

ESTUDO DA FORMAÇÃO DE GÉIS EM POLIPROPILENO MODIFICADO POR IRRADIAÇÃO GAMA

W.L.Oliani¹, D.F. Parra¹, D.M.Fermino¹, L.F.C.P.Lima¹, H.G.Riella² e A.B.Lugão¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN/CNEN, Av. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária, CEP 05508-900, São Paulo-SP, Brasil
washoliani@usp.br

² Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC
Campus Universitário - CEP 88040-900 – Florianópolis/SC

RESUMO

A linearidade das cadeias do iPP (polipropileno isotático) confere a este baixa resistência do fundido. Este fato limita o uso do iPP em processos que demandam um alto estiramento. O enxerto de ramificações propicia melhorias na sua viscosidade extensional, resultando no polipropileno com alta resistência do fundido (HMS-PP). Para preparação do HMS-PP o iPP na forma de grão foi acondicionado em recipiente plástico contendo acetileno sob pressão de 110 kPa e irradiado com γ de fonte de ⁶⁰Co nas doses de 5, 12,5 e 20 kGy. A fração gel das amostras foi determinada pela extração de componentes solúveis em xileno sob ebulição por 12 horas a 138 °C. A parte solúvel das amostras foi decantada com a total volatilização do xileno à temperatura ambiente (25 °C) e deposição em lâminas de vidro. Estas amostras foram caracterizadas por: Microscopia Óptica (MO), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR). Neste estudo da morfologia, obteve-se a formação de géis e microgéis de polipropileno com maior incidência no HMS-PP 20 kGy.

Palavras-chave: HMS-PP, polipropileno, microgéis, esferulitos e irradiação gama

INTRODUÇÃO

O polipropileno (PP) é um polímero constituído por moléculas totalmente lineares cujas forças de interação são fracas, o que acarreta baixas viscosidade

elongacional e resistência do fundido. Para melhorar essas propriedades do polipropileno utilizam-se a radiação γ de fonte de ^{60}Co e monômeros multifuncionais, que atuam como processo e agentes reticulantes, respectivamente, aumentando assim, a viscosidade elongacional e a resistência do fundido. É o caso do polipropileno modificado conhecido como HMS-PP ^(1,2).

A maioria dos polímeros sofre degradação e reticulação de forma simultânea quando exposta à radiação ionizante. 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 que é insolúvel e chamada fração gel. O restante da amostra permanecerá solúvel ⁽²⁾.

Quando polímeros são submetidos à radiação ionizante, reticulação e, em geral, cisão de cadeias são observadas. Os processos levam à formação de gel insolúvel se a reticulação for predominante sobre a cisão ⁽³⁾. Considera-se que durante a reticulação formam-se estruturas de microgéis e nanogéis poliméricos.

Um uso prático de radiação de alta energia para modificação de materiais poliméricos tem sido a reticulação de polímero com a formação de géis. A análise Sol/Gel de polímeros irradiados permite avaliar a importância da radiação como parâmetro, para produzir reticulação e degradação, dose de gelação e correlação destas com várias propriedades físico-químicas ⁽³⁾.

Nanogéis e microgéis são partículas de géis poliméricos com dimensões da ordem de nano e micrômetros, ou ainda, é considerado um nanogel ou microgel a molécula reticulada internamente, cuja estrutura é responsável por propriedades físicas peculiares ⁽⁴⁾.

Uma ampla variedade de técnicas de formação de géis é descrita na literatura para a síntese de nanogéis poliméricos. As duas mais utilizadas são: a que se baseia na polimerização e reticulação concomitante (os substratos são monômeros ou suas misturas) e denominada “polimerização por reticulação” ⁽⁵⁾ e, a que consiste de um método baseado na reticulação intramolecular de macromoléculas, o material de partida não é um monômero, mas sim um polímero ⁽⁶⁾.

A radiação ionizante é muito usada na indústria para reticulação de polímeros e blendas, sendo uma importante ferramenta para o estudo em nanotecnologia. Esta tecnologia pode ser ampliada e empregada para a reticulação de nanopolímeros e

nanocompósitos, dentre eles pode-se enfatizar as poliolefinas ⁽⁷⁾ e, nestas, o polipropileno.

