordem de 0,05 a 0,15 ramificações por 1000 átomos de carbono e uma polidispersão maior que 4.

Afirmam ainda que, é importante se estabelecer uma distinção entre as ramificações puras, tais como as obtidas pelo processo de irradiação da Basell e as ramificações similares à reticulação, que são estabelecidas a partir de uniões entre duas moléculas de PP.

3.2.2 Irradiação de poliolefinas sob acetileno

Vários trabalhos do grupo de I. M. Ward nos quais foi abordada a reação induzida por radiação do acetileno com o polietileno e mesmo PP, podem ser citados:

Num deles foi proposta a formação de pontes de cadeias insaturadas na região amorfa do polímero sempre que o polietileno era irradiado na presença de acetileno⁵⁵. A formação destas ligações foi provada com base em resultados de infravermelho. As duplas ligações são compostas principalmente de trans-olefinas e grupos terminais vinílicos, formados como resultado da competição entre a terminação radical-radical e as reações de abstração do átomo de hidrogênio.

Em outro trabalho⁵⁶, foi verificada, por meio de estudos de ESR e UV, a formação de dienos, trienos e tetraenos, como consequência da irradiação do polietileno sob presença de acetileno. Os autores concluíram que, ligações à base de polienos, principalmente dienos, formam as reticulações entre os pares de radicais. O processo reacional se inicia por meio de um ataque a tripla ligação por parte de um macrorradical polimérico. O acetileno, nesse caso, contendo uma dupla e um radical ativo, se liga à cadeia de PP formando uma ramificação. Este radical ativo é capaz de reticular caso encontre outro macrorradical de PP ou outro macrorradical ramificado com a presença do radical livre associado à dupla ligação. Uma ilustração do esquema reacional proposto por Jones e colaboradores é mostrada na Figura 3:7 para os eventos primários e para as reações subseqüentes.

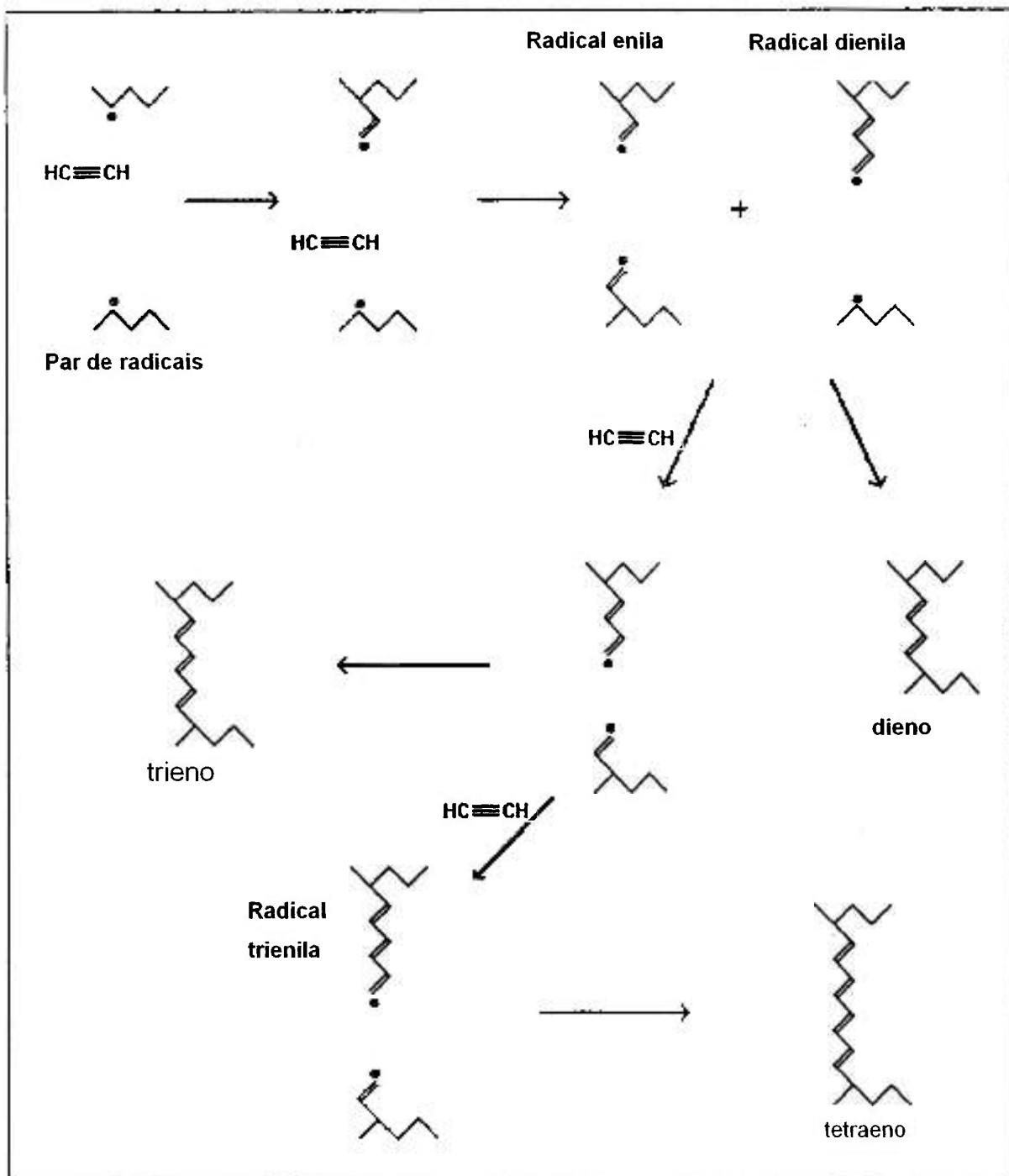


Figura 3:7. Esquema reacional da irradiação do polietileno com o acetileno

O grupo de Ward confirma as suposições a respeito da formação de produtos poliméricos a partir do acetileno. Porém, em fase gasosa às pressões estudadas foi verificada apenas a formação de cupreno e benzeno.

Ward, porém, verificou que a quantidade de oligômeros reagidos era mínima e diminuía com o peso molecular. A formação de poliacetileno pode

ocorrer para doses elevadas; mesmo Ward obteve apenas dímeros ou trímeros. Porém, com as doses mínimas da tecnologia proposta já verificamos que não há formação detectável de oligômeros de acetileno. O esquema apresentado na Figura 3:7 para o PE deve ser válido para o PP. O grupo do professor Busfield⁵⁷ também estudou a formação de reticulações na irradiação do PP sob acetileno. Foi verificado que os danos às lamelas eram pequenos, mas a reticulação na superfície da lamela promovia uma estabilização significativa da lamela, conforme observado nas medidas de resistência a tração e fluência.

Como comentário final ao mecanismo de reação de poliolefinas com acetileno cito Jones e colaboradores⁵⁵:

“We have shown that the crosslinkings, formed following irradiation and annealing of PE in the presence of acetylene, are largely dienes, with some higher polyenes. In addition, the acetylene-mediated crosslinks are formed by a completely different mechanism to that of the alkyl crosslinking mechanism found in vacuo irradiations. Further to this, it was also discovered that acetylene was found to boost the efficiency of crosslinking near to the maximum of 100% with respect to the initial radical-pair formation.”

3.2.3 Desenvolvimentos industriais

3.2.3.1 Processo Himont – Montell - Basell

O processo de fabricação deste novo tipo de PP da Basell, descrito na patente US 4916198⁵⁸, consiste em criar ramificações de cadeia longa, para propiciar emaranhamento molecular, que é responsável pelo aumento da resistência do fundido.

O processo consiste em irradiar o PP linear sob ambiente sem O₂ e posterior tratamento térmico. A dose de irradiação varia de 10 a 40 kGy e a irradiação é feita sob atmosfera de N₂ puro (> 99,99%). Nesta etapa, são criados os radicais nas fases amorfa e cristalina por cisão-β, que, em virtude da ausência de oxigênio, decaem para duplas ligações ou se recombinam para produzir

enxertia de cadeia longa. O processo de recombinação é otimizado a 80°C por 30 minutos e, a seguir, os radicais livres remanescentes são aniquilados por tratamento térmico a 130°C. Já as patentes US 5541236⁵⁹ e US 5554668⁶⁰ exploram mais o desenvolvimento de misturas e suas aplicações para a transformação de produtos.

A Montell⁶¹ patenteou um processo muito semelhante ao processo de produção de HMSPP dela mesma. A patente anterior basicamente promove um alargamento da distribuição de massa molar e ramificações. Esta patente ensina a se produzir PP com distribuição estreita de massa molar e ramificações. Basicamente, a Montell muda a atmosfera. No caso anterior, o nível de oxigênio era mantido o mais baixo possível. Nessa patente o oxigênio é desejado em quantidades conhecidas e controladas.

3.2.3.2 Outros processos por irradiação

Recentemente, F. Yoshi⁶² et al. (1996) em colaboração com a CHISSO, maior produtora de PP do Japão, desenvolveram um novo processo de síntese de HMSPP, tendo em vista o crescente interesse comercial pelo produto no Japão e o fato da tecnologia Himont estar ainda protegida por patentes. O processo é baseado na irradiação de PP com monômeros acrílicos bifuncionais de forma simultânea para criar reticulações ou enxertias abaixo do ponto de gel. O processo utiliza, também, duas etapas de tratamento térmico, i.e., aquecimento a 80 °C para permitir a recombinação dos radicais, e aniquilação dos radicais a 130 °C. O processo revelou-se capaz de produzir PP com alta resistência do fundido com doses de irradiação muito inferiores às usadas pela Himont, tipicamente de 1 a 10 kGy. Entretanto o uso de monômeros acrílicos impede o uso deste PP em aplicações ligadas à indústria de alimentos e de produtos médicos.

A empresa austríaca PCD Polymere⁶³, que foi comprada pela também austríaca Borealis, requereu uma patente para a produção de PP com alta resistência do fundido e elevada resistência à flexão, prevendo o uso de monômeros multifuncionais gasosos e, principalmente, utilizando aceleradores de baixa energia. As mesmas etapas de tratamento térmico foram utilizadas.

A Rexene Corporation⁶⁴ do Texas patenteou um processo para produzir PP com um desempenho melhorado para a termoformagem de forma a se evitar a deformação conhecida pelos transformadores por **sagging**. O invento se baseia na irradiação de PP em presença de grande quantidade de antioxidantes. A irradiação é realizada com altas doses, de 200 a 300 kGy. O produto resultante está sensivelmente degradado e reticulado e é usado como aditivo em proporções de 1 a 10% em misturas com PP virgem.

3.3 Radiação ionizante

3.3.1 Efeitos físicos e químicos da radiação

A química da radiação é o campo da ciência que estuda os efeitos físicos e químicos causados pelas radiações altamente energéticas na matéria. As radiações altamente energéticas incluem as partículas e as ondas eletromagnéticas. As partículas de alta energia podem ser elétrons ou íons acelerados. As radiações eletromagnéticas são emitidas por isótopos instáveis ou por gerador de raios-X. Em geral, as radiações mais usadas para as aplicações industriais são: os raios- γ ; os elétrons acelerados; e os raios-X. Essas espécies de radiação são chamadas radiações ionizantes, pois sua interação com a matéria resulta em ionização ao longo de sua trajetória.

Os produtos industriais, manufaturados por meio da irradiação de polímeros conhecidos, são todos, sem exceção, processados por irradiadores de cobalto-60 e aceleradores de elétrons, ou seja, radiação gama e elétrons acelerados / raios-X, respectivamente. O processamento por irradiação é sempre resultado da ativação de milhares ou milhões de espécies ao longo do percurso de uma radiação de alta energia (ordem de grandeza de keV a MeV)⁶⁵. Os elétrons acelerados ou os fótons, se movendo através de um material, perdem sua energia por meio da interação com a estrutura eletrônica deste material. Portanto, tratam-se exclusivamente de reações químicas. A transferência de energia faz com que os elétrons destas moléculas sejam levados ao estado excitado, sendo que algumas interações podem ser suficientemente intensas para deslocar elétrons, criando, portanto espécies ionizadas. A interação de um raio- γ

ou raio-X com a matéria, normalmente, causa a expulsão de um elétron por efeito Compton. Frequentemente, os elétrons expelidos ou ejetados por efeito Compton têm energia suficiente para causar novas ionizações.

A interação da radiação com a matéria causa reações primárias e secundárias. A ionização e a excitação são as reações primárias. A ionização ocorre por colisão inelástica de partículas aceleradas ou por efeito Compton no caso das energias típicas do processamento industrial por radiação ionizante.

A transferência de energia da partícula depende da sua carga e massa e do tempo que ela permanece na proximidade da molécula. Portanto um elétron de alta velocidade irá causar menos ionização que uma partícula mais lenta de maior massa, por exemplo, um próton.

A excitação ocorrerá se a transferência de energia do elétron ou fóton não for suficiente para causar a expulsão do elétron ou ionização, mas é suficiente para levar um elétron orbital a se deslocar de seu estado fundamental para um estado de energia superior, criando assim uma molécula excitada.

As espécies primárias são muito energéticas e instáveis, portanto são a causa de inúmeras reações secundárias. Por exemplo, o íon formado pela reação primária pode vir a encontrar o elétron formado na mesma ou em outra reação primária e se recombinarem formando uma espécie excitada. Essa reação é chamada recombinação íon-elétron. Há também as reações seguintes⁶⁶:

- Combinação molécula elétron – na qual um elétron energético se liga a uma molécula formando um ânion.
- Interação íon positivo-negativo – dois íons moleculares de cargas opostas se neutralizam produzindo duas espécies excitadas.

- Dissociação molecular – As espécies excitadas podem retornar para seu estado fundamental; porém em muitos casos as moléculas se dissociam em radicais livres. As moléculas excitadas são consideradas as fontes de radicais livres mais importantes da química da radiação.
- Reação íon-molécula – é a reação de um cátion com uma molécula neutra formando um novo cátion e um radical livre.

Os eventos causados por reações primárias e secundárias podem ser representados segundo o esquema simplificado da Figura 3:8.

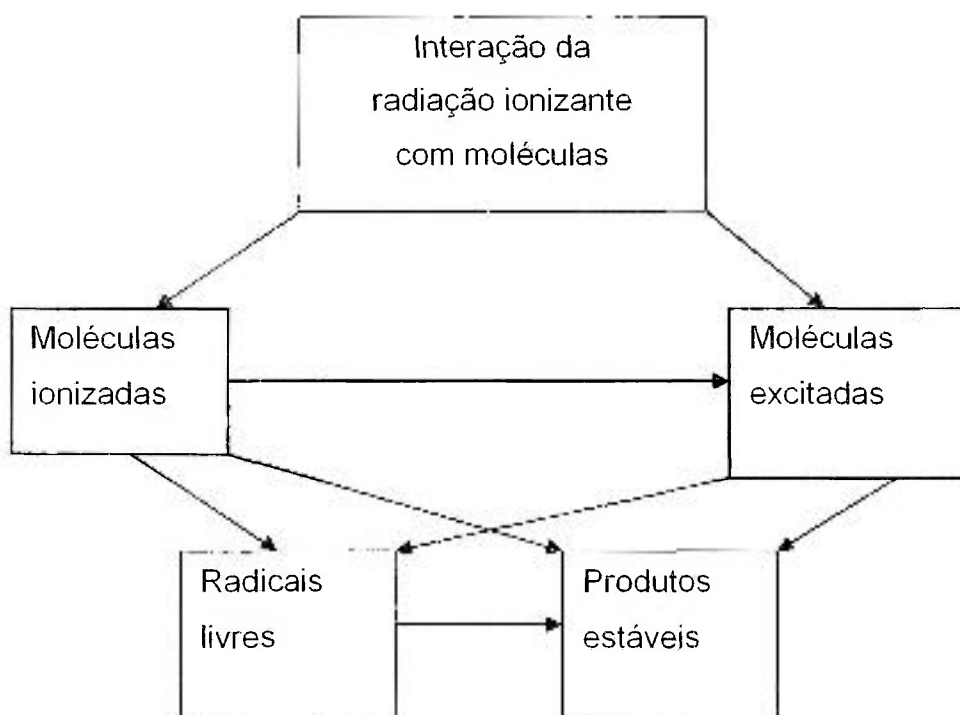


Figura 3:8. Esquema representativo das principais reações primárias e secundárias induzidas pela radiação ionizante⁶⁵.

3.3.2 Química da radiação aplicada ao processamento de polímeros

O processamento de polímeros por meio da radiação se constitui em uma área tecnológica voltada ao estudo dos efeitos físicos e químicos causados pela radiação de alta energia, comumente conhecida como radiação ionizante, em materiais poliméricos. A radiação de alta energia no caso do processamento industrial de polímeros se refere quase que somente a elétrons gerados por aceleradores e radiação gama proveniente de fontes de ^{60}Co .

A interação da radiação ionizante com a matéria se processa ao longo do tempo em três etapas seqüenciais até se obterem os efeitos químicos⁶⁷, são elas:

Processos físicos – iniciam-se em 10^{-18}s , sendo o tempo necessário para o elétron atravessar a matéria, até aproximadamente 10^{-12}s que é o tempo característico para a termalização do elétron e sua difusão em líquidos de baixa massa molar.

Processos físico-químicos – podem se iniciar em 10^{-14}s com reação íon-molécula, incluindo a transferência de átomo de hidrogênio e a dissociação rápida de moléculas e terminam em 1s, que é o tempo de vida do estado tripleto.

Processos químicos – se iniciam em 10^{-9}s com as reações químicas no interior dos locais densamente ionizados (*spurs*) e podem chegar a dezenas de segundos para a total neutralização em meios de alta viscosidade e baixa constante dielétrica.

Deve-se observar algumas características exclusivas da química da radiação:

- A excitação inicial induzida por radiação de alta energia é extremamente intensa, portanto é capaz de ionizar a matéria à sua passagem, por isso é chamada radiação ionizante. A ionização dificilmente pode ocorrer por processos fotoquímicos e nunca a níveis tão intensos.

- A radiação, atravessando a matéria, deposita sua energia em torno do seu percurso ou trilha de forma que as reações químicas se processam inicialmente de forma heterogênea. Em uma etapa posterior as espécies iniciadoras se difundem rapidamente tornando as reações químicas homogêneas em termos de distribuição espacial; porém, as reações se processam de forma competitiva.

- Espécies altamente reativas podem ser geradas independentemente da temperatura. Este é um fenômeno exclusivo da química das radiações; é extremamente útil no processamento de polímeros, principalmente, no controle de reações de polimerização exotérmicas e na possibilidade de induzir reticulação sem alteração da fase cristalina.

3.3.3 Processamento industrial por meio da radiação ionizante

Os principais fenômenos durante o processamento por irradiação de monômeros e polímeros são as seguintes:

- Polimerização – as radiações geram íons e radicais livres, portanto, iniciam facilmente reações de polimerização. No mundo todo se procurou estudar e explorar a potencialidade da técnica^{67,68}, no entanto, não se registrou até hoje aplicação industrial bem sucedida para a produção de homopolímeros.

- Cura⁶⁹ – basicamente é o mesmo que uma reação de polimerização, ou seja, é a reação de polimerização produzida para o recobrimento de superfícies. A grande maioria dos processos de cura utiliza monômeros ou oligômeros acrílicos.

- Reticulação – a reticulação é a reação pela qual, em geral, duas moléculas do mesmo polímero se unem por meio da recombinação de radicais livres adjacentes. O mecanismo de reticulação induzida por radiação mais aceito postula a seqüência de eventos seguinte: - a radiação ionizante expulsa

um átomo de hidrogênio da cadeia principal de uma molécula polimérica; - este átomo energético de hidrogênio itinerante atrai o átomo de hidrogênio mais próximo que estiver na sua trajetória, formando uma molécula de hidrogênio e um radical livre na molécula vizinha; os dois macrorradicais poliméricos se recombinaem formando uma ligação cruzada. A reticulação do polietileno ainda permanece como a mais importante aplicação industrial deste processo. A reticulação na indústria é freqüentemente obtida por uma grande variedade de processos químicos. A principal diferença é que a radio-reticulação é realizada à temperatura ambiente ou mesmo a frio, portanto, é limitada à fase amorfa do polímero caso este seja parcialmente cristalino. Por outro lado, o método químico de reticulação é realizado a alta temperatura no estado fundido, portanto durante o resfriamento o processo de recristalização é inibido, causando grande redução de cristalinidade e, conseqüentemente, de todas as propriedades que são suas dependentes⁷⁰.

- Degradação – há dois tipos principais. A degradação causada por efeito direto da radiação e a degradação causada pela reação dos radicais livres com oxigênio atmosférico. A degradação oxidativa é um fenômeno muito importante, comum a todos os processos de transformação de plásticos e borrachas, que prejudica a vida útil de todos os seus produtos. Já a degradação por efeito direto da radiação, causada pela cisão da cadeia principal encontra pouquíssimas aplicações comerciais. Exemplo de aplicações comerciais são a produção de PP com baixa distribuição de massa molar, politetrafluoroetileno (PTFE) de alta cristalinidade e borracha butílica degradada para produção de adesivos especiais⁷¹.
- Enxertia⁷² – a enxertia consiste na reação de adição de monômeros ou oligômeros à cadeia principal de um polímero. Em geral, se adicionam grupos funcionais hidrofílicos a

substratos hidrofóbicos e vice-versa. A única aplicação importante foi conseguida no Japão para a manufatura de membranas condutoras de íons para a produção de mini-bateria. A enxertia pode ser obtida pelo processo de mútua irradiação, pelo processo de pré-irradiação e pelo processo de peroxidação. A maioria das pesquisas em química da radiação de polímeros se concentra nas técnicas de enxertia, principalmente buscando aplicações biomédicas apesar de existirem até o momento aplicações industriais mínimas.

3.3.4 Fundamentos da reticulação e degradação de polímeros

A idéia de reticulação conforme explicado no item anterior é a de crescimento da massa molar por meio da união de duas moléculas poliméricas. Por outro lado, a idéia de cisão é exatamente a oposta, ou seja, a formação de duas moléculas a partir de uma macromolécula original que sofreu o processo de cisão da cadeia principal, portanto com diminuição da massa molar.

3.3.4.1 Massa molar de polímeros

Um polímero convencional contém moléculas com uma enorme variação de massa molar e, portanto, nos referimos normalmente a um valor médio de massa molar. A **massa molar numérica média** (\overline{Mn}) é definida como a soma das massas molares de cada fração multiplicada pela sua fração molar, i.e.,

$$\overline{Mn} = \sum AiMi \quad \text{eq. 3.1}$$

Onde Ai e Mi são a fração molar e a massa molar de cada unidade i , respectivamente. Utilizando Ai , que é a razão entre o número de moléculas com i unidades monoméricas (Ni) e o número total de moléculas (N), portanto em todos os casos i varia de 1 até n . Pode-se modificar a expressão acima para:

$$\overline{Mn} = \sum NiMi / N \quad \text{ou} \quad \overline{Mn} = \sum NiMi / \sum ni$$

Pode-se também definir o parâmetro “grau médio de polimerização” como: $\overline{Xn} = \overline{Mn} / Mo$, onde Mo é a massa molar da unidade monomérica.

Já a massa molar ponderal média (\overline{Mw}) é definida como a soma dos produtos das massas molares de cada fração multiplicada pela fração mássica (w_i), i.e. $\overline{Mw} = \sum w_i Mi$, sendo que a fração mássica $w_i = NiMi / \sum NiMi$, portanto

$$\overline{Mw} = \frac{\sum NiMi^2}{\sum NiMi} \quad \text{eq. 3.2}$$

Assim como no caso anterior pode-se definir o grau de polimerização ponderal como: $Xw = Mw / Mo$.

A massa molar Z é utilizada quando o interesse é o estudo mais detalhado das frações de alta massa molar.

$$\overline{Mz} = \frac{\sum NiMi^3}{\sum NiMi^2}$$

Existem inúmeros métodos de se medir a massa molar de polímeros. Os métodos baseados em propriedades coligativas ou grupos terminais, tais como pressão osmótica, fornecem \overline{Mn} e os métodos baseados em volume hidrodinâmico ou massa absoluta, tais como espalhamento de luz, fornecem \overline{Mw} . A relação $\overline{Mw} / \overline{Mn}$ nos mostra a distribuição da massa molar, pois quanto mais próximo de 1, mais próximo de massas molares iguais

3.3.4.2 Reticulação

Conforme vimos no item anterior, a reticulação é a reação pela qual, em geral, duas moléculas do mesmo polímero se unem por meio da recombinação de radicais livres. Os aspectos teóricos da reticulação de polímeros foram propostos pela primeira vez por Flory⁷³, que examinou as condições necessárias para a formação de uma rede tridimensional de massa molar infinita por meio da ligação de moléculas com massa molar finita. A teoria da formação dos géis foi estendida por Charlesby⁷⁴ à irradiação de polímeros e depois aperfeiçoada por Charlesby e Rosiak⁷⁶. A teoria de Charlesby necessitava das seguintes hipóteses:

- A reticulação entre duas macromoléculas é uma ligação tetrafuncional, isto é, a reticulação liga dois átomos de carbono vizinhos e cada um desses átomos preserva suas duas ligações carbono-carbono.
- A reticulação é formada aleatoriamente ao longo da molécula;
- a densidade de reticulação (q), definida pela fração do total de unidades monoméricas sujeitas a ligações cruzadas é proporcional à *dose absorvida de radiação* (D).

$$q = q_0 \times D \qquad \text{eq. 3.3}$$

Sendo q_0 a fração de unidades monoméricas ligadas por unidade de dose e D (em kGy = kJ/kg) é a energia absorvida por unidade de massa.

O parâmetro q_0 pode ser expresso, por conveniência, em termos do número de unidades ligadas ou modificadas por radiação por 100 eV de energia absorvida, também conhecido como valor G de reticulação (G_x). Se n for o número de unidades reticuladas após a absorção de 1 kGy e n_0 o número de unidades em 1g, teremos que

$$q_0 = n/n_0 \quad \text{eq. 3.4}$$

E, por definição,

$$n = G_x \times 6,24 \times 10^{16} \quad \text{eq. 3.5}$$

Pois $1\text{kGy} = 6,24 \times 10^{18} \text{ eV/g}$ e

$$n_0 = 6,02 \times 10^{23}/M_0 \quad \text{eq. 3.6}$$

onde M_0 é a massa molar do monômero. Substituindo-se as eq. 3.5 e eq. 3.6 na eq. 3.4 obtém-se:

$$q_0 = M_0 \times G_x / (0,96 \times 10^7) \quad \text{eq. 3.7}$$

Define-se mais um parâmetro para auxiliar o desenvolvimento das expressões relacionando reticulação e energia absorvida, que é o seguinte:

$$d = q_0 \times X_w \times D \quad \text{eq. 3.8}$$

No qual d é o coeficiente de reticulação que é a razão entre o número de unidades reticuladas pela massa molar ponderal. M_w se torna infinito se $d = 1$ e este é o nível de reticulação no qual o primeiro gel incipiente aparece. A dose absorvida correspondente à condição de $d = 1$ é conhecida por dose de gel.

A dose de gel corresponde à condição seguinte:

$$1 = q_0 \times X_w \times D_g \quad \text{portanto}$$

$$D_g = 1/q_0 \times \overline{M_w} \quad \text{eq. 3.9}$$

ou da eq. 3.7 tem-se a expressão:

$$G_x = 0,96 \times 10^7 / D_g \times \overline{M_w} \quad \text{eq. 3.10}$$

E já que uma ligação cruzada é formada a partir de duas moléculas reticuladas a expressão se transforma em:

$$G_x = 0,48 \cdot 10^7 / Dg \times \overline{Mw} \quad \text{eq. 3.11}$$

3.3.4.3 Degradação

Caso ocorra a cisão aleatória da cadeia polimérica, a massa molar decresce exponencialmente com a dose de radiação absorvida. Quando se coloca em um gráfico $1 / \overline{Mn}$ versus dose, obtêm-se uma relação linear. O valor G_s para a cisão da cadeia polimérica é determinado a partir da eq. 3.12;

$$1 / \overline{Mn} = 1 / \overline{Mn,o} + G_s \times D / 100 \times N_a \quad \text{eq. 3.12}$$

No qual:

$\overline{Mn,o}$ é a massa molar numérica média inicial;

M_o é a massa molar do monômero;

D é a dose absorvida em eV/ g;

G_s é o rendimento químico para reações de cisão molecular

N_a é o n°. de Avogadro.

3.3.4.4 Reticulação e degradação simultâneas

A maioria dos polímeros sofre degradação e reticulação de forma simultânea quando exposta à radiação ionizante. Portanto a eq. 3.12 deve ser modificada para:

$$1 / \overline{Mn} = 1 / \overline{Mn,o} + [G_s - G_x] \times D / 100 \times N_a \quad \text{eq. 3.13}$$

G_x e G_s podem ser determinados pela medida de M_n e M_w em função da dose. Se a reticulação predominar o sistema passará a ter duas fases quando a dose total absorvida for maior que a dose de gel ($D > D_g$), pois algumas moléculas iniciais se ligarão formando uma rede de massa molar infinita que é insolúvel e é chamada **fração gel**. O restante da amostra permanece solúvel. Essas moléculas constituem a **fração sol** que pode ser extraída da amostra por meio de um solvente adequado.

Na região de dose maior que D_g , G_s e G_x podem ser determinados pela equação de Charlesby - Pinner ou Charlesby - Rosiak⁷⁵, ou seja:

$$S + S^{1/2} = G_s / 2 G_x + 100 X N_a / G_x x \overline{M_w} x D \quad \text{eq. 3.14}$$

No qual S significa fração sol.

A eq. 3.14 é válida para a cisão e reticulação aleatória e presume-se que a amostra possua a distribuição de massa molar mais provável, ou seja, a distribuição normal. A equação de Charlesby – Pinner pode ser escrita de outras formas, por exemplo:

$$S + S^{1/2} = (G_s/2G_x) + 9,6 x 10^6 / \overline{M_w} o G_x D \quad \text{eq. 3.15}$$

ou

$$S + S^{1/2} = 0,5 \lambda + 0,5 (4 - \lambda) (D_g/D) \quad \text{eq. 3.16}$$

Onde: $\lambda = G_s/G_x = 2 p_0/q_0$.

Um gráfico da dependência da fração sol pelo inverso da dose torna possível a obtenção da razão $G_s/2G_x$ pela simples extrapolação até à ordenada e permite conhecer o comportamento básico do polímero frente à radiação.

Como raramente a distribuição normal de massa molar é encontrada na prática em polímeros comerciais, o autor e seu grupo⁷⁶ propuseram uma modificação na equação anterior, introduzindo um parâmetro chamado dose

virtual (D_v), para tornar a relação linear qualquer que fosse a distribuição original de massa molar. Portanto, por definição, a D_v é a dose necessária para transformar a distribuição original de massa molar da amostra estudada para distribuição normal, isto é, $\overline{M_w} / \overline{M_n} = 2$. Essa tendência é conhecida e pode ser facilmente entendida se aceitarmos que as moléculas maiores tem maiores probabilidades de sofrerem os efeitos de cisão molecular da radiação, diminuindo portanto o número de moléculas gigantes e diminuindo a DMM. A nova equação obtida foi:

$$S + S^{1/2} = 0,5 \lambda + 0,5 (4 - \lambda) (D_v + D_g) / (D_v + D) \quad \text{eq. 3.17}$$

3.3.5 Aplicações industriais⁷⁷

O processamento industrial de polímeros por irradiação se desenvolveu ao longo da segunda metade do século 20 e continua em rápida expansão. Os fatores positivos que levam a esse desenvolvimento são:

- Fatores de competitividade tecnológica
 - Maior controle de processo, portanto maior confiabilidade. As modificações químicas de polímeros são, em geral, realizadas por processamento reativo na fusão o que torna o controle muito difícil. Por outro lado, a radiação permite a iniciação a frio.
 - Produto com melhores propriedades – o fato de se preservar a cristalinidade permite que se obtenham propriedades mecânicas únicas nos polímeros reticulados por radiação.
 - Projeto de novos produtos – as características únicas da radiação tornam possível a obtenção de produtos que não são produzidos por outros métodos químicos.

- Aspectos de segurança – o processamento por radiação permite uma operação segura do ponto de vista de emissões de gases e solventes, pois é realizada a frio e as resinas podem conter uma porcentagem elevada de sólidos.
- Aspectos econômicos – a energia é transferida diretamente ao material com grande penetração, portanto evita perdas energéticas de condução e convecção. Mesmo nos casos de reticulação convencional, que podem ser obtidos por vários outros processos, a irradiação é freqüentemente competitiva e essa competitividade aumenta com a escala de produção. A capacidade de produção de uma instalação pode ser facilmente calculada pela relação; vazão mássica (Q) em kg /h é igual à potência do irradiador (kW) multiplicada pela dose absorvida de irradiação necessária para se atingir o efeito pretendido (kJ/kg), portanto $Q \text{ (kg/h)} = 3600 \times P \text{ (kW)} \times \epsilon / D \text{ (kGy)}$, onde ϵ é a eficiência da utilização da radiação.
 - Para radiação gama: $0,1 < \epsilon < 0,35$ (10 a 35%).
 - Para elétrons acelerados: $0,3 < \epsilon < 0,6$ (30 a 60%).

Há também aspectos negativos que atrapalham o desenvolvimento mais rápido desta tecnologia inovadora. São eles:

- Falta de informação - tecnologia recente, com poucas informações e poucos fornecedores de equipamento e tecnologia.
- Difusão de informações falsas - a tecnologia foi associada desde seu início a erros grosseiros de conceito, o principal foi a informação da possibilidade de indução de radiatividade. Foi também associada à proliferação nuclear e foi vendida a imagem de que uma tecnologia mais avançada não era adequada a países em desenvolvimento. Foi difundido o conceito de que a tecnologia exigia investimentos elevados, o que é verdade em alguns casos, mas não na maioria.

- Dificuldades tecnológicas – no passado, muitas vezes a propriedade desejada não era atingida pois os fornecedores de resinas não estavam capacitados a produzir com a qualidade desejada.
- Dificuldades econômicas – a tecnologia é muito cara para pequenas produções.
- Falta de aceitação do público – a população facilmente associa a irradiação às usinas nucleares e até mesmo à bomba.

3.3.5.1 Processamento de polímeros por radiação

3.3.5.1.1 Reticulação⁷⁸

As aplicações industriais pioneiras, e ainda de fundamental importância, foram a reticulação de tubos isolantes termo - contráteis para fins eletro-eletrônicos, desenvolvidos pela indústria americana Raychem Corporation de Menlo Park na Califórnia, e a reticulação de embalagem termo-retrátil para a indústria de alimentos, desenvolvida pela Cryovac, uma divisão da W.R. Grace. Atualmente a Cryovac é uma divisão da Sealed-air Corporation. Ainda hoje, cerca de 40% da capacidade instalada de irradiação para a reticulação, é usada para a produção de termo - retráteis. Cerca de 30% é voltada à reticulação de capas de fios e cabos elétricos de baixa voltagem. Aproximadamente 20% é usada para a pré-vulcanização de lonas de aço e poliamida da indústria de pneus. Os outros 10% estão dispersos em várias aplicações, sendo a principal a reticulação de mantas de polietileno para a produção de espumas de células fechadas.

No Brasil há dois aceleradores de média energia instalados para irradiação de fios e cabos, dois irradiadores de média energia para a pesquisa, desenvolvimento e prestação de serviços no IPEN, cinco aceleradores de baixa energia para a reticulação de filmes termoretráteis em indústrias de embalagem e dois aceleradores para a pré-vulcanização de mantas de reforço para a estruturação de pneus em fabricantes de pneus.

3.3.5.1.2 Esterilização⁷⁹

O uso da radiação ionizante para a esterilização de produtos médicos descartáveis é uma das mais antigas aplicações industriais de radiação em polímeros, apesar de não se tratar somente de polímeros. Geralmente, se emprega a radiação gama do cobalto -60. Atualmente estão surgindo instalações baseadas em aceleradores de elétrons que usam elétrons e raios-X (Bremsstrahlung) para esterilizar.

Os primeiros trabalhos em esterilização por irradiação foram realizados pela Ethicon uma subsidiária da Johnson & Johnson ainda nos idos de 1950. No início a Ethicon usou acelerador para esterilizar suturas mudando em seguida para gama e, desde então, os irradiadores de cobalto-60 se tornaram padrão para essa indústria. A Ethicon montou sua primeira instalação no início dos anos 60.

As vantagens da esterilização por radiação ionizante são:

- Adequação ao processamento de materiais frágeis ao calor;
- Poder de penetração profundo da radiação gama no material permite a esterilização já na embalagem final de entrega ao cliente;
- Fornecimento de energia de uma forma confiável e constante, bastando controlar o tempo, que é uma variável de fácil operacionalização para controlar o processo.

Os principais polímeros usados na produção de materiais médicos descartáveis são: - PP, polietileno, policarbonato, poli (cloreto de vinila), poliésteres, poliamidas e silicone, que por sua vez são usados para a manufatura de vários produtos plásticos esterilizados por radiação, por exemplo:

- Catéteres, luvas cirúrgicas, drenos.

- Tubos de cultura e de ensaio e para outros fins
- Curativos, cobertura de sapato, Toalhas de mão
- Béqueres, placas de Petri
- Bolsas para urina e colostomia

3.3.6 Fontes de radiação

Existem inúmeras fontes de radiação para os estudos e processos da química da radiação; porém, para fins de processamento de polímeros somente duas são utilizadas, são elas:

- Fonte de ^{60}Co – o cobalto-60 é produzido por meio de uma reação (n, γ) a partir do cobalto-59, quando submetido a uma irradiação com nêutrons dentro de um reator. O cobalto-60 se desintegra pela emissão contínua de dois raios- γ de 1,17 e 1,33 MeV, e sua meia-vida é de 5,27 anos⁸⁰. As fontes de Cobalto-60 são duplamente encapsuladas. A Figura 3:9 mostra, em seqüência os elementos básicos que compõem um irradiador, ou seja: o bastão de Co-60 (*slug*) que é encapsulado duplamente formando os chamados *lápís* de Co-60 com a atividade projetada. Esses lápis são montados em uma estrutura tipo gaiola (*rack*) até que, por meio da medida da atividade acumulada em cada lápis, se atinja a atividade total desejada.
- Acelerador de elétrons¹³ – produz feixes de elétrons com velocidades da ordem de 10.000 km/s até velocidades próximas à da luz. Os aceleradores se classificam de acordo com sua energia, ou seja baixa (≤ 1 MeV) e alta (>1 MeV) ou de acordo com seu princípio de funcionamento. Há vários tipos de aceleradores industriais, geradores tais como: Van der Graaff; Crockcroft-Walton; transformadores de núcleo isolado; transformadores de feixe ressonante; e aceleradores lineares.

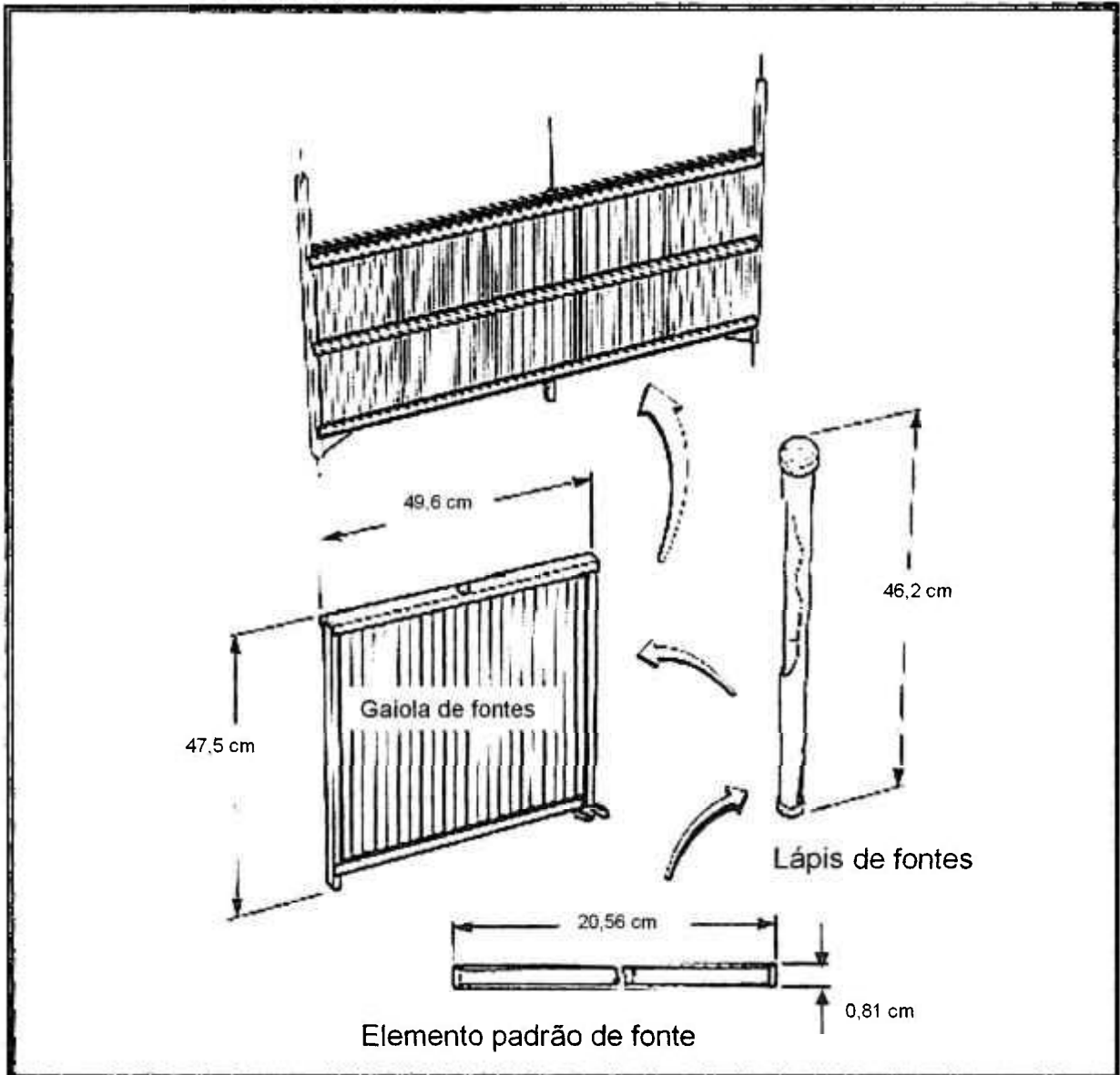


Figura 3:9. Elementos básicos da fonte de Co-60.

Um novo desenvolvimento da indústria de aceleradores que está revolucionando este setor é o dos aceleradores Rodotron® produzidos pela IBA⁸¹. Na Figura 3:10 está mostrado um esquema básico de funcionamento do Rodotron.

No Rodotron, o elétron é acelerado repetidas vezes dentro de uma cavidade coaxial. O elétron é primeiro gerado e acelerado pelo chamado revolver

de elétron e injetado na cavidade. O campo elétrico na cavidade é radial e oscila com frequências de 107,5 ou 215 MHz, dependendo do modelo.

Durante cada um destes ciclos de radiofrequência, os elétrons provenientes do revolver de elétrons são introduzidos na cavidade no momento em que o campo elétrico está adequado para acelerá-lo dentro da cavidade. Os elétrons passam através de aberturas na cavidade, e quando o campo é invertido, tem sua trajetória alterada e são novamente acelerados sob influência agora do campo elétrico invertido. O ciclo se repete 20 vezes e, em cada ciclo, são produzidas duas acelerações de 500kV.

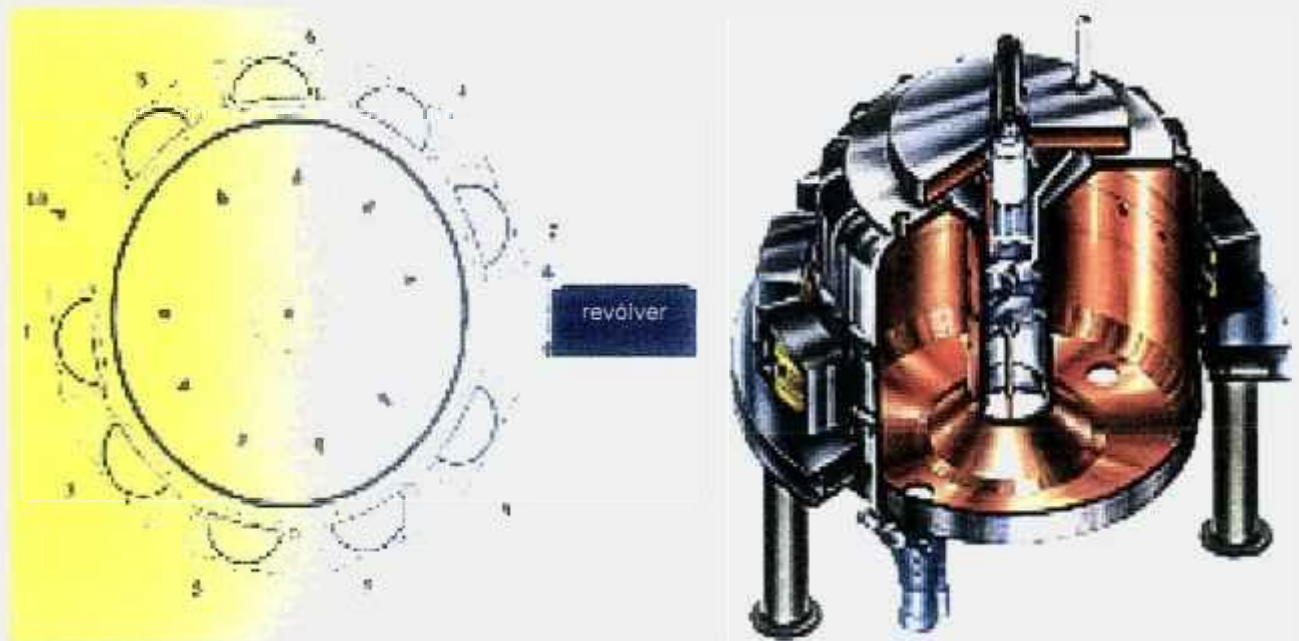


Figura 3:10. Desenho esquemático e diagrama do princípio de funcionamento do Rodotron.⁸¹

3.4 Envelhecimento de polímeros

3.4.1 Degradação oxidativa

Os polímeros estão sempre sujeitos às reações de degradação oxidativa imediatamente após terem sido produzidos. Eles degradam durante a estocagem, durante o transporte, degradam, consideravelmente durante o

processamento para serem transformados em produtos e, continuamente, durante a sua vida útil.

A velocidade de degradação de cada polímero é função de sua estrutura molecular e morfologia. Por exemplo, o PP degrada mais intensamente que o PE, em função do seu carbono terciário, que pode sofrer abstração de hidrogênio com mais facilidade que os hidrogênios ligados a outros carbonos. As condições de uso também afetam brutalmente a vida útil do polímero, por estas razões a estabilização do polímero contra a degradação oxidativa é fundamental.

Compostos orgânicos sofrem reações de degradação na presença de oxigênio e numerosos produtos são formados, tais como, peróxidos, aldeídos, ácidos, cetonas, etc. Vários fatores estimulam o processo degradativo, temperatura, presença de catalisadores na forma de metais, tensões mecânicas etc.

