

INFLUÊNCIA DO PROCESSAMENTO TERMO-MECÂNICO E DA ADIÇÃO DO TRI-ALIL-ISOCIANURATO NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO POLIPROPILENO

Luana C. P. Santos¹, Adriana Yoshiga¹, Luis F. C. P. Lima¹, Fernanda C. dos Santos¹, Duclerc F. Parra¹, Beatriz W. H. Artel^{2*}, Ademar B. Lugão¹ e Harumi Otaguro^{1*}.

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN), Centro de Química e Meio Ambiente.

²EMBRARAD – Empresa Brasileira de Radiações Ltda – embrarad@dialdata.com.br.

*hotaguro@ipen.br – Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – SP.

RESUMO

No presente trabalho foram estudadas duas metodologias para produção de polipropileno com características controladas pós-reator. Ao homopolímero de polipropileno isotático (iPP) de índice de fluidez de 1,5 g/10min foi adicionado o agente reticulante: Tri-alil-isocianurato (TAIC), variando a concentração na faixa de 0,5 a 5,0 mmol/100g do polímero puro. As amostras de iPP contendo TAIC foram processadas de duas maneiras distintas. No primeiro caso, em seguida à adição do monômero foram submetidas a um tratamento térmico (**P1**) antes e após a irradiação. No segundo, foram processadas em extrusora dupla rosca (**P2**), seguida da etapa de irradiação com 20kGy de dose de raios gama sob atmosfera inerte. As propriedades reológicas foram avaliadas em experimentos a 200°C e frequências na faixa de 10^{-1} a 10^2 rad.s⁻¹. As amostras exibiram um comportamento pseudoplástico típico, com a viscosidade decrescendo com o aumento da frequência. Foi observada uma variação nas propriedades reológicas destas amostras em função do aumento da concentração do monômero estudado, mas principalmente pelo histórico de processo, corroboradas pelos dados de índice de fluidez, fração gel e pela resistência do fundido e extensibilidade.

Palavras Chave: Polipropileno, propriedades mecânicas, fluxo elongacional, TAIC.

INTRODUÇÃO

O polipropileno isotático (iPP) é um polímero predominantemente linear que apresenta entre suas diversas características uma baixa resistência ao fluxo

elongacional. Devido a este fato, em processos nos quais é exigido estiramento sob fluxo como, por exemplo, extrusão de: filmes soprados, revestimentos, fibras, produção de espumas e no processo de termoformagem, o iPP não proporciona bons resultados⁽¹⁾. É de conhecimento que o aumento na massa molecular e a existência de ramificações, principalmente, de cadeias longas, melhoram o processamento do iPP por estas técnicas. Muitos estudos têm sido realizados para obter o polipropileno (PP) com características reológicas controladas ⁽¹⁻¹⁰⁾. Atualmente é possível modificar o polipropileno (PP) pós-reator de acordo com as necessidades específicas de mercado, e, conforme as exigências dos clientes, por meio de diferentes tecnologias. Dentre as tecnologias existentes pode-se citar o uso de peróxidos e agentes reticulantes e a radiação de alta energia (feixe de elétrons, raios-X, ultravioleta e gama), favorecendo a formação de uma estrutura ramificada (enxertada) ou reticulada ⁽¹⁻¹⁰⁾.

Durante a irradiação de poliolefinas com radiação ionizante há a formação de radicais livres e íons. Estes irão se recombinar resultando na polimerização destes materiais. Outros fenômenos que também podem ser observados, dependendo da estrutura molecular dos polímeros e das condições de reação (existência de agentes reticulantes), são os processos de enxertia, reticulação (cura) e, simplesmente, a degradação por cisão de cadeia ⁽¹⁻⁵⁾. A mobilidade dos radicais formados durante o processo de irradiação é mais favorecida nas regiões amorfas do que nas cristalinas. As estruturas cristalinas tridimensionais e as regiões ordenadas bidimensionalmente atuam como obstáculos ao movimento de reptação dos radicais formados, diminuindo a probabilidade de choques com espécies reativas, que favorecem as reações de polimerização.

