



## ESTUDO DA VIABILIDADE DO PROCESSAMENTO PELO MÉTODO ASCENDENTE DE DIFERENTES POLIPROPILENOS MODIFICADOS.

Sivelton G. Santos<sup>1\*</sup>, Harumi Otaguro<sup>1</sup>, Luís F. C. P. Lima<sup>1</sup>, Rodrigo Shinzato<sup>1</sup>, Ademar B. Lugão<sup>1</sup>, Ana C. B. Ferreira<sup>2</sup>, Edilene C. D. Nunes<sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP), Caixa Postal 11049, 05508-000 São Paulo/SP – sgsantos@ipen.br; <sup>2</sup> Escola Senai Mario Amato: docplastico116@sp.senai.br

### **Tubular Films processing viability of different modified polypropylenes by ascendant method.**

In the manufacture of tubular films by ascendant method the melt polymer is submitted to strain and elongational flow in the end of matrix. In this process the material must present high values of melt strength to support high shear stress to avoid film rupture. The isotactic polypropylene (iPP) due to the structural characteristics has low melt strength that does not allow this kind of process since the film breaches during stretching. The change in the elongational viscosity of iPP by incorporation of long chain branching or crosslinking improves its performance in this type of process. The aim of this work was to study the viability to production of tubular films by ascendant for different modified polypropylenes.

### **Introdução**

A extrusão de filmes tubulares é um dos processos mais comuns de transformação de poliolefinas. Nesse tipo de processo, o filme é extrudado através de uma matriz circular e, em seguida, resfriado por contato direto com o ar ou a água. Quando o filme sai da matriz, o ar é soprado no seu interior, fornecendo pressão suficiente para a formação de um “balão” ou “bolha” e configurando o formato tubular do produto. Existem dois tipos de processos para a fabricação de filmes tubulares: o ascendente e o descendente. O primeiro caracteriza-se pela formação do balão no sentido ascendente, ou seja, de baixo para cima, geralmente aproveitando a baixa densidade e as características estruturais do polímero usado. Já no processo descendente, o balão é formado de cima para baixo. Polietilenos de alta e baixa densidade são transformados exclusivamente pelo processo tubular ascendente, enquanto o polipropileno é transformado, na maior parte dos casos, pelo método descendente e com refrigeração a água[1].

Os filmes tubulares de polipropileno (PP) têm como principais características a sua alta transparência e brilho, e suas excelentes propriedades mecânicas. Estes filmes são obtidos pelo método descendente, o que torna o processo mais dispendioso, pois o equipamento utilizado é muito mais caro, o espaço ocupado por ele é maior e o consumo de energia é superior aos

equipamentos usados no processo ascendente. Outro aspecto que dificulta o processamento de PP pelo método ascendente está relacionado às características estruturais, uma vez que o PP não possui uma boa resistência à tração no estado fundido[2] o que dificulta seu processamento por este método.

É conhecido da literatura que a incorporação de longas ramificações e reticulações na cadeia principal do PP alteram suas propriedades reológicas além de apresentar mudanças em sua resistência à tração no estado fundido. Esta nova família de polipropilenos é conhecida como polipropileno com alta resistência do fundido (High melt strength polypropylene-HMS-PP)[2]. Existem várias tecnologias que modificam o PP pós-reator alterando e melhorando sua viscosidade elongacional, permitindo que o PP modificado possa ser aplicado em processo na qual o fluxo sob uma direção é predominante. A modificação do PP pode ser realizada através do uso da radiação ionizante de alta energia, o uso de monômeros multifuncionais e a mistura com peróxidos[3].

O objetivo do presente trabalho foi o estudo da processabilidade de diferentes tipos de polipropilenos modificados para a produção de filmes tubulares pelo método ascendente, com o intuito de se obter filmes com boas características mecânicas e facilidade de processamento.

## **Experimental**

### *Materials*

O polipropileno homopolímero com índice de fluidez de 1,50g/10min no formato granular, fornecido pela Braskem foi usado para a preparação das amostras. O Tri-alil-cianurato (TAC) fornecido pela Cytec foi utilizado como agente reticulante.

