



ESTUDO DAS PROPRIEDADES TÉRMICAS EM BLENIDAS DE HOMOPOLÍMERO DE PROPILENO E COPOLÍMERO DE PROPILENO-ETILENO

Priscila D. Santos^{1,2*} (M), Ruth M. C. Santana¹, Adriane G. Simanke²

1 - Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre – RS

2 – Braskem S.A. – Inovação e Tecnologia – Triunfo, RS, priscila.santos@braskem.com

Resumo: O comportamento térmico do polipropileno está diretamente relacionado à sua morfologia e microestrutura. Alterações nos segmentos de cadeias cristalizáveis, como a inserção de comonômeros, interrompem a sequência isotática do polipropileno e tornam somente alguns segmentos de cadeia passíveis de cristalização. No presente trabalho, o objetivo foi avaliar a influência da presença do comonômero eteno em 4 amostras de blendas, com diferentes teores de copolímero de propileno-etileno em mistura com homopolímero de propileno, correlacionando as propriedades térmicas das mesmas. O estudo foi realizado através da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC) via cinética de cristalização. Avaliações comparativas das propriedades térmicas das blendas estudadas mostram que o aumento do teor de copolímero, em mistura, reduz as temperaturas de fusão e cristalização, diminui o grau de cristalinidade e também a velocidade de cristalização.

Palavras-chave: *Cinética de Cristalização, blendas, polipropileno, homopolímero, copolímero.*

Thermal Properties Study of Propylene Homopolymer and Ethylene-Propylene Copolymer Blends

Abstract: The thermal behavior of polypropylene is directly related to its microstructure and morphology. Changes in the segments of crystallizable chains, such as the insertion of comonomers, interrupt the isotactic sequence of the polypropylene and make only a few chain segments susceptible to crystallization. In this work, the influence of the presence of the ethylene comonomer in 4 blends of propylene homopolymer /ethylene-propylene copolymer samples was evaluated, correlating your thermal properties. The study of thermal properties was evaluated through crystallization kinetics using differential scanning calorimetry (DSC). Comparative evaluations of the thermal properties of the studied blends show that increasing the copolymer content in blends reduces melting and crystallization temperatures, decreases the degree of crystallinity and the crystallization rate.

Keywords: *Crystallization kinetics, blends, polypropylene, homopolymer, copolymer.*

Introdução

O polipropileno (PP), quanto à regularidade espacial, pode ser obtido em três configurações convencionais: atático (aPP), sindiotático (sPP) e isotático (iPP), dependendo da configuração do carbono que contém o grupo metila pendente. A configuração isotática do PP é a única que tem obtido boas aplicações industriais e por isso é a mais importante comercialmente [1].

Homopolímeros de propileno contêm somente propeno na cadeia polimérica e apresentam alta rigidez e resistência, porém baixa resistência ao impacto sob baixas temperaturas e propriedades óticas não adequadas para algumas aplicações [2]. Já os copolímeros de propileno possuem um ou mais diferentes tipos de comonômeros na cadeia polimérica. São produzidos pela adição aleatória de um comonômero, tal como eteno ou, menos comumente, 1-buteno ou 1-hexeno, no reator durante a reação de polimerização, e apresentam propriedades mecânicas e óticas diferenciadas quando comparadas com os homopolímeros[3].

Com o objetivo de suprir as deficiências de uma resina com as propriedades de outra e obter um produto com características superiores em relação a cada uma individualmente, a utilização de blendas poliméricas miscíveis entre o polipropileno e seus copolímeros torna-se uma excelente opção de combinação de propriedades [4].

A principal atração pelas blendas poliméricas, em um mercado cada vez mais competitivo, é a relação custo/benefício. A mistura de resinas já conhecidas requer investimentos significativamente inferiores aos necessários para a pesquisa de novos polímeros e permite substituir materiais caros (muitas vezes superdimensionados para aquela aplicação) por blendas de custos inferiores. Outra vantagem das blendas é a sua processabilidade em equipamentos convencionais, injeção, sopro e outros métodos de transformação [5].

As condições de cristalização e o mecanismo envolvido na cristalização definem características importantes como: dimensões, grau de cristalinidade, estrutura dos cristais e da região interfacial e, conseqüentemente, a morfologia do polímero. Como resultado destes parâmetros, as propriedades térmicas, físicas e mecânicas de um polímero semicristalino variam consideravelmente, afetando sua aplicação industrial. Além disso, dependendo das condições de processamento do polímero, pode-se obter uma variedade de propriedades finais para um mesmo material [6].

Nesse sentido, o objetivo deste trabalho foi avaliar a influência da presença do comonômero eteno em blendas, com diferentes teores de copolímero de propileno-etileno em mistura com homopolímero de propileno, nas propriedades térmicas das mesmas.