No caso da adição de agentes reticulantes no meio reacional, estes, também devem encontrar-se, em sua maior parte, na região amorfa do polímero. Neste sentido, a memória térmica proveniente do processamento de polímeros semicristalinos, no presente caso o iPP, deverá influenciar no favorecimento e no rendimento das reações de recombinações dos radicais livres formados. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência de dois distintos processamentos nas propriedades reológicas do polipropileno modificado, pela adição do monômero Tri-alil-isocianurato (TAIC) e uso da radiação gama. A concentração do monômero foi variada na faixa de 0,5 a 5,0 mmol. As amostras de iPP contendo TAIC com suas respectivas concentrações foram submetidas a

processamentos intermediários distintos. No primeiro caso, um tratamento térmico foi realizado antes e após a etapa de irradiação (P₁), e, no segundo, as misturas foram processadas em uma extrusora dupla rosca também antes e após a etapa de irradiação (P₂). A dose de radiação utilizada foi de 20kGy sob atmosfera inerte. A modificação estrutural no iPP foi avaliada em termos do comportamento reológico do fundido e comparada ao do polímero puro para as duas rotas de síntese e histórico de processamento.

MATERIAIS E MÉTODOS

O iPP com índice de fluidez igual a 1,5g/10 min, determinado conforme norma ASTM D128 (230°C e 2,16kg) foi cedido pela empresa Braskem S/A na forma de grãos (pellets). O monômero multifuncional estudado foi o TAIC, variando nas concentrações de 0,5 a 5,0mmol/100g do polímero puro. O monômero foi adicionado à resina antes do processo de irradiação (fonte Co⁶⁰ com taxa de dose de 10kGy/h) sem prévia purificação.

Preparação das amostras

O TAIC foi adicionado ao homopolímero de iPP sob agitação em um misturador. Depois de misturados, foram divididos em dois lotes de amostras, sendo que um destes receberia um tratamento térmico em estufa a 130°C pelo período de 1 h, denominado **P1** e, o outro, foi extrusado em uma extrusora Haake dupla rosca com o seguinte perfil de temperatura: 170°C, 175°C, 180°C, 185°C e 190°C, **P2**.

Finalizados estes processos, ambos os lotes foram irradiados com dose de 20 kGy sob atmosfera inerte (N₂), utilizando uma fonte de Co⁶⁰ da empresa Embrarad. Após a etapa de irradiação novamente as amostras **P1** foram submetidas ao tratamento térmico a 130°C por 1h, e as amostras **P2** submetidas novamente à etapa de extrusão nas mesmas condições anteriores. Após estes procedimentos, foram feitos diversos tipos de testes com o objetivo de caracterizar as amostras **P1** e **P2**.

Ensaio de Fração gel

Foram pesados aproximadamente 0,3 g de cada lote para a determinação da porcentagem de gel. O material pesado foi envolto em malha de aço na forma de

pequenos envelopes e acomodados em balão contendo xileno. O sistema foi mantido em refluxo durante 24 horas com temperatura média de 130°C aproximadamente. Após 24 horas em refluxo, estes pacotes foram retirados do xileno e mantidos em uma estufa a 150°C por uma hora, para posterior pesagem até massa constante, visando a determinação da fração gel.

Determinação do Índice de fluidez

O índice de fluidez (IF) das amostras modificadas foi determinado conforme norma ASTM D 1238 (230°C e 2,16 kg) em um equipamento CEAST Mod. 7023.

Testes de reologia em experimentos oscilatórios

As medidas de reologia foram realizadas em um equipamento Anton Paar Physica Mod. MCR300. Todos os ensaios foram realizados à temperatura de 200°C, e, frequências na faixa de 10^{-1} a 10^2 rad.s⁻¹, com uma geometria de placas paralelas de 25,0 mm de diâmetro e distância de 1,0 mm de separação. A deformação aplicada foi de 5% e constante.

Teste utilizando o Rheotens

Nos processos industriais o desempenho extensional relativo do polímero fundido é expresso pela resistência do fundido, obtida pelo estiramento do material fundido sob tensão no teste de Rheotens (Göttfert)⁽⁶⁻¹⁰⁾ conforme Fig. 1(a). Neste equipamento, as roldanas superiores são responsáveis pela medida e as inferiores pelo direcionamento do filamento, vide Fig. 1(b). O Rheotens é posicionado de tal maneira que o filamento do polímero, extrusado verticalmente pelo capilar, passe entre as duas roldanas. Durante o teste, as roldanas esticam o fundido pelo aumento de sua velocidade (aceleração constante) e a força de estiramento é determinado em função do tempo e da velocidade das roldanas. A força na ruptura ou no momento em que o filamento se torna muito fino, perdendo o contato com as roldanas, é determinada como a medida de resistência do fundido. Este ensaio foi realizado em um equipamento Rheotens da Göttfert modelo 71.97, alocado no próprio laboratório. As condições experimentais utilizadas para a determinação da resistência do fundido foram as seguintes: temperatura de extrusão de 190°C; velocidade de extrusão de 15,0 rpm; diâmetro do capilar de 2,0 mm; distância entre