Os polímeros, durante o seu ciclo de vida, são submetidos a uma série de agressões. Por exemplo: (1) são submetidos a temperaturas muito elevadas e cisalhamento violento durante o processamento; (2) têm que suportar o desgaste causado pela água, oxigênio, gases, esforços mecânicos e outras condições durante o resto do seu ciclo de vida.

As agressões ambientais geram a clivagem direta das cadeias poliméricas ou as abstrações de hidrogênio, que geram os radicais livres que sofrerão oxidação e iniciarão o ciclo de reação de cadeia.

A reação em cadeia de autooxidação iniciada por radicais livres se processa nas três etapas clássicas: iniciação, propagação e terminação. Na Figura 3:11 estão mostradas de forma simplificada as 3 etapas principais do ciclo de autooxidação, ou seja, a iniciação, a propagação e a terminação de cadeia. Ela representa o ciclo contínuo das reações degradativas, tornando fácil se entender a razão pela qual devemos controlá-las; porém, não suprimi-las, pois as reações oxidativas são a base da degradabilidade dos polímeros com conseqüências ambientais.

Na realidade, poderia se especular se a condição ideal não seria a obtenção de um balanço equilibrado entre estabilização e reações degradativas, de modo a garantir a preservação das propriedades mecânicas do material durante a sua vida útil. Garantindo, no entanto, que, após esse período, a ação estabilizante cessasse e o material degradasse rapidamente para benefício do ambiente local.

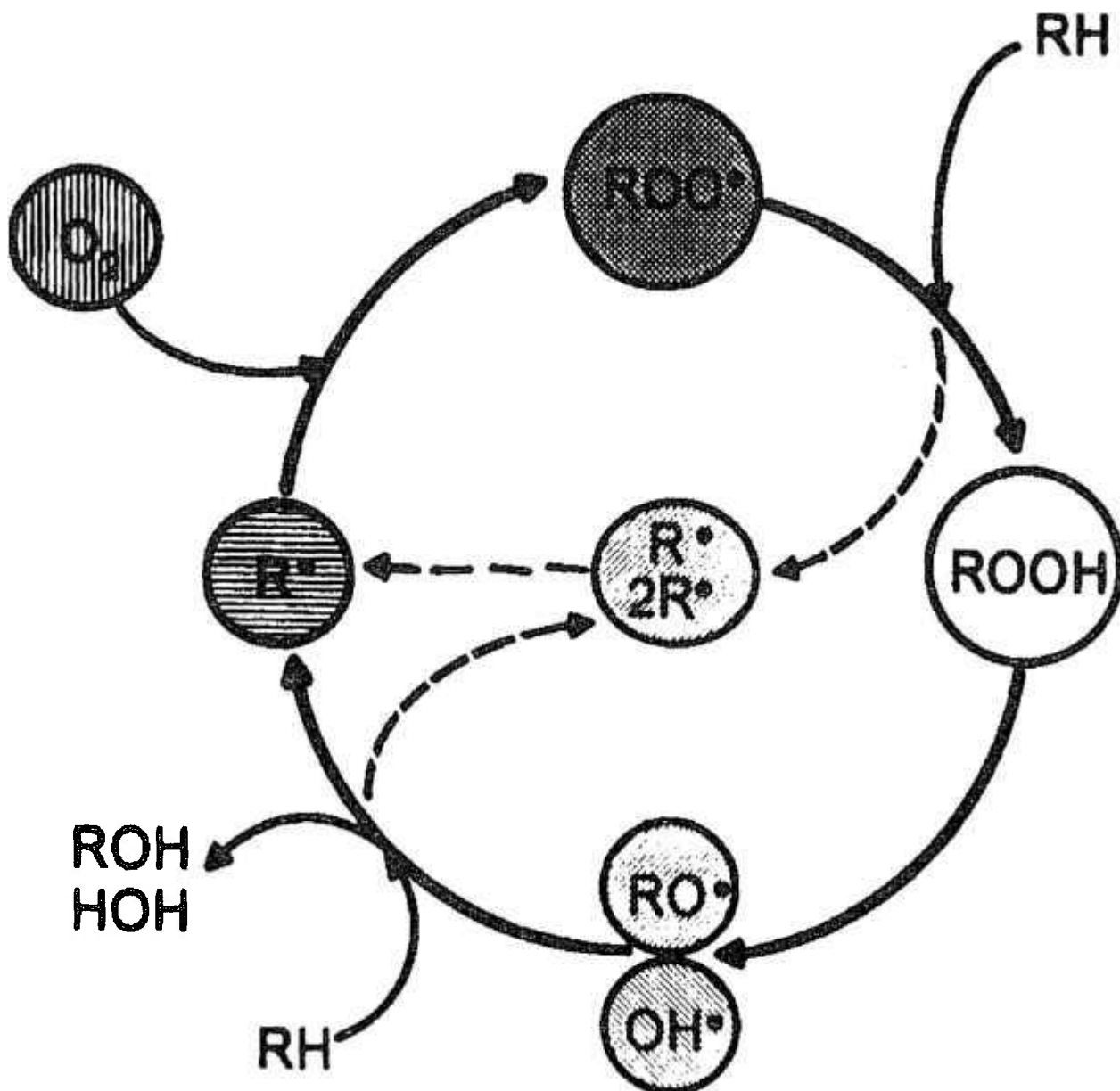


Figura 3:11. O ciclo da autooxidação. ⁸²

O ciclo de oxidação de hidrocarbonetos mostrado na Figura 3:11 se inicia a partir do radical primário R^\bullet , cuja origem como espécie iniciadora da

reação em cadeia ainda é controverso. A reação direta do oxigênio com o hidrocarboneto não é favorável por questões termodinâmicas e cinéticas. Uma das explicações é que, durante a polimerização, as impurezas presentes, por exemplo: metais de transição, iniciadores e impurezas do monômero, reagem e formem radicais peroxídicos $\text{ROO}\cdot$ que abstraem o hidrogênio do polímero e formam um macrorradical alquila.

O PP sendo um hidrocarboneto segue exatamente este ciclo. No caso da oxidação induzida por radiação há uma pequena diferença, pois a origem dos radicais primários é bem conhecida, isto é, a radiação abstrai o hidrogênio e pode romper a cadeia principal formando dois fragmentos, um olefínico e outro radicalar.

3.4.2 Estabilização

Os antioxidantes são aditivos químicos que, adicionados aos polímeros em pequenas proporções (1 a 2%), são capazes de, durante o processo de oxidação, capturar os radicais livres recém-formados ou os produtos intermediários, tais como hidroperóxidos e transformá-los em produtos finais estáveis⁸³.

A Figura 3:12 mostra a ação dos antioxidantes no ciclo de autooxidação. Na maioria dos casos, as impurezas metálicas são as fontes de radical primário, sob condições de processo e durante o ciclo de vida do produto, ou seja, os próprios iniciadores químicos, ou, para a polimerização do propeno, os metais dos catalisadores Ziegler-Natta. No caso do PP processado por radiação os radicais primários são gerados pela abstração do hidrogênio e pela cisão da cadeia principal, conforme já explicado no item 3.4.1.

Em princípio, a captura de radicais primários interromperia imediatamente a reação, mas a velocidade de oxidação é tão rápida ($\sim 10^7$ – $10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) que não é possível impedi-la totalmente. Sob condições de presença restrita de oxigênio, o uso de capturadores de radicais alquila podem contribuir significativamente para a estabilização do polímero. Estes estabilizantes são

conhecidos como receptores de ruptura de cadeia, i.e., pode receber ou aceitar os radicais alquila provenientes da ruptura de cadeia.

Doadores de H são conhecidos como doadores de ruptura de cadeia ou terminadores de cadeia. Doadores de H convenientes são caracterizados pelo fato de que não continuam a reação em cadeia típica, que pressupõe a abstração de um outro H da cadeia polimérica. A captura de radicais $RO\cdot$ e $HO\cdot$, que são muito mais reativos que os radicais peroxídicos, não é possível, na prática, com o uso de capturadores de radicais. Por essa razão os chamados decompositores de hidroperóxidos são usados como co-estabilizantes. Eles decompõem os hidroperóxidos formando produtos estáveis.

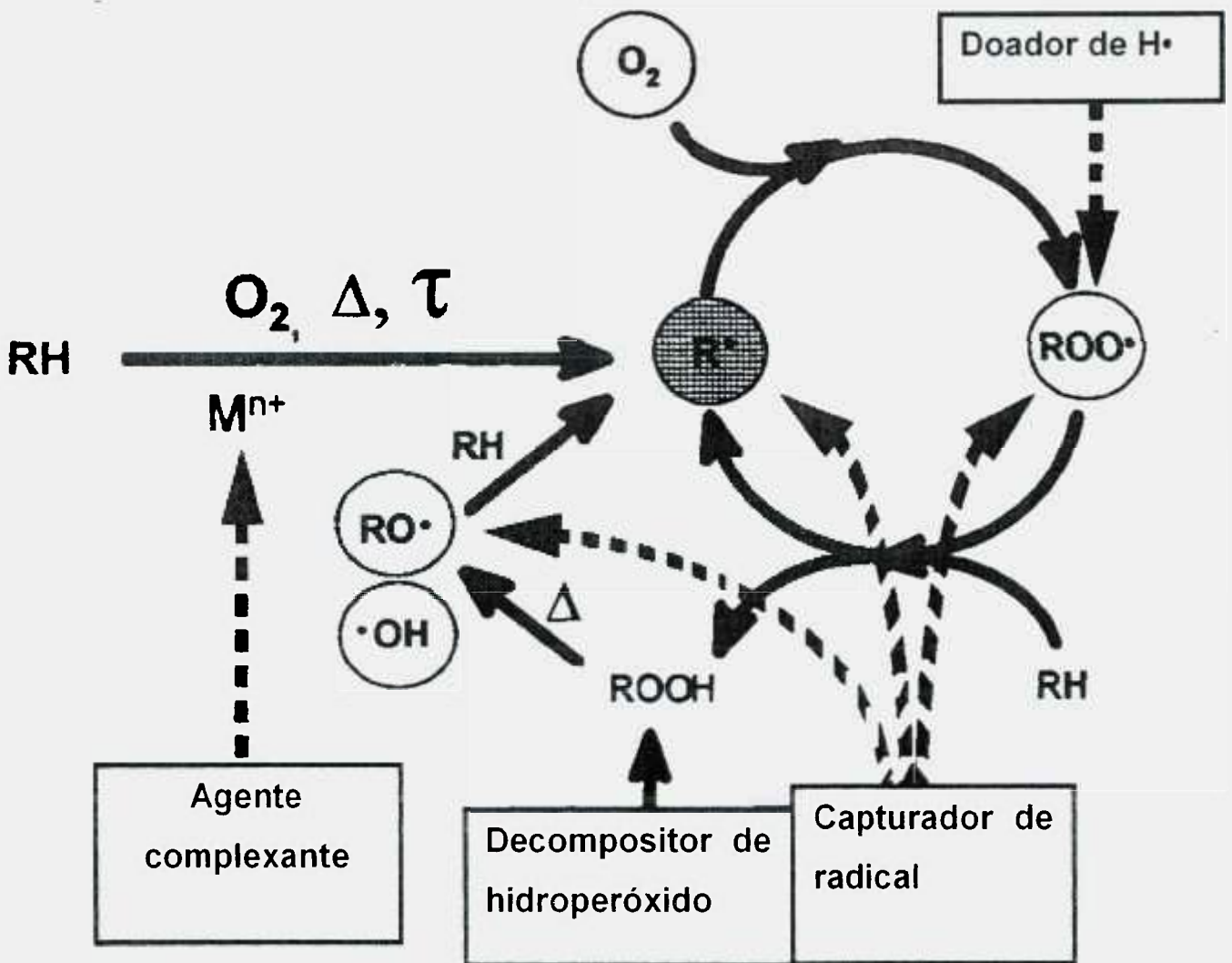


Figura 3:12. Esquema geral da inibição da reação de degradação termo-oxidativa⁸³.

A Figura 3:12 ilustra a ação conjunta dos capturadores de radicais e dos decompositores de hidroperóxidos. Os aditivos primários mais usados são os fenóis estericamente impedidos. A eficiência destes fenóis depende da existência de substituintes na posição 2 e 6. Grupos substituintes volumosos previnem a reação do radical fenoxil com o polímero.

As aminas são também muito eficientes; porém, são usadas com mais frequência para elastômeros pretos por induzirem uma forte coloração. Outra classe de aminas importantes é a das aminas estericamente impedidas, os chamados HAS (hindered amine stabilizer) ou mais comumente no Brasil de HALS (hindered amine lighth stabilizer). Essas aminas formam radicais nitroxilas que, aparentemente, têm quase a mesma velocidade de reação com a cadeia polimérica que a do oxigênio.

Os antioxidantes secundários ou decompositores de hidroperóxidos são fundamentais, pois os hidroperóxidos originários das reações em cadeia de autoxidação são extremamente reativos e são fontes para mais reações de degradação oxidativa. A reatividade extrema dos radicais hidroxila e alquoxila depende de qualquer forma do hidroperóxido em pauta e da temperatura. Como as temperaturas de processo são da ordem de 200°C, as velocidades de cisão homolítica são muito elevadas e os antioxidantes secundários têm que competir nessa condição. Os principais decompositores de hidroperóxidos mais utilizados são os fosfitos e os tioésteres. O mecanismo de estabilização está representado na Figura 3:13:

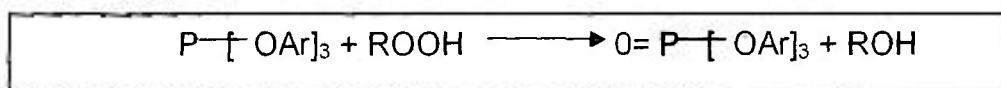


Figura 3:13. Esquema reacional da estabilização por fosfitos.

3.5 Reologia

3.5.1 Introdução⁸⁴

Reologia é a ciência que estuda o fluxo e a deformação da matéria quando esta é submetida a tensões deformantes. A deformação é a medida da mudança de forma de um corpo e a taxa de deformação é essa medida em função do tempo, portanto a reologia procura racionalizar a deformação da matéria e o fluxo resultante. As relações entre tensões e deformações constituem as chamadas equações reológicas de estado.

A reologia estuda a resposta do material (sólido ou líquido) em termos de tensão e deformação provocadas pela aplicação de forças externas. Os materiais poliméricos apresentam, ao mesmo tempo, propriedades de sólidos e líquidos. Esta propriedade é conhecida como viscoelasticidade e, é inerente aos materiais de elevada massa molar, não cristalinos ou apenas parcialmente cristalinos. A técnica que utiliza ensaios destinados a estudar e medir propriedades reológicas é chamada reometria.

A diferença entre os estados sólido e líquido de um material sob análise reológica é determinada pela relação entre o tempo característico de relaxação do material e pelo intervalo de tempo da aplicação da deformação ou tensão.

Há várias forças atuando sobre um fluido em movimento; por exemplo: forças de convecção criadas pelo movimento do fluido; forças gravitacionais; gradientes de pressão e forças de interação entre as moléculas do fluido. A tensão (τ) é definida pela razão entre o limite das diferenças de forças atuando sobre uma área tendendo a zero, ou seja;

$$\tau_{\Delta \rightarrow 0} = \frac{\Delta F}{\Delta A}$$

Em que ΔF é a força atuando em ΔA . Tanto a força quanto as áreas são vetores, pois possuem magnitude e direção. O produto de dois vetores resulta em um

tensor (nove componentes), logo a tensão ou campo de velocidades é um tensor com nove componentes.

$$\tau_{ij} = \begin{pmatrix} \tau_{xx} & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \tau_{yy} & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \tau_{zz} \end{pmatrix}$$

3.5.2 Reologia de Polímeros

Os polímeros comerciais são constituídos de moléculas de gigantes formadas a partir de moléculas pequenas chamadas meros, portanto estas moléculas tem uma razão comprimento por largura muito grande. Pode-se pensar que uma quantidade de polímero fundida se comporte como longos fios de espaguete. Ou seja, os fios tendem a se emaranhar. Esta ligação por emaranhamento é de natureza apenas física, portanto não se estabelece ligação química entre as macromoléculas. A ligação por emaranhamento também se caracteriza por ser dinâmica, pois estas ligações estão sendo feitas e desfeitas continuamente.

As macromoléculas de um determinado polímero possuem tamanhos variados. Ou seja, os polímeros não possuem uma única massa molar e sim uma distribuição de massas molares (DMM). As massa molares médias⁸⁴ mais comuns são conforme já definido no item 3.3.4.1:

- Massa molar numérica média (\overline{Mn});
- Massa molar média ponderal (\overline{Mw});
- Massa molar z-média (\overline{Mz}).

A razão $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ é conhecida como índice de polidispersidade e é o indicativo mais comum da DMM de um polímero. \overline{Mw} por ser uma média ponderal

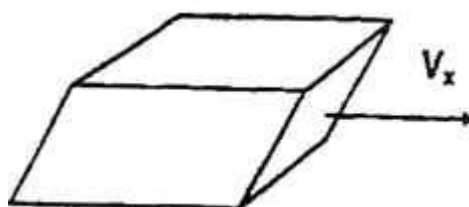
é sempre mais sensível às moléculas de alta massa molar, portanto $\overline{M_w}$ é sempre maior que $\overline{M_n}$, a não ser para polímeros monodispersos. $\overline{M_z}$ é uma média ponderada ao quadrado, portanto ainda mais sensível às moléculas gigantes. Naturalmente, quanto maior a massa molar maior a possibilidade de ocorrer emaranhamento. Por outro lado quanto maior a DMM menor a probabilidade. Portanto, estes parâmetros influenciarão o desenvolvimento das deformações durante o fluxo do material sob tensão, ou seja, a massa molar e sua distribuição influenciarão seu comportamento reológico.

Os polímeros fundidos apresentam uma variação grande em relação ao comportamento da taxa de deformação sob tensão. Quando essa relação é constante e independente da deformação e do tempo, o fluido em pauta tem um comportamento Newtoniano. Muitos polímeros apresentam comportamento Newtoniano em baixas frequências, mas em geral, para cada tipo de deformação ou taxa de deformação, a tensão ou resposta à deformação do polímero será diferente, é o chamado caráter não-Newtoniano dos polímeros.

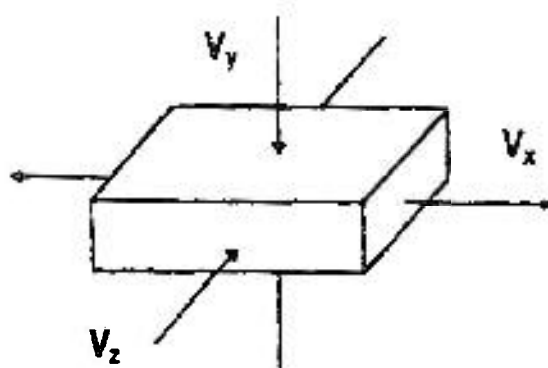
Em suma, para se determinar as condições de processamento ideais torna-se necessário conhecer as propriedades reológicas do polímero que está sendo processado, tanto em relação aos componentes de cisalhamento da taxa de deformação (reometria capilar), quanto aos componentes normais da taxa de deformação (reometria elongacional).

3.5.3 Reometria capilar

A técnica da reometria capilar é a mais utilizada para o estudo reológico de polímeros fundidos em virtude de sua simplicidade, pois se baseia na medida da vazão de um fluxo viscoso em um tubo em função de uma carga determinada. O fluxo sofre efeitos de entrada e saída do tubo, mas longe das extremidades o fluxo está totalmente representado com linhas de fluxo paralelas ao eixo do tubo, sendo que o perfil de velocidades dependerá da natureza reológica do fluido. Fisicamente a deformação está associada à mudança de forma de um corpo. A Figura 3:14 (a) mostra a deformação por cisalhamento de um elemento fluido.



(a) fluxo capilar simples ou deformação por cisalhamento



(b) fluxo elongacional ou deformação por alongação

Figura 3:14. Representações esquemáticas dos fluxos reológicos: (a) capilar ou fluxo uniaxial capilar; (b) elongacional ou fluxo uniaxial elongacional.

O estudo da reometria capilar foge do contexto maior deste trabalho, pois os efeitos reológicos de interesse são fundamentalmente elongacionais.

3.5.4 Reometria elongacional

Um fluxo elongacional ou extensional ocorre em qualquer processo no qual uma massa fundida de polímero é puxada ou estendida de forma uniaxial ou biaxial, isto é, a deformação é causada apenas ou principalmente pela aplicação de uma tração ao fundido. O alongamento uniaxial é mostrado na Figura 3:14 (b), onde vemos um sólido sendo deformado na direção do eixo x . Ao mesmo tempo observamos a deformação nas direções normais, isto é, há uma contração nos eixos y e z .

Para o escoamento elongacional, é usual se relacionar o campo de velocidades a uma taxa de alongação $\dot{\epsilon}$. Considerando um fluxo elongacional uniaxial em regime permanente, podem-se relacionar as tensões normais às taxas de alongação $\dot{\epsilon}$ pela relação seguinte: $\tau_{zz} - \tau_{xx} = \eta(\dot{\epsilon}) \dot{\epsilon}$. Sendo $\eta(\dot{\epsilon})$ conhecido como viscosidade elongacional ou extensional.

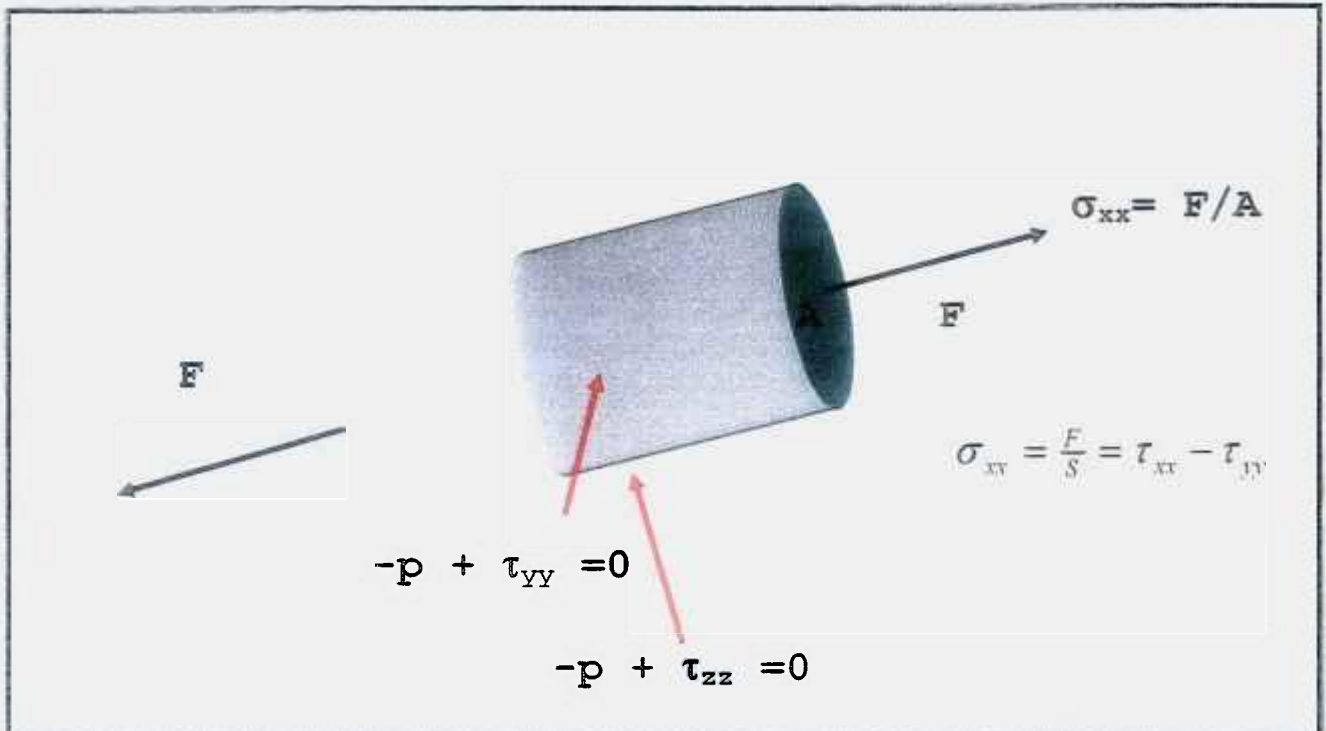


Figura 3:15. Desenho representativo da elongação em uma direção típica de um processo de extrusão de fibras.

A Figura 3:15 mostra um fluxo uniaxial elongacional típico ocorrendo por exemplo em um processo de extrusão de fibras. Pode-se observar que a tensão no eixo x é aplicada por meio da força F na área A . A elongação resultante em x é sempre acompanhada das deformações nos eixos y e z. A medida da viscosidade elongacional é difícil de ser realizada, pois quase sempre, há algum nível de perturbação causado por cisalhamento e, a maioria dos equipamentos, não consegue atingir regime permanente. Este tipo de fluxo é encontrado em todos os processos de expansão rápida da massa polimérica fundida, por exemplo, no sopro de filmes biaxialmente orientados, na termoformagem, na extrusão de fibras e na produção de espumas entre outros.

Se a viscosidade elongacional não varia com a taxa de elongação, o fluido é chamado de Troutoniano e a relação entre a viscosidade Troutoniana e a viscosidade newtoniana é dada por:

$$\eta_e = 3\eta$$

Em todos os processos que exigem a expansão rápida da massa fundida essa relação é da maior importância, pois se o fluido possuir uma viscosidade elongacional que diminua com o aumento da taxa de elongação ocorrerá uma diminuição progressiva da área seção transversal, que acarretará tensões ainda maiores e assim progressivamente até o rompimento do material. No entanto, se o fluido possuir uma viscosidade elongacional que aumente com a taxa de elongação, as tensões elevadas localizadas aumentarão a viscosidade elongacional até um ponto que ela equilibra ou ultrapassa a tensão extra provocada pela diminuição da seção transversal. Portanto nesse caso a não uniformidade não aumenta nem se propaga e o sistema se estabiliza.

Não é fácil se estabelecer um volume estável para controle no qual a deformação possa ser medida. Em geral, o corpo de prova sofre grandes transformações durante o experimento, tornando difícil o controle da área transversal e, em consequência, das deformações adquiridas em função da força de extensão aplicada.

Recentemente, foram desenvolvidos vários equipamentos comerciais que solicitam a amostra de forma específica, a saber:

- Uma amostra cilíndrica presa entre duas garras é aquecida em banho de silicone e a tensão é aplicada por meio de um peso (geometria de Munstedt). A técnica não permite taxas de cisalhamento elevadas, típicas dos processos industriais. Ou também, uma amostra em forma de paralelepípedo aquecida em banho de silicone é puxada por dois conjuntos de rotores girando à mesma velocidade em direções opostas (geometria de Meissner). Também aplica baixas taxas de cisalhamento. A

amostra mergulhada em uma banho de silicone aquecido é presa entre duas garras, uma fixa e a outra móvel que aplica uma tensão de alongamento a uma velocidade controlada. Esta geometria é baseada na de Meissner e Munstedt (Figura 3:16).

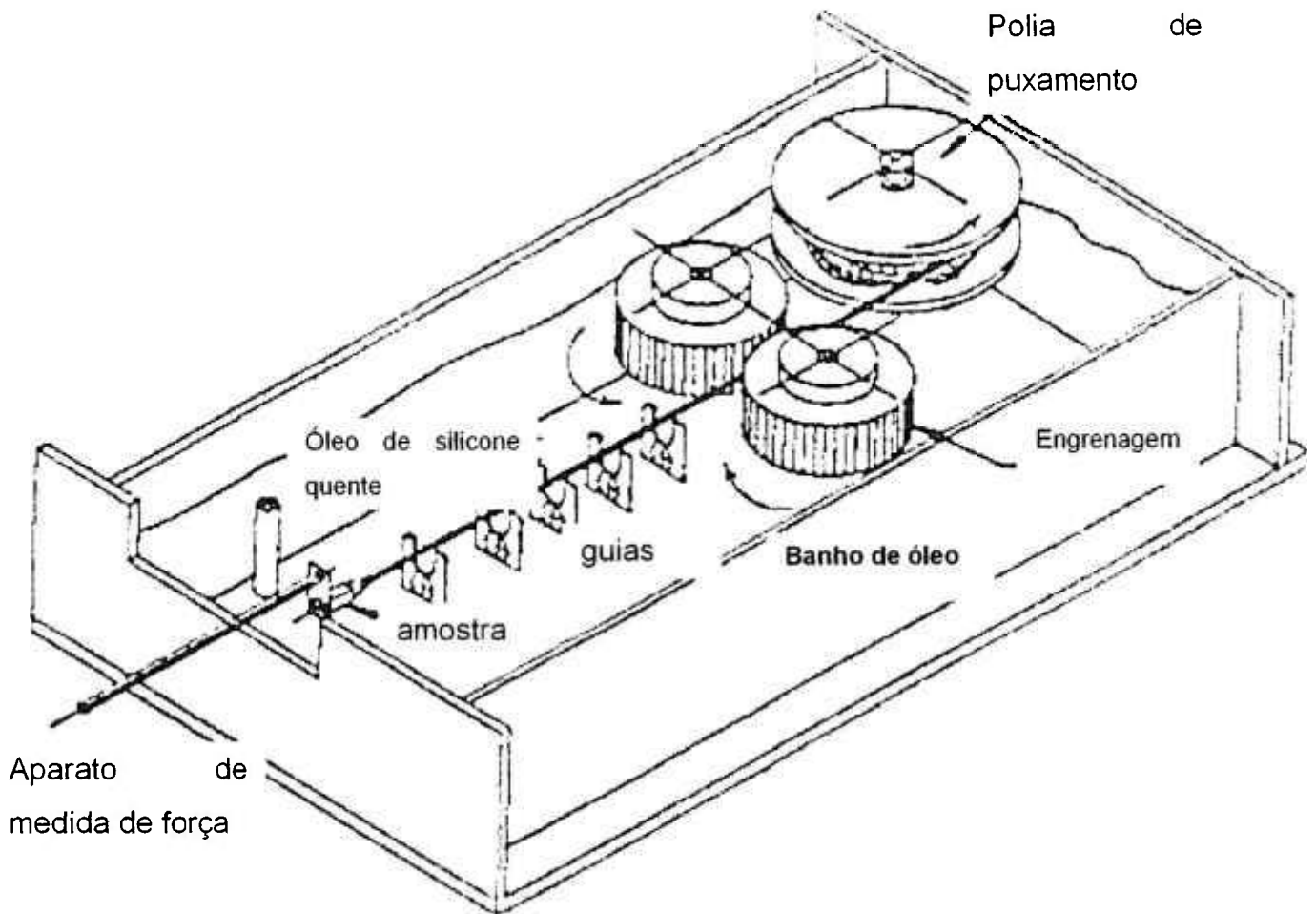


Figura 3:16. Reômetro baseado nas geometrias de Meissner e Munstedt.⁸⁵

- Um filamento extraído de uma extrusora é puxado a velocidades crescentes, sendo a força do fundido medida no momento da ruptura do filete após o fenômeno de ressonância do extrusado (Figura 3:17). Esta medida fornece a força necessária para alongar o material e mede simultaneamente a capacidade máxima de alongamento do fluido sob análise.

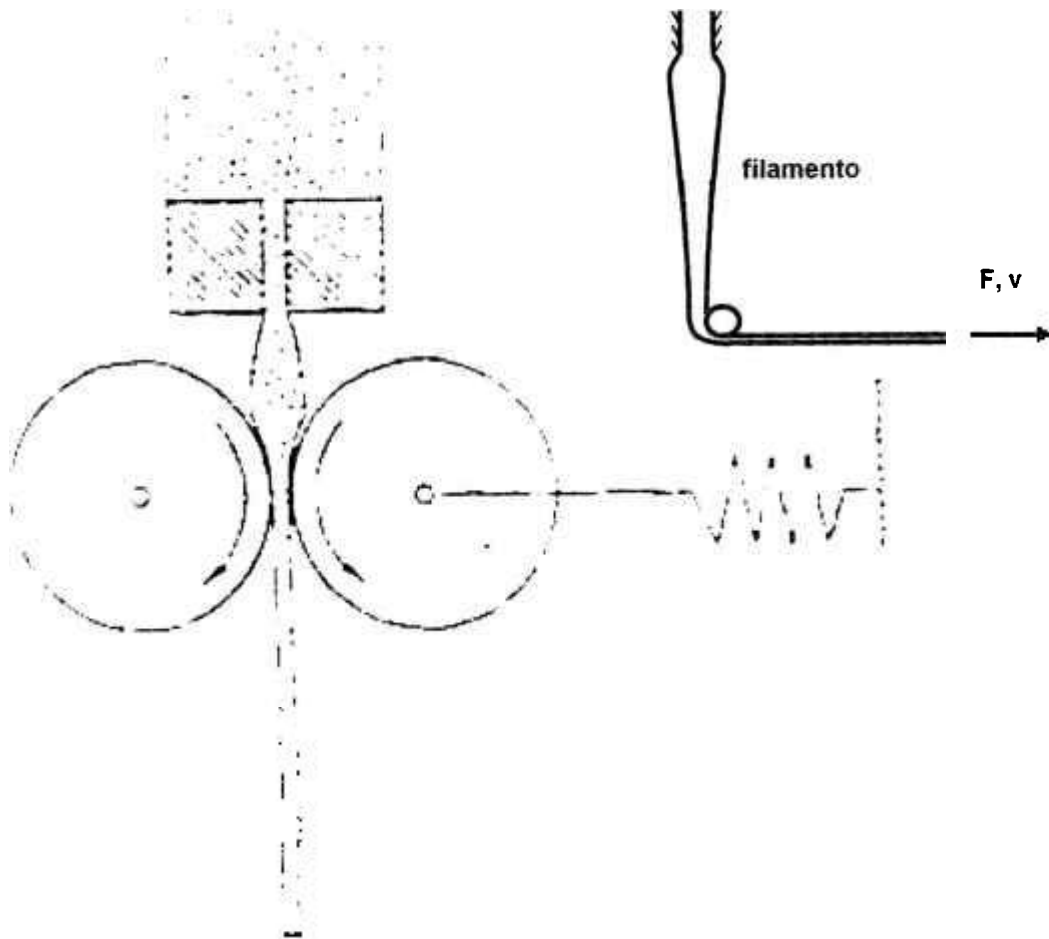


Figura 3:17. Reômetro de Gottfert conhecido por Rheotens, ou analisador de resistência do fundido.⁸⁵

- A amostra é submetida a fluxos convergentes produzidos por pressão (geometria de Coegswell). A Figura 3:18 mostra um aparato desenvolvido pela empresa Thermo Haake baseado na geometria de Coegswell⁸⁶. A medida da viscosidade elongacional é realizada por meio da diferença de pressão medidas em P_2 e P_3 . Nesse caso, apesar da vantagem que o sistema propicia de manter a geometria e a temperatura controladas, a medida da viscosidade elongacional não nos fornece uma avaliação da extensibilidade do polímero sob análise.

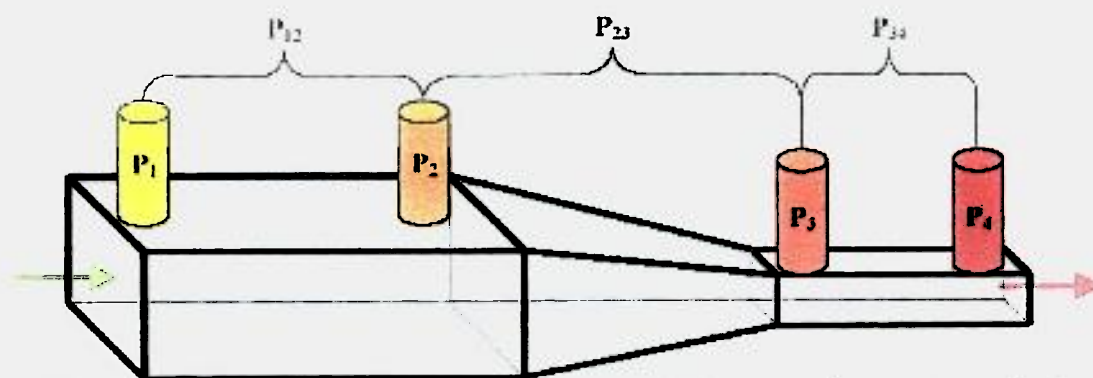


Figura 3:18. Matriz elongacional de acordo com a geometria de Coegswell

Na área acadêmica é bem conhecida a importância teórica da reometria elongacional, porém, na prática são poucos os estudos acadêmicos. Por outro lado, nos catálogos e especificações, em geral, não se encontra referência alguma às propriedades elongacionais do fundido. Esta situação começou a mudar para o PP com a introdução dos tipos HMSPP da Montell (Profax) agora Basell e, ultimamente, outras empresas como Dow Chemical (Inspire) e Borealis (Daploy) começam a fazer uso da propriedade para seus projetos de produto.

A viscosidade elongacional é definida como a razão entre a tensão causadora do fluxo e a taxa de deformação⁸⁵. Massas fundidas de polímeros com alta viscosidade elongacional necessitam mais torque para serem alongadas do que fundidos com baixa viscosidade elongacional. O fundido deve ser suficientemente forte para agüentar a extensão elevada do dispositivo de alongamento. Se a pressão exercida ultrapassar a de ruptura o filamento partirá e essa força é conhecida, industrialmente, como **melt strength**, neste texto, traduzida por resistência do fundido ou, por alguns autores, como força tênsil.

3.5.4.1 Reometria elongacional e estrutura molecular

A maioria dos processos de transformação de polímeros exige uma expansão livre e rápida da massa fundida. O mecanismo desta expansão é dominado por fluxos elongacionais. Uma característica que os polímeros que

suportam bem os processos de expansão livre e rápida apresentam é o enrijecimento (endurecimento) por deformação.

O endurecimento por deformação do polímero, induz a um efeito de auto-reparo durante o processo, de tal forma que, o produto se expande de uma forma homogênea. Por exemplo: um balão que esteja sendo inflado, caso comece a se expandir mais rápido em uma região, imediatamente o endurecimento aumenta o nível de energia necessária para continuar a expansão, permitindo às outras regiões do balão se expandir na mesma extensão. Portanto, essa propriedade é fundamental para que a produção de filmes e frascos produzidos por sopro apresente espessura de parede homogênea.

Para se obter resultados de processo e produto é importante conhecer as correlações entre a estrutura molecular e o fenômeno de encruamento. Gabriel & Munstedt⁶⁷ desenvolveram correlações entre os tipos de encruamento de polietilenos com ramificações de cadeia longa e com polietilenos lineares. A comparação foi realizada a taxas de cisalhamento zero. Os autores observaram quatro tipos de endurecimento sob alongamento do fundido, que são os seguintes:

Tipo 1 – o endurecimento é aproximadamente independente da velocidade de alongamento.

Tipo 2 – o endurecimento decresce à medida que aumenta a velocidade de alongamento.

Tipo 3 – o endurecimento aumenta à medida que aumenta a velocidade de alongamento.

Tipo 4 – não foi observado endurecimento para certos materiais nas condições estudadas de alongamento.

As amostras do tipo 1 e 2 apresentaram uma viscosidade a cisalhamento zero maior que os polietilenos lineares. Já as amostras do tipo 4 apresentaram um comportamento contrário, i.e, a viscosidade a cisalhamento

zero foi menor. O polietileno tipo 4 se comportou conforme esperado quando se aplica para polímeros lineares a relação clássica da viscosidade intrínseca e a massa molar ponderal ($\eta_o = K. \overline{M_w}^{3,4}$).

As principais conclusões foram:

- Pequenas quantidades de ramificações de cadeia longa em polietilenos metalocênicos induzem um significativo encruamento sob fluxo elongacional.
- Um alto nível de ramificações de cadeia longa típicas do polietileno de baixa densidade resultam em elevado encruamento sob altas taxas de cisalhamento.
- Foi observado para alguns polietilenos de alta densidade (polietileno linear assim como o PP) um encruamento que diminui com a taxa de cisalhamento.
- O PP linear não mostrou endurecimento sob deformação.
- Para dois tipos de PP com ramificações de cadeia longa foi observado encruamento; porém, um tipo aumentou com o cisalhamento e outro diminuiu. O PP, que aumentou o encruamento com o cisalhamento, mostrou menores valores de viscosidade a cisalhamento zero ao contrário da amostra de PP que mostrou a diminuição de encruamento com o cisalhamento,
- Todos os PE e PP investigados mostraram uma relação semelhante entre o encruamento com fluxo elongacional, a relação de viscosidade a cisalhamento zero e a massa molar.
- A conclusão principal foi que, o número de emaranhamentos por ramificação, é um fator decisivo, influenciando o fluxo elongacional e por cisalhamento.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Polipropileno

O PP isotático usado neste estudo foi fornecido pela BRASKEM, tendo sido utilizados os tipos H503, H603 e uma resina de produção especial denominada neste texto de H003.

O PP H603 e H503 apresentavam-se em duas formas diferentes, ou seja, na de grânulos e esferas. As diferenças entre essas duas formas estão detalhadas abaixo:

- Grânulos – consistem do mesmo polímero base obtido na forma esfera, ou seja H603 ou H503 esfera, sendo adicionados estabilizantes primários e secundários ainda na saída do reator de polimerização. Estes estabilizantes, tipicamente, Irganox 1010 e Irganox 1076 (em alguns casos foi usado um estabilizante do tipo Hals) são aspergidos sobre as esferas porosas de forma a garantir uma boa penetração. O conjunto, constituído da esfera de PP H603 mais estabilizante, é granulado em seguida por meio de extrusão e picotamento do filete.
- Esfera – é composta do polímero virgem extraído diretamente do reator já na forma de uma esfera altamente porosa. Não contém antioxidantes.

Segundo a BRASKEM⁸⁸ os homopolímeros isotáticos de propeno em pauta, possuem as características seguintes:

H603 – é um homopolímero de propeno de baixo índice de fluidez, aditivado para uso geral. Indicado para moldagem por sopro, rafia e extrusão geral. É um produto atóxico que apresenta boa processabilidade e resistência do fundido, ótimo balanço de rigidez/impacto e baixa transferência de sabor e odor. Suas principais aplicações industriais são para a fabricação de frascos para água mineral, frascos para alimentos em geral, sacarias industriais, sacos gigantes (big bags), chapas planas e corrugadas.

O H603 apresenta índice de fluidez (IF) igual a 1,5 g/10 min a 230°C sob carga de 2,16 kg seguindo-se a norma ASTM D-1238-L.

H503 – é um homopolímero de baixo índice de fluidez, aditivado para uso geral. Indicado para moldagem por injeção, rafia, filmes biorientados e extrusão geral. Produto atóxico, apresenta excelente processabilidade com boa estabilidade do fundido, bom balanço rigidez/impacto e baixa transferência de odor e sabor. Suas principais aplicações industriais são para a fabricação de tampas de abertura multipla (**flip-top**) e com dobradiças integradas, peças de parede espessa, fundo de carpete, eletrodomésticos, sacarias, sacos gigantes (**big-bags**), embalagens para alimentos e produtos têxteis, fitas adesivas, filmes para linhas de conversão e cerdas para vassouras e escovas.

O H503 apresenta índice de fluidez (IF) igual a 3,0 g/10 min a 230°C sob carga de 2,16 kg seguindo-se a norma ASTM D-1238-L.

H003 é uma resina de produção ocasional, voltada para aplicações típicas de extrusão que exijam índice de fluidez muito baixo da ordem de 0,3 g/10 min a 230°C sob carga de 2,16 kg seguindo-se a norma ASTM D-1238-L.

4.1.2 Aditivos Gasosos

4.1.2.1 Acetileno

O acetileno usado foi adquirido da White Martins Gases Industriais Ltda., com grau 2,8 AA (grau para absorção atômica), sendo o de maior pureza disponível no mercado. Os dados técnicos de pureza e especificações de embalagem estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Dados técnicos do acetileno fornecido pela White Martins⁸⁹.

Nº. ONU 1066 – FISPQ P-4631 - Grupo de Risco: 1 (gás inflamável e não tóxico)							
Grau	Especificações	Tipo de Cilindro	Conteúdo (kg)	Pressão (kgf/cm ²)	Peso Bruto (kg)	Tipo de Válvula	Controles Recomendados
2,8 AA*	Pureza Mínima 99,8% (exceto para o N ₂ e O ₂)	A-300	9,0	17,6	73,0	WM 5 (ABNT 225-2)	Regulador automático de pressão, modelo HPS 280 – 15

* AA = grau adequado para análise por absorção atômica (AA).

O acetileno é altamente inflamável, portanto todo cuidado é pouco quando se lida com este combustível. Segundo a ficha de informações de segurança de produtos químicos⁸⁹ fornecida pelo fabricante este produto tem um limite de inflamabilidade inferior de 2,5% e superior de 100%, sendo a temperatura de auto-ignição igual a 305°C a 1 atm. O acetileno é incompatível, do ponto de vista de segurança, com o mercúrio, cobre, prata e as ligas destes metais e também, com agentes oxidantes em geral, tais como: ácidos, halogênios e umidade. O fabricante recomenda não trabalhar em sistemas pressurizados, portanto deve-se evitar pressões acima de 103 kPa (15 psig), que é a pressão

com o qual o produto é fornecido. O acetileno é estabilizado com acetona e deve ficar longe de instalações elétricas que possam gerar arco elétrico com o cilindro.

4.1.2.2 Nitrogênio

O nitrogênio usado foi adquirido da White Martins Gases Industriais Ltda., com grau 5,0⁹⁰. Os dados técnicos de pureza mínima e especificações de embalagem estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.2. Dados técnicos do nitrogênio gasoso fornecido pela White Martins⁹⁰.

Nº ONU 1001 - FISPQ P-4559 - Grupo de Risco: 2 (gás inflamável)

Grau	Especificações	Tipo de Cilindro	Conteúdo (kg)	Pressão (kgf/cm ²)	Peso Bruto (kg)	Tipo de Válvula	Controles Recomendados
5,0 Analítico	Pureza Mínima 99,999% (exceto Ar) Impurezas (ppm) O ₂ <1; THC<0,5; CO ₂ <1; CO<1; H ₂ O<2	T	9,0	200	78,4	1 (ABNT 245-1)	Regulador automático de pressão Modelos GPS/GPT
		Q	3,1	175	32,3		
		G	1,0	150	13,1		

4.1.3 Estabilizantes

Os polímeros na forma de grânulos foram fornecidos com cerca de 1100 a 1700 ppm de antioxidantes. Em geral, foram usados antioxidantes primários, sendo os principais:

Irganox 1010⁹¹ – marca registrada da CIBA, é um antioxidante fenólico estericamente impedido. Segundo o fabricante, é altamente efetivo para a proteção de longo prazo do PP e PE, pois é de difícil extração e tem baixa volatilidade em função de sua massa molar e composição química. O nome químico é pentaeritritol Tetrakis(3-(3,5-di-ter-butil-4-hidroxifenil)propionato) e sua massa molar é de 1178 g/mol. A estrutura química do Irganox 1010 está representada na Figura 4:1.

