

MODIFICAÇÕES INDUZIDAS NO POLIPROPILENO IRRADIADO COM ELÉTRONS ACELERADOS

Gilberto J. Lunardi-Comp. Industrial de Polipropileno
Helena K. Nakahira, Maria Alice de S. Januário,
Ademar B. Lugão
Instituto de Pesquisas Energéticas e nucleares - SP



O Polipropileno é um material que sofre efeitos balanceados de degradação e reticulação ou entrecruzamento de cadeias, quando exposto a radiação. Amostras de Polipropileno em diferentes formas físicas (grânulos de reator, pellets extrusados, e placas injetadas) foram submetidas a doses de feixe eletrônico variando de 0,25 a 8,0 Mrad. Análises de viscosidade intrínseca $[\eta]$, índice de fluidez e do teor de antioxidantes antes e após a irradiação indicam que o predomínio de um ou de outro efeito (entrecruzamento ou degradação) depende da dose aplicada, da composição química da atmosfera de irradiação, e do sistema de aditivação. A comparação das curvas de fluxo dos materiais testados mostra que, para um mesmo índice de fluidez, as propriedades de fluxo diferem significativamente entre os materiais irradiados e não irradiados.

POLIPROPILENO, IRRADIAÇÃO, ELÉTRONS ACELERADOS, DEGRADAÇÃO E RETICULAÇÃO

1.0 - INTRODUÇÃO

A expansão do uso da radiação em aplicações industriais é um processo impulsionado principalmente por fatores econômicos, razões ambientais e / ou de legislação. Em algumas situações, como por exemplo, na modificação de polímeros via radiação, o motivo pode ser também uma melhoria nas propriedades em relação a outros processos [1].

No caso de produtos a base de Propileno, como nos demais polímeros, a radiação pode ser ao mesmo tempo um fator de melhoria ou de perda de propriedades. O emprego da radiação pode ocorrer com o objetivo de esterilização [2], modificação superficial (radiação UV principalmente) [3], entrecruzamento de cadeias (ou reticulação, principalmente por elétrons acelerados) [4], ou controle de viscosidade [5].

Qualquer que seja o efeito desejado, existe sempre a necessidade de prevenir os efeitos adversos, seja através de uso de aditivos adequados [6], seja através da composição do polímero base com outros polímeros elastoméricos para compensar o enrijecimento e perda de alongamento [7].

O processo de irradiação lança contra o material um feixe de energia com densidade extremamente elevada. Essa energia espalha-se para níveis menores, manifestando-se em deslocamentos atômicos, ionização, espalhamento de elétrons e formação de radicais livres. A energia continua a se "deslocar" para densidades cada vez menores até ser

"termalizada", isto é, espalhar-se ao ponto de manifestar-se pelo aumento de vibrações moleculares. Usando uma linguagem da 2ª. lei da Termodinâmica, a energia de alta densidade (radiação) absorvida "degrada" até que a energia de baixa densidade (calor). As principais modificações são causadas pelos radicais livres produzidos.

Quando submetidos a ação de elétrons acelerados, o Polipropileno produz radicais livres, que contribuem para duas tendências concorrentes a cisão de cadeias (que reduz o peso molecular) e recombinação aleatória (que eleva o peso molecular).

Metade dos átomos de carbono de cadeia principal do PP (1/3 dos carbonos totais) são terciários, capazes de formar radicais livres mais estáveis. O resultado é que o oxigênio atmosférico pode reagir mais facilmente com esses radicais, formando radicais peróxidos que, por sua vez, podem capturar átomos de hidrogênio ou ligar-se a outros carbonos, gerando novos radicais e formando hidroperóxidos e peróxidos respectivamente [8].

Os peróxidos e hidroperóxidos em si podem gerar novos radicais pela cisão de ligação peróxido, repetindo o ciclo de reações que leva a queda do peso molecular. Parece, contudo, haver um consenso de que, quando a dose de radiação aplicada atinge um certo nível, forma-se uma fração insolúvel de PP (material reticulado). A nível de dose, contudo, variam de uma referência para outra [9, 10, 11] devido as condições utilizadas não serem rigorosamente as mesmas.