No caso dos filmes de PP deformados no estado sólido, invariavelmente há a formação de textura fibrilar. A evolução da morfologia na superfície, em particular, no estado fundido, depende da fração da fase fundida presente ao início da deformação. Quando os filmes são estirados na faixa de temperatura de fusão, eles exibem uma substancial superfície topográfica nodular ⁽⁸⁾ que pode ser visualizada por MFA, conforme resultados apresentados ⁽⁹⁾. A presença de micro ou nanogéis modifica a topografia nodular de filmes estirados a quente.

Alguns pesquisadores ^(10,11) que estudaram a transição sol-gel em poliolefinas e, dentre estas, o iPP e PE em solventes orgânicos (tolueno, xileno e decalina), investigaram a estrutura de géis usando como ferramenta importante a microscopia eletrônica de varredura e a microscopia óptica com luz polarizada.

O objetivo deste trabalho é estudar a formação de microgéis em iPP e HMS-PP.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

As amostras foram preparadas a partir do polipropileno isotático (iPP) na forma de grão e inseridas em um recipiente plástico com acetileno sobre pressão de 110 kPa para a irradiação com fonte γ de ⁶⁰Co. Em seguida, foram tratadas termicamente para recombinação dos radicais restantes obtendo-se assim o HMS-PP ^(12,13).

O índice de fluidez (ASTM D 1238-04 ¹⁴⁾ das amostras de iPP e das amostras irradiadas está apresentado na Tab.1.

A irradiação foi realizada em um irradiador de fonte de cobalto (⁶⁰Co), à temperatura ambiente com taxa de radiação de 10 kGy h⁻¹ e monitorado com dosímetro marca Harwell Red Perspex 4034.

MÉTODOS

Fração Gel/ Fração Sol

A fração gel constitui a parte insolúvel, sendo determinada após eliminação do solvente por secagem a vácuo e pesagem. A fração gel é determinada pela relação entre a massa do gel seco e a massa inicial da amostra multiplicada por 100.

As análises de fração gel foram realizadas em um aparato de extração Soxhlet envolvendo a amostra de PP em uma malha de aço de 500 mesh, em xileno sob fervura a 138°C por cerca de 12 horas com o solvente em ebulição ^(15,16), conforme ASTM D 2765-01 (2006) ⁽¹⁷⁾.

A fração sol, ou seja, a parte solúvel das amostras foi obtida pela decantação em um béquer à temperatura ambiente de 25 °C, com a total volatilização do xileno e deposição gradual de um filme do material seco em finas lâminas de vidro, apropriadas para o uso em microscopia.

A concentração inicial do PP para a medida de fração gel foi de aproximadamente 0,2 g/100 cm³.

Microscopia Óptica (MO)

O microscópio óptico utilizado é da marca Olympus BX 51, com luz polarizada, que permitiu visualização da morfologia na superfície dos filmes de géis.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a visualização de detalhes da morfologia do polímero foi utilizada microscopia eletrônica de varredura, equipamento da marca EDAX Philips modelo XR-30. As amostras foram fixadas sobre suporte metálico adequado e recobertas com ouro pela técnica de *sputtering*.

Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Os espectros de infravermelho foram obtidos no aparelho da Thermo Nicolet modelo 380 FT-IR com acessório Smart Orbit (cristal de diamante), na região de 400 a 4000 cm⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Fração Gel/ Fração Sol e Índice de Fluidez

O resultado da fração gel e do índice de fluidez estão apresentados na Tab.1.

Tabela 1 – Conteúdo de gel e índice de fluidez das amostras de iPP e HMSPPs

Amostras	Teor de Gel (%)	Índice de Fluidez (dg min ⁻¹)
1 - iPP	1,2	1,9
2 - HMS-PP 5 kGy	2,0	1,4
3 - HMS-PP 12,5 kGy	2,7	1,4
4 - HMS-PP 20 kGy	2,8	4,5

Observa-se o aumento gradativo do teor percentual de gel conforme o aumento da dose de irradiação das amostras.