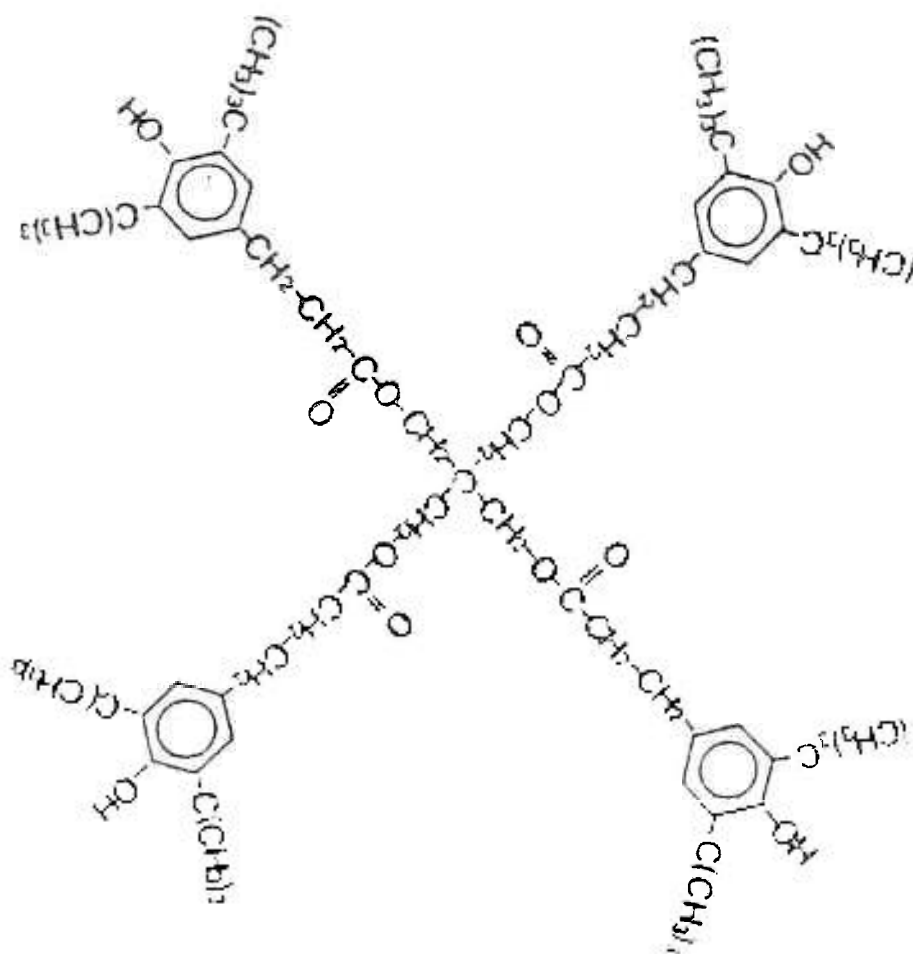


Figura 4:1. Representação esquemática da estrutura da molécula de Irganox 1010.⁹¹

Irgafos 168⁹² - marca registrada da CIBA, é um organofosfito de baixa volatilidade e particularmente resistente à hidrólise. É usado como estabilizador de processo para resinas que apresentam tendência à oxidação às temperaturas de processo (180 a 300°C são temperaturas encontradas usualmente na extrusão do PP). O nome químico é Tris (2,4-di-terc-butilfenil)fosfito, sua massa molar é de 647g/mol e o ponto de fusão de 185°C. A estrutura química do Irgafos 168 está representada na Figura 4:2 .

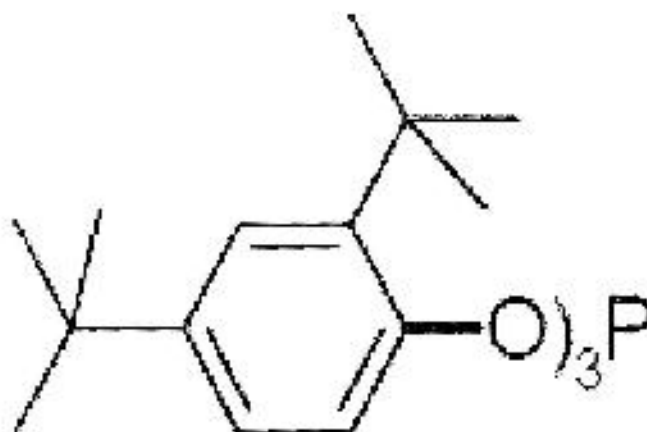


Figura 4:2. Representação esquemática da estrutura da molécula de Irgafos 168⁹².

Irganox B215⁹³ - marca registrada da CIBA, é uma mistura de irganox 1010 com irgafos 168 usada como um sistema de estabilização para o processamento e uso de longo prazo do polímero. Segundo o fabricante, a mistura apresenta as vantagens da manutenção do índice de fluidez original, baixa indução de cor e melhoria acentuada da estabilidade para uso a longo prazo.

4.2 Métodos

Foram preparados 3 grupos de amostras, com os seguintes objetivos:

- Amostras para a caracterização reológica e estrutural - preparadas necessariamente em escala de bancada, pois se necessita, no mínimo, de 2 a 5 kg. Elas foram produzidas para se demonstrar a viabilidade do processo de síntese proposto pelo autor. Com elas foram obtidos os resultados de resistência do fundido em função do índice de fluidez e os resultados de Fracionamento por Eluição a Temperaturas Crescentes (TREF).
- Amostras para a caracterização do mecanismo de reação por Ressonância Paramagnética Eletrônica (ESR), i.e., resultados de identificação de radicais, cinética de formação e decaimento destes radicais, sendo obtidos a partir de amostras laboratoriais (~1,0g). Portanto, podem ser produzidas em condições ideais para se obter dados precisos por meio da técnica de ESR.
- Amostras para a caracterização do mecanismo e cinética de reação por meio dos modelos desenvolvidos por Charlesby^{74,75}. Tendo em vista, a necessidade de se separar os efeitos de irradiação dos efeitos pós-irradiação, as amostras foram irradiadas com elétrons.

4.2.1 Preparação das amostras de processo

As amostras foram preparadas conforme representado na Figura 4.3.

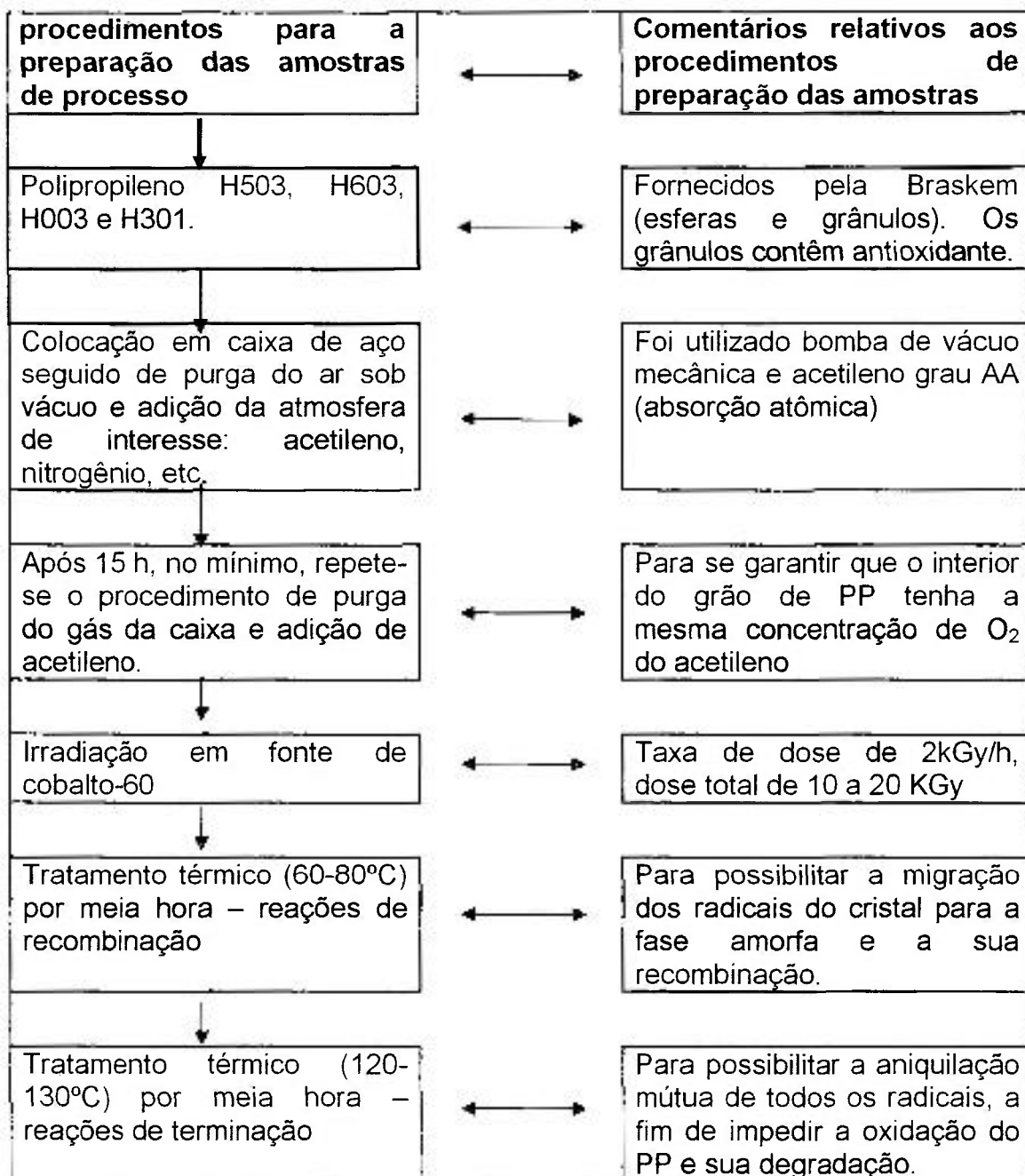


Figura 4:3 . Esquema dos procedimentos de preparação das amostras de HMSPP.

Todos os ensaios foram realizados cuidadosamente, para se alcançar o equilíbrio entre os gases dissolvidos na amostra e a atmosfera de reação.

O procedimento pré-irradiação adotado foi o seguinte:

- Pesagem e introdução do PP no recipiente, seguido do fechamento do recipiente e redução da pressão de ar presente por meio de vácuo produzido por bomba mecânica.
- Pressurização a pressão ligeiramente superior à atmosférica com o gás de interesse, ou seja, acetileno ou nitrogênio.
- Despressurização seguida de nova pressurização e repouso por 15 a 20 horas para atingir o equilíbrio no interior do polímero.
- Após o período de repouso as operações de despressurização e pressurização eram repetidas e o dispositivo levado para o irradiador.

4.2.1.1 Tratamento térmico

Após a irradiação foi realizado o tratamento térmico (TT) do PP irradiado, que foi executado em duas etapas:

- Etapa de recombinação – a primeira etapa tinha o objetivo de permitir que os radicais livres, presentes na fase cristalina, migrassem para a fase amorfa e se recombinassem produzindo ramificações de cadeia longa. Esta etapa foi realizada por meio do aquecimento do PP a temperatura de 80°C dentro do próprio dispositivo de irradiação, de forma a se evitar a contaminação com oxigênio.
- Etapa de aniquilação – a segunda etapa tinha o objetivo de permitir que os radicais livres, ainda remanescentes da recombinação fossem aniquilados, evitando-se a sua reação com o oxigênio e a posterior degradação oxidativa do PP. Esta etapa foi realizada por meio do aquecimento do PP à temperatura de

130°C dentro do próprio dispositivo de irradiação, novamente para se evitar a contaminação com oxigênio.

É importante observar os seguintes aspectos relativos ao tempo de irradiação e tempo decorrido para proceder-se ao TT, isto é, tempo para o retorno da amostra irradiada ao laboratório:

- foi utilizada uma fonte gama com taxa de dose de 2 kGy/h para atingir-se doses de 10 a 20 kGy, portanto a irradiação demorava de 5 a 10 h.
- a irradiação foi realizada na empresa EMBRARAD distante cerca de 20 km do IPEN. Portanto, o controle preciso do tempo transcorrido entre o final da irradiação e o início do tratamento térmico não foi possível.

Por essas razões, consideraram-se 2 grandes grupos de amostras, ou seja, um grupo de amostras com TT realizado na primeira semana e outro com TT realizado após 1 semana.

4.2.1.2 Recipientes de irradiação

O PP foi acondicionado e processado por irradiação gama e posterior tratamento térmico em uma caixa de aço inoxidável 304 com capacidade de cerca de 18 L e dimensões aproximadas de 20 x 30 x 30 cm³, com espessura da parede de 0,3 cm. O reator era dotado dos seguintes acessórios:

- Um manômetro de Bourdon.
- Entrada e saída de gás por meio de uma válvula de agulha.
- Flange com janela de inspeção – foram utilizados anéis de borracha nitrílica para vedação.

4.2.2 Preparação de amostras para irradiação com elétrons

As amostras para determinação da cinética de reação foram irradiadas com elétrons em recipientes especialmente preparados. Estes recipientes foram projetados levando-se em conta a pouca penetração do elétron em materiais densos. O dispositivo consistia de uma forma redonda de alumínio com uma aba lateral de cerca de 3 cm capaz de acomodar os parafusos de fechamento e o anel de vedação.

4.2.3 Preparação de amostras para os ensaios de ESR

Os grânulos de PP foram congeladas a 77 K e cortadas em pequenos pedaços e colocadas no interior do tubo de ESR munidos de válvulas de alto vácuo. As amostras foram evacuadas a 1×10^{-2} Pa durante 48 horas, sendo então seladas fechando-se a válvula. Nos ensaios realizados sob atmosfera controlada o gás de interesse foi introduzido por meio da abertura da válvula do tubo de ESR.

4.2.4 Irradiação

4.2.4.1 Irradiador de Cobalto-60

Na Figura 4:4 está apresentado um desenho esquemático típico de um irradiador industrial de cobalto-60. A figura mostra o modelo JS 9600 que é, quanto ao princípio de funcionamento, semelhante ao modelo 7500, ambos produzidos pela empresa canadense Nordion e utilizados em nossos ensaios. Os irradiadores são de propriedade da **EMBRARAD** - Empresa Brasileira de Radiações. O desenho permite entender o funcionamento típico de uma máquina desse tipo. A seqüência de operação é a seguinte: (1) a amostra é colocada em caixas modulares no início da esteira transportadora; (2) a caixa segue pela esteira no interior do labirinto; (3) a caixa chega no local da irradiação e circula em torno da fonte de cobalto em dois níveis, para aproveitar ao máximo a radiação incidente.

Na maioria dos ensaios, a irradiação foi realizada no canal experimental da máquina JS7500 com uma taxa de dose de aproximadamente 2kGy/h. A taxa de dose varia em função da atividade da fonte em determinada data. A caixa era virada, expondo cada face metade do tempo total de irradiação.

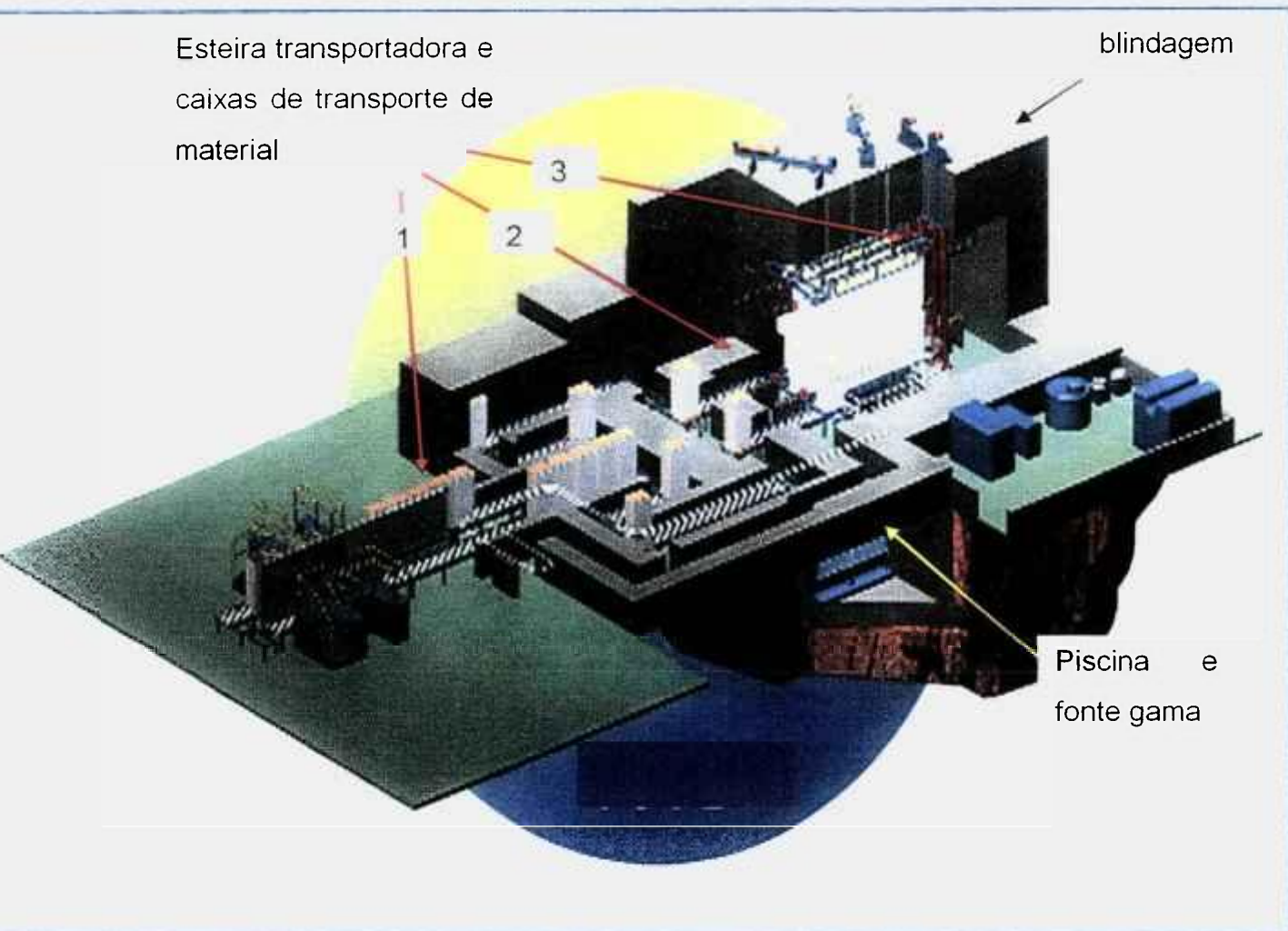


Figura 4.4. Desenho esquemático do irradiador gama fabricado pela Nordion, modelo JS 9600.

4.2.4.2 Célula de laboratório para irradiação gama

As amostras para caracterização por ESR foram irradiadas em uma fonte de ^{60}Co Gammacell, modelo 220 da Nordion, disponível no Departamento de Química da Universidade de Queensland na Austrália. O irradiador estava localizado no mesmo departamento do ESR, portanto foi possível irradiar e analisar após apenas alguns poucos minutos, ou seja, se comparado com as

amostras de processo, pode-se afirmar que foram analisadas imediatamente após a irradiação.

4.2.4.3 Acelerador de elétrons

As amostras de PP foram acondicionadas no reator tipo bandeja descrito no item 4.2.2. Todas as irradiações foram realizadas no acelerador do IPEN fabricado pela Radiation Dynamic, tipo Dynamitron, localizado no Centro de Tecnologia das Radiações do IPEN (CTR). O acelerador com capacidade de acelerar elétrons com energia e corrente controlada, tem energia máxima de 1,5 MeV e corrente máxima de 15 mA. As irradiações foram realizadas com a energia máxima para assegurar equilíbrio eletrônico no sistema irradiado e baixa corrente para não sobreaquecer a amostra.

4.2.4.4 Dosimetria

A dose de radiação foi medida em Gray (Gy), sendo $1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$. Processos industriais usam dose na ordem de milhares de Grays, i.e., kGy.

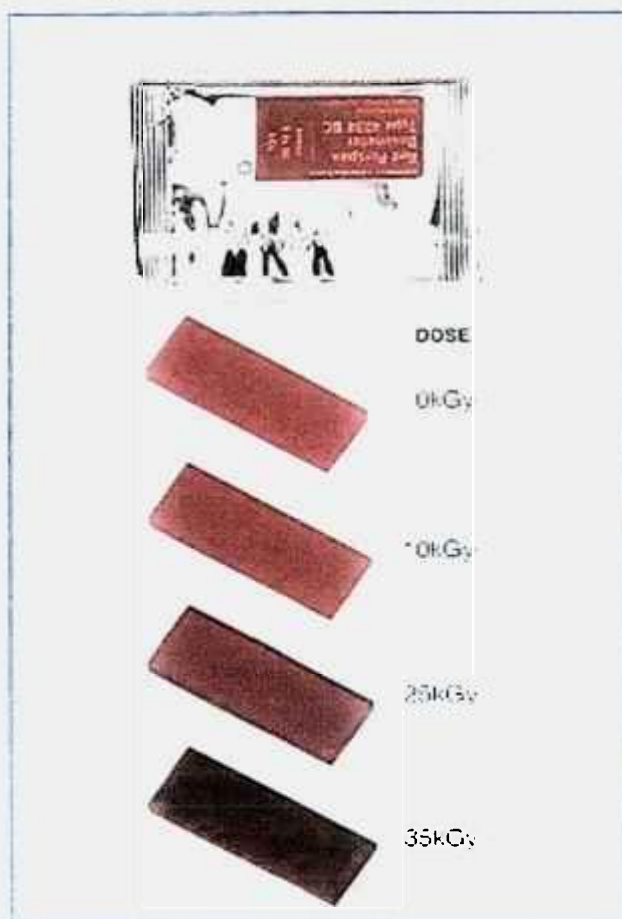


Figura 4:5. Mudança de cor do dosímetro *red perpex* com a dose absorvida.

A medida da dose é realizada por meio de dosímetros *red perpex 4034* (PMMA) fabricados pela Harwell. Após a exposição à radiação o dosímetro é retirado do material e a leitura é feita em fotocolorímetro Tecnow 7000, em 640nm. A calibração dos dosímetros foi feita por um set de calibração irradiado no **NPL (National Physics Laboratory)** da Inglaterra. Estes dosímetros têm faixa de leitura de 5 a 50kGy. A exatidão é de 2% (num mesmo lote). A variação de lote para lote é de até 3,8%. A Figura 4:5 representa um exemplo de utilização dos dosímetros em pauta.

4.2.5 Caracterização

A caracterização do HMSPP teve três focos básicos, ou seja:

- Caracterização reológica – realizada por meio de reometria elongacional, i.e., determinação da RF no reômetro Rheotens.
- Caracterização estrutural – realizada por meio dos ensaios de Fracionamento por Eluição a Temperatura Crescente (TREF) seguidos por técnicas complementares, tais como: Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Cromatografia por Exclusão de Tamanho (SEC) e Espectroscopia de Infravermelho (IV).
- Caracterização dos mecanismos de reação - realizada por meio da determinação da fração gel/sol para verificação do nível de reticulação e degradação, bem como para a determinação da cinética de degradação e reticulação. Os mecanismos de reação foram estudados também por meio de EPR e XPS.

4.2.5.1 Ensaios de reometria elongacional

Os ensaios de reometria elongacional permitem uma avaliação direta da resistência do fundido cuja obtenção em níveis elevados no PP é o objetivo principal deste trabalho de tese, ou seja, o desenvolvimento de PP com alta resistência do fundido.

A viscosidade elongacional é a resistência de um fluido ao estiramento uniaxial. Pode ser determinada pela medida da força necessária para o estiramento uniaxial de um corpo de prova no estado fundido, quando submetido a um estiramento a velocidade crescente. A resistência do fundido é definida como o valor de força máxima para romper o material a uma determinada temperatura e aceleração. O ensaio permite ainda se obter o valor da

extensibilidade, definida como sendo a razão percentual entre a velocidade de saída do capilar e a velocidade do filamento no ponto de ruptura.



Figura 4:6. Aparato experimental para a determinação da FT composto de uma extrusora Haake e um reômetro Rheotens.

A Figura 4:6 mostra o aparato experimental montado nos laboratórios da Braskem, baseado no reômetro produzido pela Goettfert Inc. modelo Rheotens 71.97, usado para a determinação da FT que é medida por meio da aplicação de uma força de estiramento num filamento obtido por meio de uma extrusora Haake, operando a 190°C, com orifício de 2,0 mm e velocidades de puxamento crescentes de 0 a 1200 mm/s (aceleração de 6 cm/s²). Estes equipamentos foram utilizados no laboratório de ensaios reológicos da BRASKEM na cidade de Triunfo (Rio Grande do Sul).

4.2.5.2 Fração gel / Fração sol

As análises de fração gel foram realizadas em um aparato de extração Soxhlet, expondo-se a amostra de PP em xileno sob fervura a 135°C até massa constante (cerca de 24 h) com o solvente em ebulição. A fração gel constitui parte insolúvel, sendo determinada após eliminação do solvente por secagem a vácuo e pesagem. A fração gel é, portanto, a relação entre a massa do gel seco e a massa inicial da amostra multiplicado por 100.

4.2.5.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises calorimétricas foram realizadas em um equipamento TA Instruments modelo 2910. As amostras na forma de grânulos ou esferas eram cortadas de forma a ser obter massas de 8 a 12 mg. As amostras foram então submetidas ao aquecimento a 10°C/min, de 40 a 200°C. Manteve-se a mostra 5 min a esta temperatura e resfriou-se a 10°C/min até 40°C. Manteve-se a amostra a 40°C novos 5 min e iniciou-se a corrida da segunda fusão nas mesmas condições da primeira. A diferença de fluxo de calor foi registrada em função da temperatura.

4.2.5.4 Fracionamento por eluição a temperatura crescente

A técnica de Fracionamento por Eluição a Temperatura Crescente (TREF) permite analisar um polímero segundo a tendência à cristalização de suas moléculas⁹⁴. É, portanto, uma função da massa molar, do tamanho e da quantidade de ramificações para o caso do PP.

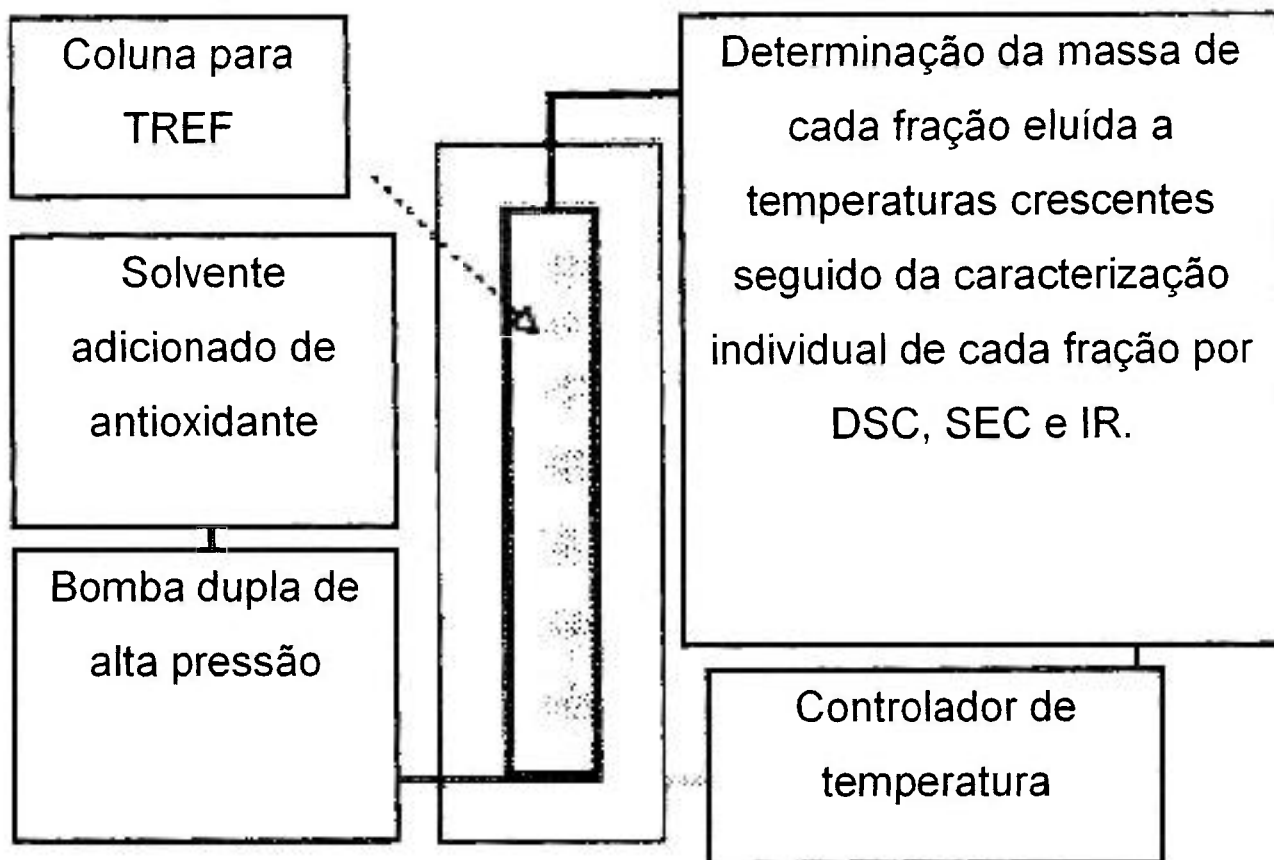


Figura 4:7. Desenho esquemático típico de um aparato TREF de acordo com o aparato disponível na BRASKEM.

O TREF gera frações da amostra de polímero segundo a tendência para a cristalização de cada fração. Para se obter cada fração, a amostra é dissolvida a quente e injetada com circulação forçada na coluna de fracionamento. A cristalização ocorre na solução estática sob resfriamento lento, ajustado por um controlador de temperatura. Após se atingir a temperatura ambiente, as frações foram quantificadas gravimetricamente.

O aparato foi construído pela equipe técnica da antiga OPP Petroquímica atualmente BRASKEM e tinha a configuração mostrada na Figura 4:7.

O método operacional está descrito a seguir:

- Pesagem de 2 gramas da amostra e dissolução em 180 mL de Orto-diclorobenzeno (ODCB), contendo 0,1g/L de hidróxido de tolueno butilado (BHT), durante 1 hora a 140°C.
- Após dissolução a amostra foi injetada na coluna de fracionamento aquecida a 140°C. Iniciou-se o resfriamento, utilizando taxa de 12°C/hora, até à temperatura de 25°C.
- A primeira fração foi recolhida a esta temperatura.
- O próximo passo foi iniciar um aquecimento, taxa de 15°C/hora, com intervalo nas temperaturas de 40, 80, 100 e 140 °C, para recolhimento das frações subseqüentes.
- As frações eram precipitadas com Acetona e Metanol sendo filtradas em filtros previamente tarados para sua quantificação.

4.2.5.5 Cromatografia de exclusão por Tamanho (SEC)

Os ensaios foram realizados pela BRASKEM e o cromatógrafo usado foi o Waters GPC 150CV, com detector por índice de refração e viscosimétrico marca Viscotek modelo 150R. Foram utilizadas três colunas Waters Styrogel HT para massas molares na faixa de 10^2 a 10^6 . As amostras foram solubilizadas a concentração de 0,1%, em 1,2,4-triclorobenzeno (TCB) com antioxidante a 140°C, filtradas e injetadas no equipamento a um fluxo de 1ml/min. A curva de calibração foi realizada com padrões de poliestireno de 500 a 20.000.000 de massa molar.

4.2.5.6 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR ou ESR)

O espectrômetro usado foi um Bruker, modelo ER200D, disponível nos laboratórios no departamento de química da Universidade de Queensland,

Austrália. O ESR era equipado com controladores de temperatura, tubos e sistemas apropriados para 77K, por meio da circulação de nitrogênio líquido. A posição da amostra foi alterada várias vezes para demonstrar que os sinais de ESR eram isotrópicos e que a orientação da amostra não afetava a intensidade ou a forma do espectro de ESR.

4.2.5.7 Infravermelho (IR)

A análise de IR foi feita em filmes prensados em uma prensa Carwell modelo C, a 175°C e 10 kg/cm². Utilizou-se filmes de poliéster como anti-aderente. A espessura foi determinada por um micrômetro eletrônico variando numa faixa de 90-110 µm. Os filmes foram analisados em equipamento Nicolet FTIR. Obteve-se a linha de base (**background**) com varreduras suficientes para determinar a ausência de umidade no espectro. Os espectros foram obtidos nas mesmas condições de varredura da linha de base, que foi refeita a cada amostra.

4.2.5.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A caracterização detalhada da superfície de polímeros é realizada em geral por XPS, pois esta técnica permite a determinação quantitativa da composição química.

A caracterização da superfície do material é realizada por XPS por meio da análise da energia de elétrons emitidos de uma amostra atingida por raios-X monoenergéticos. A fonte excitadora de raios-X foi a radiação K α do Mg (1253,6 eV). Estes fótons penetram cerca de 1 a 10 µm na superfície de sólidos e a penetração é função da densidade do material, portanto no PP a penetração pode ser considerada máxima, tendo em vista a pequena densidade do material.

Os fótons interagem com os átomos na região da superfície por meio do efeito fotoelétrico, propiciando a emissão de elétrons conforme mostrado na Figura 4:8. A energia do fotoelétron é característica de cada elemento, portanto a distribuição de energias dos elétrons emitidos identifica de forma inequívoca todos os elementos presentes na superfície.

A determinação quantitativa da composição foi realizada por meio da integração da área do pico após a subtração do ruído de fundo e dividida pelos fatores de sensibilidade elementares obtidos de compostos padrões do ponto de vista estequiométrico.

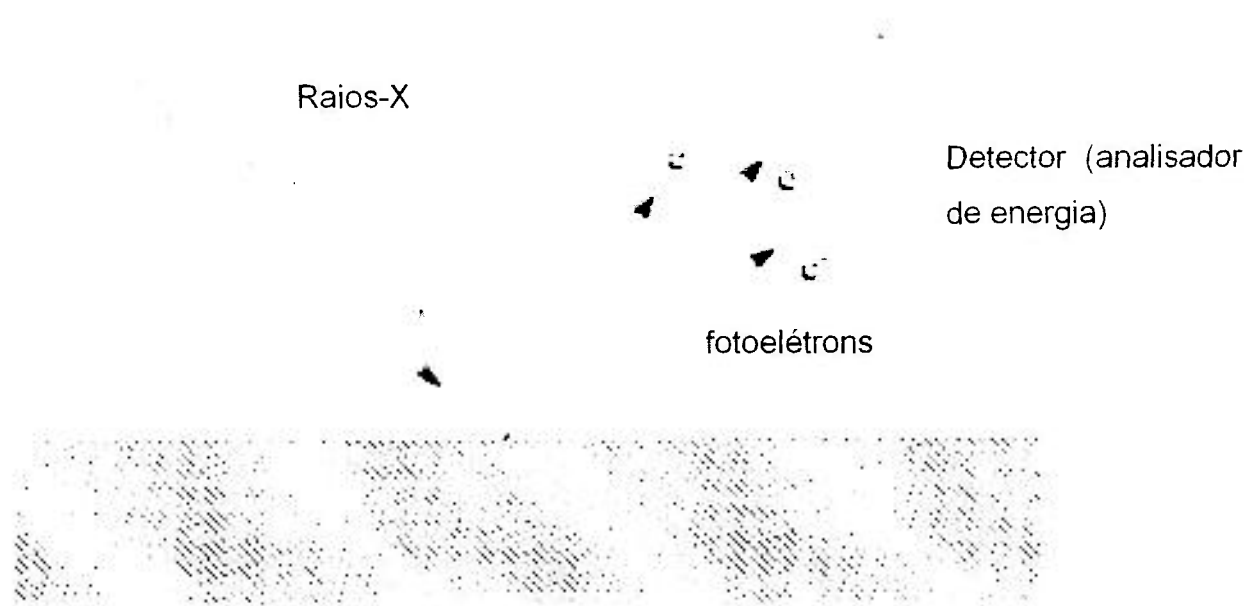


Figura 4:8. Desenho esquemático do princípio de funcionamento do XPS

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Resultados IPEN

O processo de modificação estrutural da molécula do PP desenvolvido pelo IPEN gerou RF mais elevada do que a da resina comercial em todos os ensaios realizados. Os resultados de RF foram sempre superiores aos valores de RF da resina comercial, demonstrando o potencial da técnica, mesmo considerando-se a ampla variação dos resultados.

A curva média da RF em função do índice de fluidez (IF) para o HMSPP produzido pelo processo IPEN e a curva padrão obtida a partir das resinas comerciais está apresentada na Figura 5:1. Estes resultados devem ser analisados, tendo em mente que a referência de comparação principal é a curva padrão e não a resina de origem.

A curva padrão ou curva de referência foi construída a partir de resinas comerciais disponíveis para os diversos processos de transformação, tais como: extrusão, injeção, sopro, moldagem etc. Cada uma é fornecida pelos fabricantes com um índice de fluidez adequado ao processamento. Para cada uma dessas resinas foi medido a RF e foi construído a curva padrão que será usada como referência de comparação para todos os gráficos onde se compara a RF em função do IF para o HMSPP.

Entende-se por curva padrão, que seja a curva levantada a partir de valores típicos de RF e IF para as resinas comerciais disponíveis no mercado, pois o mercado necessita de PP com IF adequado a cada tecnologia de processamento empregada pelo fabricante de produtos industrializados. Por exemplo: para produtos produzidos por injeção em moldes, utilizam-se resinas de

alta fluidez, pois o PP deve preencher com facilidade todas as cavidades do molde; por outro lado, a produção de perfis extrusados é realizada, em geral, por meio do uso de resinas de baixa fluidez, pois o produto toma sua forma final logo após sair da matriz de extrusão.

A ampla dispersão de resultados ocorreu em função de serem agrupados resultados obtidos em condições diversas de processamento, portanto, não está ligada diretamente à reprodutibilidade do experimento. A figura em pauta visa apenas propiciar uma avaliação global dos resultados e não um estudo sistemático dos parâmetros de processo.

Os ensaios foram conduzidos sob condições diversas de dose de irradiação, atmosfera de irradiação e tratamento térmico (TT). Além disso, as amostras com massas e volumes diferentes eram susceptíveis aos diferentes graus de homogeneidade do processo de irradiação.

Pode-se observar que, apesar de haver uma ampla dispersão de resultados, quase todos se situam bem acima da linha da resina padrão. Observa-se também que existem muitos resultados excepcionais. Os resultados obtidos serão discutidos nos itens seguintes de forma sistemática.

É importante lembrar que os parâmetros de processo: dose absorvida, condições de TT, presença de antioxidante e massa molar do PP serão discutidos também no item 5.3 que trata dos resultados de ressonância paramagnética eletrônica (ESR).

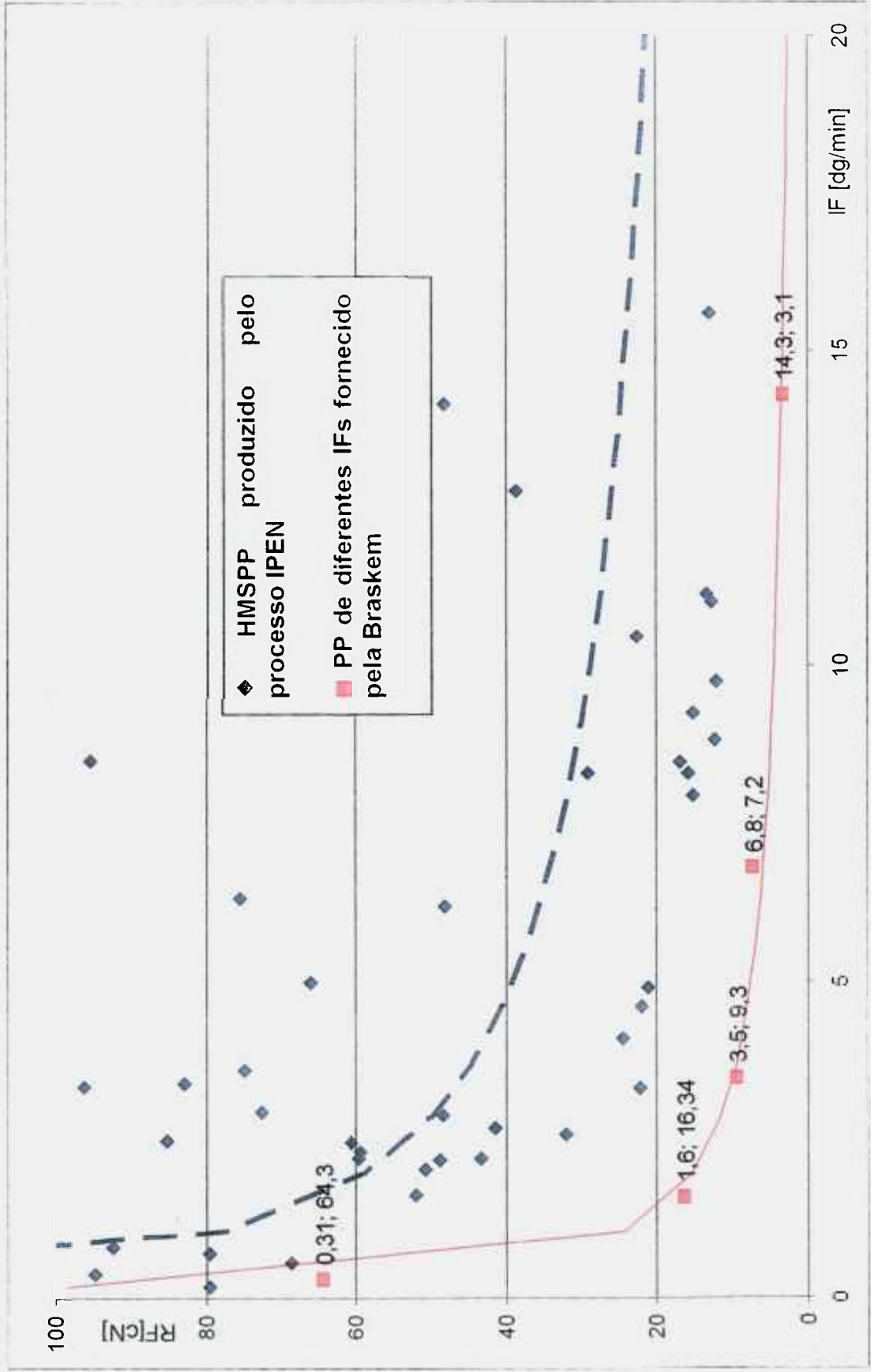


Figura 5.1. RF em função do IF para o PP comercial e para o HMSPP obtido pelo processo IPEN.

Tipicamente em processos industriais, a diferença de dose entre os pontos de dose máxima e mínima pode chegar a 30%. Porém, a maioria das amostras foi irradiada no canal experimental da EMBRARAD e em caixa de aço que propicia uma homogeneidade boa (diferença < 10%).

É importante lembrar, a falta de homogeneidade intrínseca a alguns processos de polimerização. Em alguns casos, principalmente reações em massa, as reações realizadas em condições bem controladas de pressão, temperatura, concentração de reagentes e tempo de contato produzem polímeros que tem ampla distribuição de massa molar.

Outro aspecto de fundamental importância na reprodutibilidade dos experimentos é a sensibilidade de reações radicalares à presença do oxigênio. O oxigênio no processo IPEN estava presente como impureza de várias origens, por exemplo:

- Como contaminante no acetileno (concentração de O_2 >1000ppm);
- Como gás dissolvido no interior dos grânulos ou esferas de PP – para se conseguir o menor valor possível dentro de uma concepção de processo industrial, utilizou-se a purga dos recipientes com acetileno AA, repetindo-se o processo três vezes; porém, necessariamente, concentrações elevadas de oxigênio permaneceram ainda dissolvido no polímero, pois o próprio acetileno tinha concentrações elevadas de O_2 .
- Como contaminante externo – a penetração de oxigênio do meio externo era pouco provável, pois o recipiente de irradiação era preparado sempre com pressão ligeiramente positiva. No entanto, durante o longo processamento das amostras é sempre possível haver algum vazamento a partir de falhas das válvulas ou dos selos dos recipientes de irradiação.

5.1.1 Efeito da atmosfera de irradiação e do tratamento térmico

A resistência do fundido (RF) em função do índice de fluidez (IF) para o H003 sob diversas condições de irradiação e de tratamento térmico (TT) está apresentada na Figura 5:2.

A resina H003 comercial apresenta valores de RF elevada, da ordem de 60 cN, em razão do seu IF muito baixo, cerca de 0,3 g/10 min. Para todas as amostras, os efeitos principais são observados:

- A irradiação propiciou um aumento do índice de fluidez, coerente com a degradação acentuada relatada por outros autores. Porém, a degradação ocorreu com intensidades diferentes de acordo com cada atmosfera de irradiação.
- Simultaneamente à degradação ocorreu sempre a reticulação ou a ramificação por enxertia, pois, todas as amostras apresentaram um acréscimo dos valores de RF, paralelamente ao aumento significativo do IF.

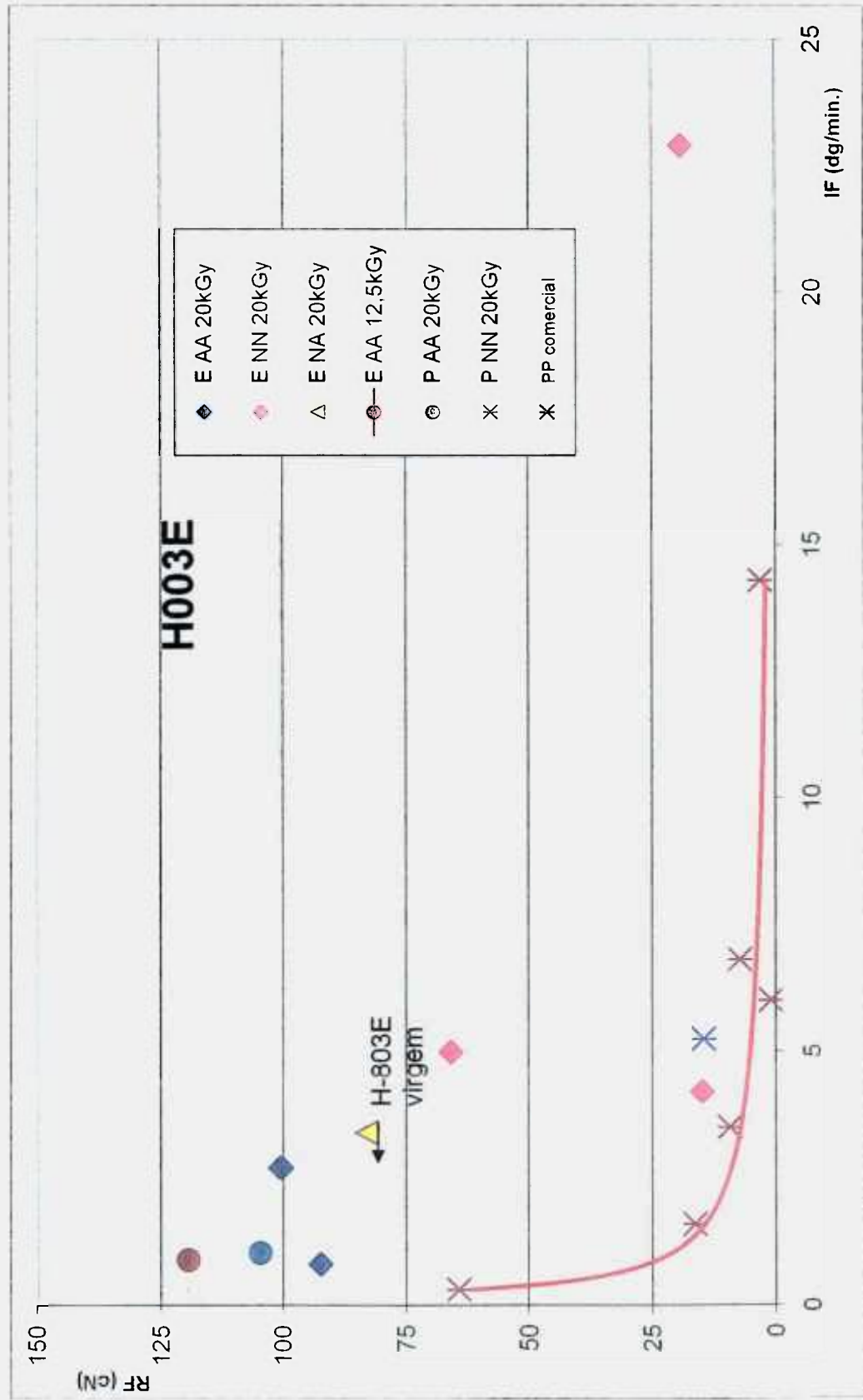


Figura 5.2. RF do PP H003E modificado pelo processo IPEN em função do IF (E = PP H003E esfera; AA = irradiação sob acetileno e TT sob acetileno; NN = irradiação sob nitrogênio; NA = irradiação sob nitrogênio; PP comercial).