roldanas de 0,2 mm e uma aceleração constante de $6,0 \text{ mm/s}^2$. A distância do filamento na saída do capilar até o estiramento pelas roldanas foi ajustada de tal maneira a minimizar o efeito de cristalização na saída da matriz no filamento. Foram obtidos os resultados de resistência do fundido (força tênsil - cN) e da extensibilidade (mm/s).

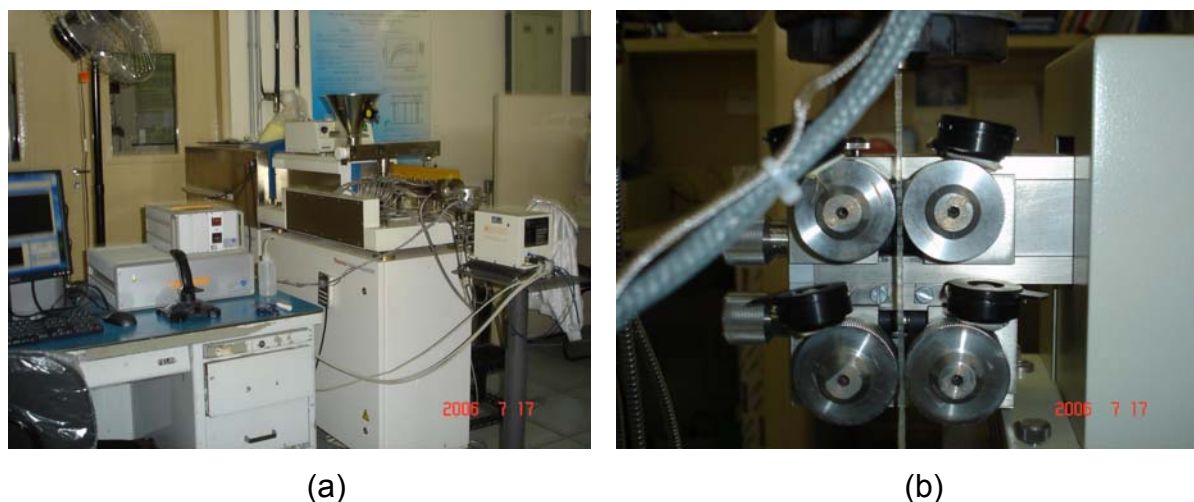
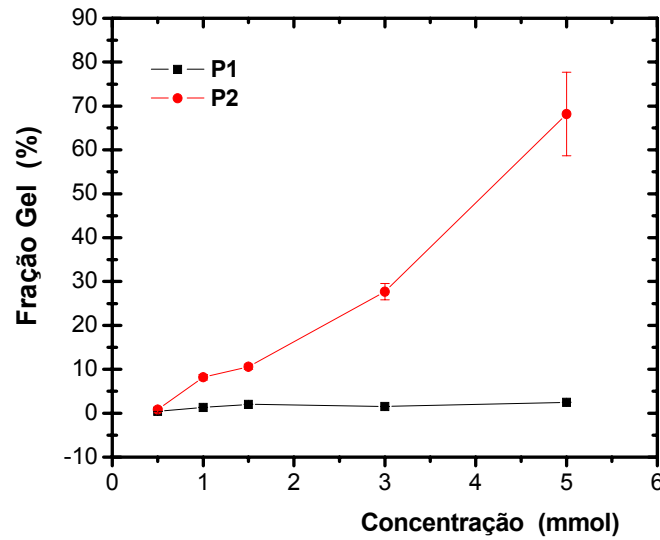


