



ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE MONÔMEROS MULTIFUNCIONAIS NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE DIVERSOS POLIPROPILENO.

Luis F. C. P. Lima¹, Harumi Otaguro¹, Adriana Yoshiga¹, Duclerc F. Parra¹, Beatriz W. H. Artel², Ademar B. Lugão^{1*}

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN – SP), Caixa Postal 11049, 05508-000 São Paulo/SP – ablugao@ipen.br; ² Empresa Brasileira de Radiações (EMBRARAD) – beatriz@embrarad.com.br

Study of the influence of multifunctional monomers on the rheological properties of different melt flow index polypropylenes.

Polypropylenes with high drawability were achieved with irradiation by gamma rays generated from a ⁶⁰Co source in the presence of polyfunctional monomers. It was utilized two monomers, one bifunctional, the Ethylene Glycol Dimethacrylate (EGDMA) and the other, trifunctional, Trimethylolpropane Trimethacrylate (TMPTMA), both with a concentration of 5mmol by 100 g of resin. The five polypropylenes presented a melt flow index ranging from 0.3 to 24 g/ 10 min and were irradiated with a dose of 20 kGy in presence of EGDMA or TMPTMA. The results obtained with the rheological analysis shown that the chain scission prevailed over the grafting and crosslinking processes. The TMPTMA was the most effective monomer to improve the PP properties with respect to the processability.

Introdução

O grupo de polímeros do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares já vem há algum tempo realizando estudos no sentido de melhorar o conhecimento e experiência na modificação estrutural de polímeros por radiação. Um estudo recente consistiu em desenvolver um processo de ramificação do polipropileno (PP) pós-reator, utilizando radiação ionizante e acetileno, que permitisse uma melhoria das propriedades reológicas, por exemplo, da viscosidade elongacional, visando a expansão de suas aplicações comerciais. A força tênsil ou resistência do fundido destes PPs modificados aumentou de duas a quatro vezes seu valor em comparação ao polímero original [1,2]. Outro trabalho utilizou também radiação ionizante e monômeros de várias funcionalidades [3]. Há cerca de três anos o grupo de polímeros iniciou um projeto junto com a Petrobras, cujo objetivo era a obtenção de fibras de PP com extensibilidade elevada e baixa fluência. No sentido de adequar o PP para esta finalidade e verificar qual das resinas teria a melhor resposta, neste trabalho foram utilizados cinco tipos de PP, com índice de fluidez variando entre 0,3 e 24 g/10 min, dois monômeros, um de mesma funcionalidade e outro com funcionalidade superior à do acetileno e dose de radiação gama de 20 kGy.

Experimental

Preparação das amostras

As resinas de PP utilizadas neste trabalho foram fornecidas na forma de grão pela Braskem. Os agentes multifuncionais, EGDMA ou TMPTMA, foram misturados às resinas numa concentração de 5 mmol/100 g de resina. O conjunto foi colocado em sacos plásticos e

introduzido nitrogênio. A irradiação foi realizada na empresa Embrarad com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co com dose de 20 kGy a uma taxa de aproximadamente 10kGy/h à temperatura ambiente, monitorada por dosímetro Harwell Red Perspex 4034. Após a irradiação, as amostras obtidas 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 aniquilados, evitando sua reação com o oxigênio e posterior degradação oxidativa do PP.

Índice de Fluidez (IF) e Inchamento do Extrusado (I)

Os índices de fluidez das resinas foram medidos em um plastômetro a 230 °C com carga de 2,16 kg de acordo com a norma ASTM D1238. O inchamento do extrusado foi calculado pela razão entre o diâmetro médio do material obtido no plastômetro e o diâmetro da matriz (2,00 mm).

Resistência do Fundido (RF) e Extensibilidade (E)

Neste teste, a força tênsil necessária para o alongamento do material extrusado foi medida em função da razão de estiramento. A extrusão foi realizada em um reômetro Haake acoplado ao Rheotens modelo 71.97 da Göttfert. A temperatura utilizada na extrusão foi de 190 °C e a velocidade variou de 40 a 575 mm.s⁻¹.

Viscosidade Complexa (η^*) e Tangente delta ($\text{Tan } \delta$)

A viscosidade complexa e tangente δ foram medidos em reômetro da Physica MCR 300 com geometria placa/placa (diâmetro de 25 mm) a 200 °C. Foram utilizados corpos de prova com aproximadamente 1 mm de espessura obtidos pela simples prensagem das amostras na forma de grão. A prensagem foi realizada numa prensa Hidralmac a 190 °C por 15 min (10 min sem pressão e 5 min com pressão de 8 MPa), seguido de resfriamento em água à temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

Tabela 1 – Valores de IF, I, RF e E das resinas como recebidas e após modificação (5 mmol/100g de resina) de EGDMA ou TMPTMA e dose de 20 kGy.

