

# MODIFICAÇÕES NO POLIPROPILENO IRRADIADO EM DIFERENTES ATMOSFERAS

Beatriz Weltman Hutzler; Ademar B. Lugão  
Divisão de Aplicações na Engenharia e na Indústria

## OBJETIVO

O objetivo do trabalho é estudar as modificações provocadas no polipropileno (PP) irradiado em diferentes atmosferas visando melhorar as suas propriedades reológicas. Tais melhorias podem ser conseguidas com mudanças na estrutura do polímero causadas por reações de enxertia e/ou reticulação [1]. Estas reações são efeitos conhecidos da irradiação de polímeros e podem ser analisadas por diferentes técnicas, diretas ou indiretas. Neste trabalho foram utilizadas as técnicas gel e DSC.

## METODOLOGIA

### 1) Preparação das amostras:

Amostras de PP:

- (a) H503 – peso molecular inicial menor em grão (sem antioxidante)
- (b) H603 - peso molecular inicial maior em pellet (com antioxidante)

Radiação ionizante:

- (a) feixe de elétrons, 1,5MeV, taxa de dose 2,4kGy/s, IPEN-TE. Doses de radiação: faixa de 10 a 200kGy

Irradiação em atmosfera reativa.

Tratamento térmico após a irradiação.

### 2) Caracterização das amostras

- (a) Determinação dos parâmetros da equação de Charlesby-Rosiak para a análise de gel.
- (b) Calorimetria exploratória diferencial (DSC), Shimadzu - para determinação da variação de temperatura de fusão e de

cristalização do polímero e análise de mudanças na cristalinidade.

## RESULTADOS

### (a) Determinação dos parâmetros da equação de Charlesby-Rosiak

A tabela 1 mostra os resultados dos parâmetros da equação de Charlesby-Rosiak obtidos a partir dos resultados da extração da fração solúvel para o pp H503 em grão e para o pp H603 em pellet.

Amostras	H503	H603
Parâmetros		
$M_w/M_n$	5,2	-
$D_v$ (kGy)	19,3	56,6
$D_g$ (kGy)	160	349
$P_0/Q_0$	0	0

Tabela 1: Parâmetros da equação de Charlesby-Rosiak.

A  $D_v$  (dose virtual) seria a dose necessária para transformar a distribuição de peso molecular da amostra real na distribuição normal ( $M_w/M_n = 2$ ) e a  $D_g$  (dose de gelificação) é a dose onde começa a formação de gel no polímero. Isto significa que se o polímero tivesse uma distribuição de peso molecular inicial normal, a sua dose de gelificação seria igual a  $D_v + D_g$  do polímero real.  $P_0$  é a densidade de cisão e  $Q_0$  é a densidade de reticulação [2]. Essa análise é feita com os pontos de dose acima da dose de gelificação.

A análise destes resultados mostra que a presença de antioxidante e a distribuição inicial de peso molecular são cruciais para determinação dos efeitos da irradiação do PP. Por outro lado, a relação  $P_0/Q_0$  é igual a zero em ambos os casos o que indicaria a não ocorrência de cisões, ou uma



densidade de cisão muito menor do que a densidade de reticulação.

### (b) DSC

A tabela 3 mostra os resultados para as temperaturas de fusão e cristalização do PP H503 em grão, conforme a dose de irradiação.

Parâmetro Dose(kGy)	Temp. fusão (pico) - Tf	Temp. crist. (pico) - Tc	$\Delta$ (Tf- Tc)
10	164,2	116,5	47,7
40	160,1	117,1	43,0
100	154,2	123,1	31,1
150	149,1	122,1	27,0
200	148,0	120,6	27,4

Tabela 3: Resultados para as temperaturas de fusão e cristalização do H503.

Os seguintes pontos podem ser observados:

(a) Uma redução na temperatura de fusão que está normalmente associada à degradação do polímero [3,4].

(b) Um aumento na temperatura de cristalização, com posterior redução, podendo sugerir a presença de agentes nucleantes no polímero, resultantes possivelmente de reticulações formadas. Na faixa de doses maiores, os cristais do PP podem ter sido muito afetados e a presença de macrogéis também pode dificultar a cristalização.

(c) Uma redução na diferença entre Tf e Tc que se estabiliza no final.

A tabela 4 mostra a variação do grau de cristalinidade do polímero conforme a dose de radiação..

Dose(kGy)	0	40	100	200
1ª fusão	28,8	31,8	33,7	30,4
2ª fusão	44,0	41,0	35,3	31,1

Tabela 4: Grau de cristalinidade do H503 irradiado em atmosfera reativa (%).

Foram apresentados os valores relacionados com as entalpias da primeira e da segunda fusão utilizando a relação:

$$\text{Grau de cristalinidade} = \Delta H / \Delta H_{\text{ideal}} \times 100$$

onde  $\Delta H_{\text{ideal}}$  é a entalpia do PP 100% cristalino = 208J/g. (Wendlandt)

Dois fatos devem ser notados ao se observar a tabela 4. Em primeiro lugar, a cristalinidade do polímero recebido após o tratamento praticamente não varia com a dose de radiação. Por outro lado, ao submeter o PP a um tratamento térmico, observa-se que há uma forte diminuição no seu grau de cristalinidade.

### CONCLUSÕES

Todos os parâmetros estudados têm alguma influência nos efeitos obtidos com a irradiação do PP conforme visto anteriormente. Para obter um polímero com propriedades reológicas melhores como resultado de um balanceamento entre as reações de degradação e reticulação, algumas características parecem ser favoráveis: amostras com antioxidante e peso molecular inicial mais elevado, atmosfera reativa durante a irradiação e a etapa de aquecimento, devendo-se procurar uma combinação ótima destes parâmetros.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] Ghijsels, A.; De Clippeleir, J.- *Intern. Polymer Processing IX*, 3, 252-257 (1994).
- [2] Olejniczak, J.; Rosiak, J.; Charlesby, A.- *Radiat. Phys. Chem.*, Vol. 38, nº 1, pp. 113-118, 1991.
- [3] Rabello, M.S.; White, J.R. - *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, Abr/Jun, pp. 47-57, 1997.
- [4] Kostoski, D.; Stojanović, Z.- *Polymer Degradation and Stability*, 47, pp. 353-356, 1995.

### APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq