

ESTUDO DA FORMAÇÃO SOL/GEL EM POLIPROPILENO IRRADIADO COM RAIOS GAMA.

**Vilmária A. Ribeiro¹, Patrícia S. S. Grillo¹, Adriana Yoshiga¹, Beatriz W H. Artel²,
Duclerc F. Parra¹, Ademar B Lugão¹ e Harumi Otaguro¹.**

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-000 São Paulo, SP
ablugao@ipen.br

² EMBRARAD – Empresa Brasileira de Radiações Ltda.
Av. Cruzada Bandeirante, 269
06700-000 – Cotia –SP
embrarad@dialdata.com.br

RESUMO

O polipropileno isotático (iPP) em presença de acetileno, exposto a radiação ionizante (raios gama), em larga faixa de dose apresentou aumento de ramificações e degradações, além, de modificações em suas propriedades mecânicas e índice de fluidez. As modificações e degradações podem ser comprovadas através dos testes de sol-gel onde os resultados foram aplicados e analisados pela equação de Charlesby-Pinner e de Charlesby-Rosiak. Estas foram utilizadas para conhecer o comportamento do iPP frente as doses de radiações aqui estudadas, pela análise dos parâmetros como dose necessária para atingir o ponto de gel (D_g), dose virtual (D_v) entre outros parâmetros. Estes parâmetros podem ser relacionados à variação da distribuição da massa molecular no polímero irradiado, mas também com as condições de formação de reticulação (gel) em sistemas poliméricos. Os resultados de D_g e D_v obtidos nas avaliadas neste trabalho foram em torno de 6,09 e 108,09 kGy.

1. INTRODUÇÃO

Novos materiais podem ser obtidos a partir da síntese em processamento avançado, visando à criação de novas estruturas. Neste sentido os polímeros estão em posição vantajosa, uma vez que podem ser estruturados do ponto de vista químico conforme as necessidades impostas. Esta prática é interessante, pois visa melhorar as características mecânicas e químicas destes materiais em outras de interesse comercial.

O polipropileno comercial (PP) é um polímero essencialmente linear devido ao seu processo de polimerização que utiliza catalisadores do tipo Ziegler-Natta ou metalocênicos [1]. A partir destes métodos de polimerização a produção do iPP ramificado é economicamente inviável. No momento a obtenção do iPP ramificado pode ser obtido através da modificação radicalar de suas macromoléculas. A existência do polipropileno ramificado no mercado se deve as tecnologias existentes desenvolvidas pela Montell, Borealis (Daploy), Dow Química (Inspire PP) e pelo Ipen/OPP/Embrarad. Os primeiros a iniciarem o desenvolvimento destas tecnologias foram a Montell e a Borealis, utilizando o processo de irradiação com feixes de elétrons e o uso de monômeros [1].

Quando as poliolefinas são submetidas à radiação ionizante, usualmente são observadas a formação de reticulação e cisão da cadeia principal. Estes processos causam a formação de um gel insolúvel se o efeito de reticulação predominar sobre a cisão de cadeias.

A reticulação é a reação que ocorre entre duas moléculas do mesmo polímero que se unem através da recombinação dos radicais livres formados. Os aspectos teóricos da reticulação dos polímeros foram propostos pela primeira vez por Flory [2]. Esta teoria foi aplicada para explicar a formação de géis em polímeros irradiados utilizando a radiação de alta energia, desenvolvida por Charlesby [3] e depois aperfeiçoada por Charlesby e Rosiak [4]. Charlesby e Pinner [3] foram os primeiros a propor uma expressão relacionando a fração gel formada nestes sistemas em função da dose absorvida. Esta expressão posteriormente foi modificada por Charlesby e Rosiak [4], a qual permite obter uma relação linear entre os parâmetros mencionados. A expressão matemática desta relação é dada por:

$$s + s^{1/2} = \frac{p_0}{q_0} + \left(2 - \frac{p_0}{q_0}\right) \left(\frac{D_v + D_g}{D_v + D}\right) \quad (1)$$

onde, $s+s^{1/2}$ corresponde a fração solúvel, p_0 está relacionada a densidade de degradação, q_0 ; densidade de reticulação, D_v ; dose virtual, D_g a dose necessária para atingir o ponto de gel e finalmente D que é a dose irradiada.