### *Preparação das Amostras*

Para avaliar a processabilidade do HMS-PP, foram preparadas 3 diferentes amostras de material contendo 1,5 mmol de TAC por cada 100 gramas de material.

O monômero foi misturado ao material sob agitação em um misturador durante 15 minutos, sendo em seguida extrusada em uma extrusora mono rosca para a melhor homogeneização do monômero no material. Os filamentos obtidos foram picotados e separados em 3 amostras com aproximadamente 10 kg cada. As amostras foram colocadas em sacos plásticos e introduzido nitrogênio. Estas

amostras foram irradiadas na empresa Embrarad com raios gama provenientes de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$  com doses de 5 e 15 kGy a uma taxa de aproximadamente 10kGy/h à temperatura ambiente, monitorada por dosímetro Harwell Red Perspex 4034.

Após a irradiação, as amostras foram colocadas em uma estufa a aproximadamente 100°C durante 1 hora. Este tratamento térmico foi realizado ainda nas embalagens, a fim de permitir que os radicais livres remanescentes do processo de radiação fossem destruídos, evitando sua reação com o oxigênio e posterior degradação oxidativa do PP[4]. As amostras foram nomeadas de acordo com a Tabela 1.

**Tabela 1** – Dados das amostras estudadas.

| Amostra | Formulação                |
|---------|---------------------------|
| A       | PP + 1,5mmol TAC          |
| B       | PP + 1,5mmol TAC + 5 kGy  |
| C       | PP + 1,5mmol TAC + 15 kGy |

#### *Índice de fluidez*

O índice de fluidez das amostras modificadas foi determinado em um plastômetro da marca CEAST, de acordo com a norma ASTM D 1238-04C (2,16 Kg a 230°C).

#### *Análise reológica*

A caracterização sob fluxo cisalhante foi obtida à temperatura de 200°C em um reômetro rotacional da Physica modelo MCR300 utilizando geometria de placas paralelas e diâmetro de 25mm. A deformação aplicada foi de 5% para uma faixa de frequência oscilatória variando de 250 à 0,1 s<sup>-1</sup>[5].

#### *Extrusão dos filmes*

As amostras modificadas foram processadas em uma extrusora mono rosca Carnevalli para a fabricação dos filmes em uma, com perfil de temperaturas variando para cada amostra, e velocidade da rosca em 40rpm.

### *Resistência à tração*

A caracterização mecânica por meio do ensaio de tração dos filmes foi realizada na máquina Universal de Ensaio Instron, segundo as seguintes condições: célula de carga de 1N, velocidade de estiramento de 10 mm/minuto. As amostras foram cortadas em tiras de 0,65 cm de largura por 6,9 cm de comprimento sendo que a largura entre garras  $l_0$  foi igual a 4,0 cm. Foram realizados 5 corpos de prova para cada tipo de filme.

### *Microscopia Eletrônica de Varredura*

As micrografias foram obtidas usando um microscópio EDAX PHILLIPS XL30. As fotos foram obtidas na superfície das amostras com prévio recobrimento de ouro.

## **Resultados e Discussão**

Antes do processamento dos filmes, as amostras foram analisadas, para que se pudesse avaliar qual sofreu a modificação mais efetiva, permitindo assim a fabricação dos filmes.