Figura 1 – Equipamento Rheotens para os ensaios de fluxo elongacional. (a) Rheotens acoplado a extrusora do tipo Haake; (b) ampliação da região das roldanas do Rheotens durante ensaio de estiramento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A presença de ramificações e/ou reticulações formadas durante o processo de irradiação (raios γ) do iPP em presença do monômero TAIC, pôde ser avaliada em primeira instância pelo conteúdo de gel formado nestas amostras. Na Fig. 2 está apresentada a fração gel das amostras processadas via processamentos **P1** e **P2** em função da concentração do monômero. O processo **P2** resultou em amostras com altos valores de gel, em torno de 70% no caso da concentração de 5,0 mmol. A etapa de fusão da resina com o monômero antes da etapa de irradiação, aparentemente, está favorecendo a etapa de recombinação dos radicais formados. Já no caso das amostras **P1** o tratamento térmico a 130°C por 1 hora, provavelmente, modificou a morfologia do local aumentando o grau de cristalinidade. Esta mudança influenciou negativamente no rendimento das reações de recombinação dos radicais formados. Mesmo o aumento na concentração do

monômero não levou ao aumento da fração de gel como apresentado na Fig.2.



Figuras 2 - Porcentagem de gel das amostras obtidas pelos processamentos **P1** e **P2** em função da concentração do monômero adicionado.

A influência dos dois tipos de processamento na modificação do iPP também é observada nos resultados de viscosidade sob regime capilar como pode ser avaliado na Fig.3.

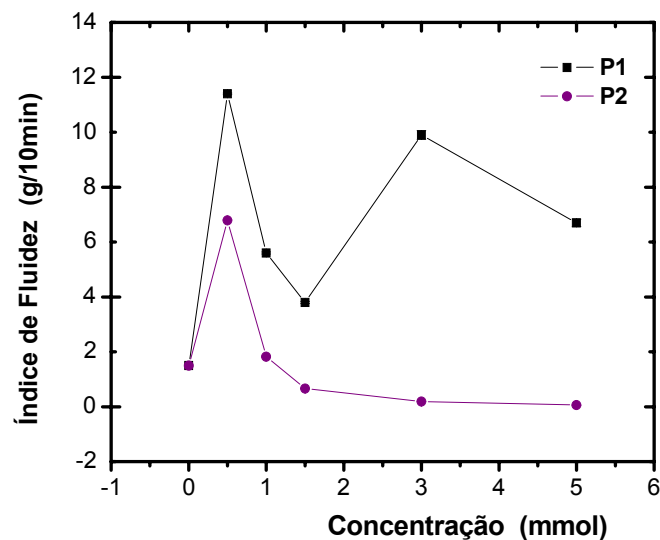


Figura 3 – Índice de fluidiez das amostras obtidas pelos processamentos **P1** e **P2** em função da concentração do monômero adicionado.

Um dado importante é que a incorporação de apenas 0,5 mmol do monômero leva a uma variação considerável no valor de IF para os dois tipos de amostras em comparação ao polímero puro. Um aumento em torno de 86% no caso de **P1** e 78% para **P2**. Por outro lado, o aumento na concentração do monômero adicionado, com exceção da amostra de 0,5 mmol, levou a uma diminuição do IF. Este comportamento é mais acentuado nas amostras **P2** de acordo com os resultados de gel, Fig.2. Este comportamento é um indicativo da existência de material ramificado ou reticulado. Por outro lado, os altos valores de IF das amostras **P1** levam a uma constatação que nestas amostras o efeito de degradação prevalece aos de enxertia e reticulação.

Outro dado relevante, é que as amostras **P1**, contendo 0,5 e 3,0 mmol, com altos valores de IF, foram as que apresentaram os menores valores de η^* e G' em toda faixa de frequência estudada, vide Fig. 4(A) e 4(B). Para as demais concentrações a amostra de 5,0 mmol (**P1**) foi a que apresentou maior viscosidade e elasticidade. No entanto, todas as modificadas por este procedimento demonstraram comportamento de η^* e G' inferiores ao polímero puro corroborado pelos resultados de IF (Fig. 3) e gel (Fig.2).

