



EFEITO DO AGENTE DE MODIFICAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE COPOLÍMERO HETEROFÁSICO DE POLIPROPILENO

Caroline K. Vicente^{1,2}, Ana P. de Azeredo² e Ruth M. C. Santana¹

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

2 - Braskem – Inovação e Tecnologia – Triunfo, RS, caroline.kenne@braskem.com

Resumo: O objetivo desse estudo foi avaliar o efeito de um agente de modificação nas propriedades reológicas, térmicas e mecânicas de um copolímero heterofásico de polipropileno (PP heco). A modificação foi realizada via extrusão reativa com um agente de modificação (AM) capaz de inserir ramificações longas (LCB) na cadeia polimérica do PP. Sabe-se que o PP modificado com esse agente pode apresentar géis, logo, além das amostras pura e modificada, quatro outras amostras com o mesmo teor de AM e diferentes teores de agente de dispersão foram preparadas. O teor de géis nos filmes extrudados foi analisado qualitativamente, por microscopia ótica. As curvas de viscosidade mostraram a presença de uma fração mais elástica nas amostras produzidas com o AM e a curva de tração mostrou maior alongamento na ruptura e diminuição da tensão de escoamento para essas mesmas amostras. As propriedades térmicas sofreram alteração quanto a temperatura de cristalização, sendo semelhantes em todas as amostras modificadas. Os filmes das amostras com AM apresentaram alto teor de géis, o que pode ser um indicativo de má dispersão do mesmo.

Palavras-chave: *Agente de modificação, Tração, Reologia*

Effect the crosslinking agent in the proprieties of polypropylene copolymer heterophasic

Abstract: The objective of this study was to evaluate the effect of crosslinking agent on rheological, thermal and mechanical properties of a heterophasic polypropylene copolymer (heco PP). The modification was carried through reactive extrusion with a modifying agent (AM) capable to insert long chain branches (LCB) in PP polymer chain. As it is known that PP modified with this agent can present gels, besides the pure and modified sample, four samples with the same amount of modifier agent and different dispersion agent were prepared. The gels content in the extruded films was analyzed qualitatively by optical microscopy. Viscosity curves showed the presence of a more elastic fraction in the modified samples and consequently the tensile properties showed greater elongation in the rupture and decrease of the yield stresses in the modified samples. Thermal properties showed change in crystallization temperature, being similar in all modified samples. All modified samples presented high gels content indicating a possible poor dispersion of AM.

Keywords: *Crosslinking, Tensile, Reology*

Introdução

O polipropileno é um termoplástico semicristalino produzido a partir do propeno, que apresenta estrutura estereorregular, proporcionando a esse polímero características diferenciadas com baixo custo, permitindo dessa forma grande destaque no mercado de resinas^[1]. A modificação da cadeia polimérica do PP a partir do uso de agentes de modificação pode favorecer a aplicabilidade desse material por promover o desenvolvimento de novas propriedades. A inserção de ramificações longas na cadeia do polipropileno garante maior fração elástica e resistência térmica ao material, que é fator exigido para determinados processos^[1,2].

Atualmente, o polipropileno ocupa 19,4% do consumo de resinas, sendo que a maior parte para transformação de peças rígidas. O maior volume da produção de resinas é direcionado para o processo de extrusão, sendo que 34% trata-se de extrusão de filmes flexíveis para o mercado de embalagens para alimentos^[3]. A indústria de alimentos busca cada vez mais embalagens versáteis, com propriedades diversas, maior proteção, facilidade de armazenamento, que apresentem

praticidade no manuseio pelo consumidor, atendam os mais rigorosos requisitos de legislação e principalmente que sejam sustentáveis, com baixo impacto ambiental e fácil reciclabilidade^[4,5].