Experimental

Amostras: Foram utilizadas neste estudo 4 amostras de blendas de homopolímero de propileno com copolímero de propileno-etileno, livres de nucleantes. As blendas foram geradas através da mistura física das resinas puras, variando entre 10% e 70% de copolímero. As amostras de blendas foram obtidas através de granulação em máquina dupla rosca e avaliadas via DSC e microscopia ótica.

Tabela1- Propriedades das resinas analisadas

Amostra	Índice Fluidez (g/10min)	Teor de Eteno (%)
PP copolímero propileno-etileno (COPO)	1,5	3,3
PP homopolímero de propileno (HOMO)	2,1	0

Metodologia:

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial: As análises foram realizadas utilizando equipamento TA Instruments DSC Discovery, sob atmosfera de nitrogênio, com resfriamento através de um *intercooler* acoplado. A calibração do equipamento é realizada com um material estável, neste caso o índio. A amostra (aproximadamente 6 mg) foi aquecida até 200 °C, mantida em isoterma por 5 minutos, resfriada até -20 °C, mantida em isoterma por 5 minutos e depois aquecida até 200 °C, sendo todos ciclos de aquecimento e resfriamento sob taxa de 10 °C/min. A temperatura de fusão (T_m) foi obtida no segundo aquecimento. O grau de cristalinidade (X_c) foi obtido, considerando como referência um polipropileno 100 % cristalino, tendo o valor de entalpia de fusão de 190 J/g [7].

Cinética de cristalização isotérmica via DSC: A análise foi realizada no mesmo equipamento e sob as mesmas condições de preparo que a análise de DSC descrita acima. A amostra primeiramente foi aquecida até 200°C, a 20 °C/min, e mantida em isoterma por 5 minutos, sendo posteriormente resfriada na máxima taxa de resfriamento do equipamento até 130°C, permanecendo em isoterma tempo suficiente para a completa cristalização da amostra. Esse procedimento foi repetido para duas isotermas adicionais, 125 e 120°C. O estudo da cristalização de polímeros geralmente é conduzido em condições isotérmicas, pois o uso de uma temperatura constante permite um tratamento teórico mais simples e limita os problemas relacionados com gradientes de temperatura nas amostras [6].

Resultados e Discussão

As temperaturas de fusão (T_m) e cristalização (T_c) foram determinadas via DSC e estão apresentadas na Tabela 2. É possível verificar a influência do teor de eteno nas temperaturas de fusão

e cristalização, sendo que para maiores teores de copolímero incorporados ao homopolímero, e consequentemente maiores teores de eteno, menores temperaturas de fusão e cristalização são observadas. O aumento do teor do comonômero causa dificuldade de empacotamento das cadeias e isso se deve ao fato de que o comonômero permanece fora da estrutura cristalina (hélice), característica do i-PP, atuando como um defeito na cadeia, gerando assim menores segmentos cristalizáveis e com isso cristais mais imperfeitos e/ou de menor espessura de lamela. Qualquer uma dessas duas hipóteses na formação da estrutura cristalina ocasiona menor energia necessária para desfazer o esferulito e, portanto, implica em uma redução na temperatura de fusão [5].

Percebe-se também que, à medida que aumenta o teor de copolímero propileno/etileno nas blendas, o grau de cristalinidade é reduzido. A inserção de comonômero nas cadeias do polímero semicristalino impede o ordenamento eficiente e rápido das moléculas durante a cristalização e, como consequência, observa-se a diminuição da cristalinidade, influenciando fortemente as propriedades da resina. No PP comercial, o teor de cristais, ou grau de cristalinidade (X_c) costuma ser de $50 \pm 10\%$ [5].

Tabela 2- Propriedades térmicas das resinas analisadas obtidas por DSC.

Amostra	Temp. Fusão – Tm (°C)	Temp. Cristalização – Tc (°C)	Grau de cristalinidade (%)
10% COPO +90% HOMO	162	119	57
30% COPO +70% HOMO	159	117	54
50% COPO +50% HOMO	157	115	52
70% COPO +30% HOMO	153	111	50

Na Fig. 1 são demonstradas as curvas sobrepostas do evento exotérmico (a) e endotérmico (b) correspondentes à cristalização e fusão das amostras avaliadas. Comparando todas as amostras de blendas, observa-se uma redução linear nas temperaturas de fusão e cristalização à medida que o teor de copolímero de propileno/etileno aumenta. Na fusão, com baixas concentrações de copolímero incorporados, o formato do pico apresentou-se com as características do PP homopolímero, sendo este mais estreito e com temperatura de fusão única. A medida que o teor de copolímero foi aumentando, o pico de fusão começou a apresentar alargamento e uma visível divisão do pico identificou-se imediatamente antes da temperatura de fusão máxima. Esse comportamento indica que o aumento do percentual de copolímero tende a gerar cristais mais heterogêneos e por isso originam picos de fusão mais alargados [6].