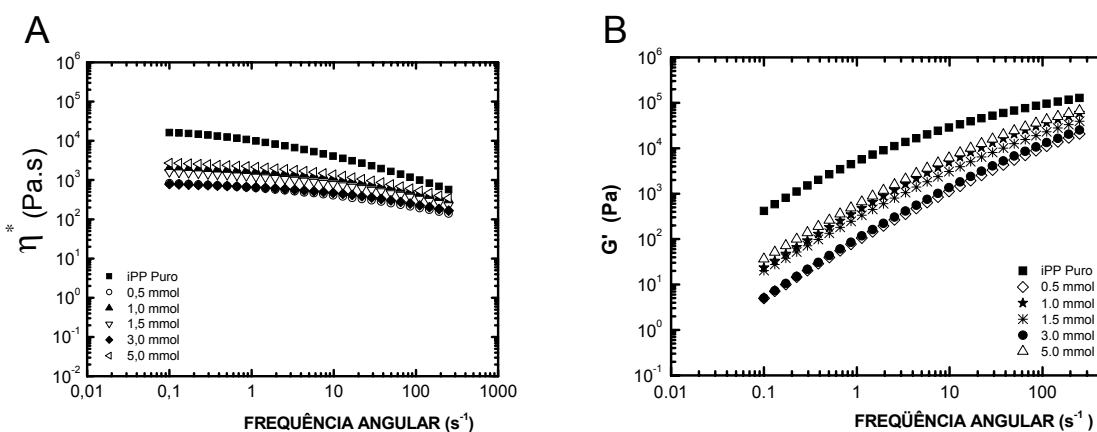


Figura 4 - Viscosidade complexa, η^* (A), e módulo de armazenamento, G' (B), para as amostras P1.

Já o comportamento de η^* e G' para as amostras **P2** pode ser visualizado na Fig. 5(A) e 5(B). É possível notar claramente a baixas frequências Fig. 5(A), a influência do aumento na concentração do TAIC adicionado. Mesmo nesta situação todas apresentaram valores de η^* inferiores ao polímero puro. Contudo, a amostra

de 5,0 mmol foi o que apresentou η^* mais próximo ao polímero puro e um valor de elasticidade superior ao mesmo. Assim como os dados de **P1** o comportamento de η^* e G' para estas amostras (**P2**) é coerente com os resultados de IF e da fração gel.

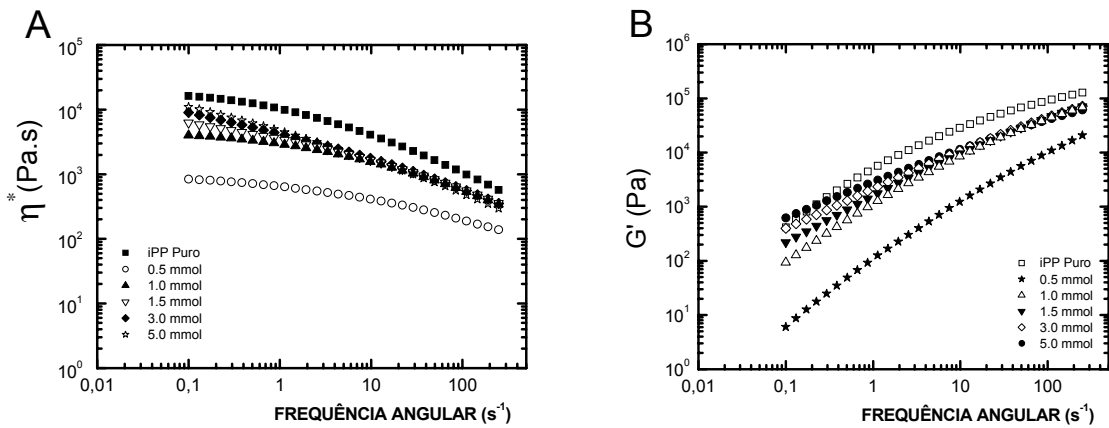


Figura 5 - Viscosidade complexa, η^* (A), e módulo de armazenamento, G' (B), para as amostras P2.

Já nas Fig. 6 e 7 encontram-se dispostas as curvas da força de estiramento em função do aumento da velocidade das roldanas obtidas no Rheotens para as amostras **P1** (Fig 6) e **P2** (Fig.7), com os respectivos valores de força obtidos no máximo da curva.