O polipropileno utilizado foi da marca Braskem, cuja média do índice de fluidez determinado, foi de 1,9 dg min⁻¹. Nas amostras 2 e 3 houve um decréscimo no índice de fluidez para 1,4 dg min⁻¹, cujo indicativo é reticulação do material e para a amostra 4, ocorreu um acréscimo do índice de fluidez para 4,5 dg min⁻¹, indicando a ocorrência de degradação.

Microscopia Óptica (MO)

A análise por microscopia óptica com luz polarizada foi realizada na fração sol, ou seja, a parte solúvel das amostras que formou um filme de gel em finas lâminas de vidro pelo processo denominado “**Settling**”.

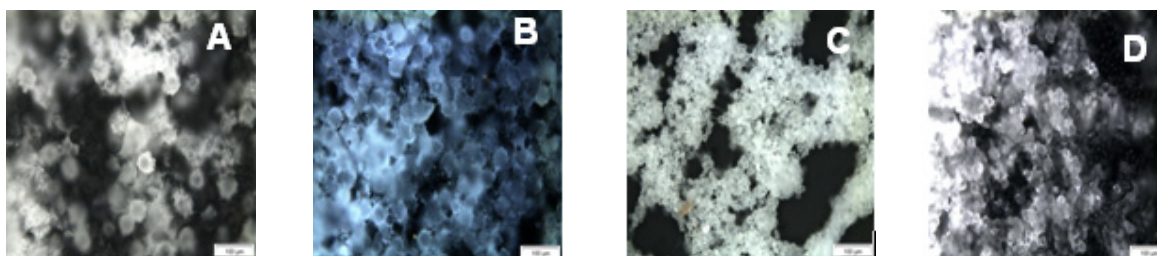


Figura 1 – Micrografias de géis de polipropileno: A) iPP, B) HMS-PP 5 kGy, C) HMS-PP 12,5 kGy e D) HMS-PP 20 kGy; barra de 100 µm

Foi observada em todas as amostras analisadas a presença de protuberâncias esféricas na superfície, Fig.1, como indicativo da presença de microgéis de polipropileno.

Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A visualização de microgéis pode ser realizada por várias técnicas microscópicas, dentre elas o MEV, que é uma técnica importante para o estudo de estruturas mais complexas de microgéis, multicamadas e de características superficiais dos géis ⁽¹⁸⁾.

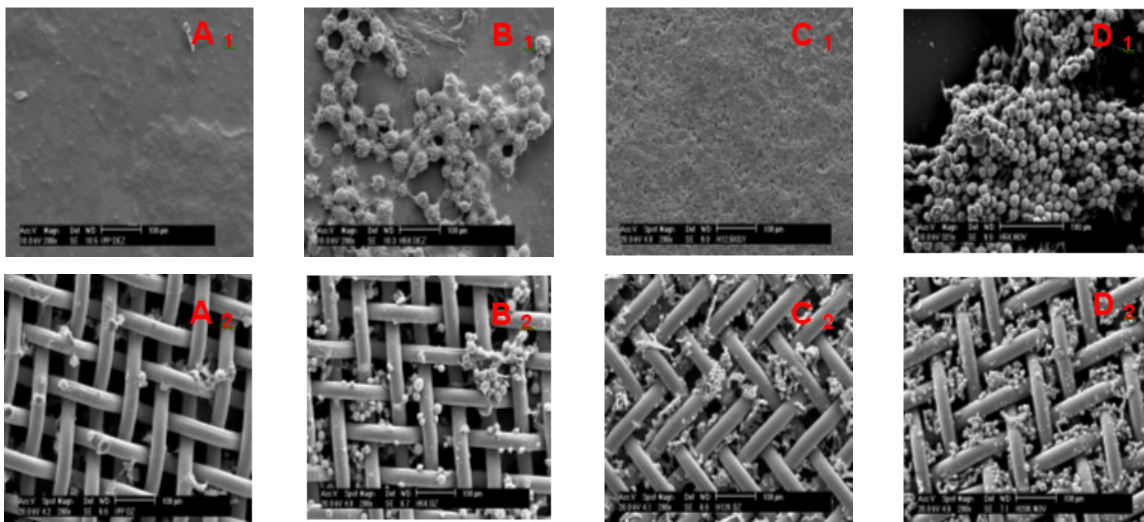


Figura 2 – MEV de géis de polipropileno: Substrato, com índice (1) em lâmina de vidro e substrato, com índice (2) em tela de aço. A) iPP, B) HMS-PP 5 kGy, C) HMS-PP 12,5 kGy e D) HMS-PP 20 kGy, barra de 100 µm.

Na Fig. 2, estão apresentadas as micrografias obtidas com as amostras volatilizadas sobre lâminas de vidro (índice 1) e retidas na tela de aço utilizada na determinação da fração gel (índice 2).

Nas amostras depositadas sobre lâminas de vidro, observam-se esferulitos com diâmetros médios de aproximadamente 6 µm para o iPP puro e irradiado com 12,5 kGy e de 32 µm e 15 µm para o HMS-PP 5 kGy e 20 kGy, respectivamente. Já nas amostras retidas na tela de aço observa-se o crescente aumento da quantidade de estruturas esféricas com a dose de irradiação. Para a determinação da fração gel a concentração inicial do PP foi de cerca de 0,2 g/100 cm³.

Segundo Matsuda et al ⁽¹¹⁾ o diâmetro do gel depende da concentração utilizada. Eles relataram neste artigo que para uma concentração entre 1 a 5g/100cm³, aonde o gel não foi formado e precipitou o polímero na solução, pequenos esferulitos com diâmetro entre 10 a 30 µm foram encontrados. Concluindo que, o diâmetro e o número de esferulitos, aumentam gradualmente com o aumento da concentração e o diâmetro dos esferulitos obtidos nos géis foi de aproximadamente 30 a 40 µm. O fato é que existe uma variação percentual tolerável que ao trabalharmos em uma concentração menor obtivemos valores de esferulitos próximos ao relatado na literatura. Uma variável a ser considerada é a irradiação utilizada neste processo, a qual propiciou a formação de estrutura molecular com diâmetros de esferulitos maiores.

Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

A espectroscopia de infravermelho, IR, é o método mais sensível e versátil para acompanhar modificações químicas em um material polimérico. Modificações que envolvem oxidação aparecem no espectro de IR como uma banda intensa, por volta de 1700 cm⁻¹ atribuída à vibração da ligação C=O de cetonas (estiramento) ⁽¹⁹⁾.

Estudos realizados por alguns pesquisadores ^(20,21), apresentaram a formação de grupos carbonílicos com absorção máxima entre 1714 cm⁻¹ e 1755 cm⁻¹ acompanhado de ruído próximo de 1780 cm⁻¹. White ⁽²²⁾, estabelece uma faixa ainda maior de características de modos de vibração em polímeros, no caso de estiramento de grupos carbonílicos, ou seja, 1820-1680 cm⁻¹.

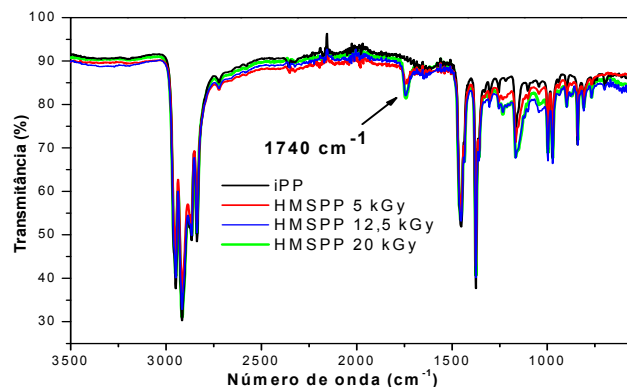


Figura 3 - Espectros de FTIR-ATR, de géis de polipropileno

A vibração da ligação C=O atribuída ao estiramento de grupos carbonílicos de produtos oxidados, aparece no espectro de IR como uma banda intensa, por volta de 1740 cm^{-1} , conforme indicado na Fig.3. Como esta banda só aparece nas amostras modificadas, é possível que, a irradiação em atmosfera de acetileno permitiu a formação de grupos oxidados a partir de reações de cisão de cadeia em consequência de alguma presença de oxigênio.