2.0 - METODOLOGIA

Amostras de Polipropileno comercial foram irradiadas num acelerador Van de Graaf de 1,5 MV. Os materiais (grânulos, pellets extrusados ou placas injetadas) foram condicionados em bandejas de alumínio purgadas com nitrogênio e hermeticamente fechadas, formando um leito de polímero com espessura limitada para garantir a penetração de elétrons em toda profundidade. A voltagem do acelerador foi mantida no máximo (1,5 MV) e a corrente foi ajustada de forma a produzir uma taxa de transferência de energia de 32,5 Mrad/min. (1 rad = 0,01 J/g). Após receber uma dose entre 0,25 e 8,0 Mrad, as amostras foram submetidas a uma temperatura de 60 °C por 1 hora, e, em seguida, a 160 °C por 25 minutos para desativação e recombinação dos radicais livres.

Após a irradiação e desativação dos radicais pelo tratamento térmico, as amostras foram analisadas quanto ao teor de solúveis em xileno a 25 °C, viscosidade intrínseca, teor de antioxidantes, e temperatura de fusão cristalina/cristalização.

2.1- Teor de Solúveis em Xileno a 25 °C

O teor de solúveis foi avaliado pela dissolução de uma amostra de material a 135 °C em xileno pelo tempo necessário para dissolução total. Em seguida, a solução foi resfriada até 25 °C e mantida nesta temperatura para produzir precipitação. Após a filtração, o material precipitado seco é a fração insolúvel.

A fração solúvel foi determinada pela evaporação de uma alíquota do filtrado e cálculo da % em relação ao peso original de amostra.

2.2- Viscosidade Intrínseca

Foi determinada em decalina a 135 °C num viscosímetro Ubbelohde.

2.3- Análise Térmica

As temperaturas de fusão/cristalização foram determinadas num diferencial Scanning Calorimeter Du Pont DSC 2910, com aquecimento a 10 °C/min. até 200 °C e manutenção nesta temperatura por 5 minutos, seguida de resfriamento a 10 °C/min. à temperatura ambiente.

2.4- Índice de Fluidez

Feitos num Plastômetro Tinius Olsen a 230 °C e peso de 2,16 Kg, conforme método ASTM-D-1238.

2.5- Reometria Capilar

Feita a 240 °C num Reômetro Capilar Instron 3211 com velocidade de cisalhamento variável.

vel.

2.6- Teor de Antioxidante

Determinada num Cromatógrafo HPLC, sistema LDC, utilizando uma mistura de acetoni-trila, isopropanol e água, e um detector UV visível.

A Tabela 1 apresenta algumas propriedades dos materiais antes do tratamento de irradiação.

TABELA I - CARACTERÍSTICAS DE ÍNDICE DE FLUIDEZ E VISCOSIDADE INTRÍNSECA DOS MATERIAIS TRATADOS POR IRRADIAÇÃO.

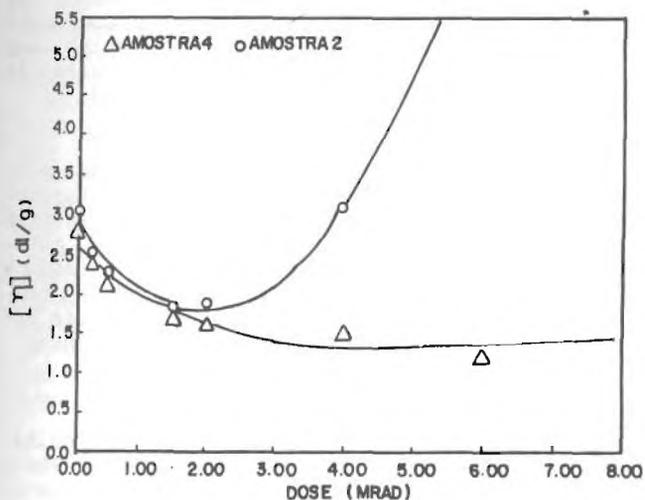
MATERIAL	1	2	3	4
	Polipropileno não aditivado	Polipropileno Esferoidal com Antioxidante	Polipropileno Esferoidal com Antioxidante	Polipropileno Granulado
(dl/g)	4,08	3,07	2,75	2,80
IF (g/10min)	0,5	1,5	2,8	1,9