Para avaliar a possibilidade de aperfeiçoar o uso do PP para o processo de extrusão de filmes, um copolímero heterofásico foi modificado usando um teor definido de um agente de modificação em pó, sendo inserido diretamente na extrusão e também com diferentes dispersantes, totalizando cinco amostras distintas, além da amostra sem modificação. O uso de estearato de cálcio e óleo mineral tem o objetivo de melhorar a dispersão do AM durante o processo de preparação via extrusão.

Experimental

Materiais:

A resina utilizada foi um copolímero heterofásico de polipropileno com índice de fluidez 15 g/10', densidade de 0,9000g/cm³ e 4% de teor de eteno.

Produção das amostras (grânulos):

Foram processadas seis formulações em extrusora Coperion dupla rosca corrotante ZSK26, como indicado na tabela 1. Os parâmetros de extrusão foram: temperatura das dez zonas de aquecimento: 80/160/200/205/210/215/220/225/230/240°C; temperatura da matriz: 240°C; rotação de rosca de 350 rpm e produtividade de 40 kg/h. Todas as amostras foram aditivadas com 1200ppm de antioxidante.

Tabela 1 – Formulações

	Esfera PP Heco (%)	Teor AM (%)	Óleo Mineral (ppm)	CaSt (ppm)
PP Heco	100	-	-	-
PP Heco 0,2	99,8	0,2	-	-
PP Heco 0,2 óleo 1	99,8	0,2	500	-
PP Heco 0,2 óleo 2	99,8	0,2	1000	-
PP Heco 0,2 óleo 3	99,8	0,2	2000	-
PP Heco 0,2 CaSt	99,8	0,2	-	1000

Produção das amostras (filmes planos):

Para avaliação das propriedades mecânicas, as amostras foram produzidas em extrusora monorosca de matriz plana OCS ME-20/2800-V3. Os parâmetros de extrusão foram: temperatura das cinco zonas de aquecimento: 210/220/230/240/240 °C; rotação de rosca de 70 rpm; espessura nominal do filme de 95 µm; temperatura do rolo de resfriamento: 25°C.

Curva reológica via reometria rotacional placa/placa:

As amostras em grânulos foram preparadas em prensa hidráulica a 200°C durante 2 minutos e as placas foram analisadas em um Reômetro rotacional placa/placa TA Instruments ARES G2 na temperatura de 210°C, 5% de deformação e 30 a 0,01 Hz de frequência, com *gap* de 1 milímetro.

Tração

Foram obtidos corpos-de-prova a partir dos filmes com 25,4 mm de largura e 120 mm de comprimento, recortados na direção de máquina do filme e acondicionados em temperatura ambiente e umidade relativa de 50% por no mínimo 40h após a extrusão. Estes foram analisados no equipamento universal de ensaios Instron modelo 4466, com célula de carga de 1KN, seguindo a norma de referência ASTM D-882.

Análise térmica

Para a caracterização das propriedades térmicas das amostras foi utilizado um Calorímetro Exploratório Diferencial (DSC) da TA Instruments, modelo Q100. Cada amostra (aproximadamente 6 mm) 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 e cristalização, bem como a entalpia foram obtidas 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.

Imagens Estéreo microscópio

As imagens dos filmes foram obtidas a partir de um estéreo microscópio Leica modelo MZ16A com luz incidente utilizando um aumento de 7x.

Resultados e Discussão

O comportamento reológico dos polímeros é de extrema importância na determinação das características estruturais, elásticas e físicas além de auxiliar na determinação das condições de processamento dos materiais^[6].

As seis amostras foram avaliadas quanto à viscosidade conforme apresentado na figura 1. É possível verificar que em baixas taxas de cisalhamento, ocorreram mudanças na viscosidade dos materiais modificados, indicando alguma alteração estrutural na matriz polimérica do PP heco (figura 1a). Já em altas taxas de cisalhamento, que representam maior relação com os equipamentos de processo de transformação, não houve mudança na estrutura comparando-se as amostras com e sem modificação, sugerindo que não seria necessário alterar as condições em máquina para processamento desses polímeros.