Observa-se na Figura 5:2 que, a irradiação sob atmosfera de acetileno com posterior TT sob acetileno, propicia resultados de RF muito superiores ao resultado da resina virgem. Já a irradiação sob nitrogênio e TT sob nitrogênio produziu resultados bem inferiores aos obtidos pelo uso do acetileno e apresentou também uma ampla dispersão de valores. Uma amostra irradiada e tratada termicamente sob nitrogênio apresentou resultados excepcionais, ou seja: IF= 5 e RF = 66. Uma explicação plausível seria uma menor contaminação de oxigênio no nitrogênio utilizado ou no processo de preparação como um todo.

Os resultados obtidos com o H603 virgem após a irradiação e TT estão mostrados na Figura 5:3. A resina H603 comercial apresenta valores de RF da ordem de 15 cN, em razão do seu IF na faixa de 1,5 g/10min. O H603 pode ser aplicado em inúmeros processos de interesse, tais como, produção de espumas, chapas, peças de sopro, etc. Portanto realizou-se uma serie extensa de experimentos com esta matéria-prima.

Todos os resultados de RF da amostra de PP esfera e parte dos resultados do PP granulado irradiado sob acetileno e com TT sob acetileno apresentaram um aumento expressivo da força elástica, acompanhado de um pequeno decréscimo do IF.

De modo geral, nas amostras de PP H603 pelotizadas e irradiadas sob acetileno, nitrogênio ou ar e tratadas sob acetileno, observaram-se dois efeitos principais a exemplo da resina H003:

- A irradiação propiciou um crescimento do índice de fluidez, coerente com a degradação acentuada observada por outros autores³¹. Porém, também nesse caso, a degradação ocorreu com intensidades diferentes, de acordo com cada atmosfera de irradiação. A atmosfera reativa contendo acetileno propiciou claramente um aumento considerável da RF; a atmosfera mais neutra contendo nitrogênio durante a

irradiação e acetileno durante o TT propiciou um aumento do IF associado a um aumento discreto da RF; a atmosfera degradativa e oxidante contendo ar atmosférico apresentou resultados relativamente elevados de IF e aumento de RF muito discreto ou quase nulo.

- Em todas as amostras, mas principalmente nas irradiadas ao ar seguido de TT sob acetileno verifica-se que, a degradação ocorreu sempre, simultaneamente, à reticulação ou à ramificação por enxertia, pois todas as amostras apresentaram um acréscimo ou manutenção dos valores de RF acompanhado do aumento significativo do IF.

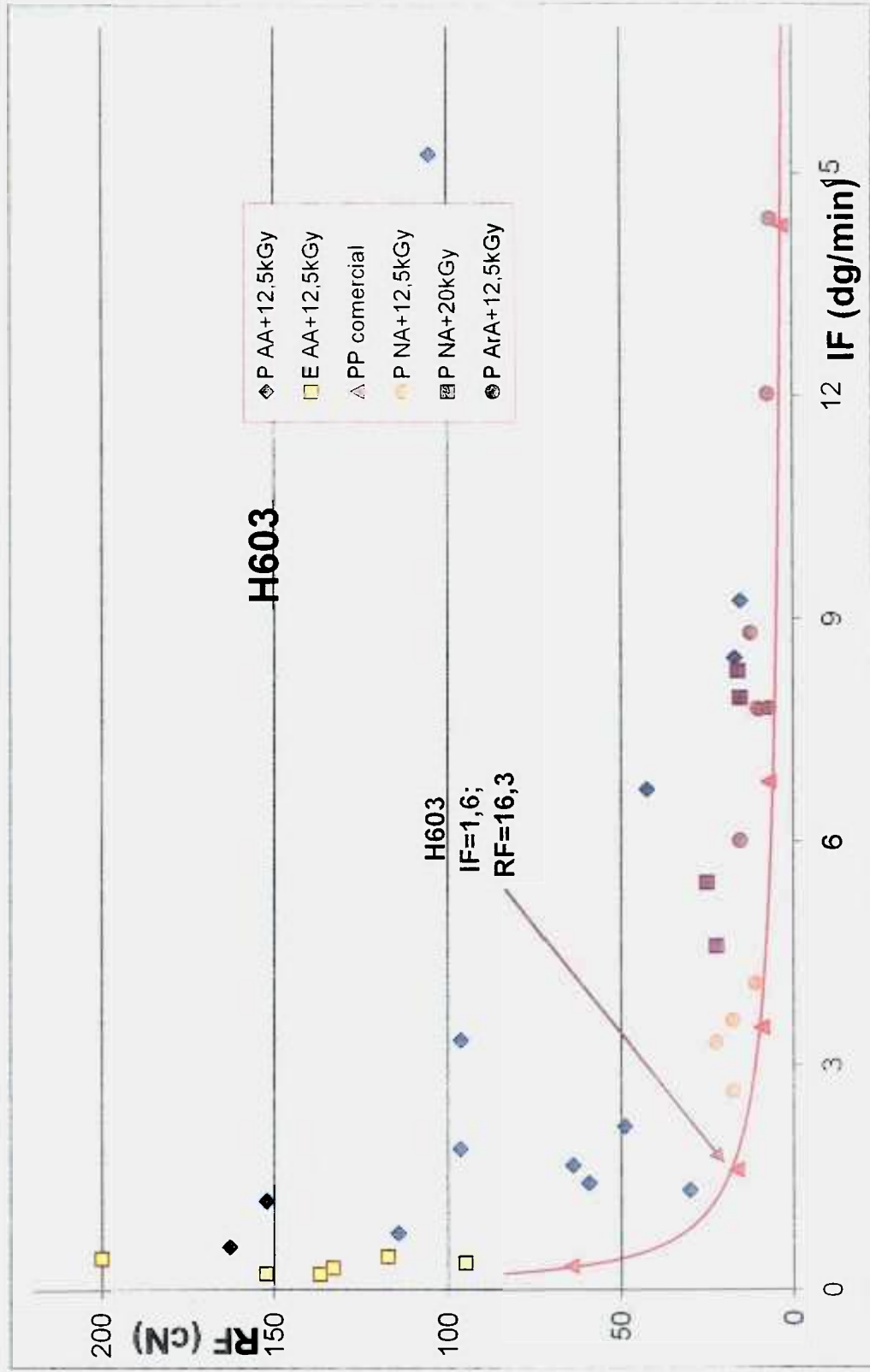


Figura 5.3: RF do PP H603 modificado pelo processo IPEN em função do IF (P= PP granulado; E = PP esfera; AA = irradiação sob acetileno e TT sob acetileno; NN = irradiação sob nitrogênio e TT sob nitrogênio; NA = irradiação sob nitrogênio e T sob acetileno; ArA = irradiação ao ar e TT sob acetileno).

Uma comparação das amostras irradiadas com 12,5 kGy, sob nitrogênio e com TT sob acetileno, com as irradiadas com 20 kGy e mesmo tratamento mostra a mesma tendência, i.e., a irradiação aumenta a degradação traduzida pelo aumento do IF e aumenta simultaneamente a reticulação como mostra a RF aumentada dos resultados obtidos com dose de 20 kGy.

Os resultados obtidos com o H503 virgem após a irradiação sob diferentes atmosferas e TT estão mostrados na Figura 5:4. A resina H503 comercial apresenta valores de RF da ordem de 9,3 cN, em razão do seu IF na faixa de 3,5 g/10min.

A maioria dos resultados de RF das amostras de PP granulado e esfera irradiadas com 12,5 e 20 kGy, sob atmosfera e tratamento térmico de acetileno, apresentaram um aumento expressivo da força elástica acompanhado de uma pequena redução de IF. Apenas a amostra esfera irradiada com 20 kGy mostrou um pequeno acréscimo do IF acompanhado de um grande aumento de RF.

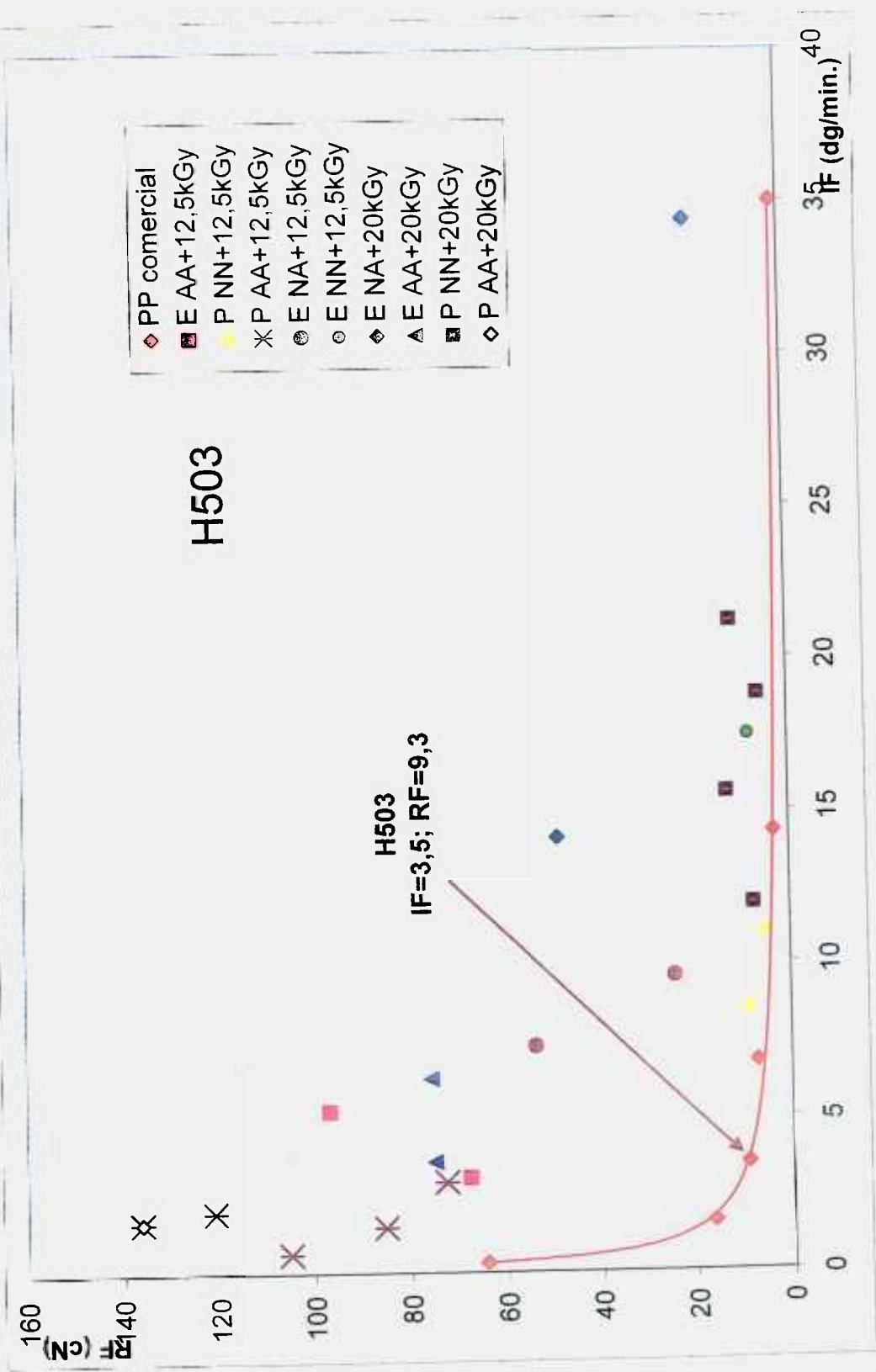


Figura 5.4. RF do PP H503 modificado pelo processo IPEN em função do IF (P= PP granulado; E = PP esfera; AA = irradiação sob acetileno e TT sob acetileno; NN = irradiação sob nitrogênio; NA = irradiação sob nitrogênio e TT sob acetileno).

As amostras de PP H503, irradiadas sob acetileno ou nitrogênio e tratadas sob acetileno ou nitrogênio, mostraram a mesma tendência básica de degradação seguida de reticulação que mostraram as amostras de PP H603 e H003.

A partir da Figura 5:4 podemos observar o seguinte comportamento de cada tipo de amostras:

- Os grânulos de PP irradiadas e tratadas sob acetileno apresentaram uma diminuição pequena do IF e um aumento expressivo (de 7 a 14 vezes) da RF. O único resultado com dose de 20kGy mostrou uma tendência de se obter um maior acréscimo da força elástica sem alteração significativa do índice de fluidez.
- As amostras irradiadas, sob nitrogênio e com TT sob nitrogênio, apresentaram mais uma vez a mesma tendência à degradação do H603 e 803. Pode-se observar um crescimento substancial do IF (de 2 a 10 vezes) associado, em geral, a um pequeno aumento da força elástica. Em alguns casos esse aumento foi quase nulo.
- As amostras irradiadas sob nitrogênio e tratadas sob acetileno apresentaram novamente um comportamento intermediário, i.e., o IF aumento médio (de 2 a 5 vezes) acompanhado de um aumento grande da força elástica (5 a 10 vezes); porém, os resultados apresentam uma grande dispersão.

5.1.2 Estudo do efeito do tempo de tratamento térmico

O efeito do tempo de tratamento térmico foi avaliado também por meio da técnica de EPR e será discutido no item 5.3.7. Demonstrou-se que o decaimento dos radicais é função do tempo e da temperatura. Para as amostras

5.1.2 Estudo do efeito do tempo de tratamento térmico

O efeito do tempo de tratamento térmico foi avaliado também por meio da técnica de EPR e será discutido no item 5.3.7. Demonstrou-se que o decaimento dos radicais é função do tempo e da temperatura. Para as amostras irradiadas sob acetileno verificou-se um decaimento acentuado nas primeiras 24 horas, mas que ainda era significativo algumas dezenas de horas mais tarde.

Foi realizado, portanto um experimento para verificar a alteração do índice de fluidez e da resistência do fundido em função do tempo de pós-irradiação sob atmosfera de acetileno. Amostras de PP foram irradiadas de acordo com o processo IPEN e deixadas de repouso sob acetileno por 24 horas, 1 semana e duas semanas. Após esse período, as amostras foram submetidas ao TT e, em seguida, analisadas para a determinação da relação entre o IF e a RF de cada amostra.

O efeito dos diferentes períodos de recombinação dos radicais livres remanescentes ou tempos de pós-polimerização em termos de relação da RF em função do IF para amostras de HMSPP produzidas pelo processo IPEN estão mostrados na Figura 5:5. É importante lembrar que o tempo de pós-polimerização ou pós-irradiação é o tempo que decorre entre a irradiação e o TT.

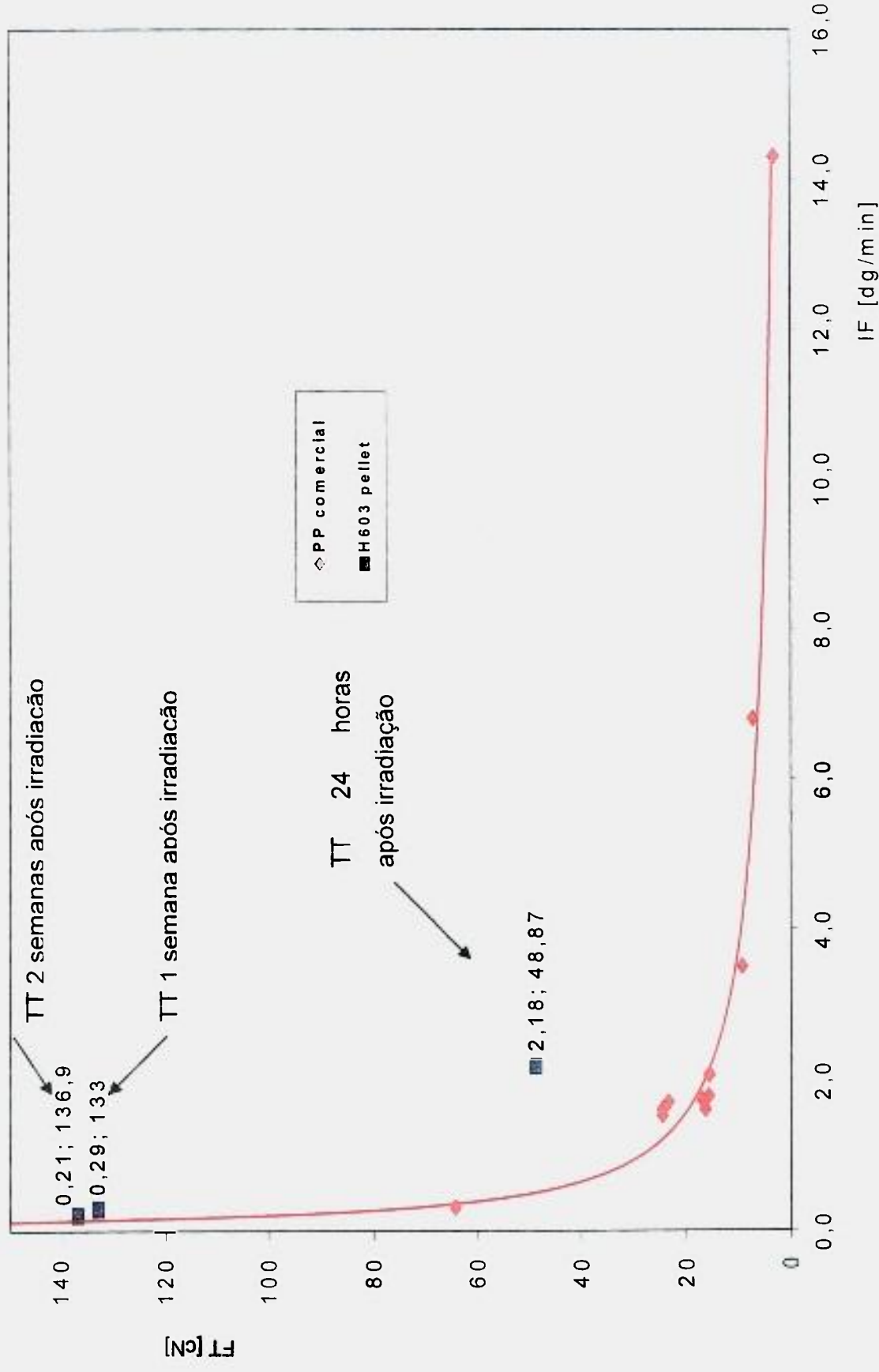


Figura 5.5. Relação do RF versus IF em função de diferentes períodos de pós-polimerização para amostras de HMSPP produzidas pelo processo IPEN.

Pode-se observar que o tempo de recombinação sob temperatura ambiente tem um efeito marcante durante a primeira semana e desprezível na segunda semana, indicando que quase todos os radicais se recombinaem durante esse período. Porém, deve ser lembrado, que uma pequena quantidade de radicais remanescentes é suficiente para o início da reação rápida de oxidação seguida da reação em cadeia de degradação oxidativa. Portanto o processo proposto não pode dispensar as etapa intermediária de recombinação e a final de terminação.

5.1.3 Efeito da massa molar

Na Figura 5:6 está apresentada a RF em função da IF para amostras com diferentes massas molares, irradiadas com 12,5 kGy e sob acetileno. Pode-se observar que não existe uma tendência clara de modificação da RF e do IF em função da massa molar. Porém, para todas as massas molares estudadas a tendência ao aumento da RF foi verificada. O mesmo não ocorreu em relação ao IF, pois o IF do PP H503 diminuiu, para as esferas e de forma mais intensa, para os grânulos. Já para o PP H603, o IF também diminuiu de forma marcante para as esferas e apresentou um comportamento pouco reprodutível para os grânulos.

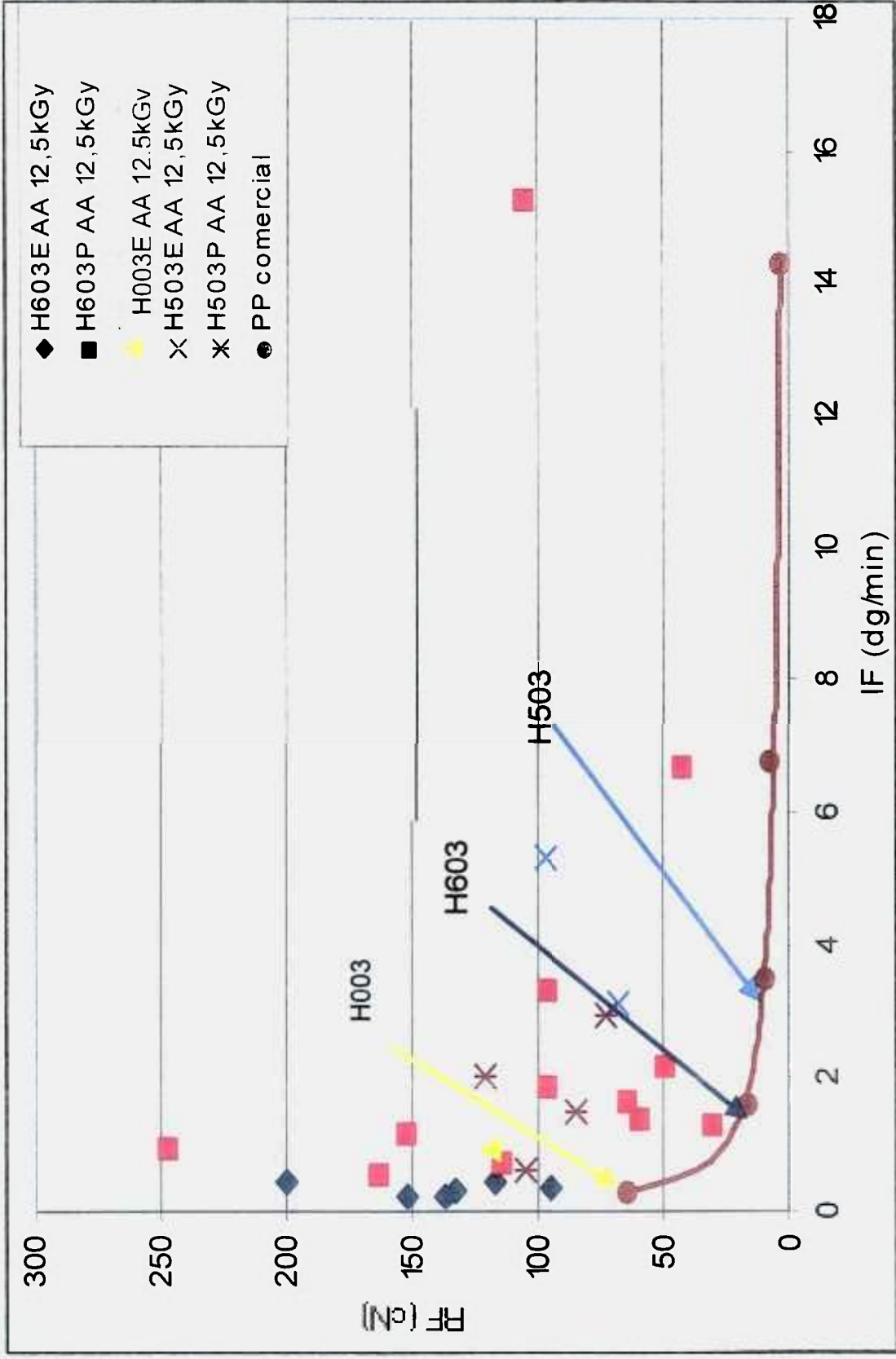


Figura 5.6. RF do PP com diferentes massas molares modificado pelo processo IPEN em função do IF (P= PP granulado; E = PP esfera; AA = irradiação sob acetileno e TT sob acetileno).

5.2 Determinação da cinética de reação

Os resultados da extração da fração solúvel para o PP H603 em grânulo e o PP H503 esfera estão mostrados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1. Fração gel do PP H503 e H603 submetidos às doses indicadas sob atmosfera de acetileno.

Dose (kGy)	Fração gel (%)	
	H503	H603
10	0	0
20	0	0
40	10,5	0
60	21,6	3,7
80	33,3	6,2
100	42,9	8,8
150	56,0	26,8

Utilizando-se a equação clássica de Chaslesby-Pinner e a equação modificada derivada por Charlesby e Rosiak com os dados da Tabela 5.1, pode-se traçar um gráfico da dependência da fração sol pelo inverso da dose.

O grupo do professor Rosiak disponibiliza um programa de computador que realiza todos os cálculos a partir dos dados da fração sol ou fração gel. O programa "**GelSol95 for Windows**" é passível de ser carregado a partir de sua página internet (<http://mitr.p.lodz.pl/biomat/gelsol.html>).

O programa realiza apenas os cálculos das equações de Charlesby-Pinner e Charlesby-Rosiak.

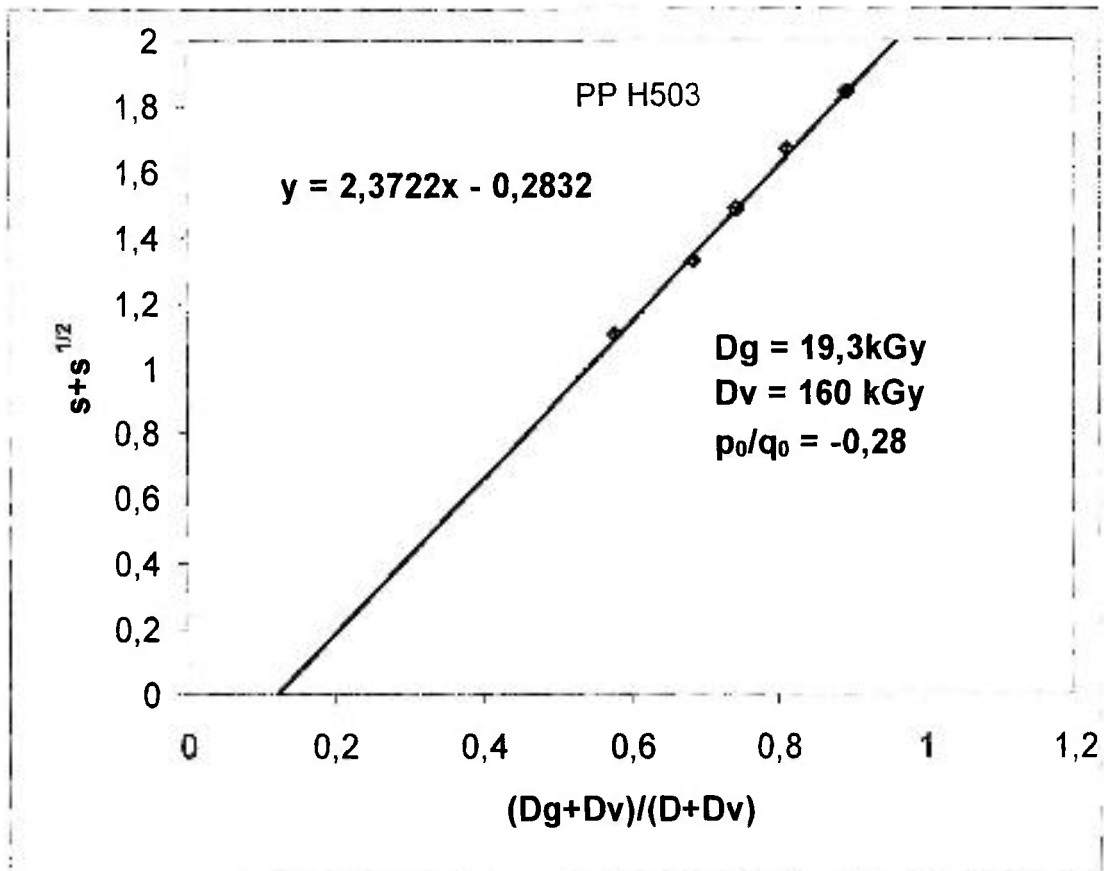


Figura 5:7. Fração solúvel em função da dose aplicada ao PP H503, irradiado sob atmosfera de acetileno, segundo a equação de Charlesby-Rosiak⁷⁵.

Os resultados da fração gel do H503, irradiado com elétrons, sob acetileno (Figura 5:7) quando analisados segundo a equação de Charlesby-Rosiak nos possibilitam obter os seguintes parâmetros cinéticos:

- $p_0/q_0 = -0,28$, correlação = 0,99, o que significa que este sistema tem uma tendência ligeiramente maior para a reticulação nas doses e condições estudadas;

- $D_g = 19,3$ kGy; mostra que apesar da fragilidade do PP frente a radiação, o acetileno atuou como um promotor eficiente de reticulação em doses muito baixas

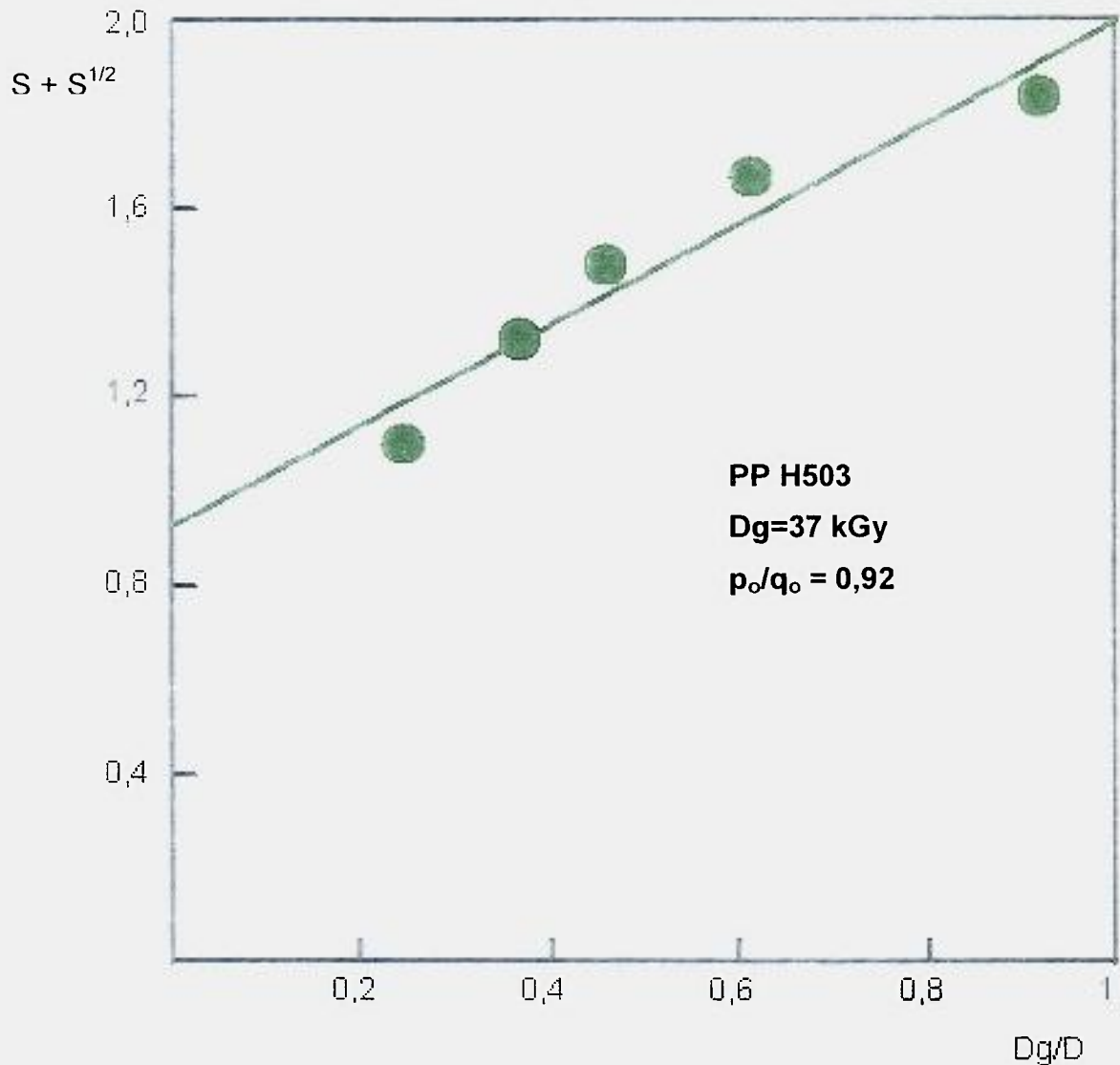


Figura 5:8. Fração solúvel em função da dose aplicada ao PP H503 esfera irradiado sob atmosfera de acetileno segundo a equação de Charlesby-Pinner.

- $D_v = 160$ KGy; indica que o PP H503 tem uma distribuição de massa molar larga se afastando bastante da distribuição normal recomendada para o uso da relação de Charlesby-Pinner.

A mesma análise mostrada na Figura 5:8 realizada por meio da equação desenvolvida por Charlesby-Pinner possibilita a obtenção dos seguintes parâmetros:

$D_g = 37$ kGy e $p_0/q_0 = 0,92$; a relação de Charlesby não fornece dados confiáveis quando a distribuição de massas molares se afasta muito da distribuição normal. Condição necessária no desenvolvimento do modelo. Portanto, estes dados devem ser utilizados com cautela.

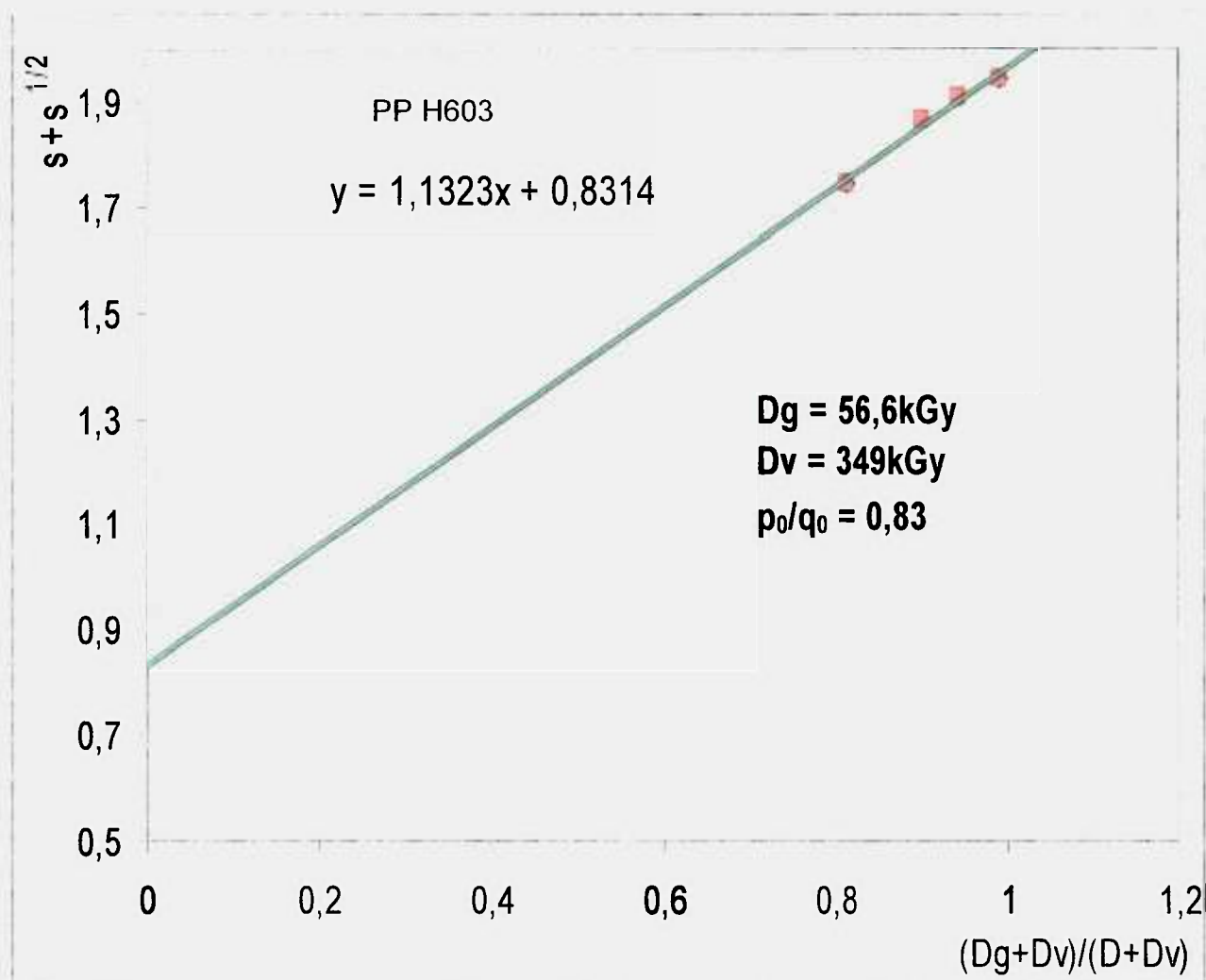


Figura 5:9. Fração solúvel em função da dose aplicada ao PP H603 granulado irradiado sob atmosfera de acetileno segundo a equação de Charlesby-Rosiak⁷⁵.

Os resultados da fração gel do H603 granulado irradiado com elétrons, sob acetileno (Figura 5:9), quando analisados segundo a equação de Charlesby-Rosiak possibilitam obter os seguintes parâmetros cinéticos:

- $p_o/q_o = 0,83$; mostra que as reações de degradação superam amplamente as de reticulação apesar da presença de antioxidantes primários.
- $D_g = 56,6$ kGy; a presença da primeira manifestação de gel com dose tão alta, indica que os antioxidantes impediram as reações de reticulação.
- $D_v = 349$ KGy, correlação = 0,98; indicando uma distribuição anormalmente larga de massas molares e uma boa consistência dos dados para esse tipo de experimento.

A mesma análise realizada por meio da equação desenvolvida por Charlesby-Pinner e apresentada na Figura 5:10 possibilita a obtenção dos seguintes parâmetros:

- $D_g = 54$ kGy;
- $p_o/q_o = 1,64$;
- correlação = 0,87.

A análise de Charlesby-Pinner nos fornece valores da relação p_o/q_o que indicam a predominância total das reações degradativas sobre as reações de reticulação. Assim, para o caso do PP H503, a distribuição de massas molares não é adequada para o uso desta equação, portanto, novamente devemos ter cautela na comparação dos dados.

É importante considerar que estes ensaios foram realizados por meio da irradiação com elétrons, isto é, para fins práticos, toda a dose de radiação

pode ser considerada como instantânea. Portanto nessa série de experimentos podemos avaliar o efeito direto da radiação.

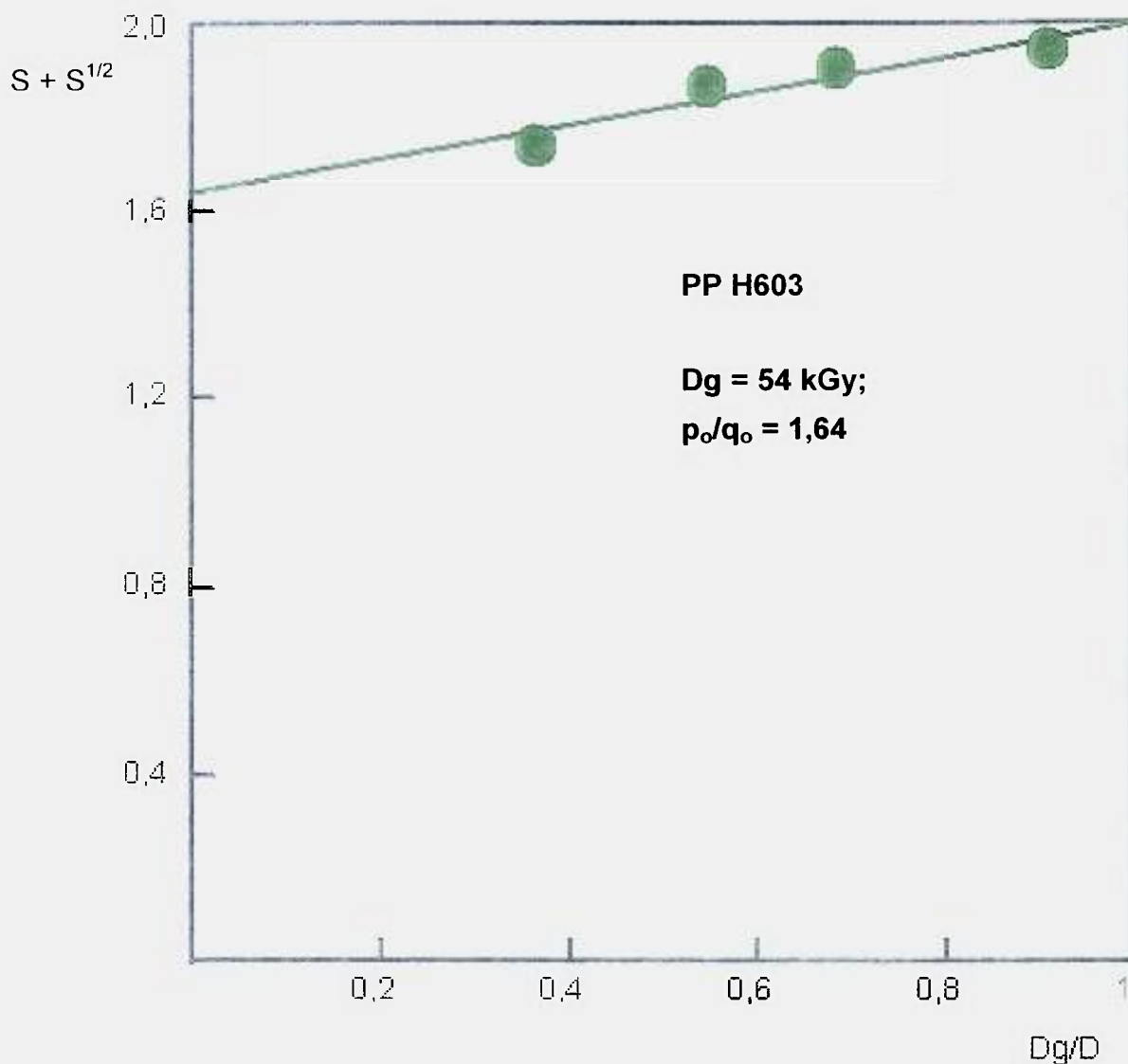


Figura 5:10. Fração solúvel em função da dose aplicada ao PP H603 granulado irradiado, sob atmosfera de acetileno, segundo a equação de Charlesby-Pinner⁷⁵.

O procedimento experimental adotado simula apenas parcialmente o processo IPEN que utiliza a radiação gama. Neste caso, como a taxa de dose é muito baixa

comparada às obtidas com aceleradores, pode-se imaginar que o PP original mude continuamente à medida que é irradiado e as reações de recombinação e terminação aconteçam concomitantemente à irradiação.

5.3 Determinação do mecanismo de reação

A irradiação promove a formação de radicais livres que são os responsáveis pelas reações subseqüentes, portanto, para se entender o mecanismo de reação envolvido em um sistema de tal complexidade, é importante se conhecer os tipos de radicais formados bem como sua concentração, tempo de vida, estabilidade, condições de decaimento e reações com o acetileno.

Em todos os ensaios foi usado o PP H-603E, a não ser quando se usou grânulos contendo antioxidantes, sendo então especificado no texto.

5.3.1 Formação de radicais no polipropileno irradiado.

Na Figura 5:11 são mostrados os espectros de ESR do PP irradiado a 77K sob vácuo e dose de 38,3 kGy. As medidas foram realizadas a temperaturas de 77K, 200K, 300K e 360K. Os movimentos mais amplos da molécula polimérica são restringidos à temperatura de 77K, portanto vemos um espectro associado basicamente a radicais do tipo alquila (Figura 5:11 a). Tal espectro pode ser gerado por alguns radicais do tipo 1 e 2 (alquilas e alilas), conforme apontado em b. O espectro de ESR vai se modificando com o aumento da temperatura, pois há uma maior mobilidade das cadeias poliméricas e dos radicais, aumentando também a possibilidade de recombinações.

Absorções associadas aos radicais do tipo alquila e também do tipo alila (picos da b marcados com os números 1 e 2, respectivamente) são observados distintamente a 300K em c. Tais picos podem ser usados para uma medida arbitrária da concentração de tais radicais, uma vez que eles não se sobrepõem. As reações de combinação e terminação de radicais ocorrem em maior quantidade à medida que a temperatura cresce, levando a um espectro (d)

com praticamente apenas uma banda central larga, associada aos radicais do tipo polienila, com insaturações conjugadas.