3.0 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 é mostrada a variação da viscosidade intrínseca em decalina a 135 °C, $[\eta]$, com a dose de radiação aplicada para as amostras 2 e 4 (irradiação sob nitrogênio). Até uma dose em torno de 2,0 Mrad ocorre uma queda de $[\eta]$ em ambos os materiais. Esta queda é comumente atribuída a uma redução do peso molecular. Porém, sabe-se que os radicais reagem entre si, formando estruturas ramificadas, mais compactas, e a relação entre a redução de $[\eta]$ e de Mw não é tão simples.

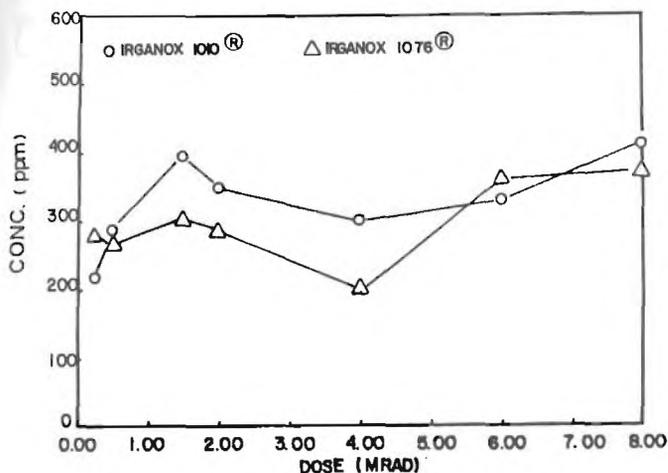
Acima de 2,0 Mrad, $[\eta]$ continua a cair para a amostra 4, tendendo a se estabilizar em torno de 1,5 dl/g na faixa de doses empregada. Para esta amostra, não se observam diferenças significativas no valor de $[\eta]$, conforme a atmosfera do meio de irradiação, seja de nitrogênio ou ar. Por outro, a amostra 2 (grânulo de reator) apresenta uma reversão dessa tendência em 2,0 Mrad, chegando a produzir material insolúvel (reticulado) com doses a partir de 6,0 Mrad (estão omitidos na curva da amostra 2 dois rontos de $[\eta]$ experimentais, a 6,0 e 8,0 Mrad, devido a solubilidade apenas parcial dessas amostras em decalina a 135 °C. Os pellets da amostra 4 também sofre um amarelamento progressivo com o aumento da dose, enquanto que na amostra 2 tal efeito é apenas perceptível. Na amostra 1 (não aditivada) este amarelamento não ocorre. Sob atmosfera normal (ar), a amostra 2 não apresenta reversão da tendência de queda de $[\eta]$ a aproximadamente 2,0 Mrad (resultados não mostrados).

FIGURA 1 - VISCOSIDADE INTRINSECA EM DECALINA A 135°C X DOSE PARA AS AMOSTRAS 2 E 4.



Na Figura 2 são apresentados os teores dos antioxidantes fenólicos Irganox 1010 e Irganox 1076 da amostra 2 irradiada a diferentes doses. Considerando que existe uma variação natural no teor de aditivos, não se pode afirmar que nesta amostra haja efeitos mensuráveis da dose aplicada sobre o teor de antioxidantes presente.