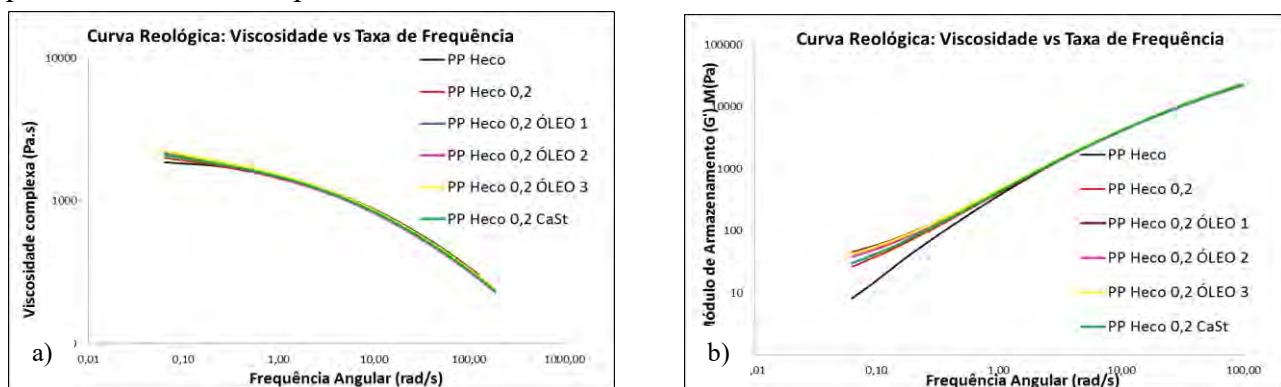


Figura 1: Viscosidade x taxa de frequência das amostras avaliadas

Contudo, a partir da avaliação do módulo de armazenamento (figura 1b), pode-se verificar diferença mais significativa no G' das amostras modificadas nas baixas frequências, o que indica um aumento de elasticidade, característico de materiais com ramificações longas.

A elasticidade do polímero e todas as propriedades relacionadas a fração elástica, aumentam com a inserção de ramificações de cadeias longas^[1]. Pode-se verificar também que a amostra com estearato de cálcio mostra comportamento semelhante a amostra modificada sem o uso de qualquer dispersante e que o uso de óleo mineral em diferentes proporções gera um efeito lubrificante que pode ser percebido por uma pequena diminuição do G' nas baixas frequências.

Na tabela 2 são apresentadas as propriedades mecânicas obtidas pelo ensaio de tração.

Tabela 2 – Resultados do ensaio de Tração das amostras avaliadas

	Tensão Escoamento (MPa)	Tensão Ruptura (MPa)	Alongamento Escoamento (%)	Alongamento Ruptura (%)
PP Heco	26,3	33,8	11,2	775
PP Heco 0,2	21,6	32,6	10,3	826
PP Heco 0,2 óleo 1	21,4	33,4	10,7	872
PP Heco 0,2 óleo 2	20,7	33,8	10,8	893
PP Heco 0,2 óleo 3	22,8	37,2	10,1	877
PP Heco 0,2 CaSt	21,8	35,2	10,5	862

De acordo com a figura 2 (a e b), é possível verificar que as amostras modificadas mostraram aumento no alongamento na ruptura em relação a amostra pura de até 15% (amostra PP Heco 0.2 Óleo 2), diminuição do alongamento de escoamento de até 10% (amostra PP Heco 0.2 Óleo 3) e diminuição na tensão no escoamento de 21% (amostra PP Heco 0.2 Óleo 2), corroborando as informações obtidas na avaliação reológica que mostra que as amostras modificadas têm maior fração elástica.