Amostra	IF (g/10 min)	I (%)	RF (cN)	E (cm/s)
A	24,4	30,0	0,9	8,2
B	8,4	31,0	3,3	9,2
C	3,3	32,5	8,2	9,4
D	1,5	31,0	17,8	9,4
E	0,3	24,0	91,2	4,4
A + EGDMA 20 kGy	34,8	48,4	1,0	8,9
B + EGDMA 20 kGy	32,1	68,6	1,6	10,8
C + EGDMA 20 kGy	18,8	69,5	2,9	12,2
D + EGDMA 20 kGy	61,7	81,6	5,3	12,3
E + EGDMA 20 kGy	0,9	83,1	10,8	12,0
A + TMPTMA 20 kGy	31,3	47,8	8,0	11,1
B + TMPTMA 20 kGy	31,3	62,5	1,7	10,9
C + TMPTMA 20 kGy	12,6	72,8	2,9	13,0
D + TMPTMA 20 kGy	54,0	77,4	4,5	11,8
E + TMPTMA 20 kGy	2,0	83,6	8,6	12,0

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram um aumento do IF para todas as resinas modificadas, sendo que ele foi mais elevado para as amostras irradiadas na presença do EGDMA, com exceção da amostra E, que teve aumento de 550 % com TMPTMA e 200 % com EGDMA. A maior variação foi observada para a resina D, com valores de 4000 e 3500 %, para o EGDMA e TMPTMA, respectivamente. O inchamento do extrusado também apresentou um aumento para todas as amostras, mas neste caso, os valores obtidos foram muito próximos, para os dois monômeros.

Ainda nessa tabela estão apresentados os valores da RF, que diminuíram para todas as resinas modificadas menos para a A, que aumentou cerca de 11 % e os da extensibilidade, que aumentaram para todas as resinas, tendo a E apresentado o maior aumento (170 %) para os dois monômeros.