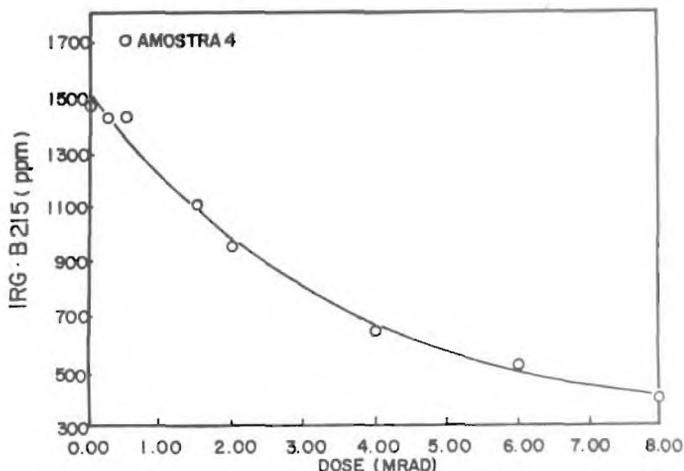
FIGURA 2 - VARIAÇÃO DO TEOR DE IRG 1010 E IRG 1076 COM A DOSE DE IRRADIAÇÃO ELETRÔNICA PARA AS ESFERAS DA AMOSTRA 2.



IRGANOX 1010^R E IRGANOX 1076^R SÃO MARCAS REGISTRADAS DA CIBA - GEIGY (ANTIOXIDANTES FENÓLICOS)

Na Figura 3, diferentemente, observa-se uma nítida redução do teor de Irganox B 215, com a dose de irradiação nos grânulos da amostra 4. O Irganox B 215 é uma mistura de Irgafos 168 e Irganox 1010 na proporção 2:1.

FIGURA 3 - VARIAÇÃO DO TEOR DE IRGANOX B-215^R COM A DOSE DE IRRADIAÇÃO ELETRÔNICA PARA PELLETS DA AMOSTRA 4.



IRGANOX B-215^R E IRGANOX 168^R SÃO MARCAS REGISTRADAS DA CIBA - GEIGY.

As diferenças de comportamento observadas em grânulos e pellets irradiados poderiam ser atribuídas a uma suposta diferença de sensibilidade dos antioxidantes empregados, já que só a amostra 4 contém Irgafos 168, ou seja, este componente seria mais sensível à irradiação do que Irganox 1010 ou 1076. Para examinar esta hipótese, placas com 2 milímetros de espessura foram injetadas a partir dos grânulos da amostra 2. Estas placas foram então irradiadas às mesmas doses eletrônicas e sob o mesmo condicionamento dos grânulos originais e o teor de aditivos e viscosidade intrínseca foram medidos. Nas Figuras 4, 5 e 6 são mostrados, para as placas injetadas da amostra 2 a variação da viscosidade intrínseca e dos teores dos antioxidantes, respectivamente, em função da dose aplicada.

FIGURA 4 - VISCOSIDADE INTRINSECA EM DECALINA A 135°C X DOSE PARA AS PLACAS INJETADAS A PARTIR DE ESFERAS DA AMOSTRA 2.

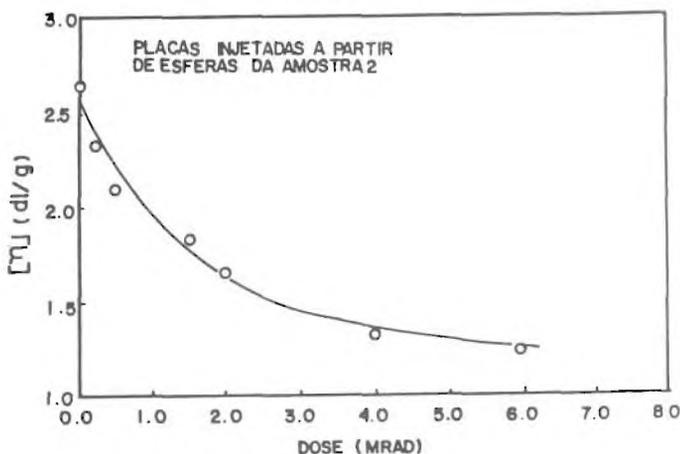


FIGURA 5 - VARIACÃO DO TEOR DE IRGANOX 1076^R EM FUNÇÃO DA DOSE APLICADA EM PLACAS INJETADAS A PARTIR DE ESFERAS DA AMOSTRA 2.