A análise sol/gel de polímeros irradiados permite estimar parâmetros de radiação acima mencionados através da equação 1 e correlaciona-los à algumas propriedades físico-químicas. O objetivo do presente trabalho foi determinar a fração sol/gel em iPP exposto à radiação ionizante de alta energia (radiação gama) na presença de acetileno, à distintas doses. Sendo possível obter os parâmetros de radiação e avaliar como a presença de reticulações influencia em suas propriedades de inchamento do extrudado, índice de fluidez e ensaio mecânico.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Materiais.

Neste trabalho utilizou-se o homopolímero de Polipropileno isotático (iPP) na geometria de grânulos, fornecido pela empresa Braskem S/A, com índice de fluidez de 1,5 g/10 min. determinado conforme norma ASTM D1238 9 (230°C e 2,16 Kg). O acetileno utilizado foi da empresa White Martins Gases Industriais Ltda de 99,0% de pureza.

2.2. Preparação das amostras

O iPP foi pesado em torno de 500,0g e colocado em embalagem de polietileno. Em seguida injetou-se acetileno nas embalagens e estas foram irradiadas no canal experimental da fonte de Co-60 da empresa Embrarad. A taxa de dose estudada foi de 0, 5, 25, 50, 100, 150 e 250 kGy. Após este procedimento o material ficou por 1 hora a 100°C em tratamento térmico. Transcorrido este período a mistura foi processada em uma extrusora dupla rosca da Haake com objetivo de homogeneizar o sistema. As temperaturas utilizadas nas 6 zonas foram de 160, 165, 170, 175, 180 e 190°C, respectivamente.

2.3. Determinação da Percentagem de Gel.

Foram pesados em torno de 0,5 g de cada material preparado. O conteúdo pesado foi envolto em papéis de filtro no formato de cone. Preparou-se em torno de 7 cones e estes foram

acondicionados em um balão contendo xileno. O sistema foi mantido em refluxo durante 24 horas à temperatura de ebulição do solvente (135°C). Sendo em seguida retirado e mantido por mais 12 h em um dessecador até atingir massa constante para posterior pesagem e determinação da fração gel.

2.4. Determinação do Índice de Fluidez.

Os ensaios de índice de fluidez foram realizados no equipamento Melt Flow Júnior Mod.09237 conforme norma técnica ASTM D1238 (230 °C e carga 2,60 Kg).

2.5. Determinação das Propriedades Mecânicas das Amostras Estudadas.

Os corpos de prova foram obtidos em uma termoprensa de marca Hidral-Mac com temperatura de processamento de 190 °C e uma pressão de 80 bar (por 15 minutos).

Os ensaios de tensão e deformação foram obtidos em um equipamento universal de ensaios mecânicos Mod. 4400R de marca INSTRON. Neste ensaio foi utilizada uma carga de 500 Kg e uma velocidade de estiro dos filamentos de 250mm/mim. Foram realizados dez ensaios para cada amostra.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos da análise sol/gel das amostras irradiadas às distintas doses de radiação estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Fração gel das amostras de iPP irradiadas em presença de acetileno à temperatura ambiente e distintas doses de irradiação.

DOSE (kGy)	Fração gel (%)
0,0	0,0
5,0	0,0
25,0	12,7
50,0	20,4
100,0	51,1
150,0	56,1
250,0	60,9

Com auxílio do programa “GelSol95 for Windows [5]” desenvolvido pelo grupo do professor Rosiak [4] e os dados da tabela acima foram possíveis obter a variação da fração solúvel das amostras aqui analisadas em função da dose estudada, como pode ser visualizado na Figura 1.

Segundo as correções propostas por Charlesby e Rosiak para a expressão clássica da relação entre a fração solúvel e a dose utilizada foi possível obter a curva que se encontra na Figura 2.