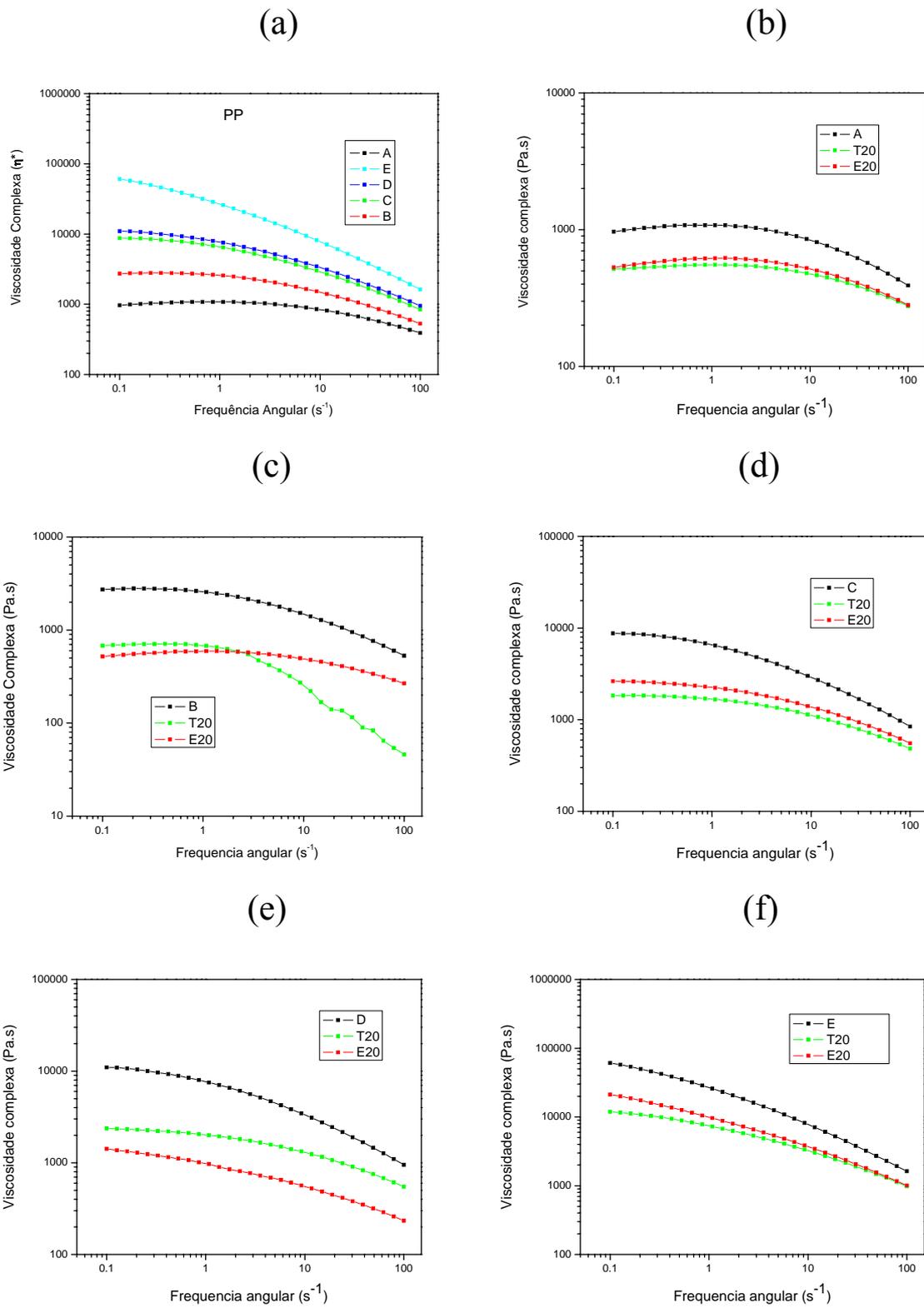


Figura 1 — Viscosidade complexa em função da frequência angular para as resinas puras (a); resina A, pura e modificada, (b); resina B, pura e modificada, (c); resina C, pura e modificada, (d); resina D, pura e modificada, (e) e resina E, pura e modificada, (f).