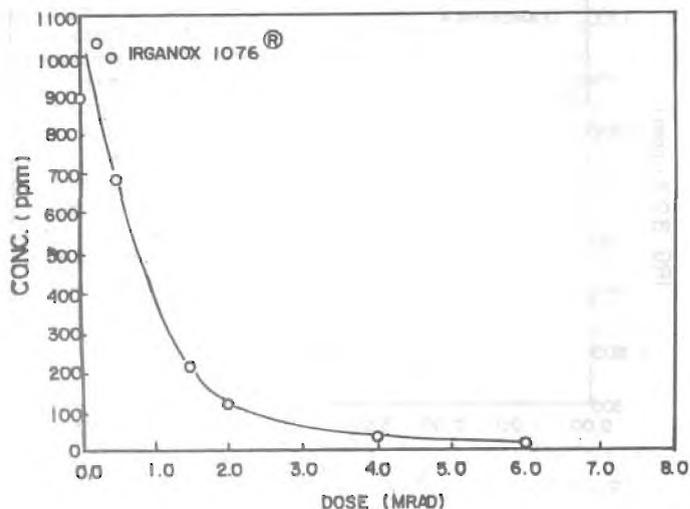
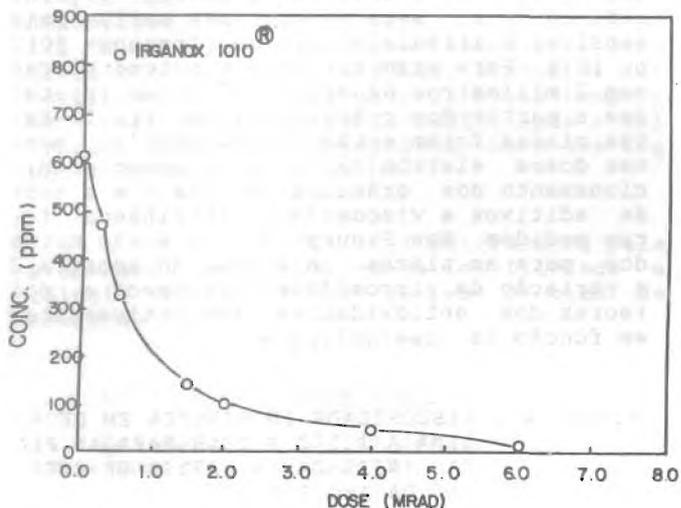


FIGURA 6 - VARIACÃO DO TEOR DE IRGANOX 1010^R EM FUNÇÃO DA DOSE APLICADA EM PLACAS INJETADAS A PARTIR DE ESFERAS DA AMOSTRA 2.



A explicação dos resultados acima pode ser feita lembrando o perfil da distribuição da radiação eletrônica. Inicialmente os elétrons primários incidentes provocam ionização e excitação eletrônica, produzindo espalhamento aleatório de elétrons secundários, que, por sua vez, são os responsáveis direto pelos efeitos químicos observados. Como a transferência de energia ocorre principalmente a uma certa profundidade finita, o resultado é que na superfície a dose de energia transferida é menor, aumentando até um valor máximo após poucos milímetros de penetração [12].

Nos grânulos, os aditivos foram colocados principalmente nas camadas superficiais e não estavam presentes no interior das me-

mas. Os radicais livres formados pela irradiação não puderam, portanto, ser capturados pelos antioxidantes, permanecendo "vivos" até se recombinarem. Como a recombinação é aleatória, existe a probabilidade de entrecruzamento de cadeias, eventualmente até reticulação e produção de material insolúvel. Como de fato ocorreu nos grânulos submetidos a doses de 6,0 a 8,0 Mrad.