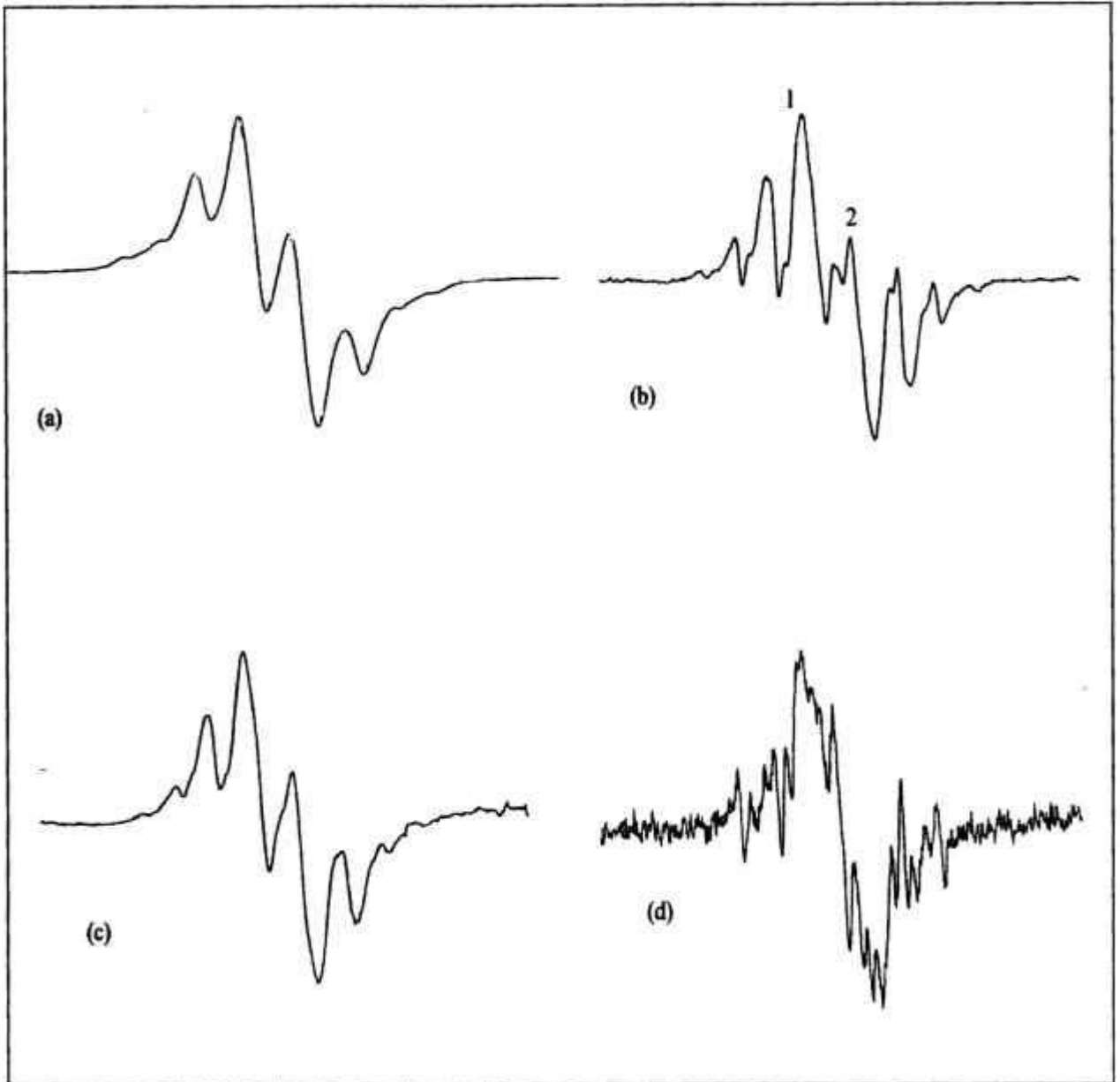


Figura 5:11. ESR do PP irradiado sob vácuo e dose de 38,3 kGy a várias temperaturas. [a] 77 K; [b] 200K; [c] 300 K; [d] 360K

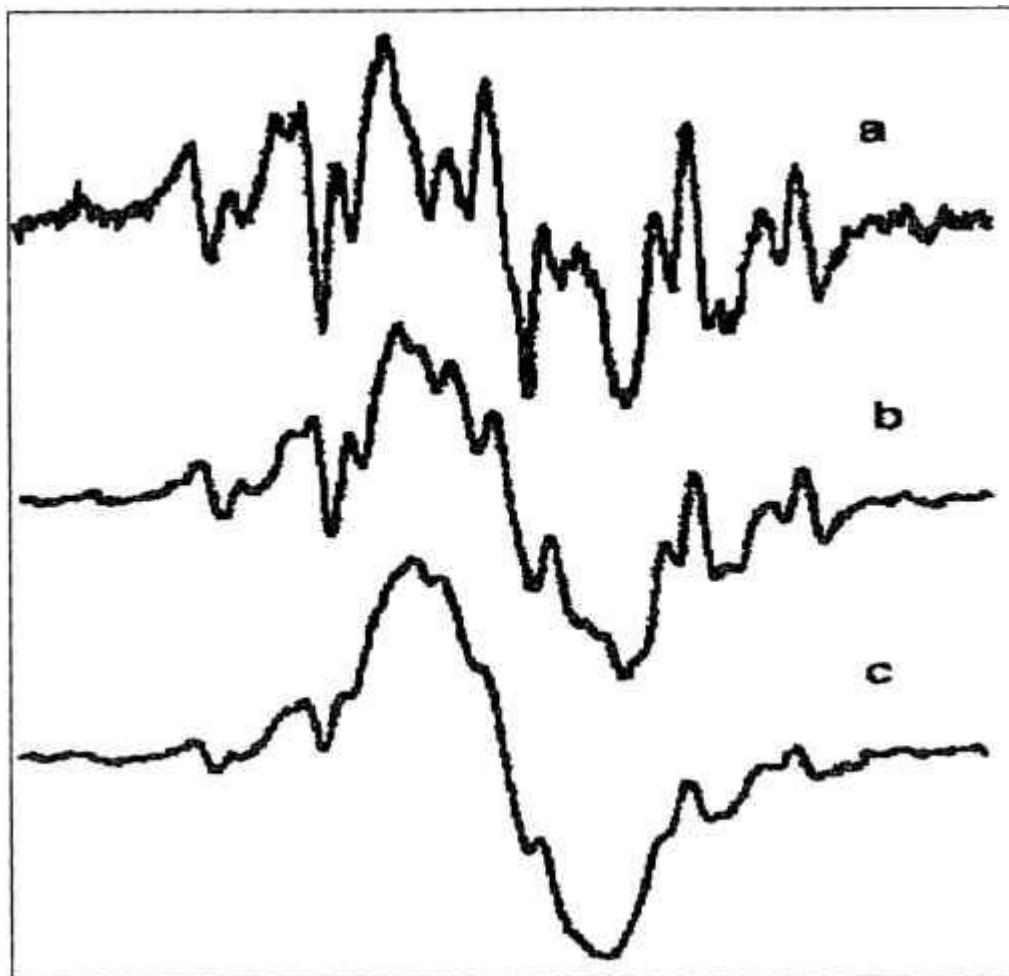


Figura 5:12. ESR do PP irradiado sob vácuo à temperatura ambiente com diversas doses. [a] 10 kGy; [b] 78 kGy; [c] 160 kGy.

O espectro de ESR do PP irradiado com altas doses à temperatura ambiente se transforma num singletto bastante disperso, como pode ser observado na Figura 5:12. Essa transformação é atribuída ao radical polieno, que possui duplas ligações conjugadas. A presença majoritária de radicais polienos é uma evidência de que os radicais alquilas e alilas se transformaram em polienos,

pois a temperatura ambiente se constitui numa condição de alta mobilidade molecular. Em tal sistema, o elétron pode se movimentar ao longo da cadeia, resultando num espectro que se assemelha ao do elétron livre.

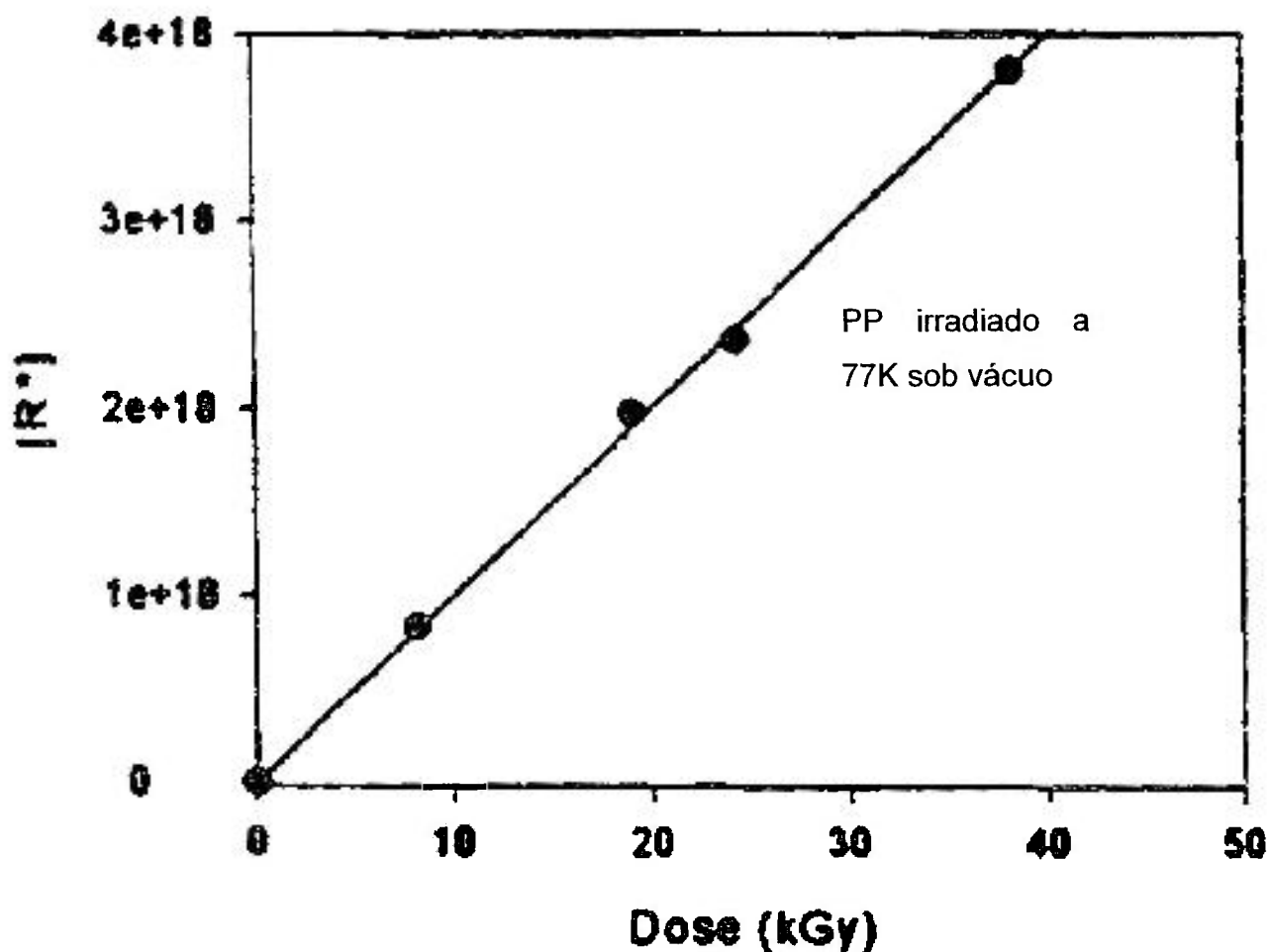


Figura 5.13. Concentração total de radicais em função da dose (irradiação sob vácuo e 77K).

5.3.2 Variação da concentração de radicais com a dose

O estudo da cinética de formação de radicais no PP irradiado foi realizado irradiando-se amostras de PP sob vácuo a 77K e 300K e obtendo-se o espectro

de ESR imediatamente após a irradiação, isto é, as amostras eram levadas do irradiador para o ESR imediatamente após a irradiação, conforme descrito no item 4.2.4.2

O aumento da concentração total (de todos os tipos) de radicais para o PP irradiado a 77K em função da dose está mostrado na Figura 5:13. Pode-se observar que a concentração de radicais aumenta linearmente na amostra irradiada a 77K.

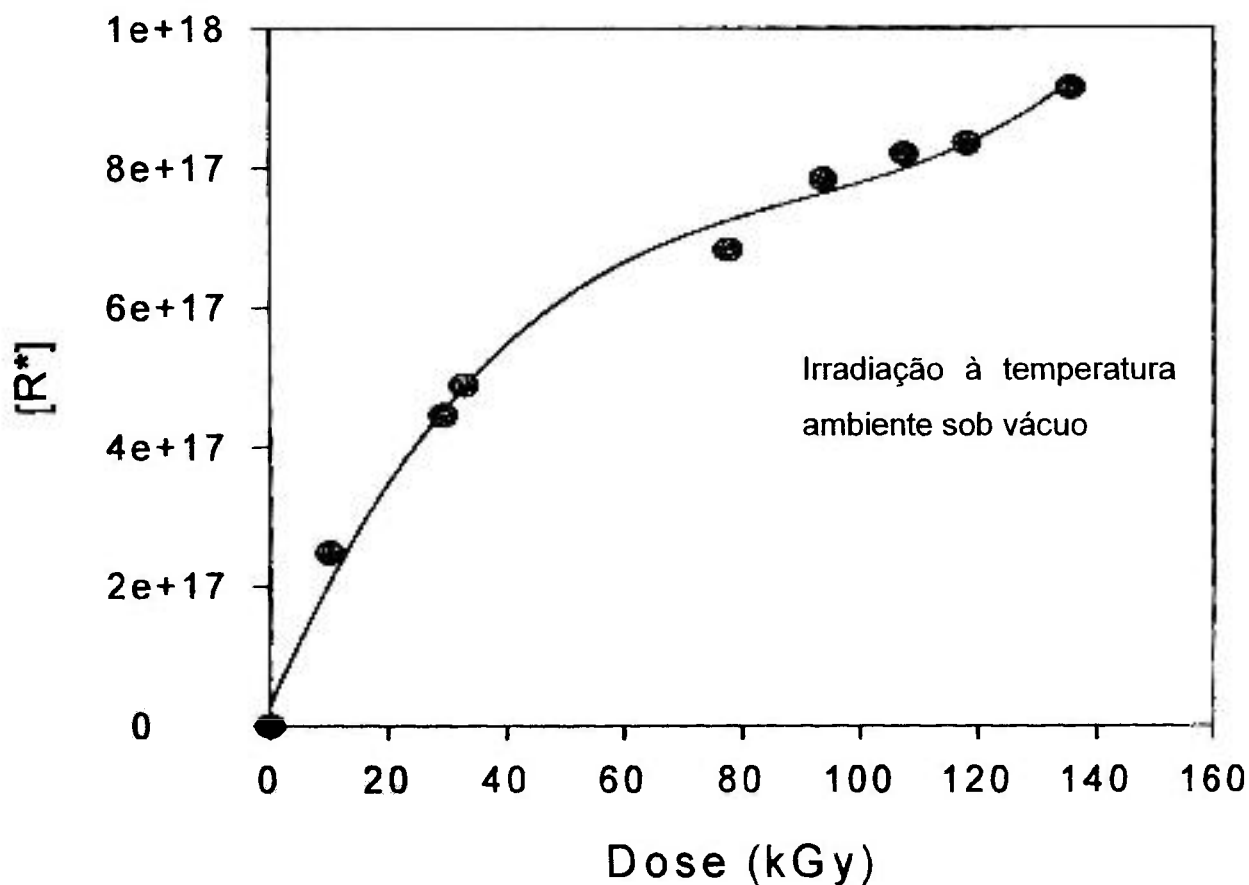


Figura 5:14. Concentração total de radicais do PP em função da dose (irradiação sob vácuo à temperatura ambiente).

O crescimento linear da concentração de radicais demonstra a ausência quase total de reações de recombinação de radicais, pois a cinética das reações de radicais livres é, nesse caso, controlada pela viscosidade do meio, ou para as amostras em questão, a fase amorfa do PP, pois o cristal é rígido e a mobilidade muito restrita. Portanto, como era de se esperar, as reações de terminação e recombinação são dificultadas a essa temperatura.

Para efeito de comparação, o aumento da concentração total (de todos os tipos) de radicais para o PP irradiado à temperatura ambiente em função da dose está mostrado na Figura 5:14. Pode-se observar que o aumento da concentração não é linear, ao contrário do aumento linear observado na amostra irradiada a 77K (Figura 5:13). A grande diminuição do crescimento da concentração de radicais demonstra a presença de reações de terminação de radicais, pois, à medida que a temperatura aumenta, a mobilidade das moléculas também aumenta, possibilitando um número crescente de reações de terminação, no qual dois radicais vizinhos da mesma molécula ou de moléculas vizinhas se aniquilam.

O PP é um polímero parcialmente cristalino e sua cristalinidade é da ordem de 50%. Grosso modo, metade da massa de uma amostra de PP contém cristais que são locais onde os radicais podem permanecer durante um longo período sem reações de terminação. Além disso, a temperatura de transição vítrea do PP é da ordem de 0°C, portanto a mobilidade das moléculas à temperatura ambiente ainda não é muito grande quando se compara com a mobilidade total que se obteria à temperatura de fusão cristalina (165°C). Essas duas características justificam o aumento linear da concentração de radicais no início do processo de irradiação.

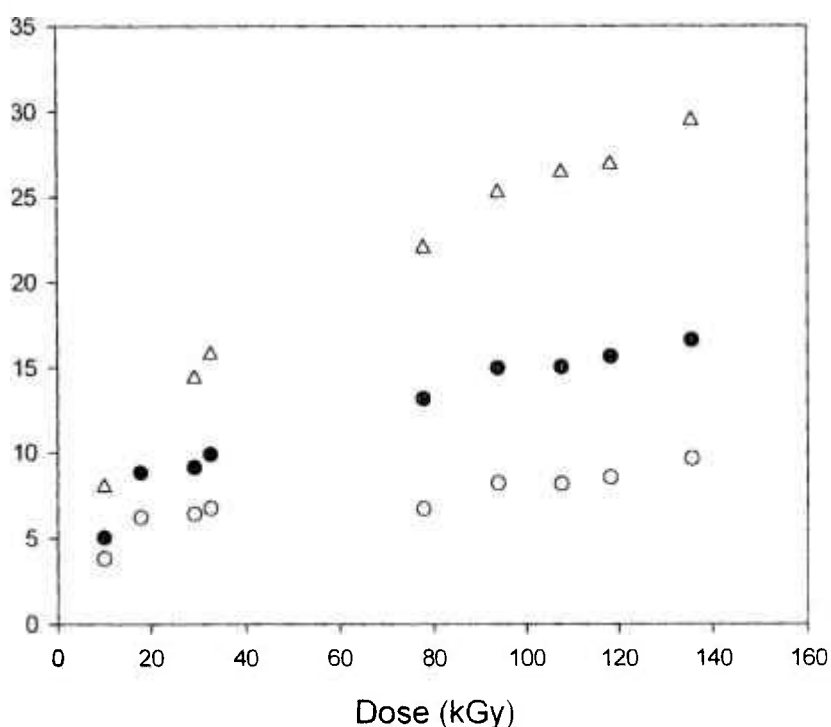


Figura 5:15. Concentração de radicais alquila, alila e total em função da dose.
— = radicais totais; ○ = radicais alilas; ● = radicais alquilas

A Figura 5:15 mostra a variação da concentração do total de radicais e dos radicais alquila e alila. A medida dos radicais alquila e alila é arbitrária, pela escolha dos picos 1 e 2 indicados na Figura 5:11. O pico 1 refere-se aos radicais alquila e o pico 2 aos radicais alila, tais picos não se sobrepõem. Há uma saturação na concentração de radicais com a dose.

Os radicais alquila e alila podem se recombinar formando os radicais do tipo polieno. Neste caso, a curva da concentração total de radicais não acompanha exatamente a tendência das outras, pois, como pode ser observado, o total de radicais é maior que a soma de radicais alilas e alquilas. Portanto, podemos calcular a concentração de radicais polienilas pela diferença entre o total de radicais e a soma dos radicais alquila e alila.

5.3.3 Efeito da adição do acetileno no PP irradiado

A adição de acetileno antes da irradiação e seu efeito na formação de radicais foram estudados pelo mesmo processo anterior, apenas modificado em relação à introdução prévia do acetileno. Esse estudo visa simular as condições reais de operação do processo IPEN, isto é, irradiação sob acetileno e tratamento térmico sob acetileno. As condições de preparação das amostras discutidas neste item estão mostradas na Tabela 5.2.

As amostras (a) e (b) da Tabela 5.2 podem ser consideradas como irradiadas com a mesma dose sob acetileno, i.e., cerca de 6,0 kGy, diferindo apenas pela presença de estabilizante. Pode-se constatar que em ambos os casos houve formação do radical polieno.

Na amostra (c), que foi irradiada sob vácuo e com adição de acetileno após a irradiação com alta dose de 160 kGy, verificou-se apenas a formação do radical polienila, apesar da enorme formação de radicais alquilas e alilas conforme discutido no item 5.3.2 e por Williams⁴⁶. Isto demonstra de forma clara que o acetileno reagido com um radical alquila ou alila gera um radical polienila, pois, como se observa, o espectro com várias linhas típicas dos radicais alquilas e

alilas se transforma rapidamente no singlete atribuído ao radical polieno como resultado da combinação dos radicais do PP com o do acetileno.

Pode-se, portanto, concluir de forma inequívoca que no processo IPEN após a irradiação só restam radicais polienilas.

Tabela 5.2. Amostras para determinação dos efeitos da adição de acetileno antes ou depois da irradiação.

PP H603	Amostras da Figura 5:16		
	(a)	(b)	(c)
Estabilizante	sem	com	Sem
Dose (kGy)	6.7	5,4	160
Atmosfera de irradiação	acetileno	acetileno	vácuo
Atmosfera de pós-irradiação	acetileno	acetileno	acetileno

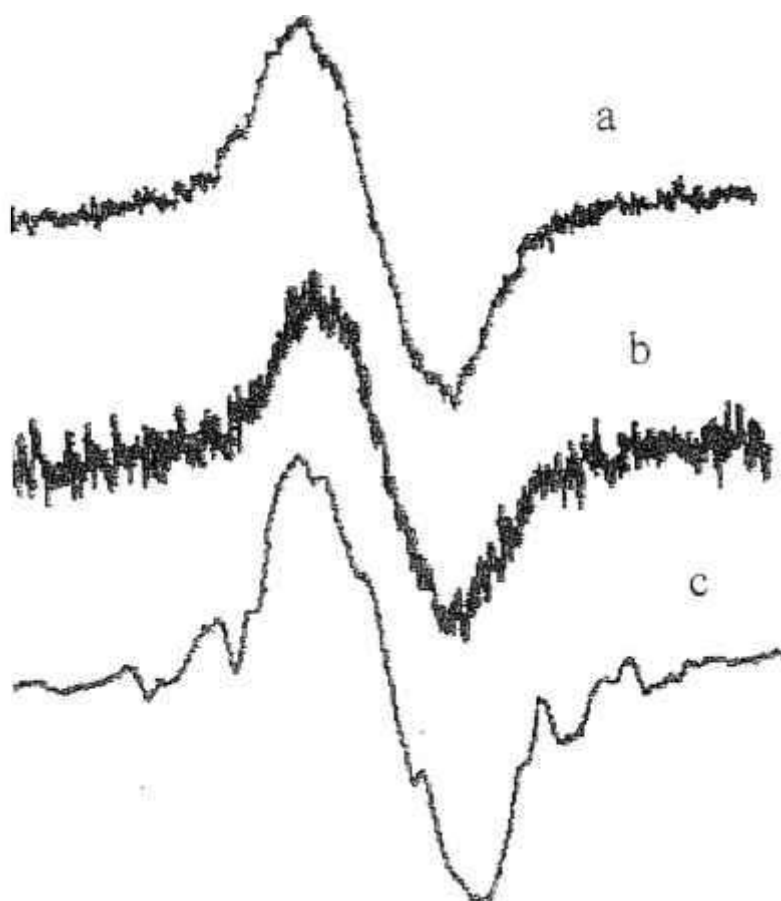


Figura 5:16. ESR do PP H603 irradiado para a determinação do efeito do acetileno. [a] sem estabilizante, irradiado sob acetileno, dose 6,7 kGy; [b] com estabilizante, irradiado sob acetileno, dose 5,4 kGy; [c] sem estabilizante, irradiado sob vácuo, dose 160 kGy.

5.3.4 ESR do PP irradiado sob vácuo com adição posterior de acetileno.

O processo IPEN também se utilizou da irradiação sob atmosfera (vácuo ou nitrogênio) para geração dos radicais livres que seriam responsáveis pela enxertia com acetileno na etapa de pós-irradiação, ou seja, durante o TT. É necessário, portanto, se observar o efeito da adição de acetileno posterior à irradiação.

Na Figura 5:17 pode-se observar os seguintes aspectos:

- a formação típica dos radicais alquilas e alilas após a irradiação sob vácuo e dose de 13,5 kGy em (a);

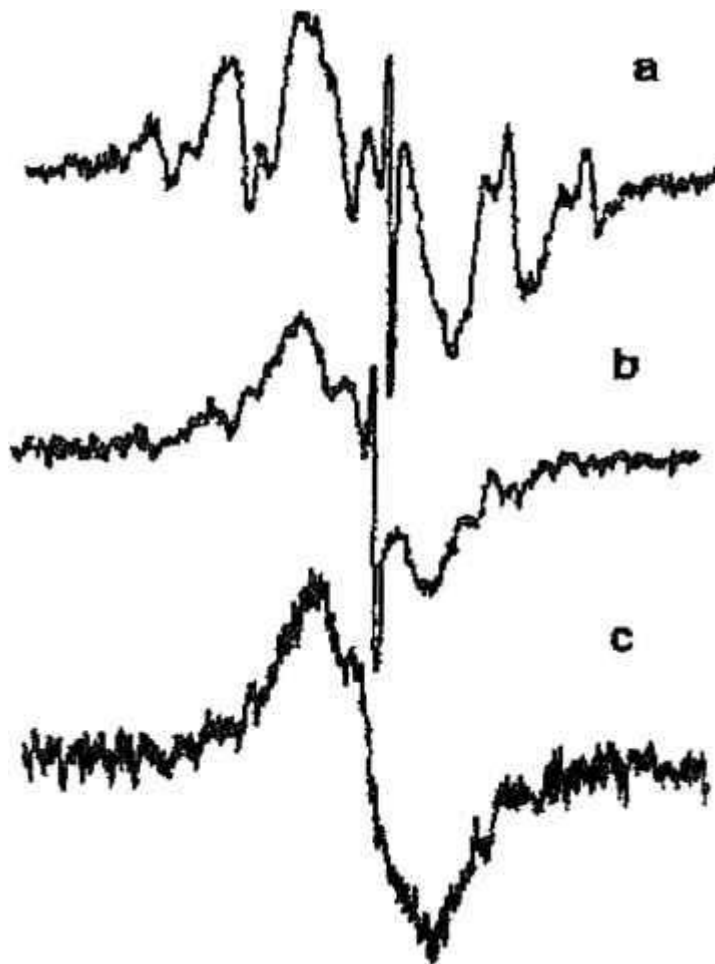


Figura 5:17. ESR do PP irradiado com 13,5 kGy sob vácuo com adição subsequente de acetileno; [a] sem adição; [b] adição e medida realizada imediatamente após (5 min.); [c] adição de acetileno e medida realizada após 30 min de irradiação.

- o alargamento do espectro, típico da formação de duplas conjugadas em (b) que ocorreu após a adição de acetileno na medida realizada imediatamente após a adição;
- o radical do tipo polieno, totalmente caracterizado em (c), mostrando que o acetileno reagiu com todos os outros radicais presentes, restando apenas os novos radicais com insaturações conjugadas.

Os dados da Figura 5:17 demonstram que o acetileno começa a se ligar rapidamente aos radicais do PP mais acessíveis e ainda, em um tempo curto (30 min.), reage com todos os radicais, criando um sistema totalmente conjugado. Essas conjugações usam 2, no máximo 3, moléculas de acetileno conforme demonstrado por Jones⁹⁵. São evidentemente muito reativas e podem levar à formação de ramificações longas, caso se combinem com um macrorradical de PP degradado.

Pode-se, portanto, concluir de forma inequívoca que no processo IPEN, mesmo quando irradiado sob atmosfera inerte, após a irradiação só restam radicais polienilas.

A concentração total de radicais em função da dose para as amostras irradiadas sob acetileno à temperatura ambiente está mostrada na Figura 5:18. Comparando-se com os resultados da Figura 5:14, pode-se observar, que o aumento da concentração de radicais é mais intenso na irradiação sob acetileno do que no irradiado sob vácuo. Porém, comparando-se com os resultados da Figura 5:13, observa-se que a formação de radicais é menos intensa que a do PP irradiado sob vácuo a 77K, sendo a diferença no número de radicais formados cerca do dobro para a amostra irradiada sob acetileno com 70 kGy, ambas irradiadas à temperatura ambiente.

A forma da curva da Figura 5:18 fornece uma explicação para o fenômeno, pois se aproxima mais da reta do que a da Figura 5:14. Portanto, podemos concluir que para as amostras irradiadas sob acetileno a reação de

terminação não é tão favorecida, pois a mobilidade do radical polienila é reduzida se formado com a participação do acetileno.

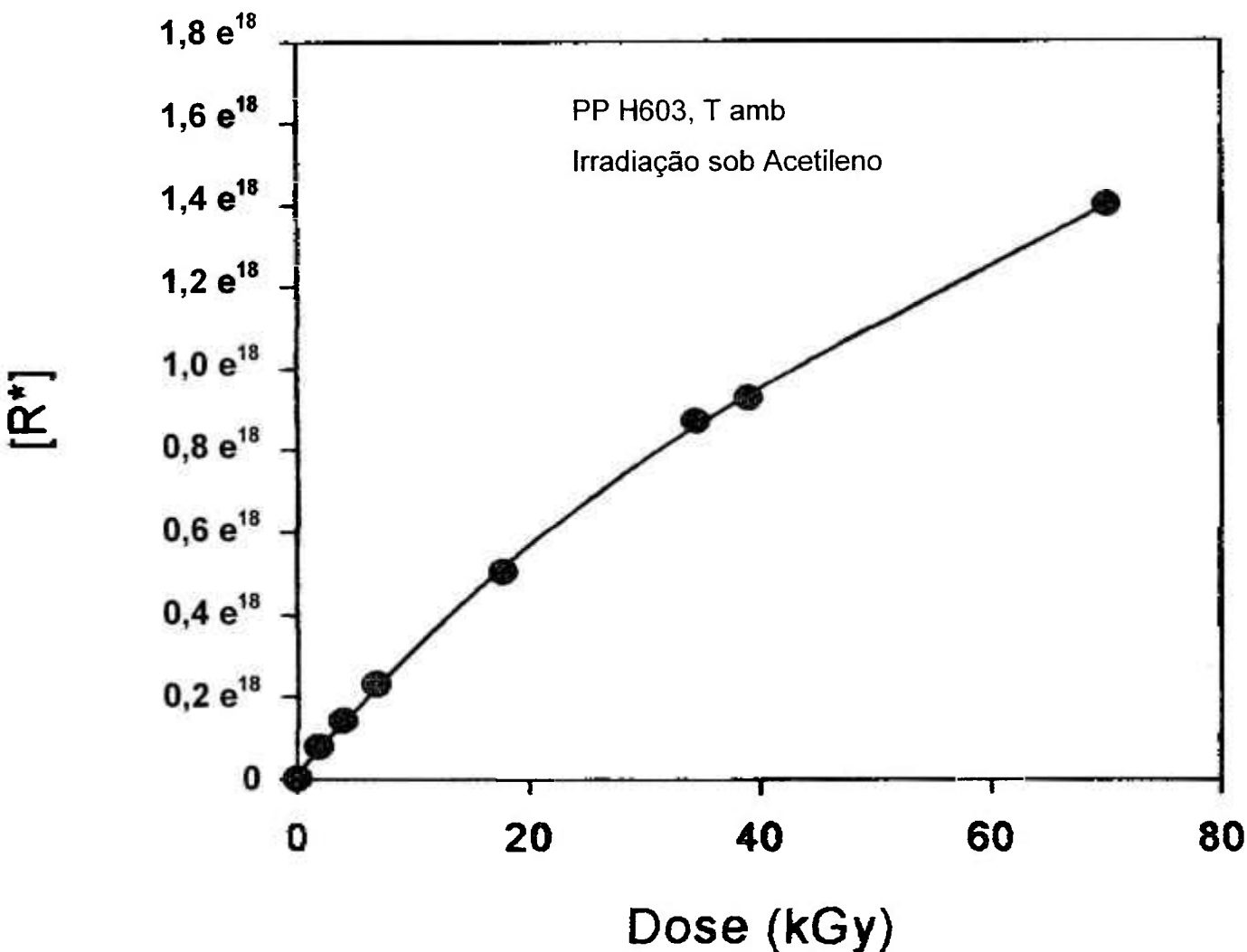


Figura 5:18. Concentração total de radicais em função da dose em amostras de PP irradiadas sob acetileno à temperatura ambiente.

A reação muito rápida do acetileno com os radicais alquila e alila formando um outro radical conjugado nos leva a crer que o resultado seria a simples substituição de alquilas ou alilas por polienilas, mantendo o número total. Porém, os dados anteriores de decaimento de radicais mostram que o radical

polienila é estável comparado aos outros. Portanto as reações de terminação não são favorecidas para os radicais polienilas formados a partir do acetileno.

5.3.5 Rendimento químico

O valor G para a formação de radicais no PP é definido como o número de espécies formadas ou destruídas por 100eV de energia depositada pela radiação.

Tabela 5.3. Valor G para a formação de radicais em PP irradiado sob condições diversas.

Amostra	Irradiação	Concentração total de radicais a 40kGy	G(R*)
PP H603 esferas	300K, vácuo	$5,1 \text{ e}^{17}$	0,168
	77K, vácuo	$4,0 \text{ e}^{18}$	1,588
	300K, acetileno	$1,0 \text{ e}^{18}$	0,398

A Tabela 5.3 mostra a concentração dos radicais formados na irradiação do PP a 40 kGy. A partir destas concentrações o valor G para a formação de radicais pode ser calculado. Desta tabela pode-se verificar, quantitativamente, que a irradiação sob atmosfera de acetileno contribui para o aumento da criação de radicais, durante a irradiação do PP, conforme discutido no item anterior.

5.3.6 Irradiação sob acetileno e estabilidade radicalar

Na

Polipropileno irradiado a temperatura ambiente

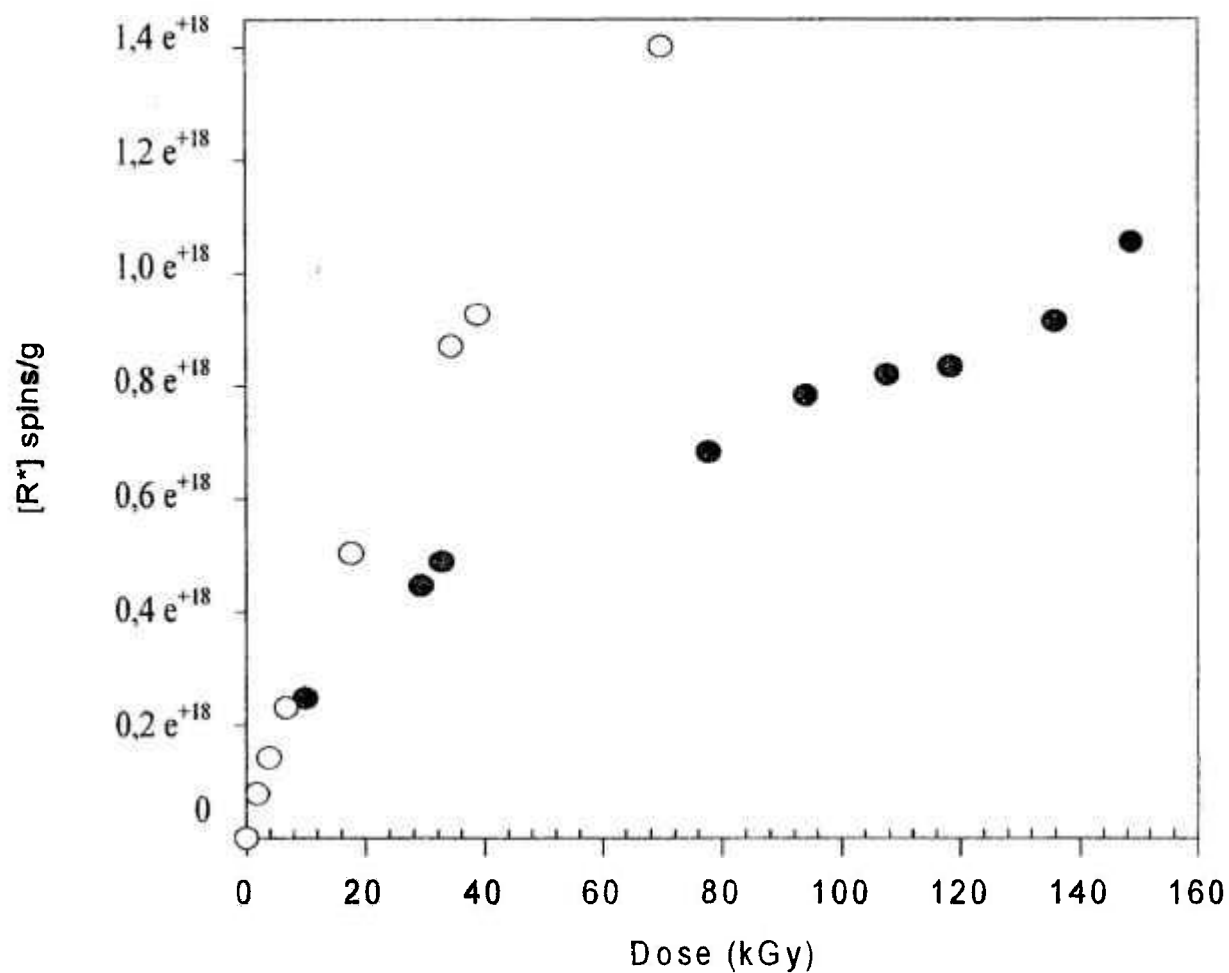


Figura 5.19 está mostrada a concentração de radicais do PP irradiado à temperatura ambiente sob vácuo e sob acetileno.

Polipropileno irradiado a temperatura ambiente

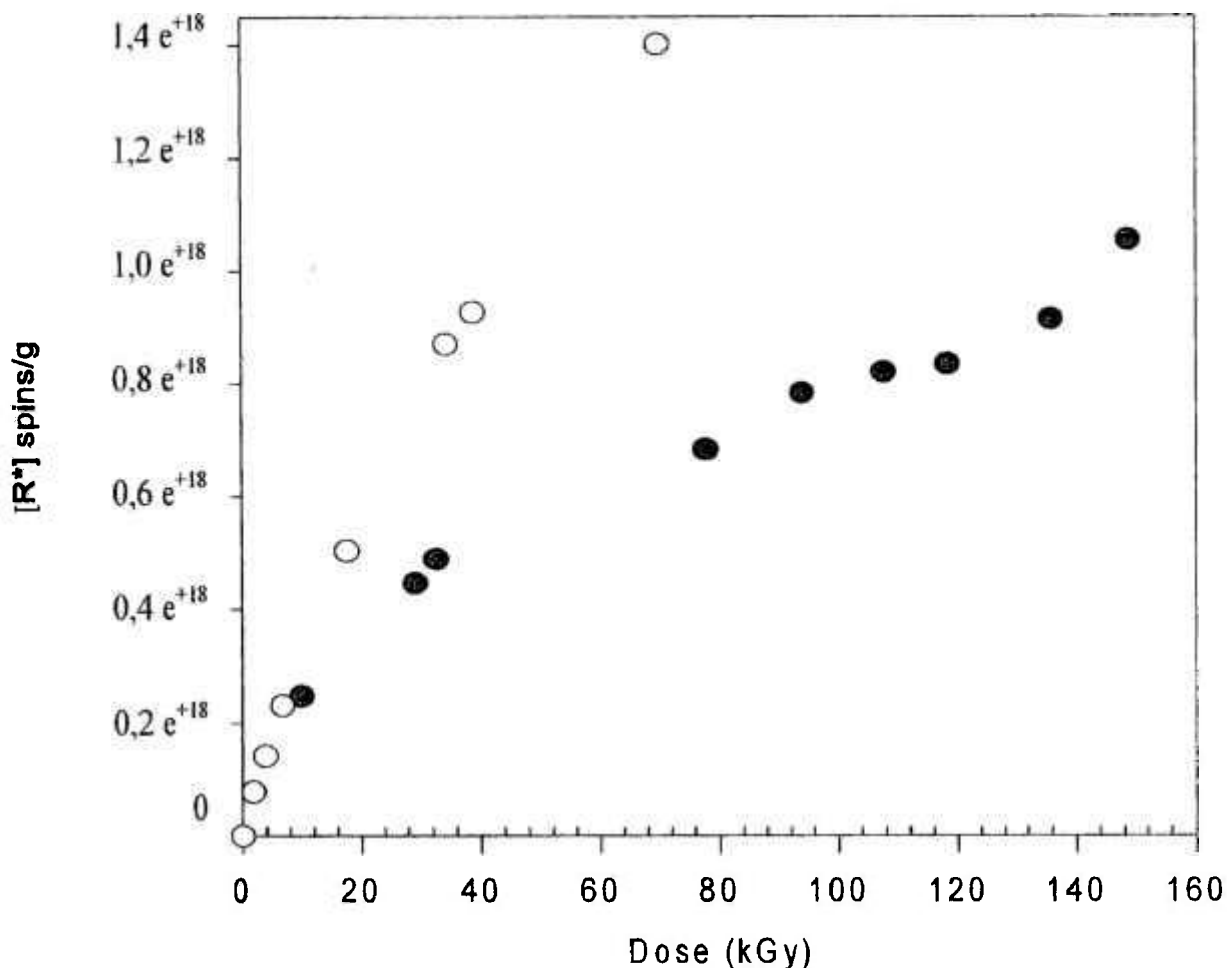


Figura 5:19. Concentração de radicais em amostras de PP H603 irradiadas [●]sob vácuo e [○] sob acetileno.

Jones e colaboradores⁵⁵ também observaram o aumento do sinal de ESR em polietileno irradiado sob acetileno, atribuindo o fato à formação de radicais intermediários resultantes da interação do acetileno com os radicais do polímero. Como foi discutido anteriormente, o aumento gradual da temperatura no PP irradiado a 77K, possibilita a movimentação das cadeias e a detecção de outros radicais ainda presentes na amostra como pode ser visto nos espectros da Figura 5:11. Além disso, conforme o aumento da temperatura, cresce a possibilidade de recombinação desses radicais, levando ao aparecimento do espectro dos radicais polieno e a redução da concentração dos radicais totais.

5.3.7 Decaimento dos radicais com o tempo e a temperatura

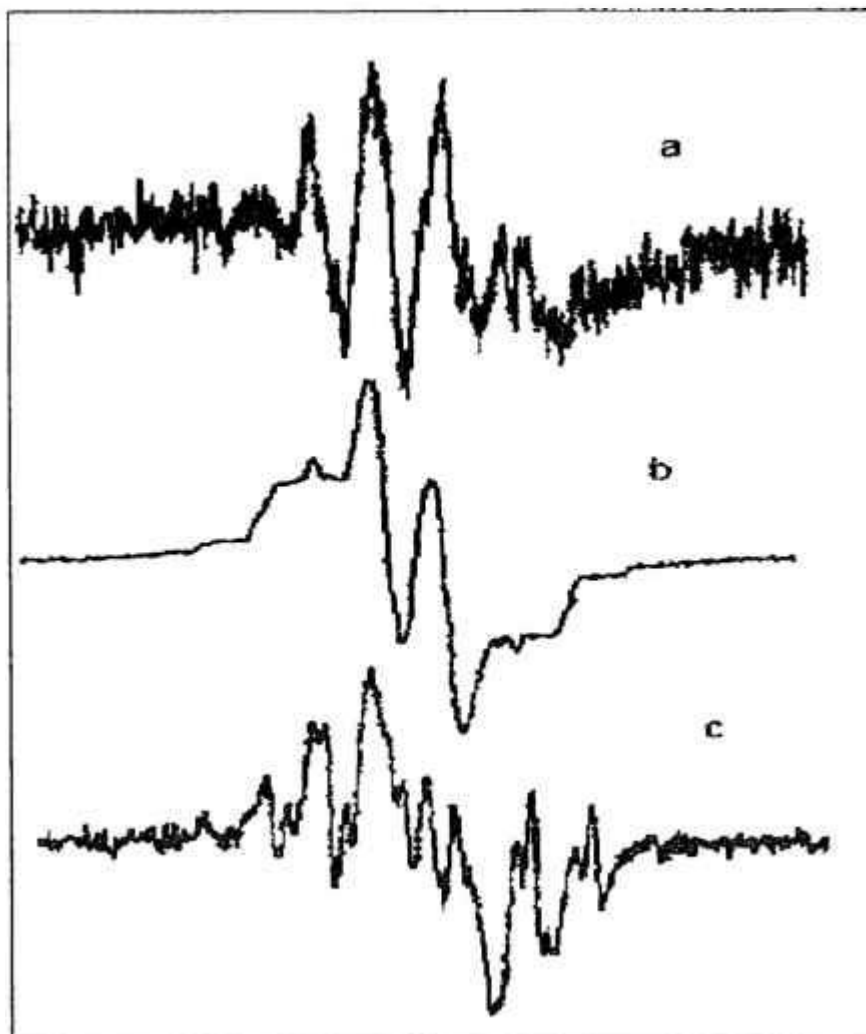


Figura 5:20. Resultado da subtração dos espectros ESR do PP irradiado a 77K e medido a diferentes intervalos de temperaturas. [a] 140 – 160K; [b] 140 – 300K; [c] 320 – 403.

O processo IPEN é baseado na irradiação sob atmosfera inerte ou reativa, seguida de pós-polimerização sob atmosfera reativa associada às etapas de recombinação e terminação (pós-polimerização). Portanto é essencial o estudo do decaimento com o tempo e a temperatura.

Para o PP irradiado a 77K e analisado por ESR a temperaturas crescentes se esperava que os espectros das amostras de PP mostrassem que no início do aquecimento o radical que mais se perde seja do tipo alquila, representado por

um tripleto bem acentuado, como mostra a Figura 5:20a que representa a diferença entre o espectro a 140K e 160K. Isto é, determinou-se o espectro de ESR a 140K aqueceu-se a amostra e determinou-se novamente a 160K. Como o espectro a 140 é mais intenso que o a 160K. Subtraiu-se um pelo outro com a finalidade de se determinar qual a mudança dos tipos de radicais presentes.

Já a uma temperatura mais elevada, na qual há possibilidade de maior movimentação das cadeias, pode ser observada uma justaposição entre o espectro a 77K, atribuído basicamente aos radicais alquila, e um espectro mais largo típico das alilas ou polienilas (Figura 5:20b).

Com o aumento da temperatura, observa-se que radicais peroxídicos vão se modificando, restando, a temperaturas mais altas os radicais do tipo polieno. Portanto, a subtração do espectro a 320K que ainda contém alquilas e alilas e o espectro a 130°C que contem apenas polienos, mostra uma característica típica dos alquilas (Figura 5:20c). Já para as amostras irradiadas sob acetileno, observamos praticamente apenas radicais do tipo polieno mesmo na diferença entre espectros (figura não mostrada).

Na Figura 5:21 é mostrada a concentração do total de radicais, a concentração dos radicais alquilas, bem como dos radicais alilas, em unidades arbitrárias. Novamente, as concentrações destes radicais foram estimadas pela variação dos picos 1 e 2 mostrados na Figura 5:11b e devem ser analisadas apenas de forma qualitativa. Além disso, quando começam a surgir os radicais polieno, mostrando um singleto "largo", a medida dos picos em questão é menos acurada, uma vez que pode haver alguma sobreposição no espectro.