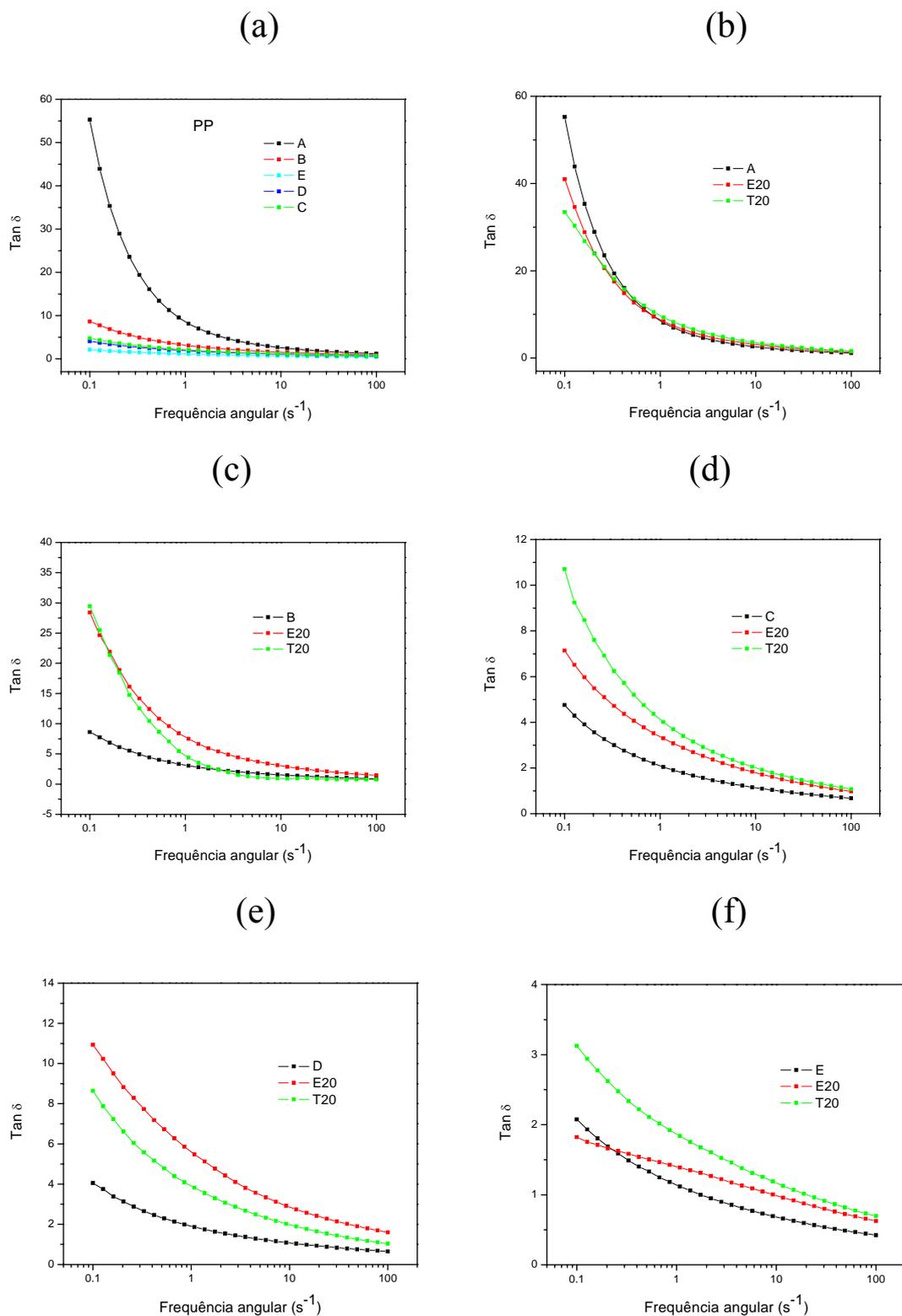


Figura 2 — Tangente δ em função da frequência angular para as resinas puras (a); resina A, pura e modificada, (b); resina B, pura e modificada, (c); resina C, pura e modificada, (d); resina D, pura e modificada, (e) e resina E, pura e modificada, (f).

Nas Figuras 1 e 2 estão apresentados os gráficos da viscosidade complexa e da $\tan \delta$ em função da frequência angular, respectivamente, para as resinas puras e para as modificadas.

Na Figura 1(a) observa-se que a viscosidade das resinas é inversamente proporcional ao IF, em todo o intervalo de frequência. As amostras A e B apresentaram um patamar a baixa frequência denotando um comportamento Newtoniano condizente com um baixo peso molecular. Nas Figuras 1(b) a 1(f) constata-se a modificação provocada pela irradiação na presença de monômero, que diminuiu a viscosidade em relação às amostras puras. Esta variação está relacionada à diminuição do peso molecular das resinas puras, que também acontece com as amostras modificadas, devido ao efeito preponderante da cisão de cadeias. O efeito da adição dos monômeros é pequeno para a amostra A (diminuição de 50% a baixa frequência), médio para as amostras C e D, (~70%) e bastante acentuado para as amostras B e E (85%). O TMPTMA provocou uma diminuição maior do que o EGDMA, nas amostras A, C e E, e na B, a frequências superiores a 3 s^{-1} . Na amostra B há uma mudança de comportamento a partir da frequência de 3 s^{-1} , com o TMPTMA provocando a diminuição da viscosidade, que se acentua com o aumento da frequência, chegando a 10% do valor da amostra pura no intervalo medido. Na amostra D este monômero teve uma influência menos marcante, diminuindo menos a viscosidade que o EGDMA, em todo o intervalo de frequência.

Nas Figuras 2(a) a 2(f) o comportamento da $\tan \delta$ é idêntico, apresentando valores elevados a baixa frequência, que diminuem com o aumento da frequência, significando a transição de uma resposta mais viscosa para uma mais elástica, mas algumas amostras apresentam a baixa frequência um nível muito mais viscoso, como é o caso das amostras A e B.

Na Figura 2(a) observa-se que a $\tan \delta$ das resinas varia proporcionalmente ao IF, em todo o intervalo de frequência. Nas Figuras 2(b) a 2(f) constata-se a influência da irradiação na presença de monômeros. Na Figura 2(b) observa-se que esta influência foi mais acentuada a baixa frequência, com uma diminuição da $\tan \delta$ em relação à resina A pura, comportamento que se inverte de forma moderada a partir de $0,5 \text{ s}^{-1}$, com a amostra tratada com TMPTMA superando a de EGDMA. Na figura 2(c) nota-se que, em relação à amostra pura, a baixas frequências a $\tan \delta$ é superior e praticamente igual para as amostras modificadas até $0,2 \text{ s}^{-1}$ e maior em todo o intervalo avaliado para a amostra com EGDMA e menor, mas muito próximo, a partir de 2 s^{-1} para a outra amostra. Nas figuras 2(d) e 2(e) a influência dos monômeros é muito clara, apresentando valores superiores aos da amostra pura, sendo que, na figura 2(d) o TMPTMA teve uma influência mais acentuada do que o EGDMA, havendo uma inversão no caso da amostra D, observada na figura 2(e). Finalmente, na figura 2(f) o comportamento é similar ao observado na figura 2(d) a menos da amostra tratada com EGDMA a baixa frequência ($<0,2 \text{ s}^{-1}$) quando a sua $\tan \delta$ apresenta valores inferiores aos da pura. De maneira geral, neste segundo conjunto de gráficos da $\tan \delta$ em função da frequência angular, observa-se que a baixa frequência ($0,5 \text{ s}^{-1}$) com exceção da amostra A, a presença dos monômeros sob radiação aumentou a $\tan \delta$ em relação às amostras puras, com exceção da amostra A a baixa frequência ($<0,5 \text{ s}^{-1}$) e da E com EGDMA a frequências menores do que $0,2 \text{ s}^{-1}$.