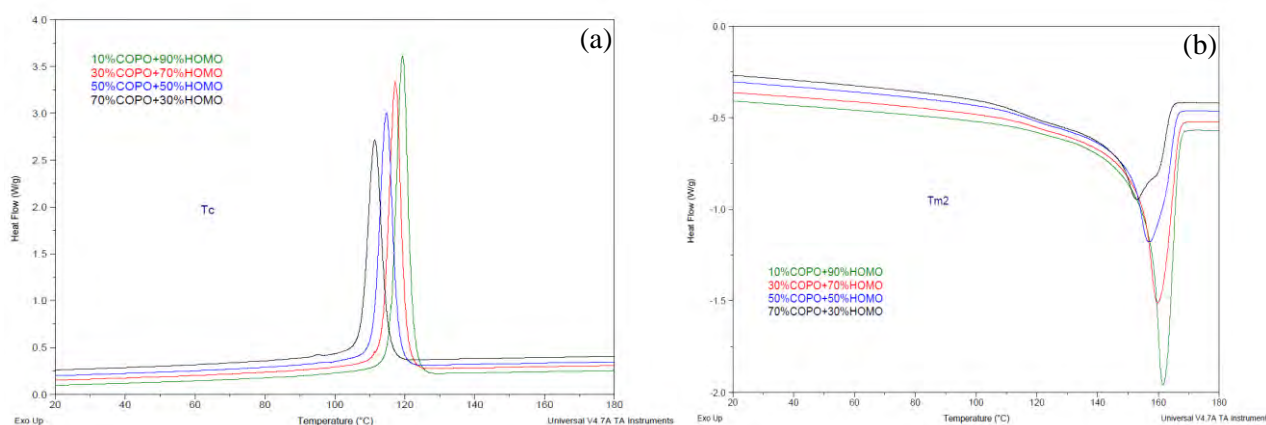


Figura 1- Sobreposição dos termogramas de DSC de todas amostras estudadas: (a) Temperatura de cristalização; (b) Temperatura de fusão.

A cinética de cristalização foi avaliada somente em condições isotérmicas. As isotermas estudadas foram a 120, 125 e 130°C. Observa-se na Fig. 2, conforme os gráficos de cristalinidade relativa em função do tempo, que nas 3 condições de isotermas ocorreu o deslocamento da curva referente à blenda de menor teor de copolímero para a esquerda, confirmando a cinética de cristalização facilitada quando o teor de comonômero inserido na blenda é menor, e por isso um tempo de cristalização total das amostras menor. Já a curva referente à blenda de maior teor de copolímero, nas 3 isotermas, apresentou o deslocamento para a direita, indicando que a presença do comonômero eteno em maiores teores dificulta a cristalização e portanto ocasiona um tempo total de cristalização maior. As blends de teores intermediários apresentaram tempo de cristalização total intermediário também. Segundo Ojeda, a mobilidade das moléculas, a velocidade com que se formam os núcleos e a velocidade de cristalização de cada polímero definem o tamanho e a morfologia de um esferulito [5].