Os radicais livres se aniquilam mais rapidamente em três regiões, a aproximadamente 170K, 260K e 300K. À temperatura de transição vítrea do PP (300K), pode ser observado com clareza o aumento da mobilidade das moléculas. É uma forma elegante de se constatar a significação da transição vítrea. A taticidade do polímero afeta a natureza e o comportamento dos radicais armadilhados, pois a taticidade determina parcialmente a mobilidade das moléculas do PP.

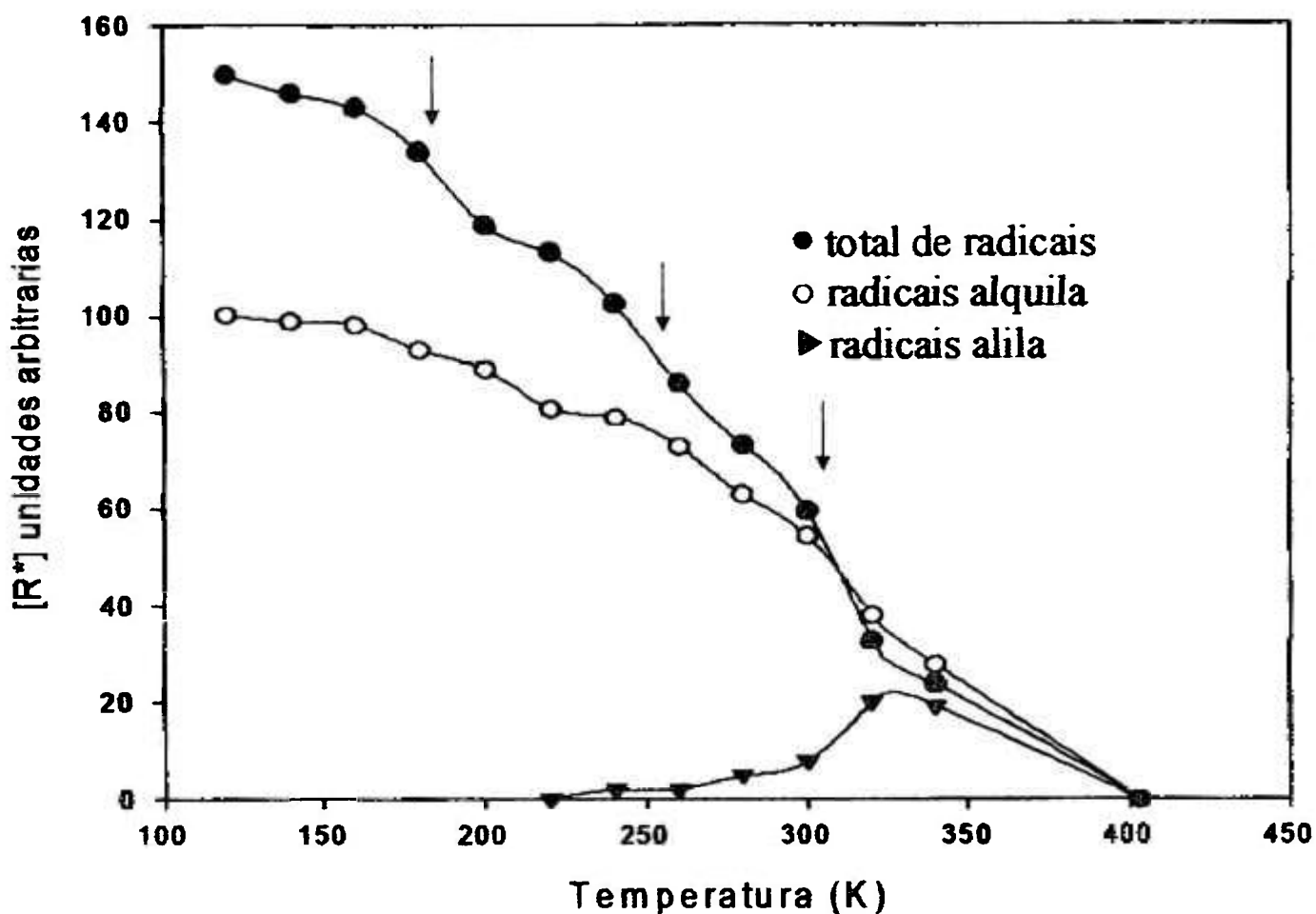


Figura 5:21. Concentração dos radicais alquila, dos alila e do total dos radicais em função da temperatura.

O decaimento dos radicais com o tempo a temperaturas de interesse do processo de produção do HMSPP foi estudado por meio da irradiação das amostras a 300K, aquecimento por cerca de uma hora a 68°C (que é a temperatura de recombinação usada no processo) e aquecimento a 130°C (temperatura de terminação).

5.3.8 Efeito do tratamento térmico nas reações de terminação.

Na Figura 5:22 está mostrada a variação do pico de maior intensidade do espectro às temperaturas de 340K e 403K, durante aproximadamente 1h para simular o tratamento térmico (TT) utilizado no processo IPEN.

Polipropileno irradiado em vácuo

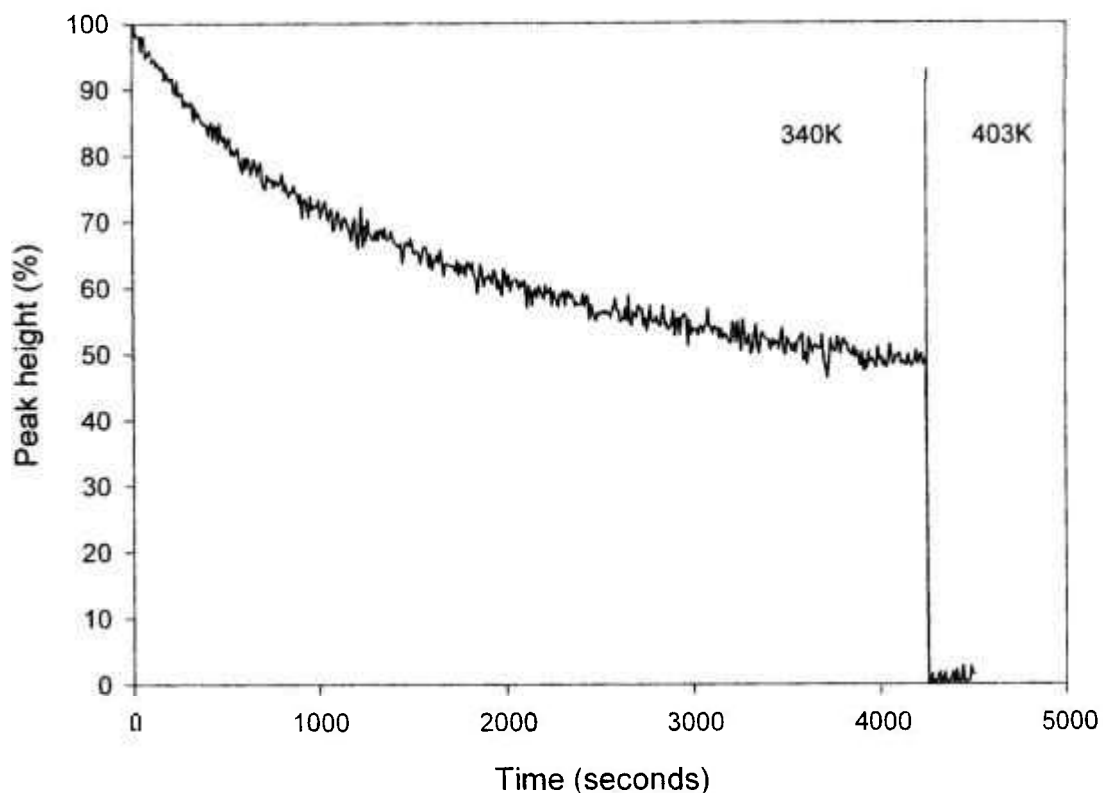


Figura 5:22. Altura do pico obtida a partir do espectro de ESR do PP em função do tempo e com um aumento brusco de temperatura.

Observa-se que a 340 K ocorre a redução gradual do número de radicais, representado pela redução da altura relativa do pico, tendendo para a estabilização após 1h. Já a 403 K, a redução é praticamente imediata, não havendo variação após o aumento da temperatura. Portanto, a segunda etapa de aquecimento pode ser reduzida tanto no que tange ao tempo de TT quanto à temperatura de TT.

Este resultado confirma a estratégia adotada de tratamento térmico em duas etapas, correspondentes a recombinação e a terminação, pois à

temperatura de 340 K ocorre a recombinação lenta dos radicais e a 403 K ocorre a terminação rápida dos radicais restantes.

5.3.9 Cinética de decaimento

A concentração total de radicais em função do tempo para amostras de PP H603 virgem e enxertado com acetileno, irradiados com a mesma dose (5 kGy) à temperatura ambiente sob vácuo e acetileno está mostrada na Figura 5:23. A amostra de PP enxertado foi preparada segundo o processo IPEN, i.e., irradiada sob acetileno e TT sob acetileno.

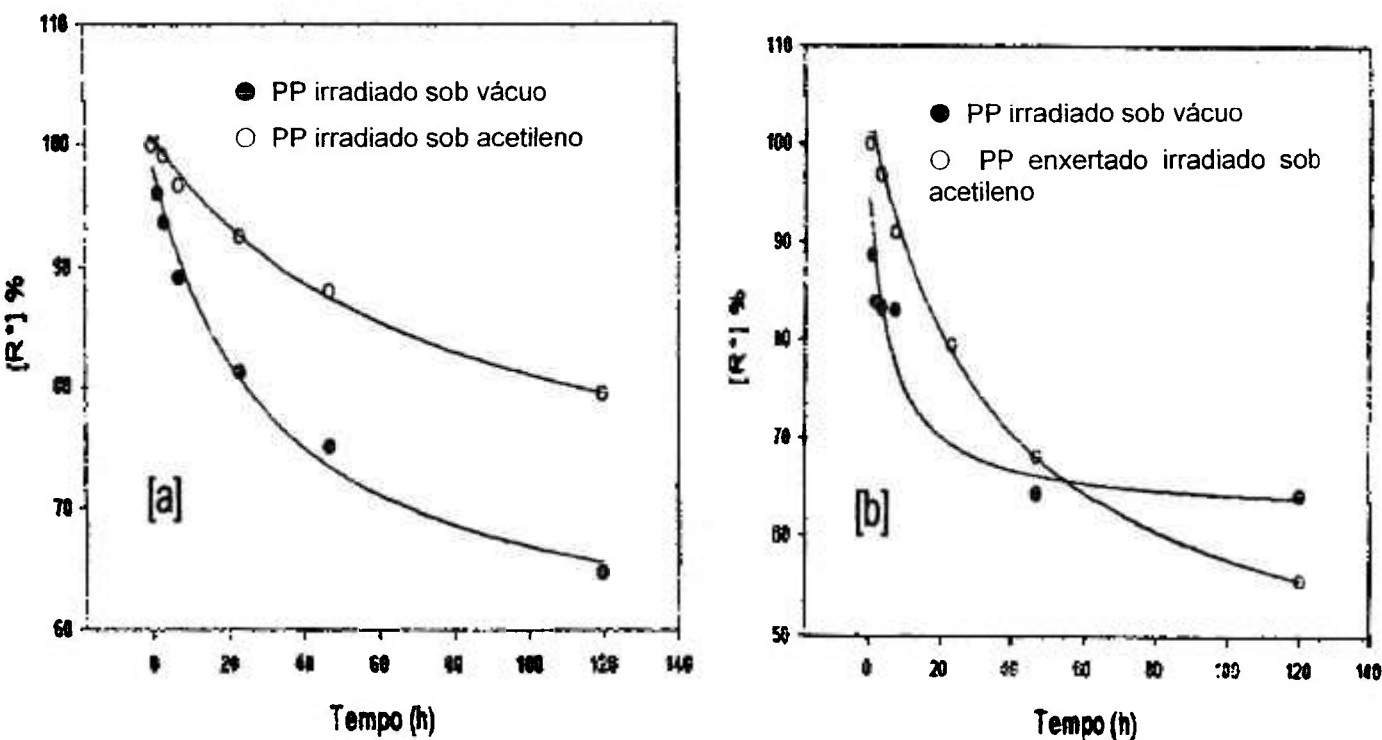


Figura 5:23. Concentração dos radicais em função do tempo para o PP irradiado sob acetileno com o PP irradiado sob vácuo [a] e PP enxertado [b].

A partir deste experimento pode-se observar diretamente o efeito efetivo de estabilização do acetileno, pois, como já foi visto, os radicais se transformam imediatamente em radicais polienilas que são muito mais estáveis.

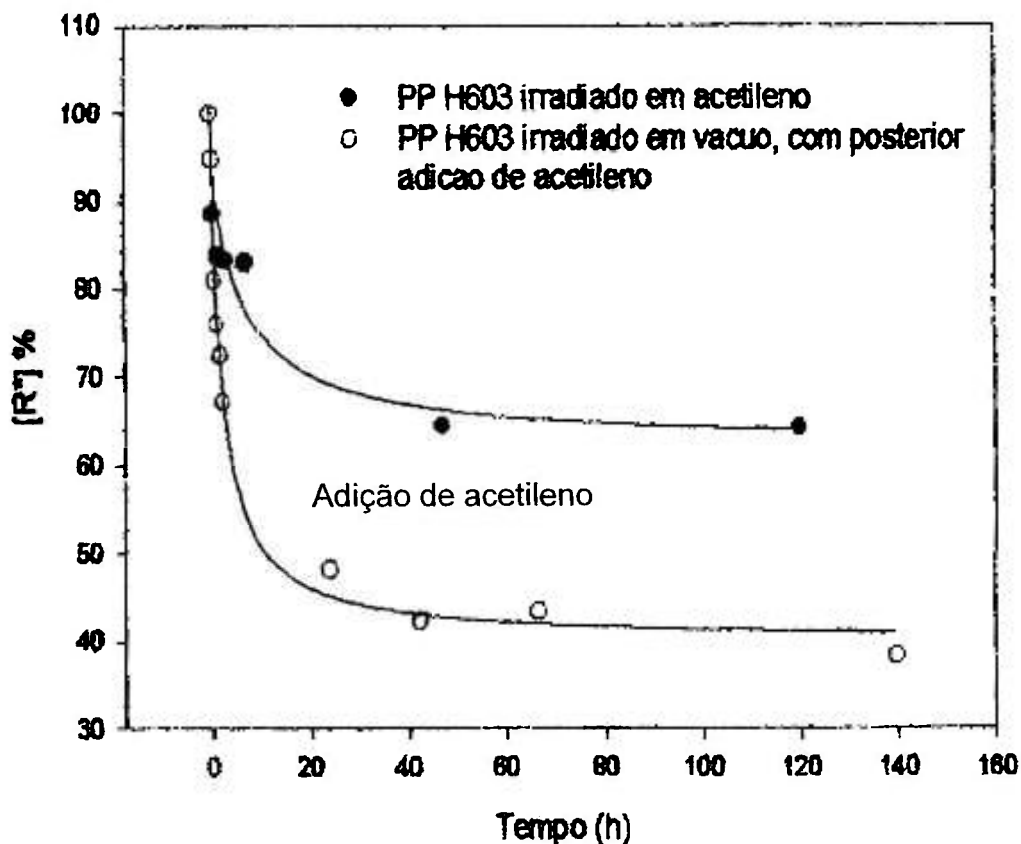


Figura 5:24. Concentração total de radicais do PP irradiado sob acetileno e o PP irradiado sob vácuo com posterior adição de acetileno, em função do tempo.

Pode-se observar na Figura 5:23 que a estabilidade dos radicais com o tempo, mantidos à temperatura ambiente, varia conforme o processo utilizado. Já na Figura 5:24 está mostrada a concentração do total de radicais com o tempo para amostras preparadas e irradiadas de forma idêntica; porém, com adição ou não de acetileno durante a fase de decaimento dos radicais.

Na amostra em que o acetileno foi adicionado após a irradiação sob vácuo, vemos uma redução acentuada dos radicais inicialmente e sua estabilização a uma concentração inferior à da amostra já irradiada sob atmosfera de acetileno. Isso se deve basicamente à alta taxa de combinação dos radicais do PP com o acetileno imediatamente após a adição ao sistema, e a estabilização na medida em que se formam os radicais polieno.

5.3.10 Efeito do tempo de permanência sob acetileno.

É importante ter em mente que no processo IPEN, uma das etapas da preparação de amostras de PP consiste em deixar a amostra sob pressão de uma atmosfera de acetileno para permitir a total difusão do gás no interior da fase amorfa do PP. Portanto, diferentes tempos de “banho” de acetileno foram estudados. Os espectros do PP irradiado com dose de 12kGy, variando o tempo de presença sob acetileno previamente à irradiação estão mostrados na Figura 5:25.

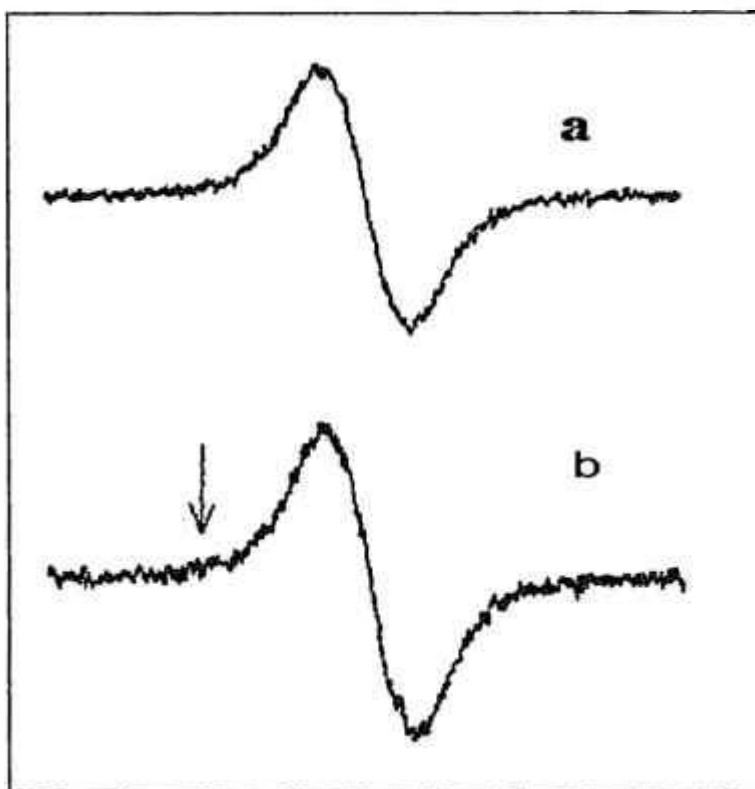


Figura 5:25. ESR do PP irradiado com prévia imersão sob acetileno;[a] dois dias; [b] 5 horas.

Vemos que ambos os espectros apresentam a forma do polieno, porém é possível identificar nos espectros das amostras com menos tempo de imersão sob acetileno traços dos outros radicais do PP. Possivelmente, há sempre uma

sobreposição em todos os espectros, porém, relativamente menor nos espectros com menor tempo de difusão.

5.3.11 Efeito do tempo de imersão sob acetileno

Na Tabela 5.4 estão apresentadas as concentrações totais dos radicais para diferentes tempos de difusão do acetileno, medidos após a irradiação e após 2 dias. Pode-se confirmar o efeito da difusão do acetileno, tanto na eficiência para produção de radicais, como para a estabilidade pós-irradiação dos mesmos a partir da Tabela 5.4.

Tabela 5.4. Concentração total de radicais em função do tempo de exposição prévia ao acetileno, após a irradiação e passado dois dias.

Amostra de PP H603	Tempo de imersão sob C_2H_2 previamente à irradiação	$[R\cdot]$, normalizado para a amostra H603-1, $t=0$ (%)	$[R\cdot]$ dois dias após a irradiação (%) - ($[R\cdot]_{t=0} = 100\%$)
1	2 dias	100	64,7
2	1 dia	85	58,0
3	10h	85	-
4	5h	81	52,4
5	0h	82	54,0

A Figura 5:26 [a, b, c e d] mostra os espectros do PP enxertado em processo (HMSPP) piloto e re-irradiado para possível detecção do espectro ESR. Vemos na Figura 5:26 (a) e (b) que as amostras apresentam um espectro com pico central já bastante alargado, mesmo com doses baixas, indicando a presença de um sistema com duplas ligações conjugadas, resultantes do processo.

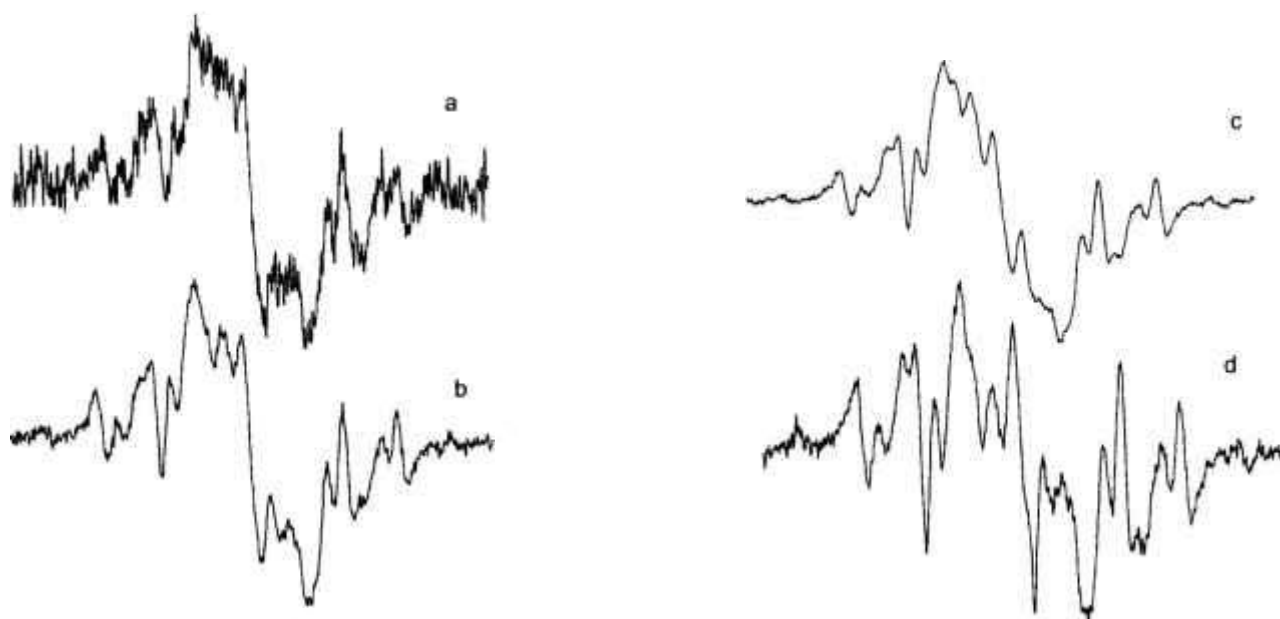


Figura 5:26. Espectros de ESR do PP enxertado segundo as condições da Tabela 5.4 e do PP H603 irradiados (a) – amostra 1, irradiado sob vácuo, dose 5,5kGy. (b) – amostra 2, irradiado sob vácuo, dose 5,5kGy. (c) - PP virgem, irradiado sob vácuo, dose 78kGy. (d) - PP virgem, irradiado sob vácuo, dose 10kGy.

Pode-se observar a partir da Figura 5:26 que o PP enxertado e re-irradiado apresenta um espectro alargado com um predominância clara dos radicais tipo polieno (a) e (b). Este espectro mais alargado aparece em (c) para a amostra de PP virgem irradiado com doses altas (78 kGy); porém, com doses mais baixas, os picos relativos aos radicais alquila e alila são ainda totalmente distintos (d).

A concentração total de radicais para a amostra 1 (2 dias sob acetileno) da Tabela 5.4 em função do tempo para duas temperaturas está mostrada na Figura 5:27.

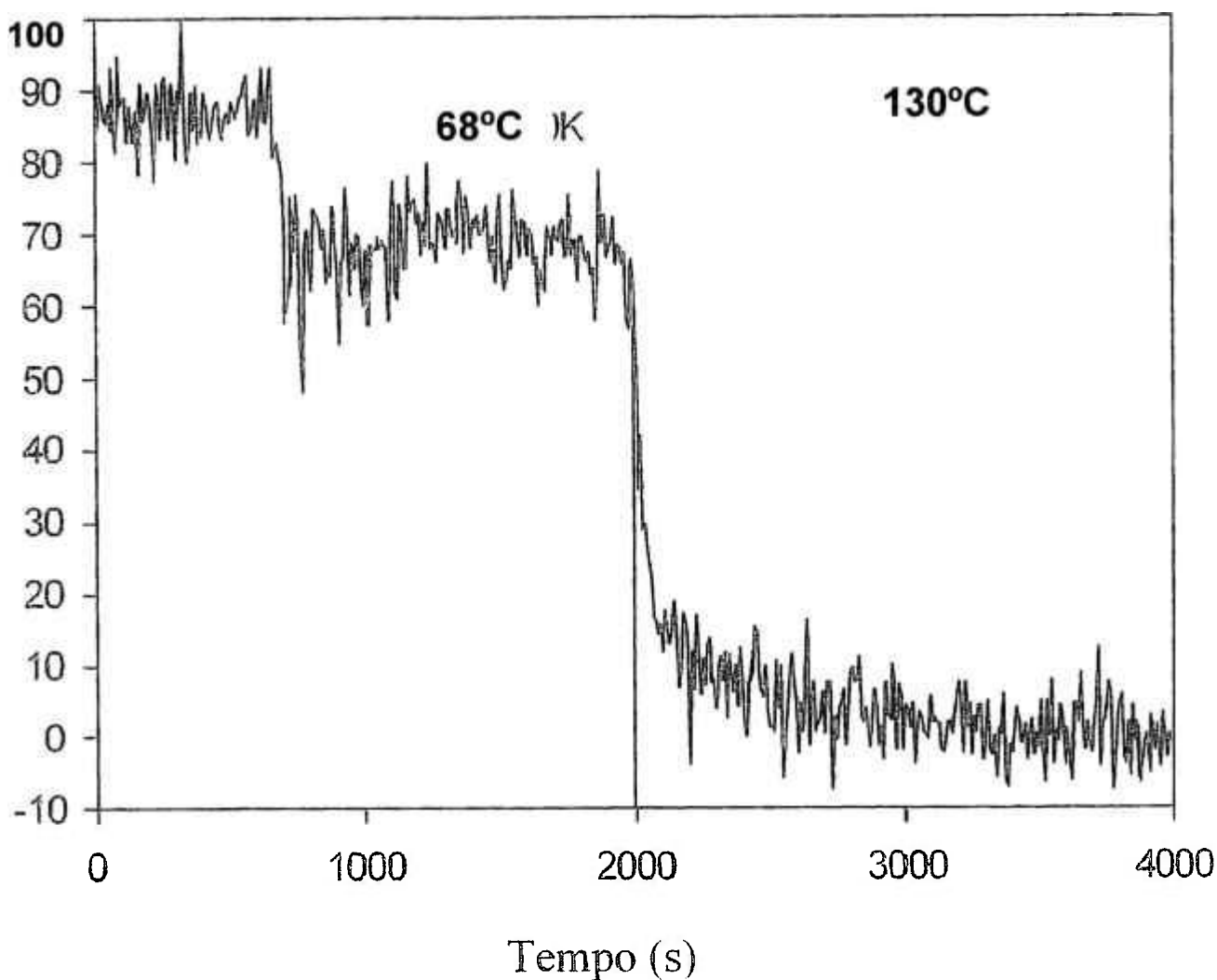


Figura 5:27. Total de radicais em função do tempo e duas temperaturas para a amostra 1 da Tabela 5.4 (preparada com imersão de dois dias antes da irradiação).

Houve uma maior difusão do gás no grão, para a amostra 1 que ficou sob banho de acetileno durante dois dias antes da irradiação, permitindo a formação de maior quantidade de radicais e, também, de mais radicais do tipo polieno, que são mais estáveis. Se a quantidade de radicais presentes for comparada para amostras processadas com TT equivalentes, mas sendo uma o PP irradiado após imersão sob acetileno durante dois dias e a outra o PP com poucos minutos previamente à irradiação, verifica-se que a quantidade de radicais presentes após o TT é maior no primeiro caso.

Já a amostra 4 da Tabela 5.4 que ficou 5h sob acetileno antes da irradiação foi submetida a um TT com elevação gradual de temperatura. Na Figura 5:28 está apresentada a concentração total dos radicais formados em função do aumento gradual da temperatura. Observa-se uma quantidade final de radicais maior do que a da amostra tratada termicamente (à temperatura de 130°C) em duas etapas.

Os radicais da amostra 4 que foram deixados decair após irradiação com aquecimento lento tiveram comportamento um pouco mais estável pois se apresentavam em maior quantidade a 130°C. Para se entender e confirmar a difusão do acetileno foram realizadas medidas de “raios-X por espectroscopia de fotoelétrons” (XPS) na superfície e no meio dos grãos.

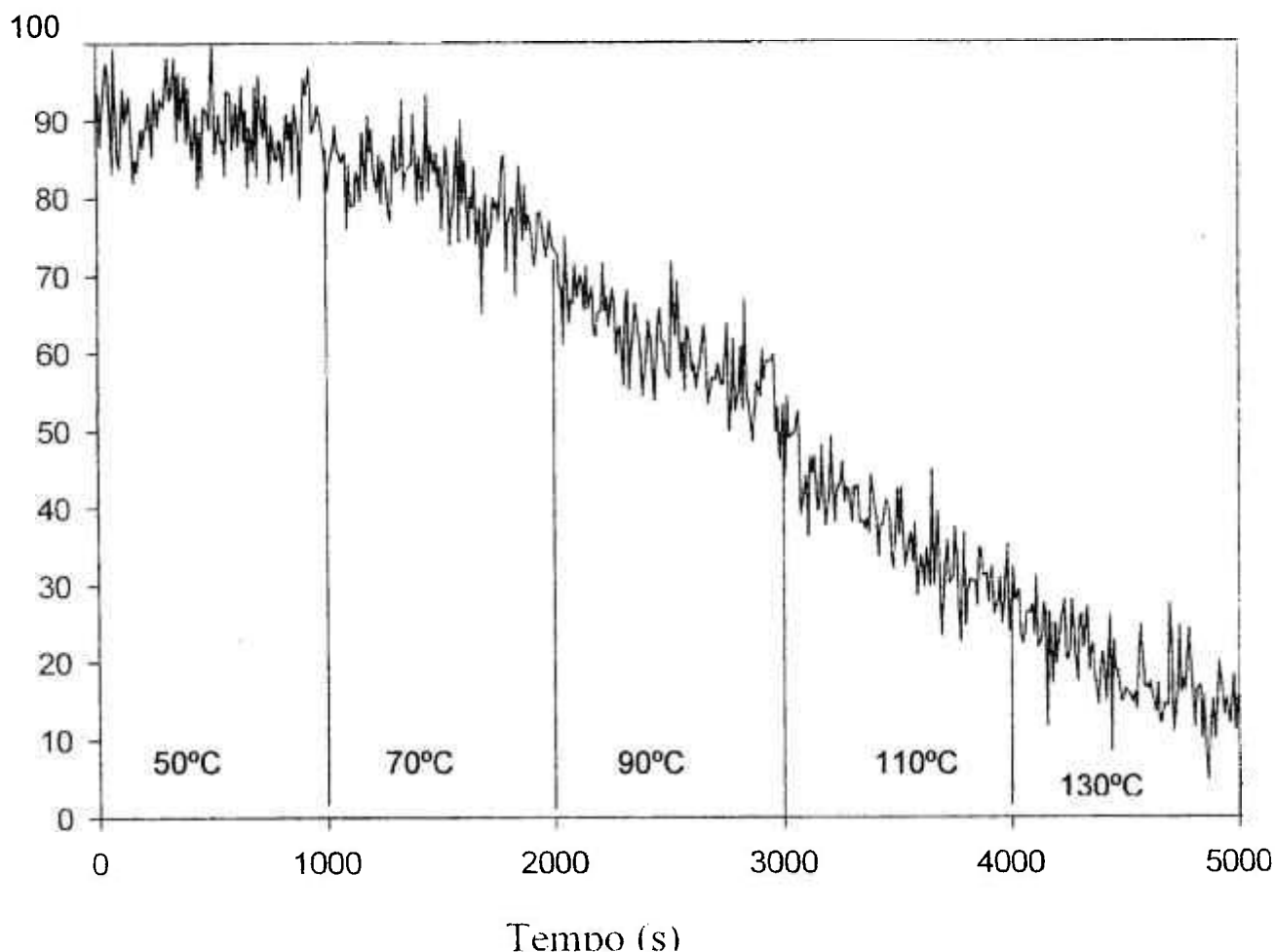
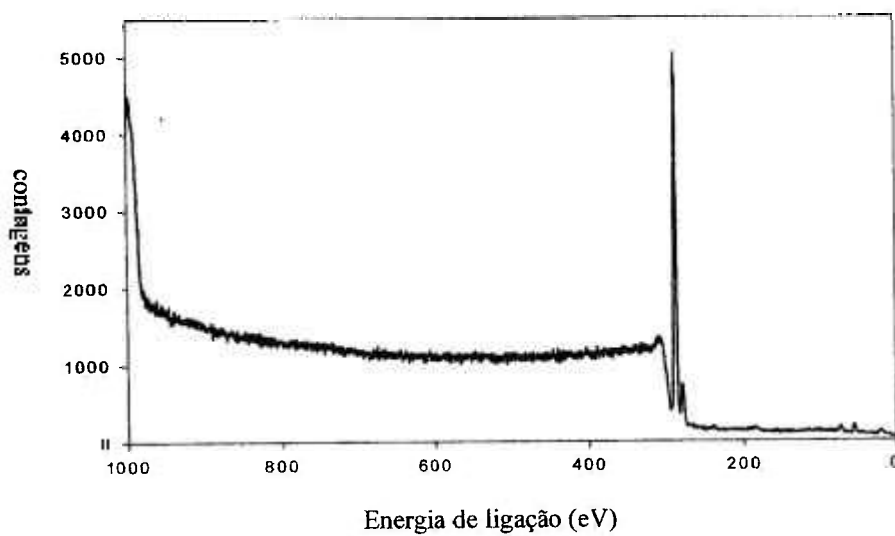
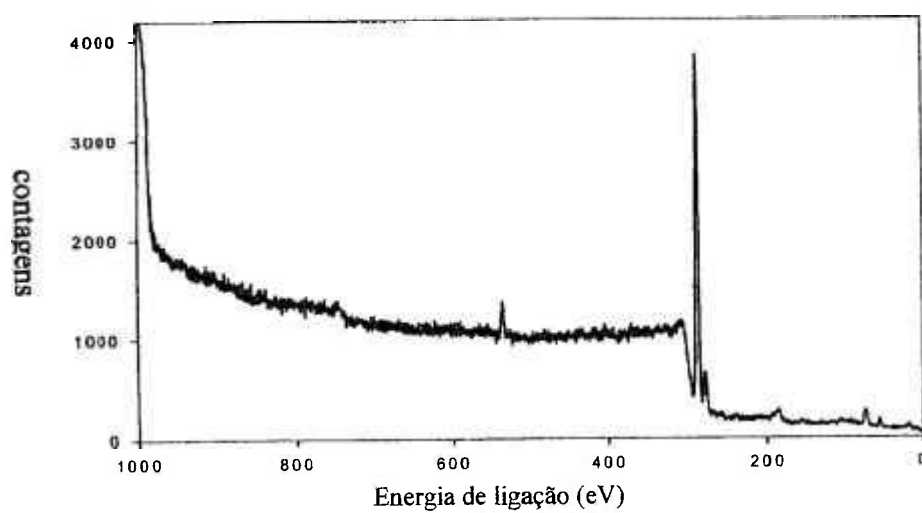


Figura 5:28. Decaimento de radicais em função do tempo a várias temperaturas para a amostra preparada com imersão de dois dias antes da irradiação.

5.4 Caracterização do HMSPP

5.4.1 Localização das insaturações por XPS

As insaturações não são mensuráveis pela técnica de XPS, portanto foi necessário destruir a dupla ligação com a adição de um átomo de halogênio fortemente oxidante como o Br, de forma a possibilitar a medida direta da concentração de bromo e relacioná-la com a concentração de duplas ligações.

PP H603 reagido com Br₂Figura 5:29. XPS do PP H603 reagido com Br₂.HMSPP reagido com Br₂Figura 5:30. XPS do HMSPP reagido com Br₂.

Na Figura 5:29 está mostrado o espectro de XPS do PP H603 virgem reagido com Br₂ e na Figura 5:30 está mostrado o espectro XPS do HMSPP reagido com Br₂. O HMSPP usado nesta análise foi a amostra 2 do TREF. Pode-se observar que a quantidade de reações formadas que podem resultar no aumento da resistência do fundido (RF) é muito pequena. O oxigênio é proveniente, provavelmente, de uma pequena contaminação do gás ou no processo. As medidas de XPS referem-se à superfície da amostra. As medidas no meio da amostra foram realizadas por através de um corte no grânulo de PP. A Tabela 5.5 mostra a quantidade percentual de Br presente nas amostras, tendo como 100% a soma do total de C, O e Br.

Tabela 5.5. Quantidade de C, O e Br nas amostras de H603 obtidas pelo processo IPEN sob diferentes condições.

Amostra	Condição de preparação	Quantidade (%)			
		C	O	Br	Total
H603 (esfera)	E Sem irradiar	99,73	~0	0,27	100
1	Grânulo 12,5 kGy sob acetileno.	96,1	2,7	1,1	100
2	Grânulo 12,5 kGy sob acetileno	95,7	3,2	1,0	99,9
3	Esfera, 12,5 kGy sob acetileno e pelotizada após a extrusão	97,0	2,3	0,7	100
4	Esfera, 12,5 kGy sob acetileno e pelotizada após a extrusão	95,9	3,2	0,9	100
5	Grânulo irradiado após dois dias sob acetileno e duas etapas de aquecimento.	96,0	2,8	1,2	100
6	Grânulo irradiado após 5h sob acetileno e duas etapas de aquecimento.	95,9	2,7	1,4	100

A quantidade percentual de Br presente nas amostras está mostrada na Tabela 5.5, tendo como 100% a soma do total de C, O e Br. A diferença de concentração de C, O e Br na superfície e no centro das diferentes amostras de PP está mostrada na Tabela 5.6. A comparação das medidas na superfície e no meio do grão para as amostras com diferentes tempos de imersão sob acetileno e TT permite estimar a eficácia do período de difusão do acetileno no PP. Com base na Tabela 5.5 e na Tabela 5.6 podemos observar:

1 – Surpreendentemente, o valor de insaturações varia muito pouco na superfície de todas as amostras, mostrando que a quantidade de reações ocorridas é semelhante sob todas as condições testadas. Uma possível explicação é que a reatividade e a concentração de acetileno são muito baixas, gerando poucas duplas enxertadas. Além disso, os radicais alilas se convertem em polienilas, tornando o número de sítios de reação muito baixos.

Tabela 5.6. Comparação da concentração de C, O e Br na superfície e no centro das diferentes amostras de PP

Amostra	H603 E-1		H603 E-4		H603 E-5	
	Superfície	Meio	Superfície	Meio	Superfície	Meio
condição	PP irradiado após dois dias de imersão sob acetileno, TT em duas etapas		PP irradiado após 5h de imersão sob acetileno, TT em duas etapas		PP irradiado imediatamente após a adição de acetileno, TT gradual	
C	96,0	97,0	95,9	96,4	-	96,5
O	2,8	2,3	2,7	3,0	-	2,5
Br	1,2	0,6	1,4	0,6	-	0,96
Total	100	99,9	100	100	-	99,96

2 – Mesmo nas amostras com diferentes tempos sob acetileno previamente à irradiação, não percebemos variações significativas na superfície, o que pode levar à conclusão de que apenas a presença de acetileno durante a irradiação já seria suficiente para provocar as reações em questão. Por outro lado, os resultados de ESR mostram que a estabilidade da amostra irradiada após dois dias de imersão sob acetileno é maior do que da irradiada após curto período de tempo no gás. Talvez isto seja resultado do maior número de ligações conjugadas do sistema.

3 – As medidas realizadas no meio dos grãos também variam pouco para as amostras com diferentes tempos de imersão no acetileno previamente à irradiação. Porém, para a amostra que foi aquecida gradualmente, observamos um aumento da quantidade de Br detectado no meio da amostra. Isto está de acordo com a maior estabilidade dos radicais observada no espectro realizado em ESR, mesmo para esta amostra que foi irradiada imediatamente após a adição de acetileno. O aumento gradual da temperatura deve ajudar a difusão do gás no polímero, privilegiando a reação do acetileno com o PP em maior profundidade no grão.

5.4.2 Determinação da estrutura química do HMSPP

O estudo da estrutura molecular do PP e do HMSPP foi realizado por meio do fracionamento das amostras em solução e eluição a temperaturas crescentes, processo de separação conhecido como TREF (***Temperature Rising Elution Fractionation***) conforme detalhado no item 4.2.5.4.

A Tabela 5.7 mostra as características reológicas de 3 amostras de PP que foram submetidas ao fracionamento por TREF, sendo cada uma das frações analisada por DSC, SEC e IR.

As amostras 2 e 3 foram preparadas pelo processo IPEN sendo as diferenças de RF função dos diferentes parâmetros de processo conforme

especificado na Tabela 5.7. Os resultados do TREF das 3 amostras estão apresentados na Figura 5:31.

Tabela 5.7. Especificação das amostras submetidas à análise por TREF.

Número da amostra	Tipo de PP	Método de preparação (processo IPEN)	IF [dg/min]	RF [cN]	Extensibilidade [cm/s]
1	PP virgem	Amostra de PP H603 esfera não submetida ao processo IPEN.	1,5	16,3	7,9
2	HMSPP	H603 esfera, dose de 20 kGy sob acetileno e TT sob acetileno.	3,3	96,2	10,9
3	HMSPP	H603 grânulo, dose de 12,5 kGy sob acetileno e TT sob acetileno	2,2	48,9	10,1

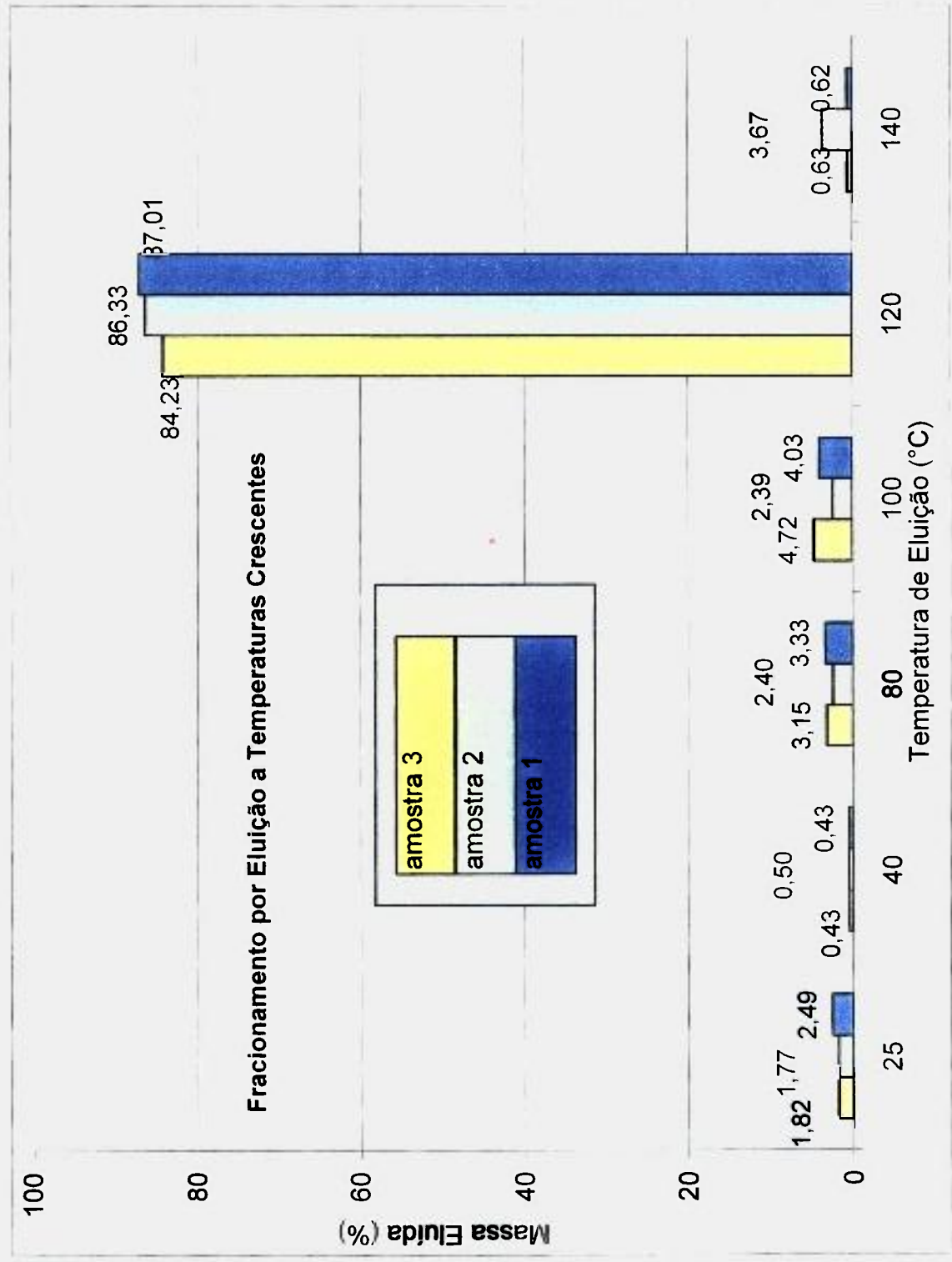


Figura 5:31. TREF das amostras 1, 2 e 3.

O resultado evidente é a semelhança entre o fracionamento das 3 amostras apesar das enormes diferenças de preparação e de propriedades reológicas. A conclusão direta é que, grandes alterações nos valores da RF do PP são funções de modificações estruturais em um número pequeno de moléculas.

Conforme mostrado no item 5.2, o principal efeito da radiação no PP, mesmo irradiado sob atmosfera de acetileno, é a degradação, principalmente para o PP sem antioxidantes. Portanto, as massas eluídas, sendo aproximadamente iguais para todas as frações, podem levar a se especular que deve haver uma certa compensação, isto é uma troca de massas, ou seja, fragmentos degradados das frações de maior massa molar passam a fazer parte das frações de menor massa molar e, por sua vez, fragmentos recombinados de frações de menor massa molar, ou seja, moléculas ramificadas se incluem nas frações de maior massa molar.

A fração 1 de todas as amostras é a que é eluída à temperatura mais baixa, 25°C. Portanto, seria de se esperar que ela fosse totalmente atática, pois apesar de o PP comercial ser predominantemente isotático, é conhecido que ele apresenta cerca de 5% de defeitos atáticos. A expectativa foi confirmada pela ausência de pico de fusão das amostras e também pela análise de IR.

A fração 2 não foi analisada por SEC ou DSC tendo em vista a pouca quantidade de PP no solvente eluído.