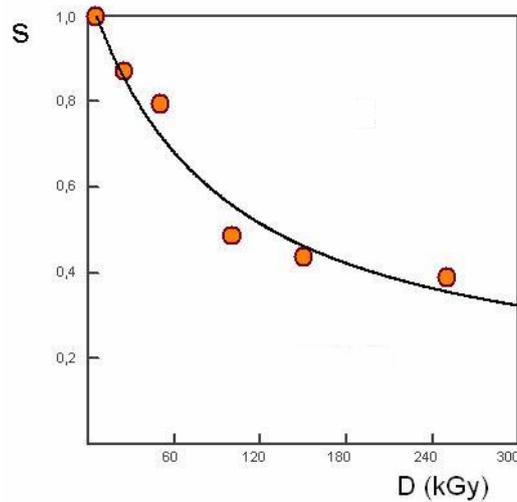


Figura 1 – Comportamento da fração solúvel em função da dose aplicada ao iPP irradiado sob atmosfera de acetileno.

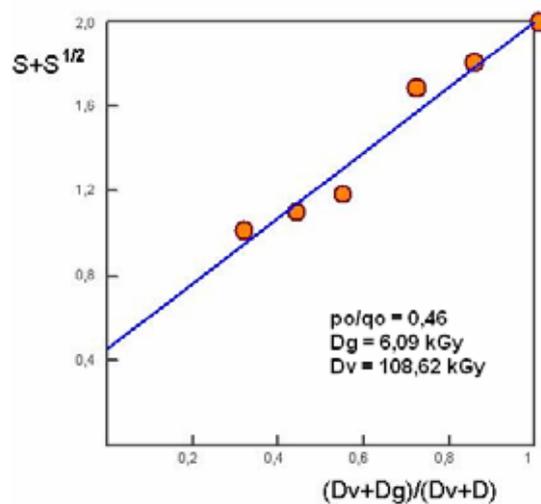


Figura 2 – Fração solúvel em função da dose aplicada ao iPP, irradiado sob atmosfera de acetileno, segundo a equação de Charlesby-Rosiak.

A partir das aproximações realizadas para as amostras de iPP estudadas aqui, obteve-se que a dose necessária para atingir o ponto de gel é de 6,09 kGy. Uma vez que a relação entre a fração solúvel formada e a dose utilizada, segundo teoria sofre influencia da massa molecular e da distribuição da massa molecular do polímero original, a dose virtual (Dv) é a dose necessária para que ocorra a mudança nesta distribuição nas condições estudadas. Segundo a análise dos dados apresentados na Figura 2 esta dose é de 108,62 kGy para o iPP estudado e a condição aqui avaliada. Os resultados obtidos utilizando a equação clássica de Charlesby para os dados da tabela 1 demonstraram que há uma mudança na distribuição da massa molecular do polímero irradiado, pois os pontos experimentais não descreveram uma reta.

Na Figura 3 é possível observar a influência da presença de gel formado durante o processo de irradiação nas propriedades de inchamento do extrudado e no índice de fluidez. Nestas curvas estão graficados somente os dados até a dose de 50 kGy, pois para as demais amostras não foi possível determinar o índice de fluidez e nem o inchamento devido ao alto teor de reticulação. A amostra de 50 kGy apresentou menor valor de IF quando comparado à amostra de 25 kGy. Por outro lado apresentou um maior valor da fração gel indicando com isto que o efeito de reticulação deve ter ocorrido preferencialmente sobre a degradação.

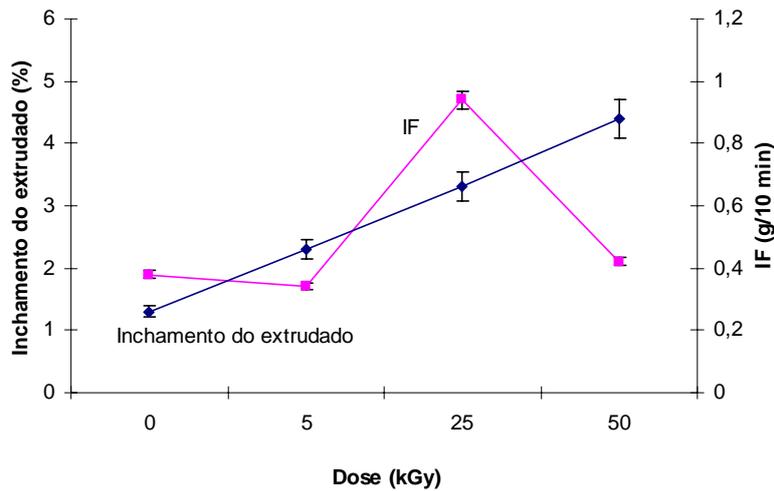


Figura 3. Dados da fração gel e do inchamento do extrudado em função das doses de irradiação estudadas.