CONCLUSÃO

As estruturas esféricas encontradas neste trabalho são microgéis de esferulitos que se apresentam interligados por fibrilas constituídas por fases amorfa e cristalina.

Os esferulitos e fibrilas formam uma estrutura interligada tridimensional e sua conexão se processa através de ligações entre cristais.

O tamanho dos esferulitos formados foi influenciado pelo processo de irradiação com o qual foi obtido o HMS-PP.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES - Processo: PE 022/2008, Edital: PRÓ-ENGENHARIAS 01/2007 - “Desenvolvimento de Materiais Antimicrobianos: Síntese e Avaliação das Propriedades Biocidas”, pelo apoio financeiro, Fapesp processo nº 2009/18627-4, CNPq processo n 310849/2009-8, Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM-IPEN, pelas análises de microscopia (MEV) e à EMBRARAD/CBE.

REFERÊNCIAS

1. OTAGURO, H., ARTEL, B.W.H., PARRA, D.F., CARDOSO, E.C.L., LIMA, L.F.C.L., LUGÃO, A.B. Comportamento do Polipropileno em Presença de Monômeros Trifuncionais no Estado Fundido e sua Influência na Morfologia. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, Vol.14, nº2, p. 99-104, 2004. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 15 de agosto de 2010.
2. LUGÃO, A.B. **Estudo da síntese por irradiação da estrutura e do mecanismo de formação de polipropileno com alta resistência do fundido**. 2004, Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, São Paulo.

3. ROSIAK, J.M. Gel/Sol Analyses of Irradiated Polymers. **Radiation Physics and Chemistry**. Vol.51, n°1, p.13-17, 1998. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 15 de agosto de 2010.
4. ROSIAK, J.M., ULANSKI, P., KADLUBOWSKI, S. Conventional and Radiation Synthesis of Polymeric Nano and Microgels and Their Possible Applications. **Emerging Applications of Radiation in Nanotechnology. IAEA-TECDOC-1438**, 2005.
5. ULANSKI, I.J. and ROSIAK, J.M. Radiation Formation of Polymeric Nanogels. **Radiation Physics and Chemistry**. Vol. 52, n°1-6, p. 289-294, 1998. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 20 de agosto de 2010.
6. KADLUBOWSKI, S.; ULANSKI, P.; ROSIAK, J.M. Radiation Synthesis as Polymeric Nanogels. **Proceedings of the 8th Polymers for advanced Technologies International Symposium**. Budapest, Hungary, 2005.
7. CHMIELEWSKI, A.G.; CHMIELEWSKI, D.K.; MLCHALIK, J.; SAMPA, M.H. Prospects and challenges in application of gamma, electron and ion beams in processing of nanomaterials. . **NIM B – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B**, V. 265, p. 339-346, 2007. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 20 de agosto de 2010.
8. KOIKE, Y. and CAKMAK, M. The Influence of Molten Fraction on the Uniaxial Deformation Behavior of Polypropylene: Real Time Mechano-Optical and Atomic Force Microscopy Observations. **Journal of Polymer Science**. V. 44, p. 925-941, 2006. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 15 de agosto de 2010.
9. OLIANI, W.L., PARRA, D.F., LIMA, L.F.C.P., FERRETO, H.F.R., LUGAO, A.B. Stretching High Melt Strength Polypropylene (HMSPP). **PPS-26 – The Polymer Processing Society - 26th Annual Meeting**, July – 2010. <http://www.pps-26.com/>
10. DOMSZY, R.C., ALAMO, R., EDWARDS, C.O., MANDELKERN, L. Thermoreversible Gelation and Crystallization of Homopolymers and Copolymers. **Macromolecules**, v.19, n°2, p. 310-325, 1986. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 15 de agosto de 2010.
11. MATSUDA, H., INOUE, T., OKABE, M., UKAJI, T. Study of Polyolefin Gel in Organic Solvents I. Structure of Isotactic Polypropylene Gel in Organic Solvent. **Polymer Journal**, v. 19, n°3, p. 323-329, 1987. Disponível em: http://www.jstage.jst.go.jp/browse/polymj/_vols, acesso em: 15 de agosto de 2010.
12. OLIANI, W.L., PARRA, D.F., LUGAO, A.B. UV stability of HMS-PP (high melt strength polypropylene) obtained by radiation process. **Radiation Physics and Chemistry**, 79, p. 383-387, 2010. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 15 de agosto de 2010.