Nos grânulos "pelletizados" e nas placas injetadas, os antioxidantes (capturadores de radicais livres) estavam presentes homogeneizados em todo o volume do material. Devido as suas maiores reatividades e mobilidades, é muito mais provável a reação desses capturadores com os radicais livres do que a reação destes últimos entre si.

Na Tabela II são mostrados os resultados das análises de solúveis em xileno a 25 °C e das viscosidades intrínsecas da amostra 2 tratadas a várias doses. Observa-se uma coerência entre o teor de solúveis totais em xileno a 25 °C e a viscosidade intrínseca em decalina a 135 °C em função da dose.

TABELA II - RESULTADOS DE $[\eta]$ E SOLÚVEIS/INSOLÚVEIS EM XILENO A 25 °C DA AMOSTRA 2, A VÁRIAS DOSES.

DOSE (Mrad)	0	0,25	0,5	1,5	2,0	4,0	5,0	8,0
(dl/g)	3,07	2,57	2,35	1,85	1,90	3,09	-	-
SOLÚVEIS TOTAIS %	3,98	4,10	4,12	4,04	4,12	4,10	3,98	3,72
INSOLÚVEIS (%)	96,02	95,90	95,88	95,96	95,88	95,90	96,02	96,28

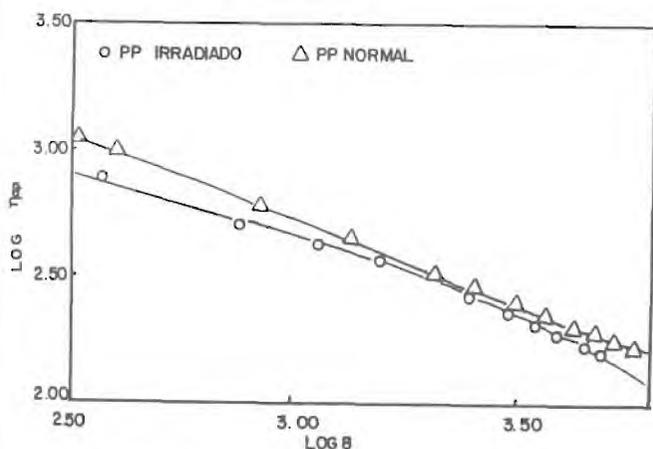
A Tabela III apresenta os dados de análise térmica das esferas da amostra 2. Observa-se uma ligeira queda na temperatura da 1a. fusão cristalina com a dose, porém as temperaturas e entalpias de cristalização não apresentam qualquer tendência com a variação da dose aplicada. Da mesma forma, não se observam modificações na 2a. fusão cristalina (refusão após cristalização) com a dose (resultados não mostrados).

TABELA III - TEMPERATURAS DE FUSÃO E CRISTALIZAÇÃO (CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA) DA AMOSTRA 2 IRRADIADA A VÁRIAS DOSES.

DOSE (Mrad)	0	0,25	0,5	1,5	2,0	4,0	6,0	8,0
1 FUSÃO CRISTALINA Tm1 (°C)	162	163	162	161	161	160	157	155
TEMP. DE CRISTALIZAÇÃO Tc (°C)	109	108	107	106	108	106	109	112
Horist. (J/g)	48	46	47	47	47	43	46	46

Em relação às propriedades reológicas, as características diferenciadas do material irradiado se revelam, por exemplo, em comparação com o Polipropileno não-irradiado da mesma fluidez. Na Figura 7, pode-se ver que a curva de viscosidade de um homopolímero de Propileno irradiado está abaixo da curva de um homopolímero de Propileno não-irradiado com mesmo índice de fluidez. Num outra comparação, um material irradiado, com índice de fluidez 11,3 g/10 min. produziu um inchamento de 66% num Plastômetro de extrusão, contra um inchamento de 22% de uma amostra de material não-irradiado com índice de fluidez 9,5 g/10 min.. Estas diferenças são atribuídas a mudanças na estrutura molecular do material (distribuição de pesos moleculares e ramificações). As propriedades dos produtos irradiados se mantiveram estáveis por um intervalo de pelo menos 4 meses.