Já na Figura 4 encontram-se as curvas de tensão versus deformação destas amostras. Cada curva é o resultado das médias dos valores obtidos. Neste ensaio já para amostra de 50 kGy não foi possível obter a curva, uma vez que os corpos de prova quebravam de imediato ao início do teste (amostra muito rígida).

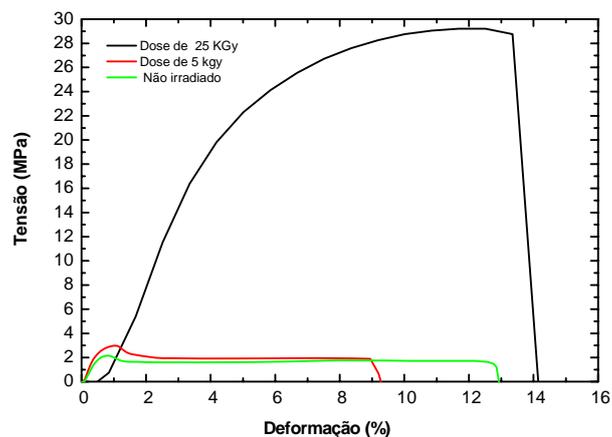


Figura 4 – Curvas de tensão versus deformação para o iPP puro e para as amostras modificadas em presença de acetileno e da radiação gama.

Para o iPP puro (curva verde) e a amostra irradiada a 5 kGy (curva vermelha) é nítida a passagem do regime de deformação elástica (deformação recuperável) para o regime de deformação plástica (irreversível), através da formação de um pescoço seguido de uma deformação homogênea até a quebra. A tensão no ponto de escoamento da amostra de 5 kGy é maior do que o polímero puro e sua deformação menor indicando com isso maior dificuldade no estiramento. Já a amostra de 25 kGy não apresenta um ponto de escoamento e quebra com um valor maior de tensão e módulo de Young característico de polímero quebradiço e rígido, colaborando com os dados de IF e inchamento do extrudado.

4. CONCLUSÃO

A versão modificada de Charlesby e Rosiak parece ser uma ferramenta útil para analisar os resultados da análise sol/gel de sistema que formam reticulações. Para o iPP e as condições aqui avaliadas foi possível obter um valor de D_g de 6,09 kGy e D_v de 108,62 kGy. Demonstrando com isso que há uma variação na distribuição da massa molecular do polímero irradiado.

A presença de gel no iPP em função da irradiação aplicada influencia nas mudanças das propriedades de índice de fluidez, inchamento do extrudado e nas curvas de tensão deformação. Através dos resultados obtidos pode-se concluir que a amostra de 25 kGy foi o que apresentou melhor resultados, além de não apresentar um custo elevado de irradiação.

AGRADECIMENTOS

Os autores do trabalho agradecem ao Centro Tecnológico de Materiais (IPEN/CNEN) em especial ao Laboratório de Ensaio Mecânicos, pelo ensaio mecânico realizado para as amostras aqui estudadas. À EMBRARAD pela irradiação das amostras e à FAPESP pelo financiamento do projeto sob número 02/13070-2 em andamento.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rätzsch, M. et al. –“Radical reactions on polypropylene in the solid state” *Prog. Polym. Sci.*, **27**, pp.1195 (2002).
2. Flory, P. J. “*Principles of Polymer Chemistry*”, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
3. Chapiro, A.- “*Radiation Chemistry of Polymeric Systems*”. Interscience, New York (1962).
4. Rosiak, J. M. “Gel/sol analysis of irradiated polymers”. *Radiat. Phys. Chem.*, **51**, p.13-17, 1998.
5. <http://mitr.p.lodz.pl/biomat/gelsol.html>.