Estes resultados demonstram que a frequência influi de maneira importante nos valores da viscosidade complexa e da $\tan \delta$, devido, fundamentalmente, ao peso molecular (PM) e à distribuição de peso molecular (DPM.). No sentido de avaliar a influência da irradiação e do monômero nestas grandezas, foi observado o deslocamento do ponto de interseção das curvas de G' e G'' , obtido num gráfico destes módulos em função da frequência angular [4]. Constatou-se que o PM diminuiu em todas as amostras modificadas, com exceção da amostra B com TMPTMA. No caso da DPM a influência dos monômeros foi idêntica, com exceção da amostra B com TMPTMA e da E com EGDMA, que apresentaram um aumento na distribuição, como mostrado na Tabela 2. O comportamento diferenciado da amostra B também se nota nas curvas das Figuras 1(c) e 2(c). Nestas figuras observam-se a baixa frequência, valores da viscosidade e da $\tan \delta$

maiores para a amostra modificada com TMPTMA do que para a modificada com EGDMA. Este comportamento se inverteu para as frequências mais elevadas. A dificuldade para explicar este comportamento se deve ao fato de que a mobilidade das cadeias aumenta a $\tan \delta$ e diminui a viscosidade, o que não foi observado. No caso da amostra E, que foi a única cuja DPM aumentou para o EGDMA, observa-se na curva 2(f) uma queda na $\tan \delta$ atingindo valores inferiores à da amostra pura, a frequências inferiores a $0,2 \text{ s}^{-1}$, o que parece denotar ramificação ou reticulação.

A redução do peso molecular e da distribuição do peso molecular fornece um número de vantagens específicas no que concerne à processabilidade e propriedades finais do polipropileno. Neste sentido, com exceção da amostra B, a modificação com o TMPTMA seria a mais indicada.

Tabela 2 – Variação do PM e da DPM das resinas em função da irradiação e do monômero.

Monômero		A	B	C	D	E
EGDMA	PM	↓	↓	↓	↓	↓
TMPTMA	PM	↓	↑	↓	↓	↓
EGDMA	DPM	↓	↓	↓	↓	↑
TMPTMA	DPM	↓	↑	↓	↓	↓

Conclusões

O aumento dos valores do IF, extensibilidade e $\tan \delta$ (com exceção da amostra A a baixa frequência, B(TMPTMA) a alta frequência e E(EGDMA) a baixa frequência), e a diminuição dos valores da RF e viscosidade complexa, demonstram que o processo de cisão de cadeia supera os de ramificação e reticulação, mesmo na presença de monômeros multifuncionais. Nas condições do trabalho, a resina mais indicada é a de IF = 0,3 g/10min (amostra E), que apresentou extensibilidade 12,0 cm/s após modificação com qualquer dos dois monômeros. A escolha do monômero mais adequado se deve aos valores do IF e da RF, que influem na processabilidade. Embora o EGDMA tenha propiciado a maior RF apresentou IF mais baixo, ao passo que o TMPTMA com uma RF um pouco menor forneceu um IF cerca de 100% maior.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FINEP projeto número 0104034400, ao CNPq e à Braskem pelo fornecimento das resinas.

Referências Bibliográficas

1. A.B. Lugão; B. Hutzler; T. Ojeda; S. Tokomuto; R. Siemnes *Radiation Phys. and Chem.* 2000, 13, 464.
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. F. Yoshii; K. Makuuchi; S. Kikukawa; T. Tanaka; J. Saitoh; K. Koyama *J. of Appl. Polym. Sci.* 1996, 60, 617.
4. R.E.S. Bretas; M.A. D'Ávila in *Reologia de Polímeros Fundidos*, Editora da UFSCar, São Carlos, 2000, 137-153.