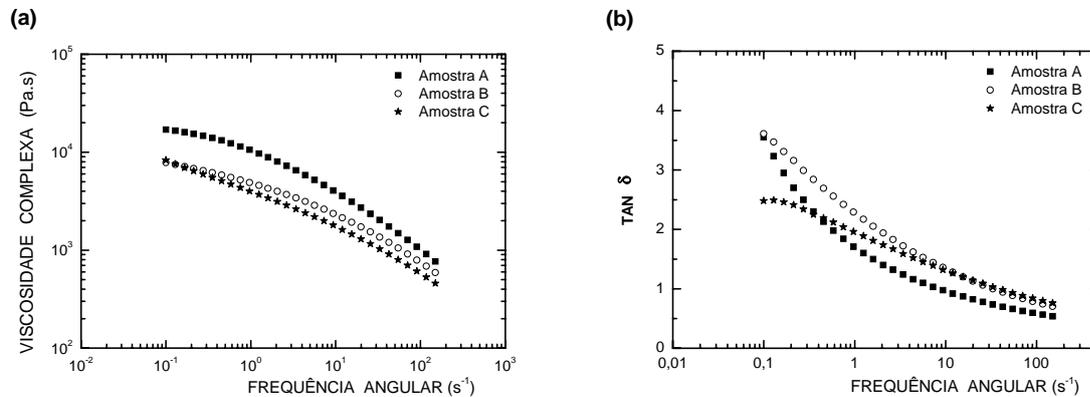
Os resultados obtidos evidenciaram a influência do agente multifuncional combinado com diferentes doses de radiação. A fluidez das amostras apresentou grande variação nas amostras irradiadas. A amostra A praticamente não sofreu alteração da fluidez com a introdução do agente multifuncional, porém as amostras B e C tiveram a fluidez diminuída drasticamente. Este comportamento deve estar relacionado ao nível de reticulação das amostras. A Tabela 2 mostra a variação do índice de fluidez das amostras.

Tabela 2 – Índice de fluidez

| Amostra | Índice de Fluidez<br>g/10min |
|---------|------------------------------|
| A       | 1,4                          |
| B       | 0,4                          |
| C       | 0,2                          |

O comportamento reológico das amostras pode ser observado na Figura 1. A amostra A apresenta uma viscosidade maior do que as amostras B e C em todo o intervalo de frequência analisado, Figura 1(a). O que se observa a baixa frequência (faixa entre 1 a  $0,1 \text{ s}^{-1}$ ) é um comportamento diferenciado nas três amostras, a amostra A tendendo a um patamar e as outras duas apresentando um crescimento com a diminuição da frequência, sendo mais acentuado na amostra C.

Na Figura 1(b) nesta mesma região de frequência observa-se também um comportamento diferenciado, as amostras A e B tendendo a valores mais elevados com a diminuição da frequência, principalmente a amostra A, enquanto que a amostra C não apresenta este tipo de comportamento tendendo a um platô.



**Figura 1** – Viscosidade complexa (a) e Tangente de  $\delta$  (b) em função da frequência angular para as amostras estudadas.

Comparando os resultados de IF (Tabela 2) com os de reologia oscilatória (Figura 1), observa-se uma discrepância, pois a amostra A, que possui o maior índice de fluidez apresenta também a maior viscosidade. No entanto, se admitirmos que o ensaio de índice de fluidez é realizado no estado estacionário (frequência muito baixa), deveríamos comparar estas grandezas com os resultados a baixa frequência e não em todo o intervalo de medida. Assim, nota-se claramente que a amostra A, que apresenta o maior índice de fluidez, tende a valores mais elevados de  $\text{Tan}\delta$ , ao passo que a amostra C apresenta o comportamento inverso, ou seja, menor  $\text{Tan}\delta$  e menor IF. O comportamento da amostra C está de acordo com os resultados apresentado por Tian e colaboradores [6], que atribuem este comportamento à existência de ramificação de cadeia longa na cadeia principal do polipropileno.

Durante a extrusão dos filmes, a temperatura teve que ser modificada para cada uma das amostras. No processamento da amostra A, as temperaturas utilizadas foram menores que as usadas para processar as amostras B e C, fato que pode ser observado na tabela 3. Porém, mesmo com esse aumento de temperatura, o material não fundiu de maneira uniforme, dando origem a um filme espesso e com superfície extremamente rugosa. Esse fato pode ser explicado pelo comportamento reológico dos materiais modificados, que apresentaram menor índice de fluidez e maior viscosidade, fazendo-se necessário o aumento de temperatura para que se pudesse obter filmes com estas amostras.