FIGURA 7 - CURVA DE FLUXO DE VISCOSIDADE APARENTE CONTRA DE DOIS POLIPROPILENO: NORMAL IRRADIADO.
IF = 2,8 (g/10 min) PARA AMBOS OS MATERIAIS.



4.0 - PRINCIPAIS CONCLUSOES

Apesar da controvérsia sobre o efeito de um determinado nível de dose sobre o peso molecular do Polipropileno, há um consenso de que o PP apresenta uma reversão da perda de peso molecular a um determinado nível de dose eletrônica aplicada. Uma das conclusões deste trabalho é a de que, operando em atmosfera inerte e com um sistema de aditivação adequado, é possível exercer um amplo controle de peso molecular do Polipropileno com doses relativamente baixas de radiação, ao contrário de referências que relatam serem necessárias doses muito maiores [13, 14 e 15] para reverter a perda de peso molecular. Por outro lado, maiores doses estão associadas a uma deterioração das propriedades físicas pelo aumento de extremidade de cadeia, o que poderia ser minimizado trabalhando a baixas doses. O emprego de radiação para modificação da estrutura molecular

pode se constituir num meio de controle das propriedades reológicas, visto como os dados de viscosidade e inchamento comprovam as diferenças acentuadas entre o PP irradiado e o PP normal. Devido a natureza aleatória da recombinação dos radicais livres e a possível formação de estruturas ramificadas,

os principais efeitos da radiação sobre as propriedades reológicas devem se manifestar na elasticidade e nas propriedades alongacionais.

AGRADECIMENTOS

- Os Engenheiros Elizabeth S. R. Somessari e Carlos G. Silveira pela contribuição na irradiação das amostras.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] International Atomic Energy "Technical and Economic Comparison and Conventional Methods" - Report of an Advisory Group Meeting Held in Dubrovnik - Yugoslavia October 1986;
- [2] CLELAND, M. R.; PAGEAU, G. M.; "Radiation Processing of Medical Devices and Food", 20th Midyear Topical Meeting of the Health Physics Society Proceedings, Reno Nevada - USA, 1987;
- [3] DWORSANYN, PA; GARNETT, J.L.; "Radiation grafting of monomers on plastics and Fibers" - Notes From the School of Chemistry - University of New South Wales - 2033 Kensington Australia - 1990;
- [4] BLACK, RM; LYONS, B. J.; "Radiation Induced Changes in the Structure of Polypropylene", Proceedings of the Royal Society (London) A 253, 1959;
- [5] U.S. Patent 4.916.198 April, 1990;
- [6] KOSTOSKI, D. et al.; "The Effect of Antioxidants on the Morphology of Gamma Irradiated Isotactic Polypropylene", Radiat. Phys. Chem., vol 35, números 1-3, p.190. Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C, 1990;
- [7] CHAPIRO, A.; "The use of Radiation for the Modification of Polymers", ACS 29 (2), p. 196, 1988;
- [8] CIBA-GEIGY PUBL. N.28622/e; "Processing and Long - Term Heart Stabilization of Polyolefins" Switzerland, April 1988;
- [9] MARANS, N. S.; ZAPAS, L. J.; "Molecular Weight Changes in Irradiated PP" Journal of Appl. Polym. Sci, vol 11, p. 705, 1967;
- [10] GEYMER, D. O.; "The Effects of Ionizing Radiation on the Molecular Weight of Polypropylene" Die Makromol. Chem, 199, p.152, 1966;