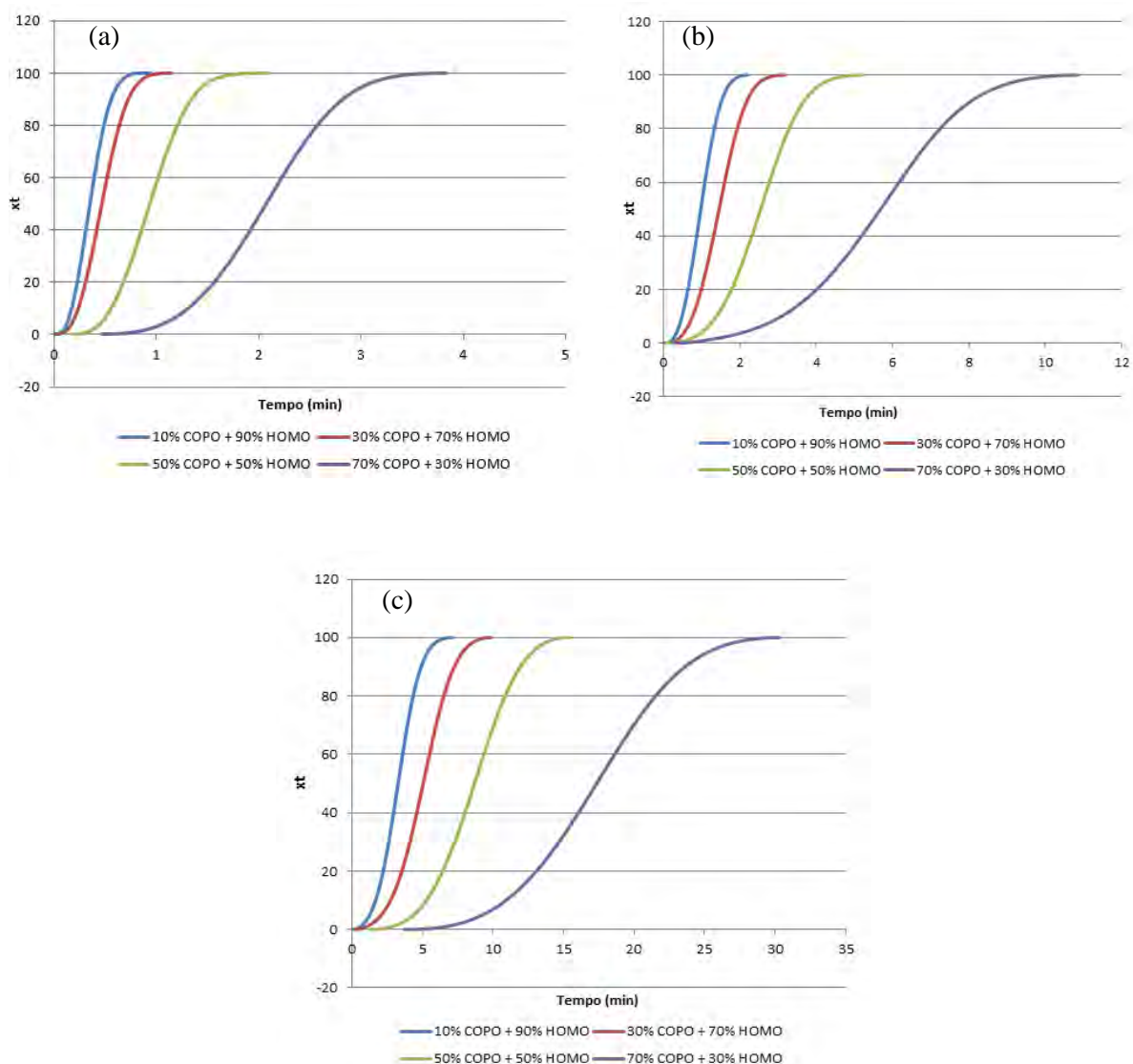


Figura 2- Sobreposição das cinéticas de cristalização em diferentes isotermas: (a) Isoterma de 120°C; (b) Isoterma de 125°C; (c) Isoterma de 130°C.

Conclusões

Amostras de blendas físicas de homopolímero de propileno com diferentes teores de copolímeros de propileno/etileno foram estudadas quanto a interferência do comonômero eteno nas suas propriedades térmicas. A amostra de blenda com menor teor de copolímero em mistura (10%) apresentou maiores temperaturas de fusão e cristalização, maior grau de cristalinidade e maior velocidade de cristalização enquanto que a amostra com maior teor de copolímero (70%) apresentou menores temperaturas de fusão e cristalização, menor grau de cristalinidade e menor velocidade de cristalização, confirmando a teoria de que quanto maior a quantidade de comonômero introduzido nas cadeias do PP, menor é a sequência de cadeia cristalizável, dificultando o crescimento dos cristais, retardando a velocidade de crescimento total dos mesmos, originando cristais menores e conseqüentemente reduzindo as temperaturas de fusão e cristalização. Técnicas adicionais como microscopia ótica, DMA e ainda propriedades óticas e mecânicas serão avaliadas posteriormente para este trabalho.

Agradecimentos

Agradecemos à Braskem S.A pelo fornecimento das resinas e disponibilidade dos equipamentos do Centro de Tecnologia e Inovação para publicação deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. C. Maier; T. Calafut, *Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998.
2. S. V. Canevarolo, *Ciência dos Polímeros*, Ed.: Artliber, São Paulo, 2006, Ed.2, 203-207.
3. F.C. Almada, Tese de Mestrado *Avaliação das Condições de Moldagem por Injeção nas Propriedades Mecânicas de Blendas de Reator de Polipropileno*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2006.
4. S. Manrich, *Processamento de Termoplásticos*, Ed.: Artliber, São Paulo, 2004, 98.
5. T. Ojeda, Tese de Doutorado *Copolímeros de Propeno-Etileno com baixas quantidades de etileno: Estrutura, Morfologia e Propriedades*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1996.
6. A. G. Simanke, Tese de Doutorado *Influência do tipo e teor de comonômero na estrutura e propriedades de copolímeros de etileno sintetizados com catalisadores metalocênicos*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2001.
7. E. P. Jr. Moore, *Polypropylene Handbook: polymerization, characterization, properties, processing, application*. Ed.: Hanser-Gardner Publications, Cincinnati, 1996.