13. OLIANI, W.L., LIMA, L.F.C.P., PARRA, D.F., LUGAO, A.B. Study of the morphology, thermal and mechanical properties of irradiated isotactic polypropylene films. **Radiation Physics and Chemistry**, 79, p. 325-328, 2010. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 15 de agosto de 2010.

14. **ASTM D 1238-04** – Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer.

15. YOSHIGA, A., OTAGURO, H., PARRA, D.F., LIMA, L.F.C.P., LUGAO, A.B. Controlled degradation and crosslinking of polypropylene induced by gamma radiation and acetylene. **Polym. Bull.**, 63, p. 397-409, 2009. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 15 de agosto de 2010.

16. OTAGURO, H., LIMA, L.F.C.P., PARRA, D.F., LUGAO, A.B., CHINELATTO, M.A., CANEVAROLO, S.V. High-energy radiation forming chain scission and branching in polypropylene. **Radiation Physics and Chemistry**, 79, p. 318-324, 2010. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 15 de agosto de 2010.

17. **ASTM D 2765-01 (Reapproved 2006)** – Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics.

18. ULANSKI, P. and ROSIAK, J.M. **Encyclopedia of Nanoscience and nanotechnology**. In. Polymeric Nano/Microgels, Edited by H.S. Nalwa, California, v.8, p. 845-871, 2004.

19. DE PAOLI, M-A. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. Capítulo 6 – Ensaio e Métodos de Acompanhamento dos Processos de Degradação, São Paulo: Artliber, p.183-214, 2009.

20. RIVATON, A., LALANDE, D., GARDETTE, J.-L. Influence of the structure on the γ -irradiation of polypropylene and on the post-irradiation effects. **NIM B – Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B** 222, p.187-200, 2004. Disponível em: <http://www.periodicos.capes.gov.br>, acesso em: 22 de agosto de 2010.

21. **Polymer Durability – Degradation, Stabilization, and Lifetime Prediction**. Edited by: CLOUGH, BILLINGHAN & GILLEN. Chapter 35 – Mechanisms of Photooxidation of Polyolefins: Prediction of Lifetime in Weathering Conditions. LEMAIRE, J., GARDETTE, J.-L., LACOSTE, J., DELPRAT, P., VAILLANT, p. 577-598, 1996.

22. CAMPBELL, D., PETHRICK, R.A., WHITE, J.R. **Polymer Characterization – Physical Techniques**. Chapter 5. Vibrational spectroscopy: infra-red and Raman spectroscopy, second edition, Stanley Thornes, p.73, 2000.

STUDY OF GEL FORMATION IN POLYPROPYLENE MODIFIED BY GAMMA IRRADIATION

ABSTRACT

The linearity of the chains of iPP (isotactic polypropylene) confers to this, low melt strength. This fact limits the use of iPP in processes that demand high stretching. The graft of branches confers improvements in its extensional viscosity, resulting in Polypropylene with High Melt Strength (HMS-PP). Preparation process of the HMS-PP, included iPP in pellets, conditioned in plastic container containing acetylene under pressure of 110 kPa and radiation with γ source of ^{60}Co in the doses of 5, 12.5 and 20 kGy. The gel fraction of the samples was determined by the extraction of soluble components in xilene under boiling for 12 hours at 138 °C. The soluble part of the samples was decanted with the total volatilization of the xilene to the room temperature (25 °C) and deposition in glass blades. These samples had been characterized by: Optic Microscopy (MO), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Infrared Spectroscopy (FT-IR). In this study of the morphology, we obtained the formation of gel and microgel of polypropylene with higher incidence in HMS-PP 20 kGy.

Key-words: HMS-PP, polypropylene, microgel, spherulites and gamma irradiation