Tabela 3 – Temperaturas usadas no processamento das amostras

| Amostra | Temperatura nas zonas de aquecimento (°C) |
|---------|---|
| A       | 200, 220, 225, 225                        |
| B       | 220, 240, 250, 260                        |
| C       | 250, 260, 280, 290                        |

A estabilização do processo também foi mais difícil para as amostras B e C, na figura 2 (a) observa-se a regularidade do balão que foi processado com a amostra A, fato não observado no processamento da amostra C.

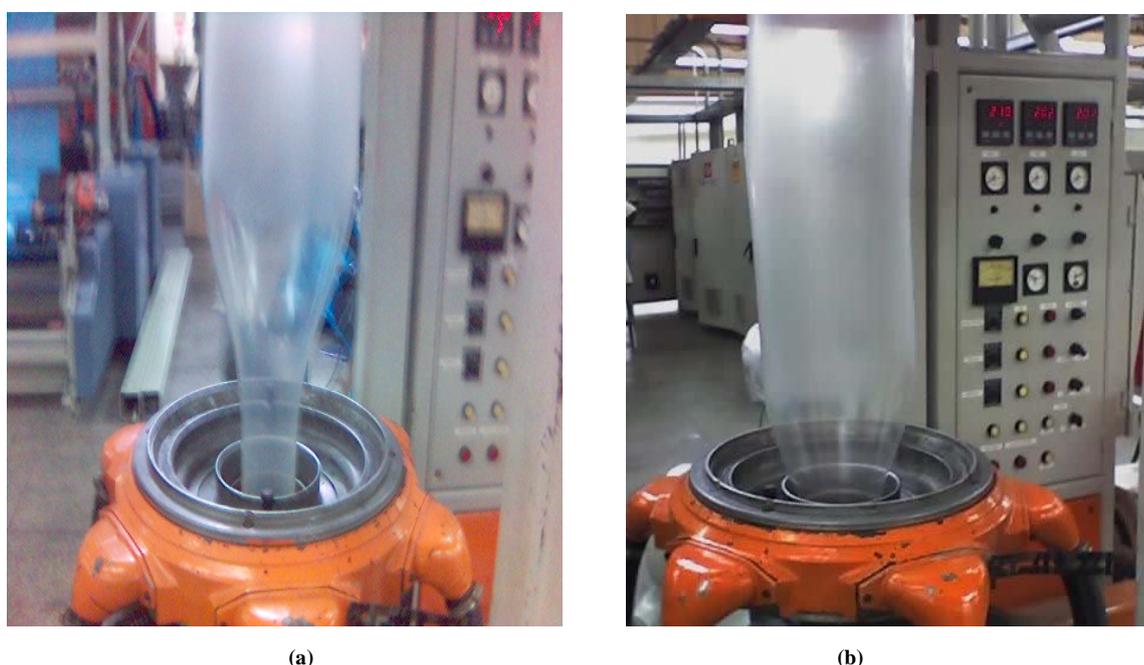
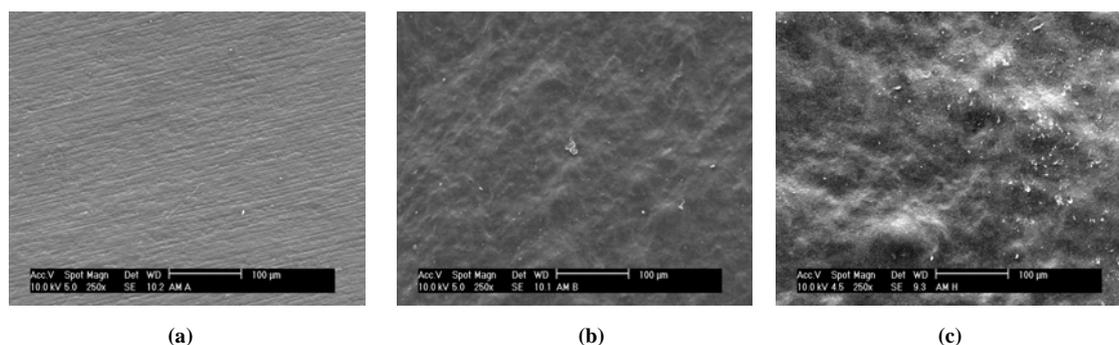


Figura 2 – fotos do processo de extrusão dos filmes, (a) amostra A; (b) amostra C

Os filmes obtidos apresentaram diferenças quanto à uniformidade dimensional, oriundas do processamento. Enquanto o filme obtido com a amostra A apresentou espessura constante, em torno de 0,06mm, os filmes da amostra B e C apresentaram espessuras entre 0,10 e 0,14mm.