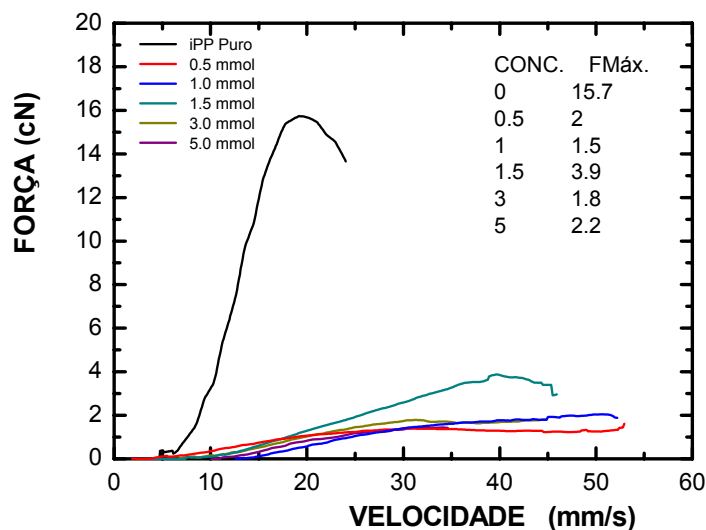


Figura 6 - Força de estiramento em função da velocidade obtido no Rheotens para as amostras P1.

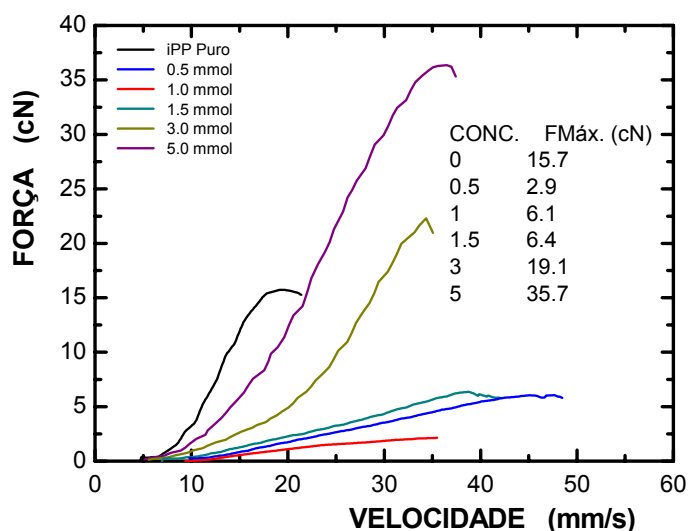


Figura 7 - Força de estiramento em função da velocidade obtido no Rheotens para as amostras P2.

As amostras **P1** apresentaram baixos valores da força de rompimento do filamento (força tênsil) para todas as concentrações estudadas, em comparação ao polímero puro, vide IF, gel e η^* . Já no caso **P2**, as amostras contendo 5,0 e 3,0 mmol foram as que apresentaram valores de força tênsil superiores ao polímero puro. Como este comportamento é um indicativo do aumento do emaranhamento entre as cadeias poliméricas, ele é, provavelmente, resultado da existência de enxertia e/ou reticulações, o que é corroborado pelos valores de gel e IF.

Outro aspecto observado é que as amostras que apresentaram valores inferiores de força tênsil foram as que apresentaram maior extensibilidade, ou seja, o material esticou muito mais até o seu rompimento ou perda de contato com as roldanas. Este comportamento é mais nítido nas amostras **P1** as mais degradadas.

CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são: (i) o histórico de processamento durante a incorporação do agente reticulante, TAIC, influencia nas propriedades reológicas do polipropileno modificado. (ii) as mudanças estruturais iniciais foram observadas pelos resultados da fração gel destas amostras. As amostras obtidas via **P2** apresentaram valores inferiores aos apresentados pelas amostras **P1**, que

sofrem influência do aumento da concentração do monômero. (iii) A mesma diferença entre os processamentos **P1** e **P2** foi observada nos valores do índice de fluidez e nas propriedades de viscosidade complexa. No entanto, um comportamento anômalo, não esperado, foi observado para as concentrações de 0,5 mmol para os dois processamentos e de 3,0 mmol para o processo **P1**. Provavelmente nestas condições, o efeito de degradação é mais favorecido do que o de reticulação dos radicais formados durante a etapa de irradiação com os raios gama.