Vários fenômenos interessantes podem ser observados a partir dos resultados do TREF, são eles:

- A fração 1 das amostras 1, 2 e 3 contém moléculas totalmente atáticas e na Tabela 5.8, pode-se observar que a distribuição de massa molar da fração 1 da amostra 3 tornou-se bem mais estreita que a da fração 1 da amostra 1. É importante ressaltar que como são moléculas atáticas elas fazem parte exclusivamente de regiões amorfas. Portanto a degradação sofrida é efeito direto e exclusivo da radiação ionizante.

- A fração 1 da amostra 3 apresentou Mn equivalente à fração 1 da amostra 1; porém Mw foi 50% menor e Mz foi, também, 25% menor. Este resultado mostra que a radiação ionizante degrada preferivelmente as moléculas de maior massa molar.

Comparando-se os resultados de SEC de todas as frações das amostras 1,2 e 3 podemos construir a Tabela 5.8 a seguir:

Tabela 5.8. Relação de $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ e $\overline{Mz}/\overline{Mw}$ das diversas frações do TREF.

		Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
Fração 1	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	5,8	-	3,1
	$\overline{Mz}/\overline{Mw}$	5,1	-	2,3
Fração 3	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	6,3	2,8	3,6
	$\overline{Mz}/\overline{Mw}$	4,0	2,4	2,5
Fração 4	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	5,2	-	3,8
	$\overline{Mz}/\overline{Mw}$	3,6	-	2,8
Fração 5	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	5,7	4,1	5,4
	$\overline{Mz}/\overline{Mw}$	3,8	4,0	3,6
Fração 6	$\overline{Mw}/\overline{Mn}$	-	-	4,1
	$\overline{Mz}/\overline{Mw}$	-	-	3,8

- Pode-se observar que $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ das diversas frações da amostra 1 se situa entre 5,2 e 6,3. Portanto observa-se que as frações isotáticas apresentam DMM parecidas à da fração atática. Porém, observa-se uma diferença nos valores de Mz/Mw que se situam entre 3,6 e 4,0 a não ser para a fração atática com valor de 5,1. É interessante observar a tendência a redução da DMM para as moléculas de maior massa molar com função do aumento da ordem isotática para as frações da amostra 1, ou seja PP virgem. Sendo que nas amostras irradiadas a tendência é oposta apesar de não tão evidente. Se essa observação puder ser confirmada por mais experimentos poderia se concluir que as moléculas de maior massa molar são de alguma forma protegidas da degradação por estarem participando da estrutura cristalina.
- A fração 1 da amostra 3 mostra uma distribuição de massa molar muito mais estreita que a fração 1 da amostra 1, conforme seria de se esperar em uma amostra de polímero submetida a um processo degradativo. Porém, a ação degradativa da radiação parece menos intensa à medida que a ordem isotática e aumenta, conforme mostra a tendência de crescimento de Mw/Mn e Mz/Mw observada, principalmente, na fração 5.
- O mesmo fenômeno, porém em menor intensidade foi observada na amostra 2 quando comparamos as frações 3 e 5. A amostra 2 sofreu uma degradação mais intensa provavelmente por não conter estabilizante em sua estrutura.

A fração 3 da amostra 1 eluiu antes da fração 4; porém, a massa molar da fração 4 é equivalente à da fração 3. Isto indica que a fração 3 da amostra 1, ou seja, o PP H603 virgem tem alta concentração de moléculas atáticas de alta massa molar e portanto frágeis à radiação.

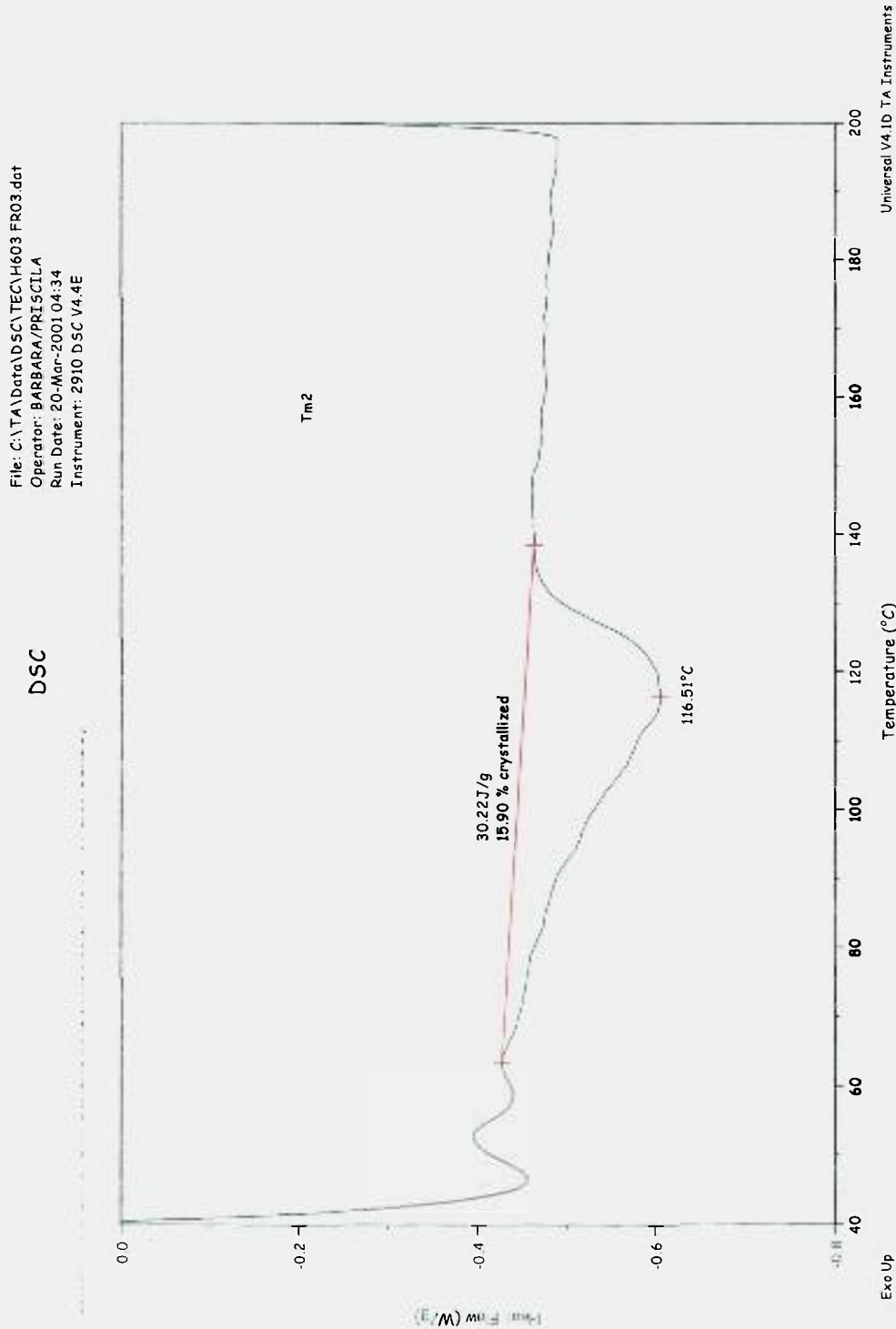


Figura 5:32. Termograma da segunda fusão fração 3 da amostra 1.

File: C:\TA\Data\DSC\TEC\H603 FR04.dat
Operator: BARBARA/PRISCILLA
Run Date: 20-Mar-2001 05:46
Instrument: 2910 DSC V4.4E

Sample: H603 FR04 # SAE 69/01
Size: 6.1000 mg
Method: 40/200/40/200°C, 10°C/min
Comment: AVALIACAO RADIACAO NAS FRACOES (PP PURO + PP IRRADIADO)

DSC

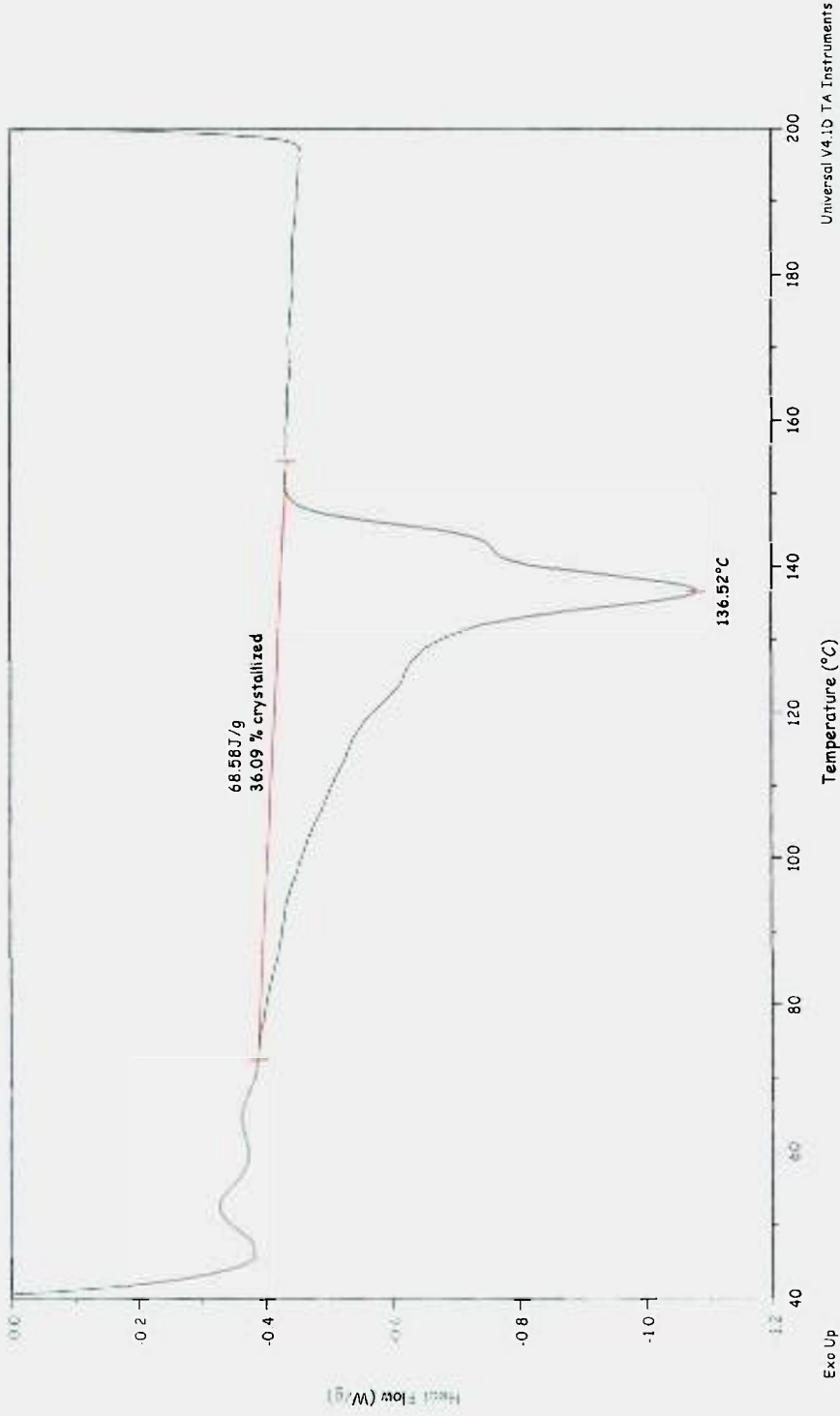


Figura 5:33. Termograma da segunda fusão da fração 4 da amostra 1.

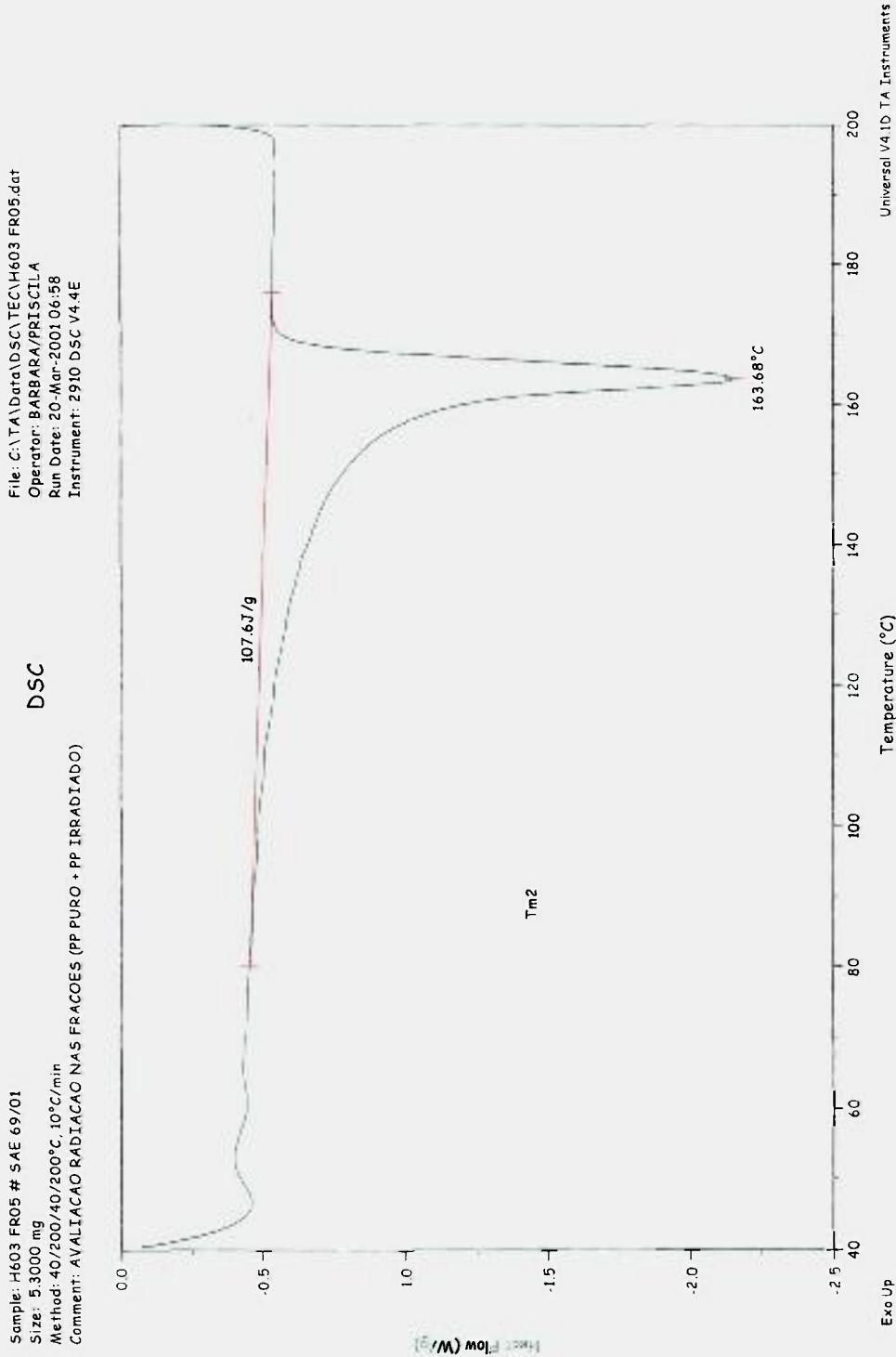


Figura 5:34. Termograma da segunda fusão da fração 5 da amostra 1.

DSC

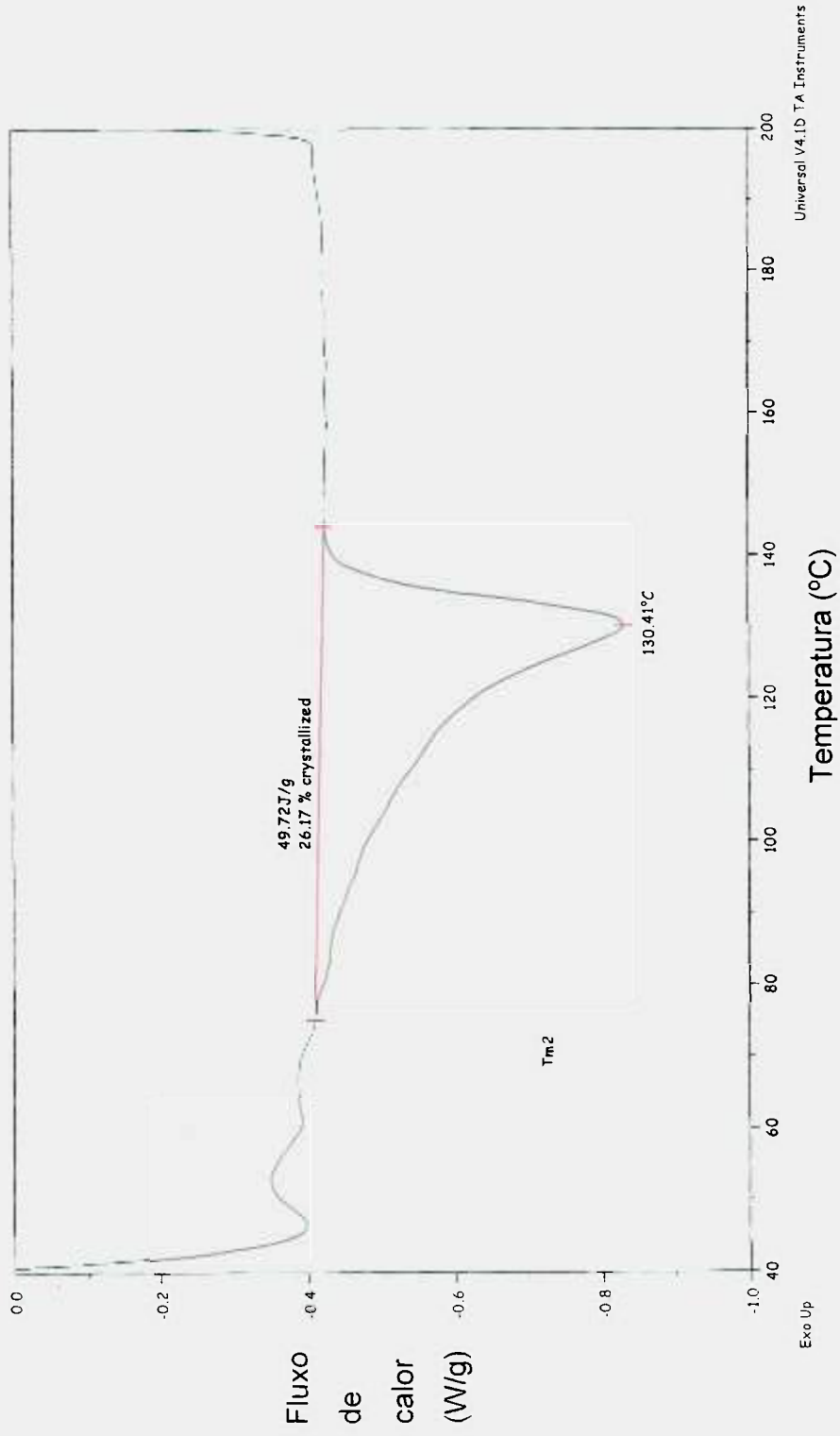


Figura 5:35. Termograma da segunda fusão da fração 3 da amostra 2.

DSC

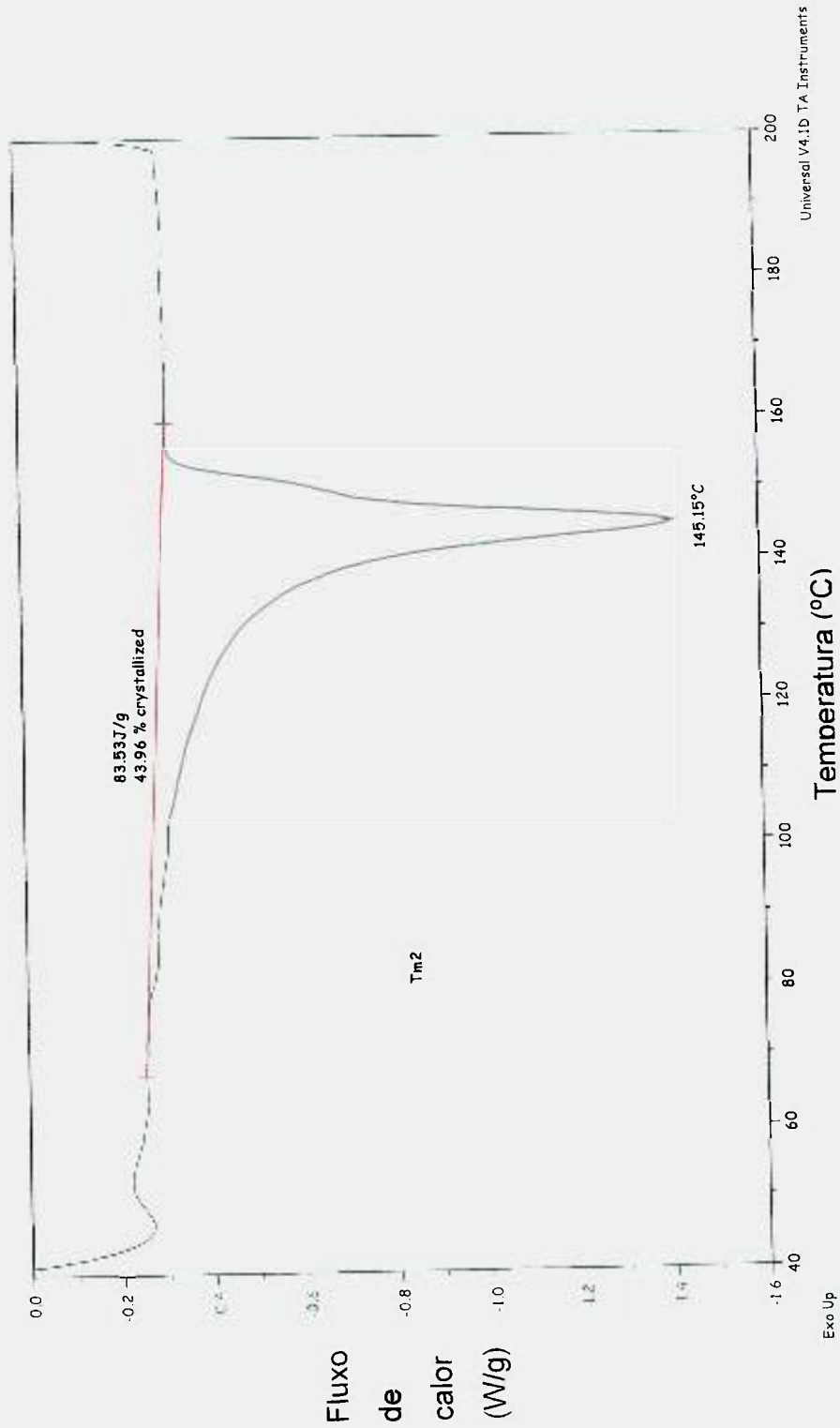


Figura 5:36 Termograma da segunda fusão da fração 4 da amostra 2.

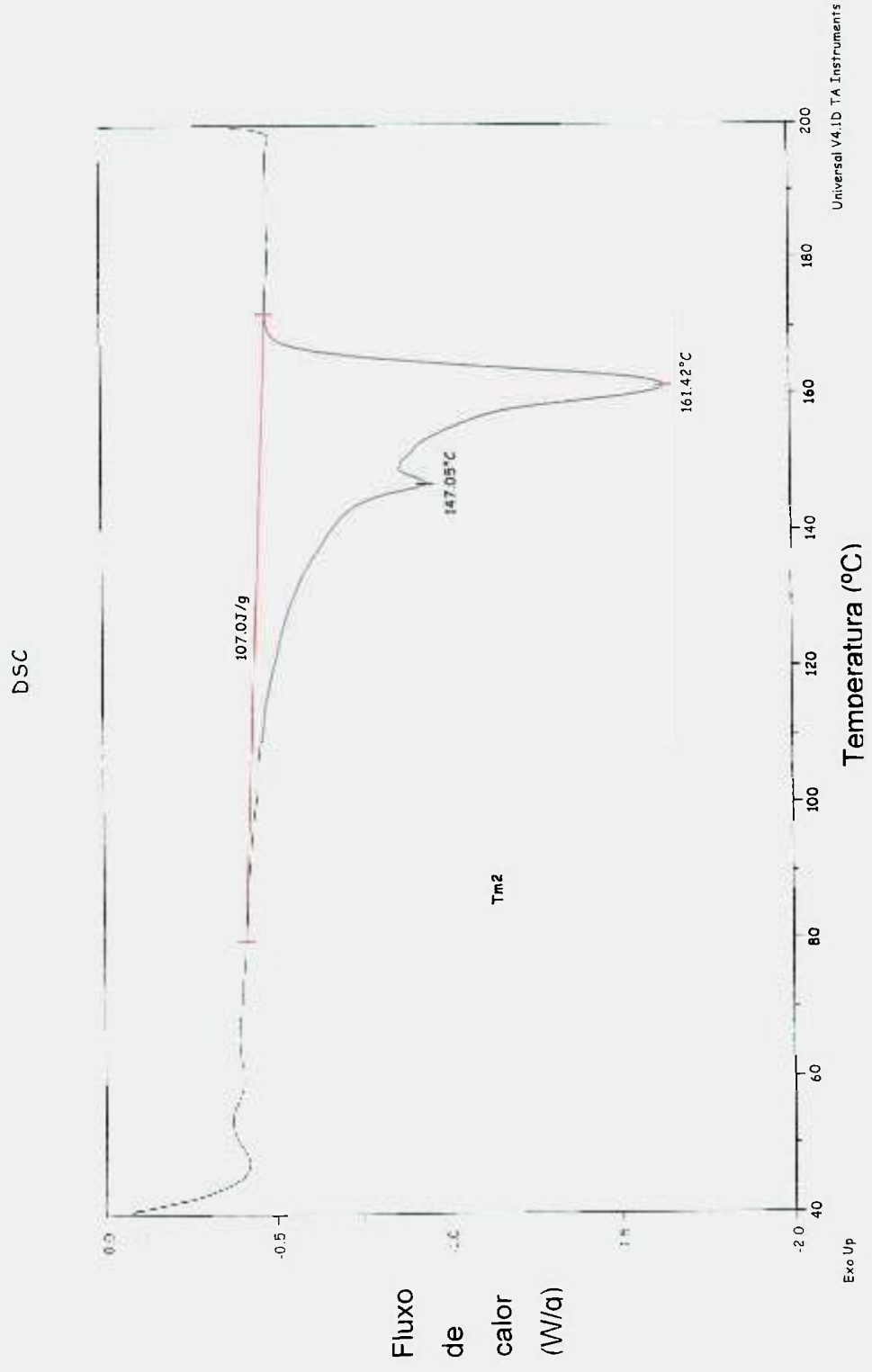


Figura 5:37. Termograma da segunda fusão da fração 5 da amostra 2.

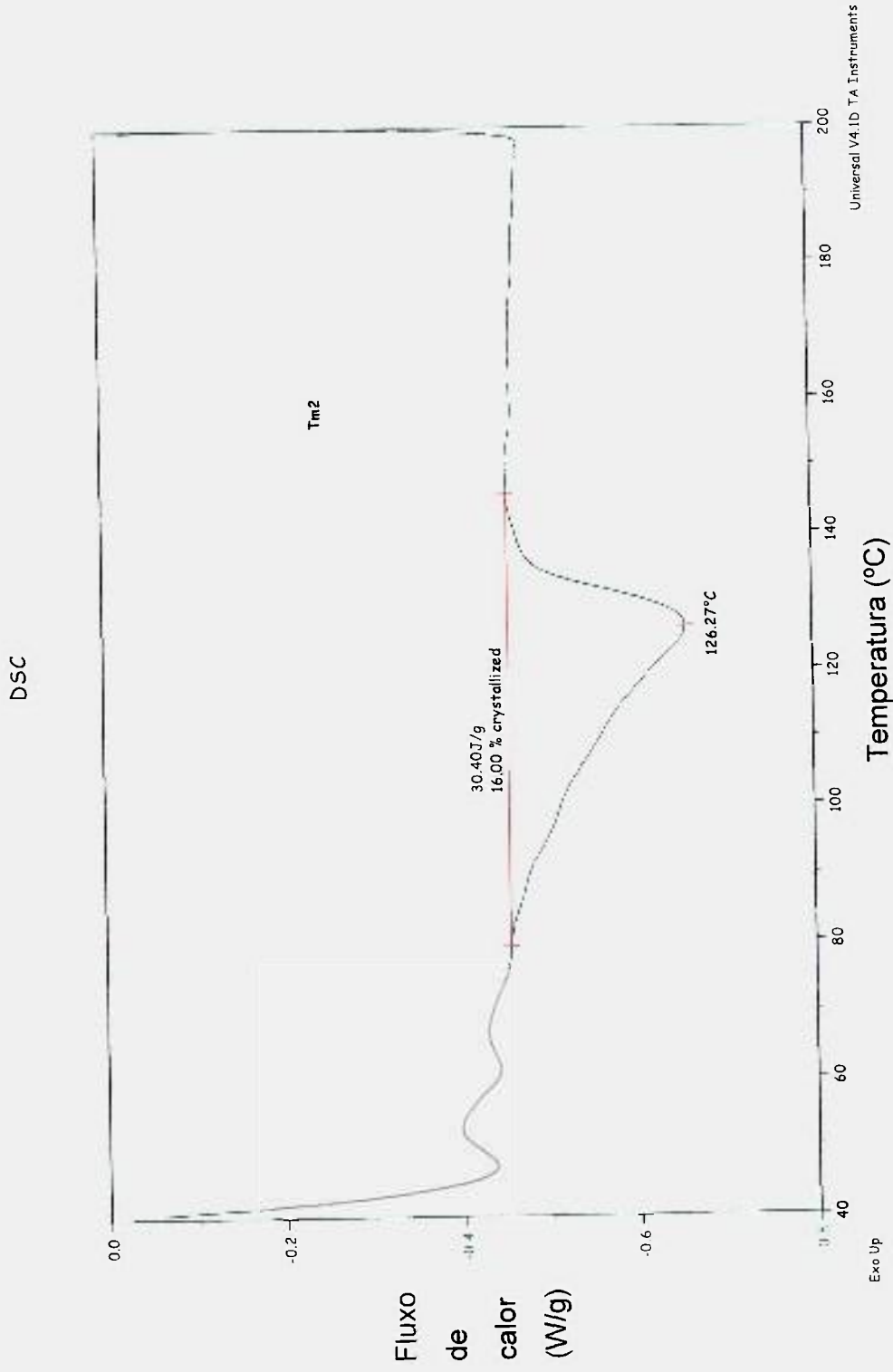


Figura 5:38. Termograma da segunda fusão da fração 3 da amostra 3.

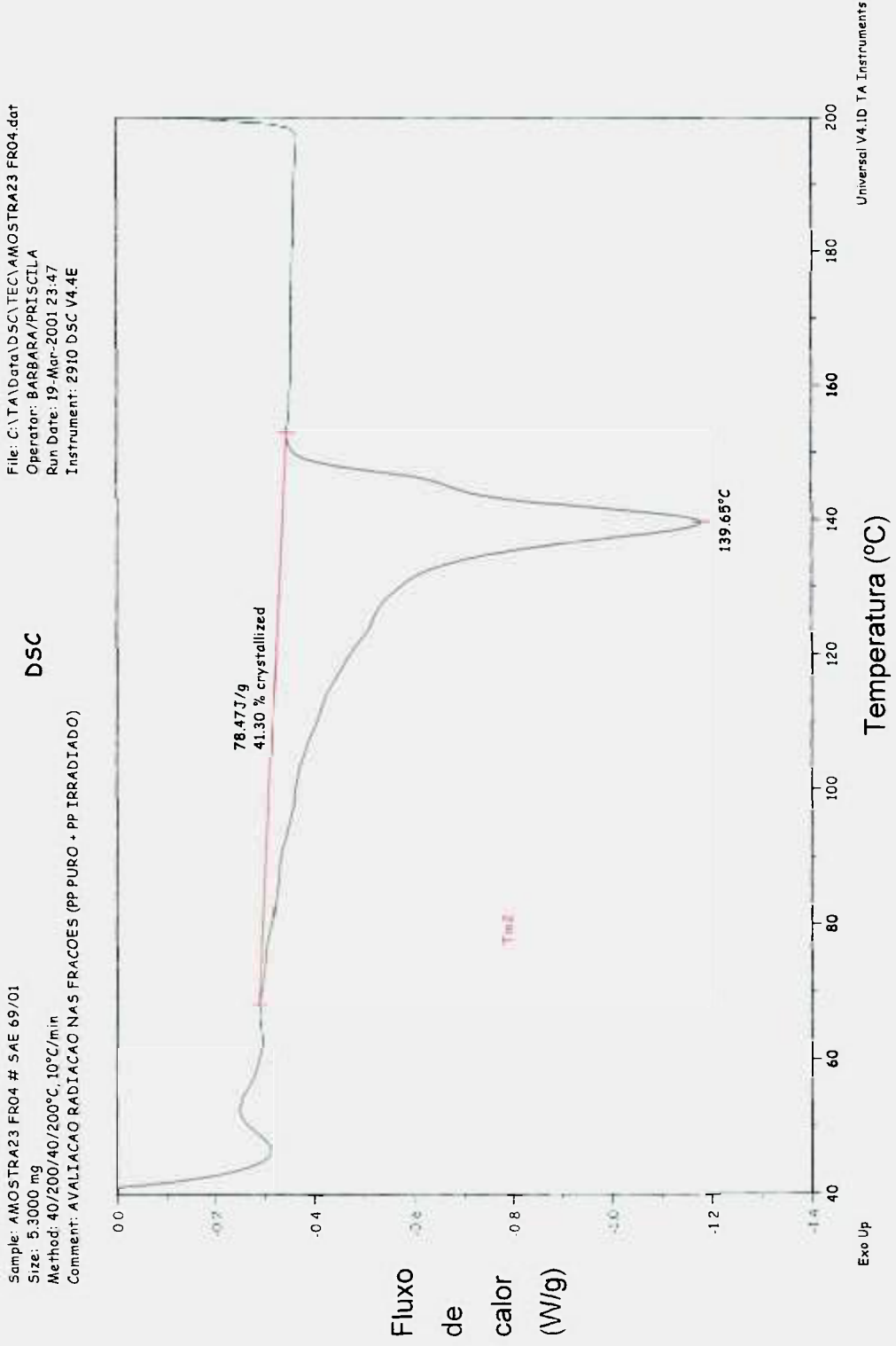


Figura 5:39. Termograma da segunda fusão da fração 4 da amostra 3.

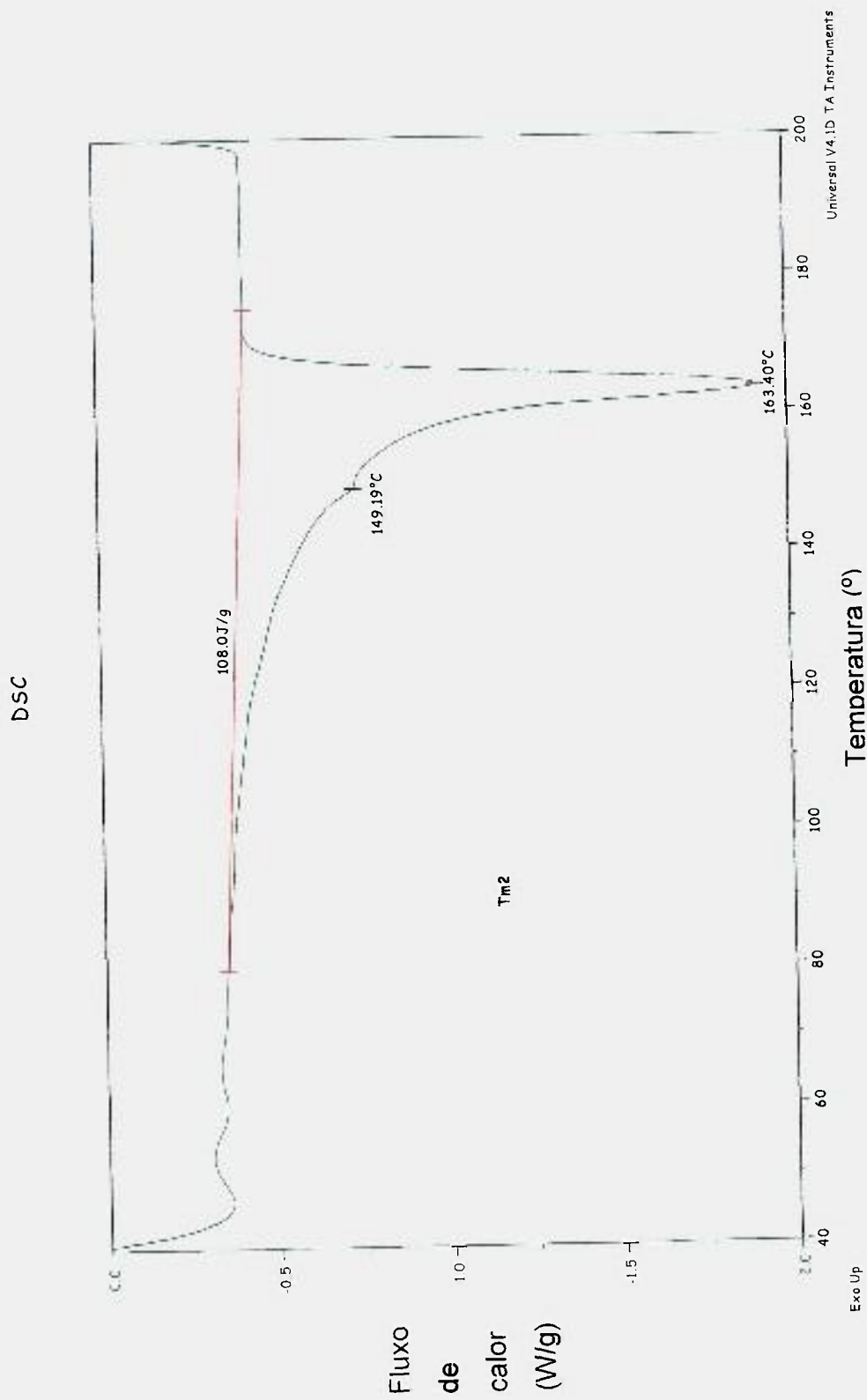


Figura 5.40. Termograma da segunda fusão da fração 5 da amostra 3.

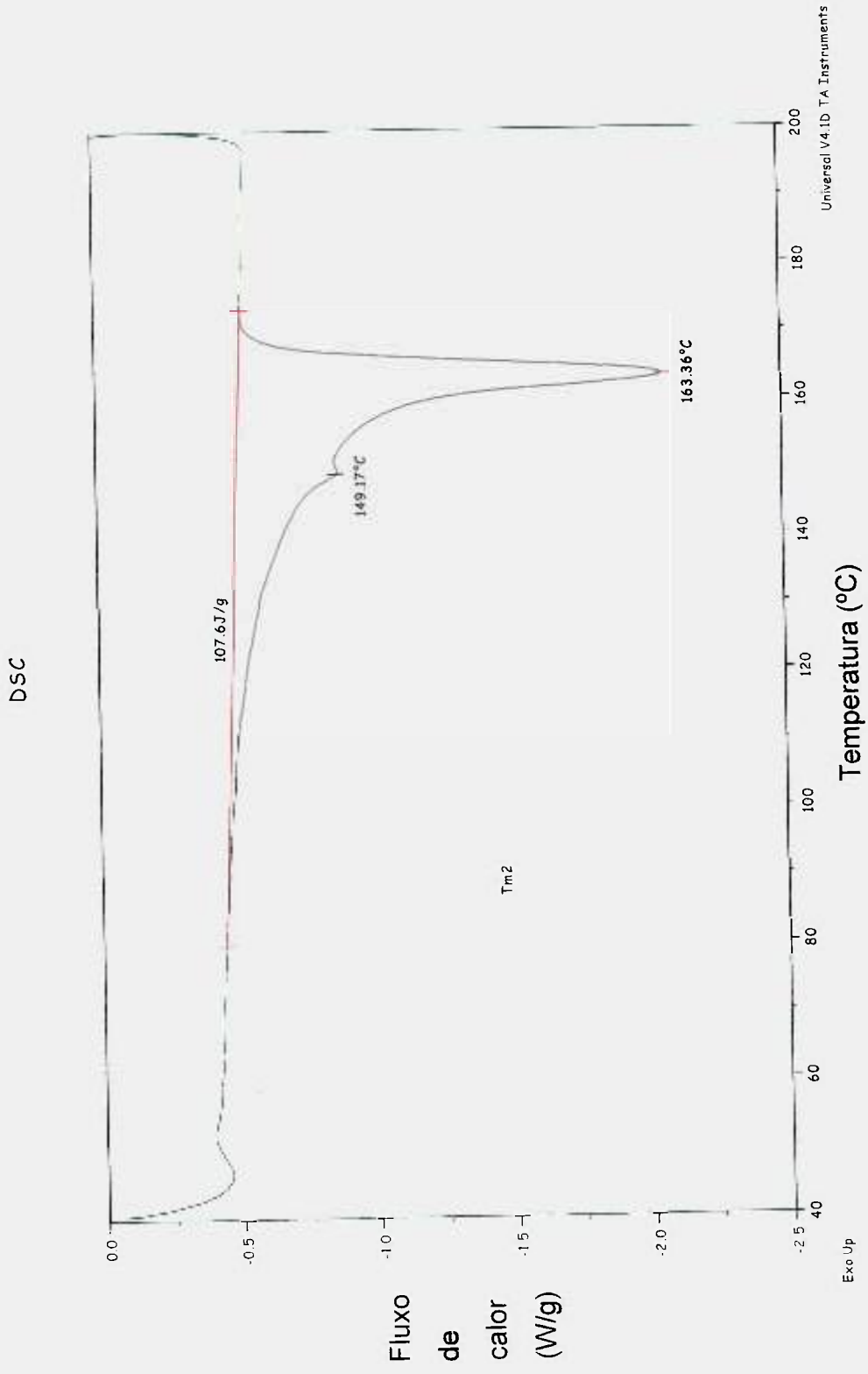


Figura 5.41. Termograma da segunda fusão da fração 6 da amostra 3.

Os termogramas das frações 4 das amostras 1 e 2 são também muito interessantes, pois também possuem praticamente a mesma massa molar média e a temperaturas da segunda fusão é maior do que a das amostras 2 e 3. Todos os termogramas das frações 4 apresentam ombros significativos; porém o termograma da fração 4 da amostra 1, ou seja o PP virgem, apresenta ao menos 2 ombros muito pronunciados, bem maiores que os das frações correspondentes das amostras 2 e 3.

A fração 5 das amostras 1, 2 e 3 apresenta massas molares aproximadamente equivalentes. As amostras irradiadas, ou seja, a 2 e 3 apresentam ligeira redução de massa molar, mas nada comparada às reduções anteriores.

O mais interessante na fração 5 são os resultados de DSC, mostrados nos termogramas das Figura 5:32 e

Figura 5:37 pois as amostras irradiadas 2 e 3 apresentam um **ombro** largo com um pico a temperatura 14 graus mais baixa que o pico principal de fusão, tanto da amostra 2 quanto da amostra 3. Demonstrando que eventualmente moléculas com algum grau de imperfeição estão cristalizando junto com as moléculas altamente lineares características da fração 5 do PP virgem.

Uma outra explicação para o **ombro** da temperatura de fusão é ser resultado do TT de aniquilação de radicais que foi realizado a temperaturas próximas às dos ombros. Por fim somente a amostra 2 apresentou uma fração 6 mensurável, que tem um DSC com as características comentadas acima, ou seja são moléculas cujas lamelas são pequenas para a massa molar apresentada, reforçando a possibilidade de enxertia, provavelmente, de fragmentos atáticos relativamente pequenos nas moléculas maiores.

Tabela 5.9. Resultados da análise por DSC e SEC das várias frações do TREF, sendo T_e = temperatura de eluição; T_c = temperatura de cristalização; T_{m2} = temperatura de fusão obtida na segunda corrida do ensaio de DSC; ΔH_f = entalpia da segunda fusão.

Amostra/ fração	% de massa *	T_e (°C)	DSC			SEC				
			T_c (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_f (J/g)	observações	\overline{M}_w	\overline{M}_n	\overline{M}_z	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$
1	2	25				Sem fusão	183.300	31630	942.100	5,8
2	0,5	40				Cancelada				
3	3	80	96	117	30	Pico largo com ombro pequeno	148.200	23.640	600.100	6,3
4	5	100	104	137	69	Ombro lateral pronunciado	132.200	25.210	484.600	5,2
5	84	120	119	164	108	pico largo sem ombro	409.300	71.940	1.573.000	5,7
1	3	25				Sem fusão				
2	0,4	40				Cancelada				
3	3	80	102	131	49	Pico largo com ombro pequeno	55.030	19.760	134.800	2,8
4	4	100	114	145	84	Ombro lateral pronunciado				
5	87	120	120	161	107	Ombro/pico a 147	258.500	63.590	1.032.000	4,1
1	2	25				Sem fusão	93.080	30.190	221.200	3,1
2	0,5	40				Cancelada				
3	2	80	96	126	30	Pico largo com ombro pequeno	90.290	24.680	228.500	3,6
4	2	100	109	140	78	Ombro lateral pronunciado	90.770	23.800	255.900	3,8
5	86	120	120	163	108	Ombro/pico a 149	376.100	69.130	1.380.000	5,4
6	4	140	121	163	108	Ombro/pico a 149	352.200	65.650	1.334.000	5,4

* as porcentagens de massa não atingem 100%, pois foram apresentadas apenas as frações caracterizadas por DSC ou SEC

5.4.3 Análise por infravermelho

A espectroscopia de IR foi usada nesse trabalho para se verificar a identidade das várias frações de forma puramente comparativa sem o objetivo de se identificar absorções e relacioná-las com grupos funcionais. No entanto, utilizou-se principalmente uma pequena região do espectro de IR ($820\text{-}1020\text{ cm}^{-1}$), por ser essa a região utilizada para o estudo das mudanças de insaturação causadas pela radiação em alcanos sólidos⁵⁵. Esse trabalho deve ser realizado como atividade futura.

Cada uma das frações resultantes do TREF apresentadas na foram analisadas por infravermelho. Os espectros de infravermelho de algumas frações do PP H603 estão mostrados na Figura 5:42 (a) e (b). A partir desta figura, pode-se observar as enormes diferenças entre os espectros das frações 1 e 5 resultantes do TREF do H603 virgem. Foi provado no item anterior que a Fração 1 se constitui apenas de moléculas atáticas de PP, em virtude da ausência total de fusão cristalina, conforme verificado por DSC. A fração 5 por outro lado apresenta fusão cristalina em temperaturas elevadas (165°C) mostrando lamelas bem definidas e poucos defeitos estruturais.

Uma medida clássica da cristalinidade do PP por IV, obtida por meio da verificação da quantidade de conformação helicóide para homopolímeros e copolímeros é a medida da razão das absorbâncias em 973 cm^{-1} e 998 cm^{-1} (A_{973}/A_{998}), conforme usado amplamente pelo professor Nishimoto⁴⁵.