A irregularidade superficial dos filmes pode ser observada nas micrografias da figura 3. Na amostra A as linhas de fluxo originadas durante o processo de estiramento, são bem definidas, além de apresentar uma estrutura homogênea. Já as amostras B e C, devido ao baixo índice de fluidez e a alta temperatura de processamento, que acarretaram em dificuldades em se manter o processo estável, apresentam grande rugosidade na superfície.



**Figura 3** – micrografias dos filmes modificados, 250x: (a) amostra A; (b) amostra B; (c) amostra C

Os resultados obtidos no ensaio mecânico de tração evidenciaram a influência da modificação nas propriedades mecânicas dos filmes processados, como podem ser observados na tabela 4.

**Tabela 4** – Valores para propriedades mecânicas dos filmes

| Amostra | Tensão na Ruptura (MPa) | Deformação na ruptura (%) | Módulo de elasticidade (Mpa) |
|---------|-------------------------|---------------------------|------------------------------|
| A       | 3,16                    | 65,23                     | 18,70                        |
| B       | 12,01                   | 16,85                     | 23,21                        |
| C       | 19,09                   | 9,76                      | 26,21                        |

A amostra C, foi a que apresentou os maiores valores para Tensão na ruptura e módulo de elasticidade, porém foi à amostra que menos deformou. Essa rigidez apresentada pela amostra C pode ser observada durante o processamento, uma vez que foi a amostra que apresentou o menor índice de fluidez dentre todas as amostras que foram processadas, além de não ter sido completamente fundida durante o processamento, originando um filme espesso e irregular.

## Conclusões

A incorporação do agente multifuncional, combinado com diferentes doses de radiação, levou a diferentes resultados. A amostra contendo apenas o agente multifuncional foi a que apresentou os melhores resultados, pois o seu processamento não gerou dificuldade quanto ao controle de temperatura e parâmetros do equipamento. O filme obtido com essa amostra também foi o que apresentou melhor uniformidade dimensional. Já as amostras que além do agente multifuncional, receberam doses de radiação, tiveram um processamento mais difícil, fato que pode ser comprovado pela correlação entre o baixo índice de fluidez e a dificuldade de se manter o

processo estável, gerando filmes rígidos, com espessura não uniforme e com superfície irregular, que não são de interesse comercial.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem à Fapesp conforme processo número: 02/13070-2 pela infraestrutura em equipamentos, à Braskem pelo fornecimento da resina de polipropileno, ao Senai Mario Amato pelo processamento dos filmes, à Embrarad pela irradiação dos filmes produzidos e Finalmente, ao Ms. Djalma do Centro de Tecnologias da Radiação pelo ensaio mecânico dos filmes.

## Referências Bibliográficas

1. Rauwendaal, C. *Polymer Extrusion*. Hanser Publishers, Munich. 2003
2. A.B. Lugão; E.C.L. Cardoso; L. Noda; B. Hutzler; S. Tokomuto; A.N.F. Mendes  
*Radiation Phys. and Chem.* 2002, 63, 509.
3. J. Lee, H. W. Choi, Y. C. Nho e D. H. Suh. Gamma-ray irradiation effect of polyethylene on dimaleimides as a class of new multifunctional monomers. *J. Appl. Polym. Sci.* **88** (2003), 2339-2345.
4. C. R. Crosby; A. M. Chatterjee. *Journal of Plastic film & Sheeting*. 2001, 18, 128.
5. R.E.S. Bretas; M.A. D'Ávila in *Reologia de Polímeros Fundidos*, Editora da UFSCar, São Carlos, 2000, 137-153.
6. J. Tian, W. Yu, C. Zhou. *Polymer*. **47** (2006), 7962-7969.