Finalmente, os testes de Rheotens, de força tênsil, também confirmaram a diferença entre estes processamentos. Todas as amostras **P1** apresentaram a força de rompimento inferior à do polímero puro. Já no caso das amostras **P2**, contendo 5,0 e 3,0 mmol apresentaram valores de força tênsil superiores ao do polímero puro. O teste de Rheotens mostrou ser mais preciso para pequenas quantidades de enxertia ou reticulação do que os resultados de reologia oscilatória.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo suporte financeiro conforme processos números: 02/13070-2, 04/00383-8 e 06/50992-6.

REFERÊNCIAS

1. M. Rätzsch; M. Arnold; E. Borsig; H. Bucka; N. Reichelt. Radical reactions on polypropylene in the solid state. **Progress in Polym. Sci.**, 2002 v27, p1195(282).
2. F. Yoshii, K. Makuuchi, S. Kikukawa, T. Tanaka, J. Saitoh e K. Koyama. High-melt-strength polypropylene with electron beam irradiation in the presence of polyfunctional monomers. **J. Appl. Polym. Sci.**, 1996 v60,p617(23).
3. A. B. Lugão, B. W. H. Artel, T. Ojeda, S. Tokumoto, R. Siemens, K. Makuuchi, A. L. C. H. Vilavivencio. Reaction mechanism and rheological properties of polypropylene irradiated under various atmosphere. **Radiation Phys. and Chemistry**. 2000 v57, p389.
4. A. B. Lugão, L. Noda, E. C. L. Cardoso, B. W. H. Artel, S. Tokumoto, A. N. F. Mendes. Temperature rising elution fraction, infrared and rheological study on gamma irradiated HMS-PP. **Radiation Phys. and Chemistry**. 2002 v63, p509.
5. H. Otaguro, B. W. H. Artel, D. F. Parra, E. C. L. Cardoso, L. F.C. P. Lima, A. B. Lugão. Comportamento do polipropileno em presença de monômeros

- trifuncionais no estado fundido e sua influência na morfologia. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. 2004 v14, p99 (104).
6. M. Gahleitner. Melt rheology of polyolefins. **Prog. Polym. Sci.** 2001 v26, p895(944).
 7. H.C. Law, S.N.Bhattacharya and G.J. Field. Melt Strength of Polypropylene: its relevance to thermoforming. **Polymer Engineering and Science**, 1998 v38011 p1915(9).
 8. M.H.Wagner. Elongational Viscosity and Its Meaning For The Praxis. **Polypropylene: An A-Z Reference** Edited by J. Karger-Kocsis Published in 1999 by Kluwer Publishers, Dordrecht.
 9. S. Muke, I. Ivanov, N. Kao, S. N. Bhattacharya. Extensional rheology of polypropylene melts from the Rheotens test. **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, 2001 v101, p77(93).
 10. D. Schulze, S. Trinkle, R. Mülhaupt, C. Friedrich. Rheological evidence of modifications of polypropylene by β -irradiation. **Rheol. Acta**. 2003 v42 p251(258).

THE INFLUENCE OF THERMO-MECHANICAL PROCESSING AND THE INCORPORATION OF TRI-ALLYL-ISOCYANURATE IN THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYPROPYLENE.

ABSTRACT

In the present work were studied two methodologies for production of polypropylene with characteristic controlled pos-reactor. To homopolymer of isotactic polypropylene (iPP) with melt flow of 1.5 g/10min was added the crosslinked agent Tri-allyl-isocyanurate (TAIC) varying the concentration in the range of 0.5 to 5.0 mmol/100g of pure polymer. The mixtures of iPP with TAIC had been processed in two distinct ways: in the first case after addition of monomer, the sample was submitted to a thermal treatment at 130°C during to 1h (**P1**). In second case, they had been processed in a twin screw extruder (**P2**). Finished the mixture all samples had been irradiated at dose of 20kGy with gamma ray in inert atmosphere, and, submitted to the thermal treatment and then, extruded again. The rheological properties had been evaluated in experiments at 200°C and frequencies in the range of 10^{-1} to 10^2 rad.s⁻¹. The samples had shown a typical pseudoplastic behaviour, with viscosity decreasing

with the increase of frequency applied to the system. A variation on the rheological properties of these samples as a function of the increase monomer concentration was observed, mainly by the thermal history of process, confirmed by melt flow, gel fraction and for the Rheotens tests.

Key-words: Polypropylene, rheological properties, elongational flow, Rheotens, TAIC.