Podemos observar que a fração 1 tem razão nula indicando falta total de conformação helicóide enquanto que a fração 5 apresenta razão próxima da unidade, indicando uma cristalinidade bem desenvolvida em virtude de se apresentar com uma conformação regular típica de moléculas preponderantemente isotáticas.

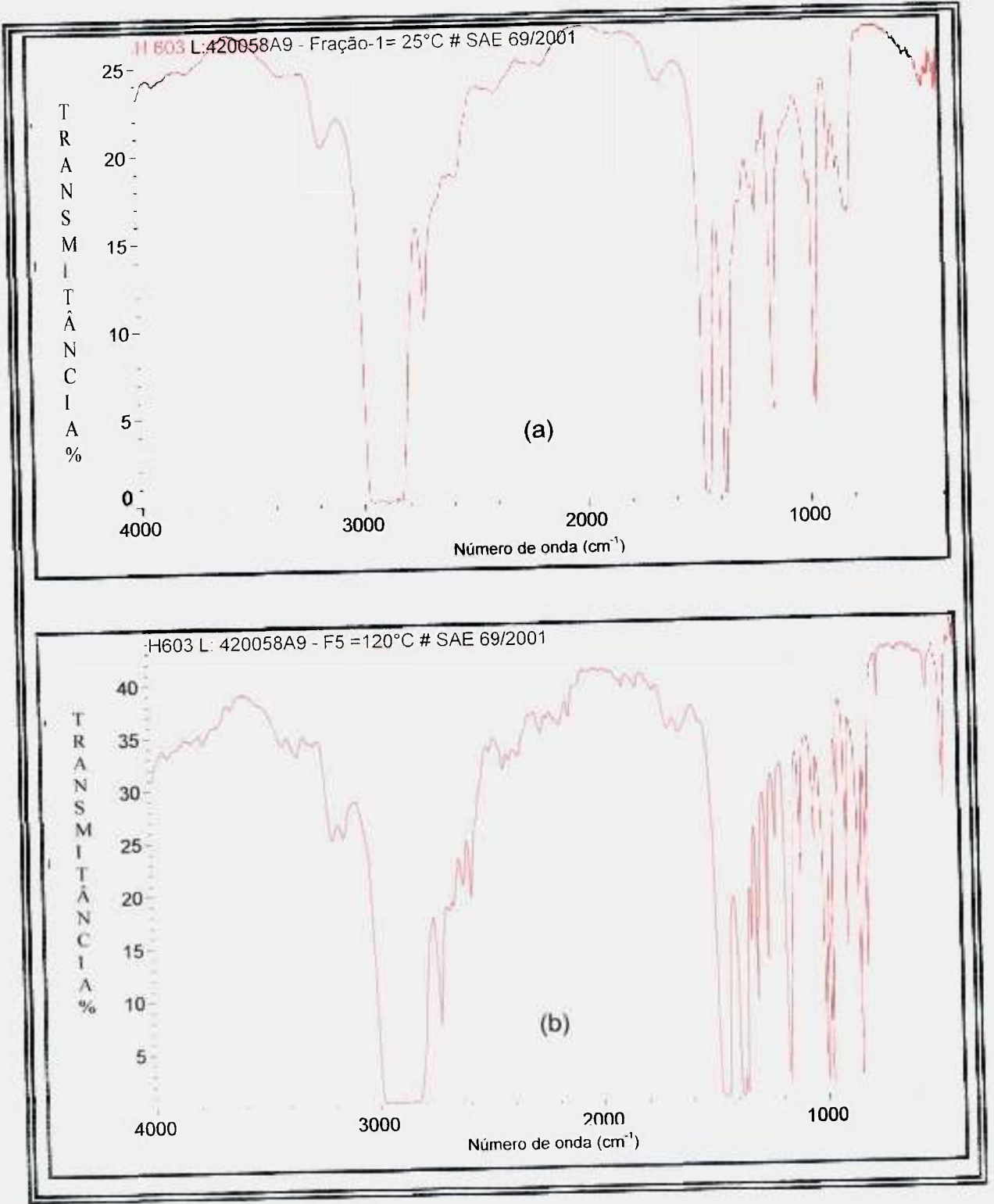


Figura 5:42. Espectro de IR de duas frações do H 603 (a) fração 1 e (b) fração 5

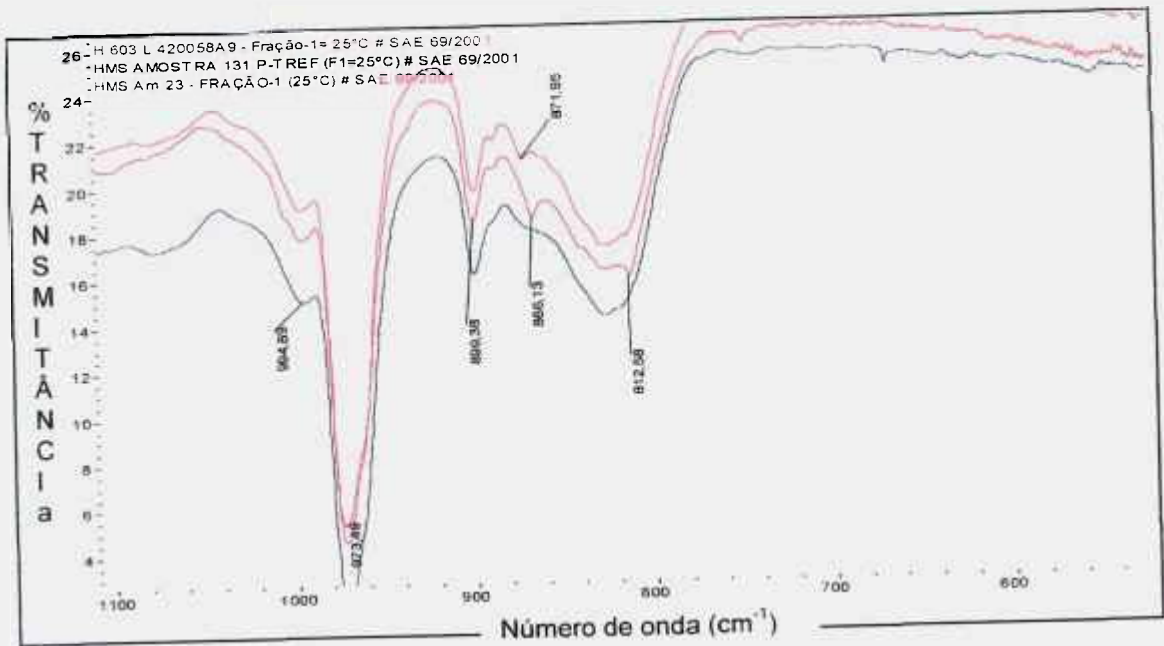


Figura 5:43. Espectro de IR da fração 1 das amostras 1, 2 e 3.

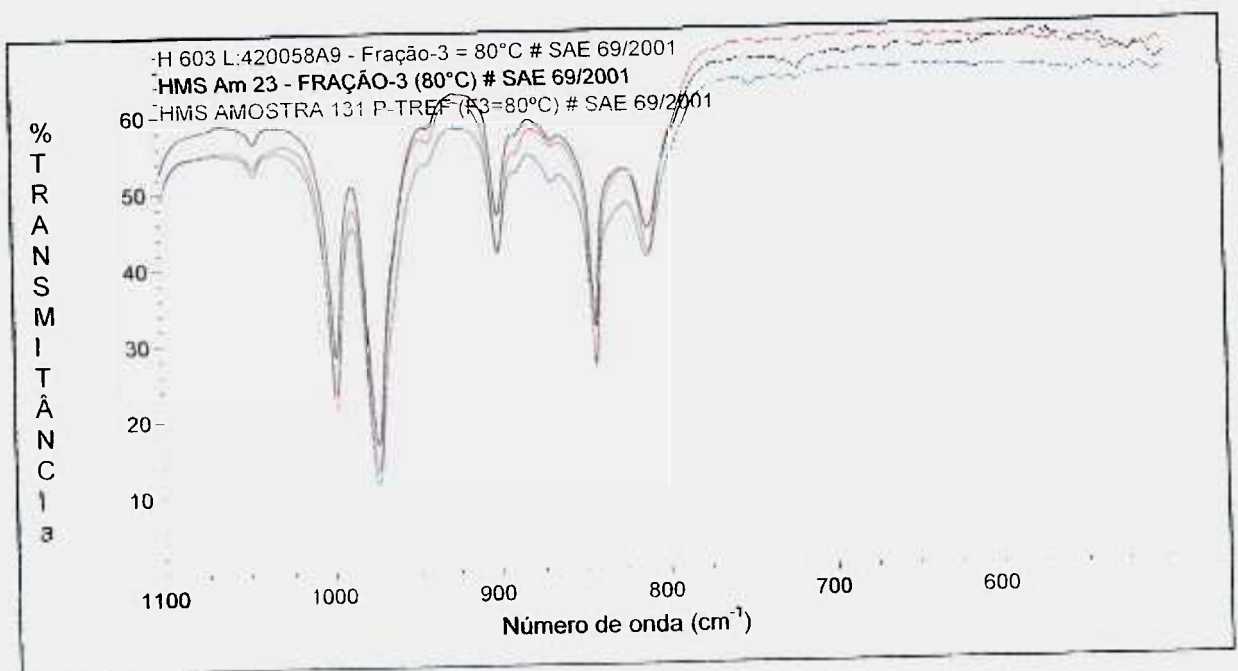


Figura 5:44. Espectro de IR da fração 3 das amostras 1, 2 e 3.

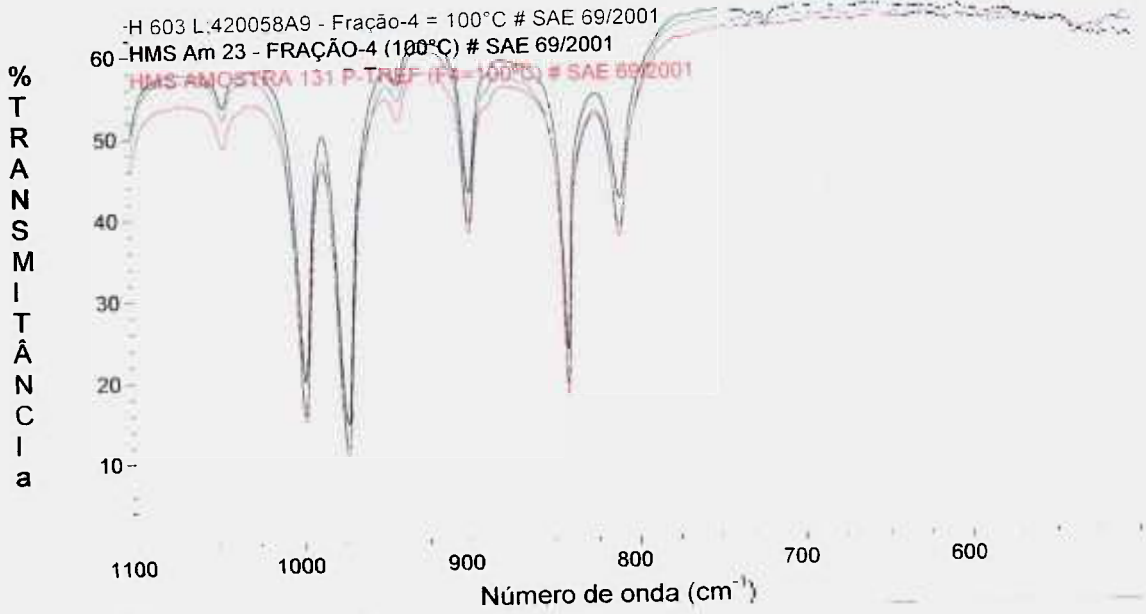


Figura 5:45. Espectro de IR da fração 4 das amostras 1, 2 e 3.

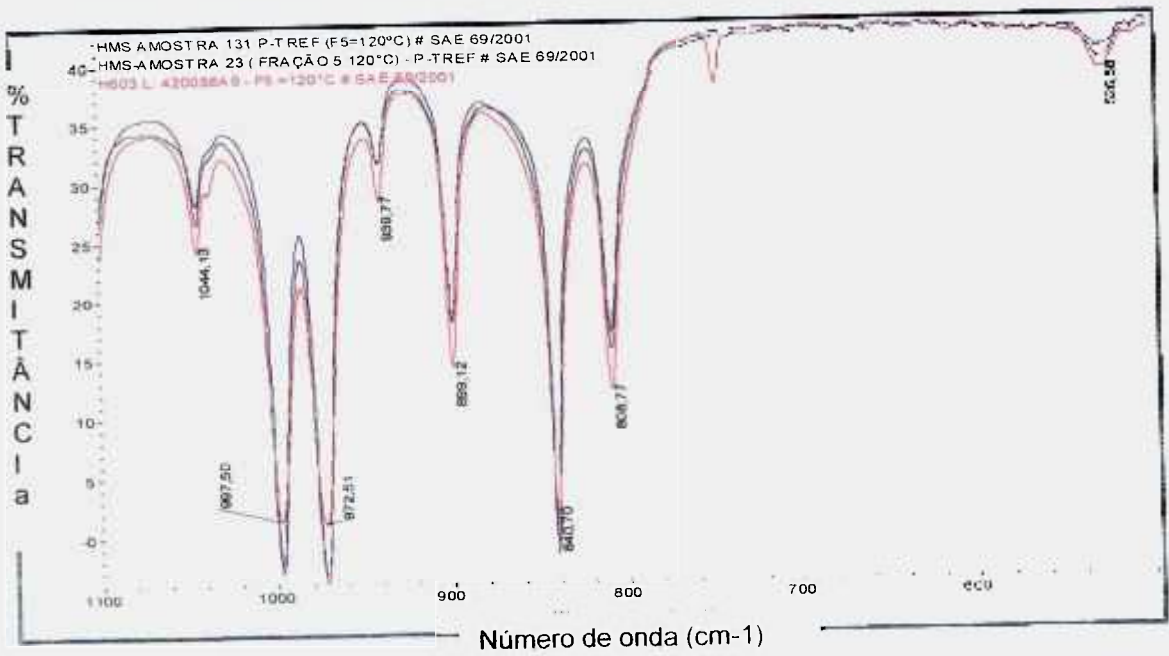


Figura 5:46. Espectro IR da fração 5 das amostras 1, 2 e 3.

Figura 5:43, Figura 5:44, Figura 5:45 e

Figura 5:46 mostram a fração 1,3, 4 e 5 das amostras 1, 2 e 3, respectivamente.

Pode-se observar que somente a fração 5 apresenta diferenças claras entre as amostras. A principal é a absorção em 840,82 atribuída normalmente a grupos vinílicos que se formam como consequência da radiação.

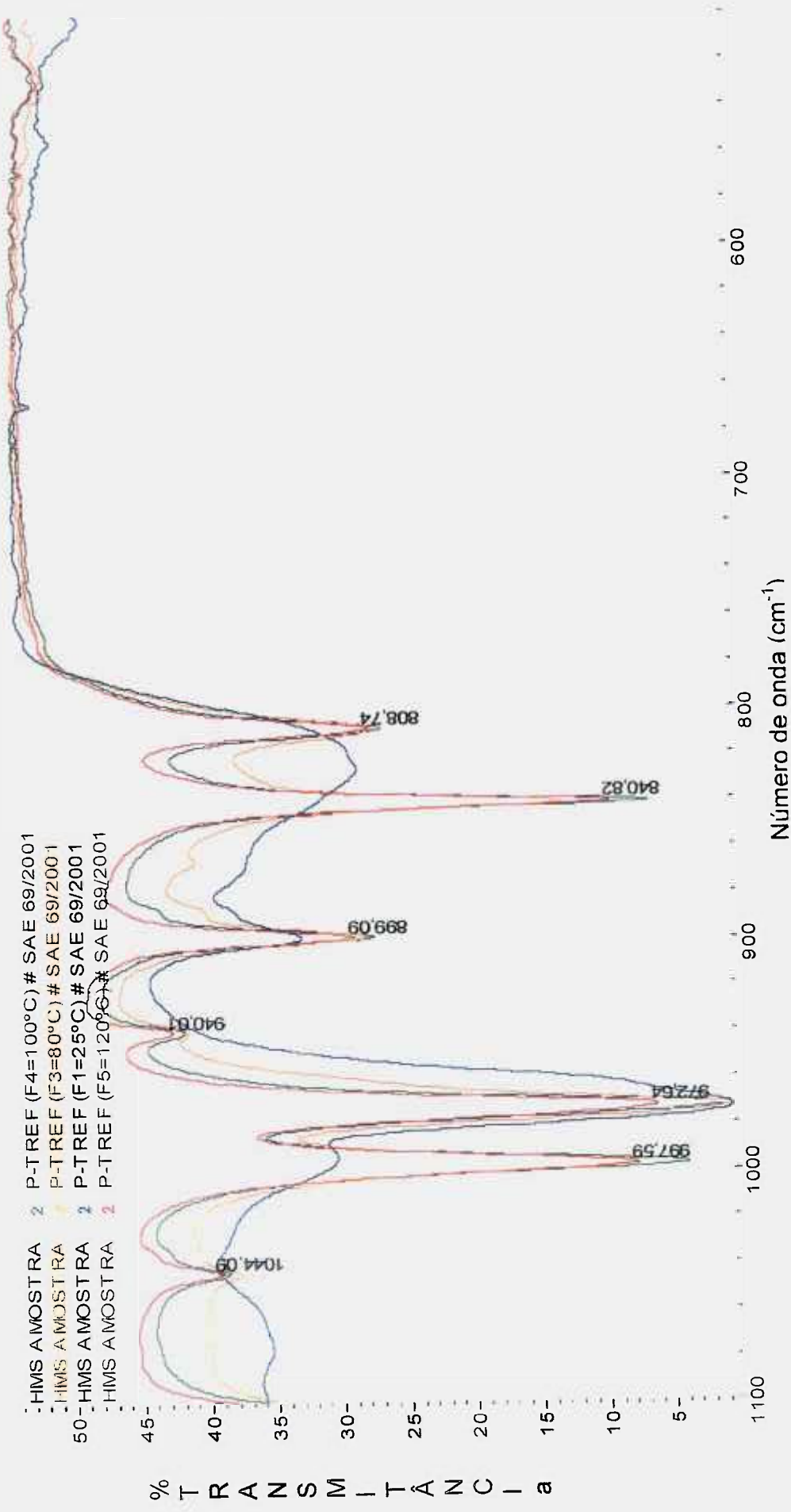


Figura 5:47. Espectro de absorção no IR das frações 1 a 5 da amostra 2.

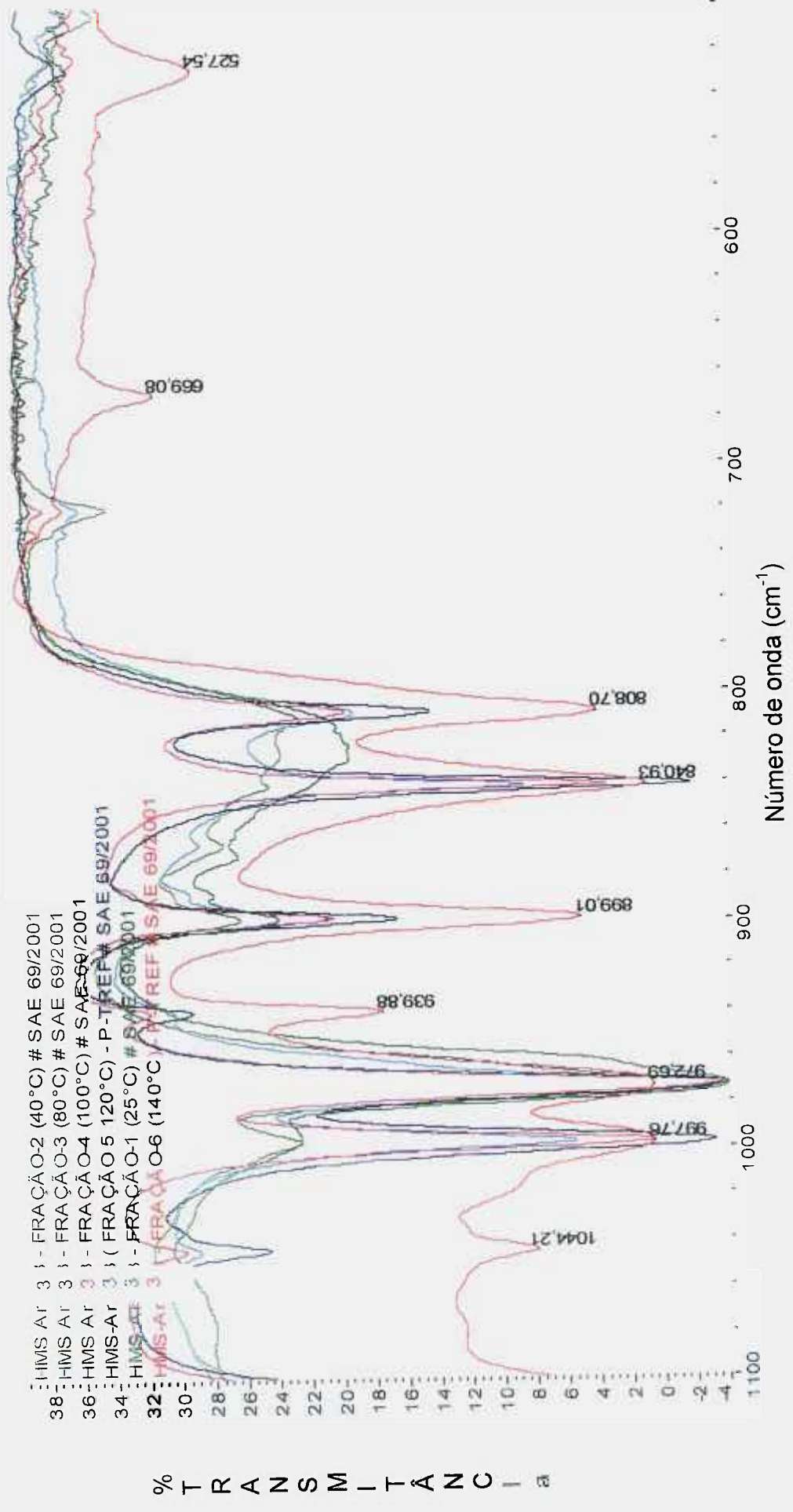


Figura 5:48. Espectro de absorção no IR das frações 1 a 6 da amostra 3.

O espectro infravermelho das várias frações da amostra 2 está mostrado na Figura 5:47 e da amostra 3 na Figura 5:48. Pode-se observar que somente a fração 6 apresenta absorções (669 cm^{-1} e $527,6\text{ cm}^{-1}$) diferentes das outras frações de alta cristalinidade. Estas absorções são normalmente atribuídas a duplas ligações ou produtos de estrutura cíclica. A fração 6 existe na amostra 1 e 2 também, como mostra a Figura 5:31; porém a quantidade eluída foi muito pequena para que se procedesse às análises de DSC, IR e SEC.

6 CONCLUSÕES FINAIS E TRABALHOS FUTUROS

6.1 O processo ipen

O HMSPP obtido pelo processo **ipen** mostrou uma excelente relação de IF por RF. Entretanto os resultados apresentados mostraram uma grande dispersão. Provavelmente esta dispersão ampla pode ser atribuída a vários fatores: [1] difícil controle da concentração de oxigênio, [2] ser uma reação de um gás e um sólido, portanto o contacto das fases está sempre sujeito a variações de concentração [3] grande variação da dose, [3] reação realizada longe do local de TT, portanto sujeita a variação do tempo de espera e [4] principalmente, falta de homogeneidade da temperatura em função da exotermicidade da reação e dificuldade de dispersão do calor gerado.

O HMSPP vem sendo produzido em escala piloto e entregue a fabricante de peças técnicas. Os resultados para a fabricação de espuma de média densidade foram muito bons; porém, para fabricação de espumas de densidade muito baixa o produto ainda precisa ser melhorado de forma a aumentar sua extensibilidade durante o processo.

6.2 Mecanismo de reação

Foram identificados as principais espécies radicalares que participam das reações. Foi observado que os radicais alquilas se transformam em alilas e polienilas com o tempo e a temperatura. Portanto mostrou-se que independentemente do acetileno a radiação promove a formação de duplas ligações que permitem a reticulação e a enxertia do PP. Por outro lado ficou claro que o acetileno tem um efeito estabilizante e, portanto os radicais ficam disponíveis para as reações de interesse por mais tempo.

6.3 Caracterização química

A análise de XPS mostrou uma permanente contaminação com O_2 . Mostrou ainda que o O_2 compete muito vantajosamente pelos radicais disponíveis, pois o O_2 se apresenta sob concentrações muito baixas e mesmo assim reage mais rapidamente. É bom lembrar que o tamanho das moléculas é aproximadamente o mesmo, portanto a velocidade de difusão não deve ser muito diferente.

6.4 Caracterização estrutural

A análise de TREF permitiu inúmeras conclusões. A principal no que diz respeito a estrutura e mecanismo de reação é a formação de moléculas de alta massa molar em virtude de reticulações ou enxertia nas frações de maior massa molar. Há evidência que as moléculas atáticas são excluídas da reação. As frações eluídas a temperaturas de 20 e 40 °C são evidências, também, que parte das moléculas degradadas foi consumida em reações de enxertia.

A espectroscopia de IR mostrou que a fração 1 de todas as amostras submetidas ao TREF apresentaram-se totalmente amorfas, confirmando os resultados de DSC.

As frações do HMSPP foram, segundo o espectro de IV, idênticas com exceção da fração 5 da amostra 2 que apresentou uma absorção intensa em 840,82, atribuída normalmente a grupos vinílicos que se formam como consequência da radiação. A fração 6, da amostra 3, não foi comparada com as amostras 1 e 2 por falta de material eluído, no entanto, a comparação da fração 6 com a fração 5 revela a formação de novas absorções em regiões normalmente atribuída a produtos de estrutura cíclica ou duplas ligações.

6.5 Trabalhos futuros

É necessário investigar a síntese de HMSPP por meio de vários outros agentes de reticulação líquidos e gasosos, tais como, butadieno, eteno, acrilatos etc.

Há uma clara necessidade de se realizar uma caracterização reológica por várias outras técnicas e outros instrumentos haja vista as dificuldades intrínsecas às medições das forças normais ao fluxo.

A elucidação detalhada do espectro de IR já havia sido mencionada como uma sugestão de trabalho futuro no item 5.4.3.

Por fim, a utilização das mais modernas técnicas de ressonância magnética nuclear (RMN) poderá provar de forma direta a existência de duplas ligações e a enxertia dos fragmentos degradados de PP nas insaturações disponíveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 LIEBERMAN R.B.; BARBE P.C. PROPYLENE POLYMERS. IN: MARK H. F., BIKALES N.M., OVERBERG C.G., MENGES G. (ED.) **Encyclopaedia of Polymer Science And Engineering** 1st Ed, New York: John Wiley and Sons Inc, 1988, Vol. 13, pp.464-465, New York,1988.
- 2 DE SINO NETO, M.A. PP-Projeção de maior consumo gera onda de desgargalos. **Plástico Moderno**, nº 356; junho de 2004.
- 3 Indicadores. In: Sindicato das Resinas Sintéticas do Estado de São Paulo – SIRESP. Disponível em: http://www.siresp.org.br/indic_br.htm. Acesso em: 11 de abril de 2004.
- 4 Piva, A.M. & Wiebeck H. **Reciclagem do plástico – Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo**. In: Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2004.
- 5 PASSOS CONI JR, L.O.,BOAVENTURA FILHO, J.S., FABIAN FERNANDES, M. H., ILLIPRONTE W. **High melt strength polypropylene, continuous process for the production thereof, and molded articles**, Patente WO 94/26794; 1994 e BRA 94/00019; 1993.
- 6 LIU C.S. **Polypropylene Composition for Extrusion Coating**, Patente EUA. **4.365.044**; 1982.
- 7 PINOCA L., AFRICANO R., BRACA G., Montell North America Inc. **High tenacity propylene polymer fiber and process for making it**. Patent EUA **5.747.160**; 1998.

8 SCHEEVE B. J., MAYFIELDS J. W., DENICOLA A.J. Montell North America Inc.

High melt strength, propylene polymer, process for making it, and use thereof. Patent EUA 4.916.198; 1995.

9 RATZSCH M., ARNOLD M., BORSIG E., BUCKA H., REICHEL N. Radical reaction on polypropylene in solid state. **Prog. Polym. Sci.** 27; 1254-1270; 2002.

10 RAMESH N.S., BAKER J. **Foam comprising a blend of low density polyethylene and high melt tension polypropylene.** Patente EUA 6.462.101 B1 2002.

11 LUGAO A.B., HUTZLER B., OJEDA T., TOKUMOTO S., SIEMENS R., MAKUUCHI K. Reaction mechanism and rheological properties of polypropylene irradiated under various atmospheres. **Radiat. Phys. and Chem.** 57, 389-392, 2000.

12 LIEBERMAN R.B.; BARBE P.C. Propylene Polymers. In: H. F. MARK, N.M. BIKALES, C.G. OVERBERG, G. MENGES (Ed.) **Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering** 1st ed, New York: John Wiley and Sons Inc, 1988, vol.13, p. 464. 1988.

13 Polypropylene. **Wikipedia the free encyclopedia.** Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Polypropylene>. Acesso em: 26 de novembro de 2004.

14 LIEBERMAN R.B. Polypropylene. In: KIRK-OTHMER (Ed.) **Encyclopaedia of Chemical Technology**, 4th ed, vol17, pp.784-819, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1982.

15 LIEBERMAN R.B.; BARBE P.C. Propylene Polymers. In: H. F. MARK, N.M. BIKALES, C.G. OVERBERG, G. MENGES (Ed.) In: **Encyclopaedia of Polymer**

Science and Engineering, 1st Ed. New York: John Wiley & Sons, VOL. 13, p.477, 1988.

16 LIEBERMAN R.B.; BARBE P.C. Propylene Polymers. In: H. F. MARK, N.M. BIKALES, C.G. OVERBERG, G. MENGES in **Encyclopaedia of Polymer Science and Engineering**, 1st Ed. New York: John Wiley & Sons, Vol. 13, p.485, 1988.

17 Glass Transition Temperature. **Wikipedia the free encyclopedia**. Disponível em: http://en.wikipedia.org/wiki/Glass_transition_temperature. Acesso em: 08 de fevereiro de 2005.

18 Elias, H.-G.: An Introduction to Polymer Science, 1st Ed., VCH Publishers Inc., New York, NY, p.413, 1997.

19 POLIBRASIL.S.A. INDÚSRIA E COMÉRCIO L.O. Passos Coni Jr; J.S. Boaventura Filho; M. H. Fabian Fernandes; W. Ilipronte. **High melt strength polypropylene, continuous process for the production thereof, and molded articles**. WO 94/26794 (1994) e BRA 94/00019 , p. 10. (1993).

20 GHIJSELS, A.; DE CLIPPELEIR, J. Melt Strength behavior of polypropylenes. **Intern. Polymer Processing IX**, 3, p. 252-257, 1988.

21 HE C.; COSTEAUX S.; WOOD-ADAMS P.; DEALY, J.M. Molecular structure of high melt strength polypropylene and its application to polymer design. **Polymer** 44, p. 7181-7188. 2003.

22 HE, C.; WOOD-ADAMS, P.; DEALY, J.M.; SAMMLER, R.L.; KARJALA, T.P. Linear viscoelastic characterization of high melt strength polypropylenes over a broad range of frequencies. **Rheofuture Conference**. Disponível em:

http://www.rheofuture.de/papers2002/110902_ca_01.pdf, acesso em 14 de julho de 2004.

23 TZOGANAKIS C. A rheological evaluation of linear and branched controlled-rheology polypropylenes. **Canadian J. of Chem. Eng.**, vol 72, August, p. 749 – 754, 1994.

24 KURZBECK, S.; OSTER, F.; MUNSTEDT, H. Rheological properties of two polypropylenes with different molecular structure. **J. Rheol.**, p. 43(2), March/April, 359 – 374, 1999.

25 WONG, B.; BAKER, W.E. Melt rheology of graft modified polypropylene. **Polymer**, vol. 38, 11, p. 2781–2789, 1997.

26 LAU, H.C.; BATTACHARYA, S.N.; FIELD, G.J. Melt strength of polypropylene: its relevance to thermoforming. **Polymer Engineering and Science**, vol.38, November, 1915-1923, 1998.

27. CHARLESBY, A. **Atomic Radiation and Polymers**, New York: Pergamon Press, 1960

28. CHAPIRO, A. **Radiation Chemistry of Polymeric Systems**, New York: Interscience, 1962.

29. GEYMER, D. O.; **The Radiation Chemistry of Macromolecules**. In: M. Dole, Ed., 274, New York, Academic Press, 1973.

30. MARANS N. S.; ZAPAS R. Molecular Weight Changes in Irradiated Polypropylene. **J. Appl. Pol. Sci.**, 11, p. 705-718, 1967.

-
- 31 BUSFIELD, W.K.; O'DONNELL, J.H. Effects of gamma irradiation on the mechanical properties and crystallinity of polypropylene film. **Eur. Polymer J.** 15, p. 379-387, 1978.
- 32 ZAMOTAEV, P.; SHIBIRIN, E.; NOGELLOVA, Z. Photocrosslinking of polypropylene: the effect of different photo-initiators and coagents. **Polymer Degradation and Stability** 47, p. 93-107, 1995.
- 33 HAN D. H.; SHIN, S.; PETROV S. Crosslinking and degradation of polypropylene by electron beam irradiation in the presence of trifunctional monomers. **Radiat. Phys. Chem.** 69, p. 239-244, 2004.
34. DUNN, T. S., EPPERSON B. J.; SUGG H.W.; STANNETT V.T., WILLIAMS J.L. Radical structure and its role in the oxidative degradation of irradiated polypropylene. **Radiat. Phys. Chem.** 14, p. 625-634, 1979.
35. WILLIAMS, J.L.; DUNN, T.S.; STANNETT, V.T. Mobility as a mechanism for radiation stabilization of polypropylene. **Radiat. Phys. Chem.**, 19(4), p. 291-296, 1982.
36. DUNN, T.S.; WILLIAMS, E.E.; WILLIAMS, J. L. The dependence of radical termination rates on percent crystallinity in gamma irradiated isotactic polypropylene. **Radiat. Phys. Chem.**, 19(4) p. 287-290, 1982.
37. YOSHI F.; SASAKI T.; MAKUUCHI, K.; TAMURA N. Durability of radiation-sterilized polymers. i. estimation of oxidative degradation in polymers by chemiluminescence. **J. Appl. Polym. Sci.**, 30, p. 3339-3346, 1985.

38. YOSHI F.; MAKUUCHI, K.; ISHIGAKI I. Durability of radiation sterilized polymers, v depression of molecular weight and melting point by oxidation. **Die Angew. Makromol. Chem.** 143, p. 75-83, 1986.
39. YOSHI F.; MAKUUCHI, K.; ISHIGAKI I. Durability of radiation-sterilized polymer X. Effect of molecular weight on stability during storage after irradiation of polypropylene. **Polym. Commun.** 29, p. 146, 1988.
40. YOSHI F.; MAKUUCHI K; ISHIGAKI I. Durability of radiation-sterilized polymers: Radiation resistance of high molecular weight polypropylene. **Polym Commun.**, 28, p. 278-280, 1987.
41. NISHIMOTO S.; KAGIYA T.; WATANABE Y.; KATO M. **Polym Degrad. Stab.** 14, p. 199-205, 1986.
42. KADIR Z.A.; YOSHI F.; MAKUUCHI K.; ISHIGAKI I. Durability of Radiation-Sterilized Polymers, XIII The effects of Nucleating Agent on the Oxidative Degradation of Poly(propylene-co-ethylene). **Die Angew. Makromol. Chem.**, 174, p. 131-140, 1990.
43. AZIZ S. H., KADIR Z A., YOSHI F., MAKUUCHI K.; ISHIGAKI I. Durability of radiation sterilized polymers, XIV The effect of nucleating agent on the melt behaviour of irradiated Polypropylene. **Die Angew. Makromol. Chem.** 182, p. 187-191, 1990.
44. NISHIMOTO S.; KITAMURA K.; WATANABE Y.; KAGIYA T. The correlation between the morphology and radiation resistance of polypropylene solid materials. **Radiat. Phys. Chem.**, 37(1), p. 71-75, 1991.

45. NISHIMOTO S.; CHAISUPAKITSIN M.; INUI T. Radiation-induced structural changes in poly(propylene-ran-ethylene) film: effect of antioxidant 2,2,6,6-tetramethylpiperidine derivatives. **Radiat. Phys. Chem.**, 39 (5), p. 413-419, 1992.
- 46 WILLIAMS, J.L.; WILLIAMS, E.E. E DUNN, T.S. Investigations of Stabilizing additives. III – Antagonistic effects of thioester on hindered amine antioxidants for stability. **Radiat. Phys. and Chem.** vol.19, n. 3, p.189-192, 1982.
47. WILLIAMS, J.L Processing and mechanistic aspects of radiation sterilization of medical disposable plastic materials. In: SINGH, A & SILVERMAN, J. (Ed.) **Radiation processing of polymers**. New York: Hanser Publishers, 1991. p.255-269.
- 48 BUSSFELD W.K.; MORLEY-BUCHANAN T. Post-gama-irradiation grafting of Polypropylene. Part II. Butadiene: ESR Experiments. **J. Polym. Sci. Chem. Ed.**,24, 3089-3099, (1996)
- 49 ROMANI, F.; CORRIERI, R., BRAGA, V.; CIARDELLI, F. Monitoring the chemical crosslinking of propylene polymers through rheology. **Polymer** 43: p. 1115–1131, 2002.
- 50 GRAEBLING, D. Synthesis of branched polypropylenes by a reactive extrusion process. **Macromolecules** , 35, p. 4602-4610, 2002.
- 51 LAGENDIJK, R.P.; HOGT, A.H.; BUIJTENHUIJS, A.; GOTSIS, A.D. Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties. **Polymer**, 42, p. 10035–10043, 2001.

-
- 52 SCHULZE, D.; TRINKLE S.; MULHAUPT R.; FRIEDRICH, C. Rheological evidence of modifications of polypropylene by β -irradiation, **Rheol. Acta**, 42, p. 252 – 258, 2003.
- 53 BUSFIELD, W. K.; MORLEY-BUCHANAN, T. Post gamma-irradiation grafting of polypropylene film – I. **Eur. Polym. J.** vol.19, 12:1131-1136, 1983.
- 54 RATZSCH, M.; ARNOLD, M.; BORSIG, E.; BUCKA, H.; REICHEL, N. Radical reactions on polypropylene in solid state. **Prog. Polym. Sci.** 27, 1195 - 1282, 2002.
- 55 JONES, R.A.; SALMON, G.A.; WARD, I.M. An infrared spectroscopic study of changes in unsaturation resulting from irradiation of isotropic and uniaxially oriented polyethylene films in the presence of acetylene. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol 32, 469-479 (1994).
- 56 JONES, R.A.; SALMON, G.A.; WARD, I.M. Radiation-induced crosslinking of polyethylene in the presence of acetylene: a gel fraction, UV-visible and ESR spectroscopy study. **Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics**, vol 31, 807-819 (1993).
- 57 BUSFIELD W. K.; APPLEBY R.W. Crosslink Enhancement in polypropylene film by gamma irradiation in presence of acetylene. **British Polymer Journal**, 18, 5, (1996).
58. Himont Incorporated. J.B SCHEEVE, J.W. MAYFIELD; A.J. DENICOLA JR. High melt strength polypropylene polymer, process for making it and use there of. **Patente EUA 4.916.198**, 10 de abril de 1990.

-
59. MONTELL NORTH AMERICA INCORPORATED. J.B SCHEEVE, J.W. MAYFIELD; A.J. DENICOLA JR. High melt strength polypropylene polymer, process for making it and use there of. **Patente EUA 5.541.236**, 10 de setembro de 1996.
- 60 MONTELL NORTH AMERICA INCORPORATED. A.J. DENICOLA JR.; J.A. SMITH; M. FELLONI. High melt strength polypropylene polymer, process for making it and use there of. **Patente EUA 5.554.668**, 30 de julho de 1996.
- 61 MONTELL NORTH AMERICA INCORPORATED. S.D.Willians; H.J. Yoo; M.R. Drickman. Radiation visbroken polypropylene and fibers made therefrom. **Patente EUA 5820981**, 13 de outubro de 1998
62. YOSHI F. MAKUUCHI K., KIKUKAWA S., TANAKA T. SAITOH J., KOYAMA K., **Journal of Applied Polymer Science**, 60, 617-623 (1996).
- 63 PCD POLYMERE GES M.B.H. M. Raetzsch, A. Hesse; H. Bucka; N. Reichelt; U.Panzer; R. Meihnert. Continuous method for producing polypropylen mixtures of increased stress-crack resistance and melt-strength. **US Pat. 5883151**, 16 de maio de 1999.
- 64 REXENE COORPORATION. B.M. Lucas & J.R. Bonser. Propylene composition with improved resistance to thermoforming sag. **US Pat. 5439949**, 8 de agosto de 1995.
- 65 BRADLEY, R. **Radiation Technology Handbook**. Marcel Dekker Inc., New York:p.1-12. 1984.

66 O'DONNELL, J.H. Radiation chemistry of polymers. In: REICHMANIS E. & O'DONNELL J.H. (Ed.) **The effects of radiation on high-technology polymers**. Washington, DC: American Chemical Society 1989, p. 1-13.

67 LUGÃO A.B. **Produção do politetrafluoroetileno mediante a polimerização induzida por radiação gama**. 1986. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo.

68 TABATA, Y.; SHIBANO, H.; OSHIMA, K.; SOBUE, H. Radiation-induced polymerization of tetrafluoroethylene. **J. Macromol. Sci..part. A**. 4[4]. p. 814 - 24, 1970.

69 DWORJANYN P.A.; FIELDS, B.; GARNETT J.L. Effects of various additives on accelerated grafting and curing reactions inhibited by UV and ionizing radiation In: REICHMANIS E. & O'DONNELL J.H. (Ed.). In: **The effects of radiation on high-technology polymers**. Washington, DC: American Chemical Society, 1989, p. 112 - 131.

70 SILVERMAN J. Radiation-induced and chemical crosslinking: a brief comparison. In: SINGH A. & SILVERMAN J. (Ed.) **Radiation Processing of polymers**. Hanser Publishers; New York: Oxford University Press 1991. p.15 - 22.

71 SINGH A.; SILVERMAN J. Radiation processing: an overview. In: SINGH A. & SILVERMAN J. (Ed.) **Radiation Processing of polymers**. Hanser Publishers; New York: Oxford University Press 1991. p.1-14.

72 ISHIGAKI I. Radiation Grafting. **Regional Training course on Radiation Chemistry**. UNDP/IAEA/RCA. Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI: p. 15.1 – 15.19. 1991.

73 FLORY P.J. **Principles of Polymer Chemistry**, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.

74 CHARLESBY A., *J. Polym. Sci.*, 11, 513 (1954).

75 ROSIAK, J.M. **Gel/sol analysis of irradiated polymers**. *Radiat. Phys. Chem.* V. 51, nº1, p13-17. 1998.

76 OLEJNICZAK J., ROSIAK J.M., CHARLESBY A. **Gel/dose curves for polymers undergoing simultaneous crosslinking and degradation**. *Radiat. Phys. Chem.* 37, 499–508, 1991.

77 IAEA TECDOC-527. **New trends and Development in radiation Chemistry**. 1989.

78 BRADLEY, R. **Radiation Technology Handbook**. New York: Marcel Dekker Inc., p. 83. 1984.

79 BRADLEY, R. **Radiation Technology Handbook**. New York: Marcel Dekker Inc., p. 277-288. 1984.

80 MARKOVIC V. **Industrial use of radiation chemistry**. Regional Training course on Radiation Chemistry. UNDP/IAEA/RCA. Takasaki Radiation Chemistry Research Establishment, JAERI: p. 11.1 – 11.33. 1991.

81 ION BEAM APPLICATION – catálogo de produtos. Disponível em: <http://www.iba-worldwide.com/migration.tagora.com/root_tg/pages/IBATG_rhodotron-principle.htm>. Acesso em 17 jul. 2004.

-
- 82 ZWEIFEL H. **Stabilization of polymeric materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. Cap. 1, Principles of oxidative degradation, p. 1-39.
- 83 ZWEIFEL H. **Stabilization of polymeric materials**. Berlin: Springer-Verlag, 1998. Cap. 2, Principles of stabilization, p. 41-69.
- 84 BRETAS R.E.S. & D'ÁVILA M.A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. São Carlos: EdUFSCAR, p. 17-18, 2000.
- 85 BHATTACHARYA S.N.; FIEL G.J. Extensional rheology its relevance to polymer processing. **Materials Australia**, May/June, p. 32 - 35. 1997.
- 86 G.CHAI DRON, J.BOUTON, Study of extension and shear viscosities of polymer melts combining a specific contraction flow and an analytic numerical simulation, **proceedings of the 18th conference of the Polymer Processing Society**; evento realizado em Guimarães , Portugal, (2002).
- 87 GABRIEL C.; MUNSTEDT H. Strain hardening of various polyolefins in uniaxial elongational flow. **J. Rheol.** 47(3): 619 – 630, 2003.
- 88 BRASKEM - Produtos e Serviços – folha de dados . In: **Portal Braskem**. Disponível em: <http://www.braskem.com.br>. Acesso em: 29 de agosto de 2004.
- 89 WHITE MARTINS – gases especiais – acetileno. Ficha de informações de Segurança de Produtos Químicos (FISP nº.:P-4559-H) In: **Portal White Martins**. Disponível em: <http://www.whitemartins.com.br/site/fispq/WM014863.pdf>. Acesso em: 29 de agosto de 2004.
- 90 WHITE MARTINS – gases especiais – acetileno. In: **Portal White Martins**. Disponível em: http://www.whitemartins.com.br/site/produtos-servicos/gases-especiais_gases_puros_AC012914.jsp#TopOfPage. Acesso em: 29 de agosto de 2004.

91 Ciba Specialty Chemicals, Inc. In: **Portal Ciba Specialty Chemicals**. Disponível em: http://www.cibasc.com/PF/pf_tn.asp?ind=22&sind=62&tn=-IRGANOX+1010. Acesso em: 29 de agosto de 2004.

92 Ciba Specialty Chemicals, Inc. In: **Portal Ciba Specialty Chemicals**. Disponível em: http://www.cibasc.com/PF/pf_docMDMS.asp?tradenome=-IRGAFOS%20168&docnumber=1202&app_id=ACROBAT&targetlibrary=CHBS_CE_MADS&dt=TD S&ind=22&seq=. Acesso em: 29 de agosto de 2004.

93 Ciba Specialty Chemicals, Inc. In: **Portal Ciba Specialty Chemicals**. Disponível em: http://www.cibasc.com/PF/pf_docMDMS.asp?tradenome=-IRGANOX%20B%20215&docnumber=3276&app_id=ACROBAT&targetlibrary=CHBS_PA_MADS&dt=TDS&ind=22&seq=. Acesso em: 29 de agosto de 2004.

94 Harrison I. R. Polymer processing and characterization lab. Disponível em: <http://www.matse.psu.edu/people/faculty/harrison.html>. Acesso em 02 de novembro de 2004.