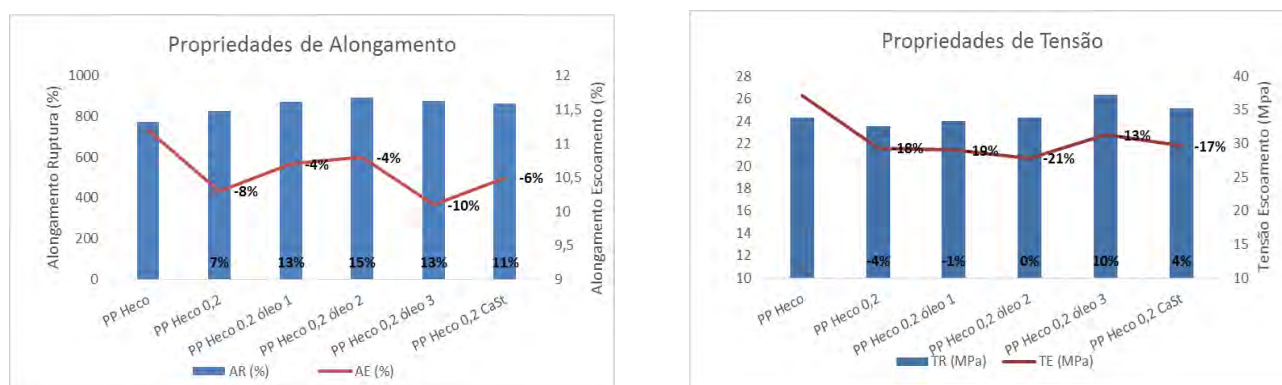


Figura 2: Propriedades mecânicas das amostras avaliadas: Alongamento (a) e Tensão (b)

A caracterização térmica mostrou que todas as amostras modificadas apresentaram um aumento na temperatura de cristalização, enquanto não houve mudanças na fusão do material. O aumento da temperatura de cristalização ocorre pela presença das ramificações longas, que diminuem a mobilidade das cadeias e fazem com que a nucleação ocorra em temperaturas mais elevadas, quando comparado ao PP Heco puro^[7].

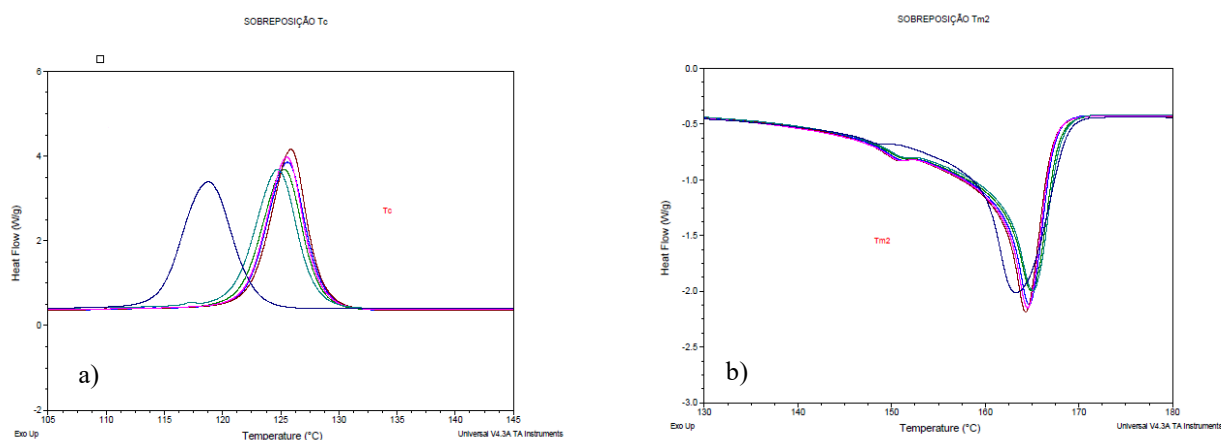


Figura 3: Propriedades térmicas das amostras avaliadas: (a) Temperatura de cristalização e (b) Temperatura de fusão

Durante a produção dos filmes na extrusora, foi observada a formação de muitos géis nas amostras com o AM, então as mesmas foram avaliadas qualitativamente no estéreo microscópio conforme figura 4.

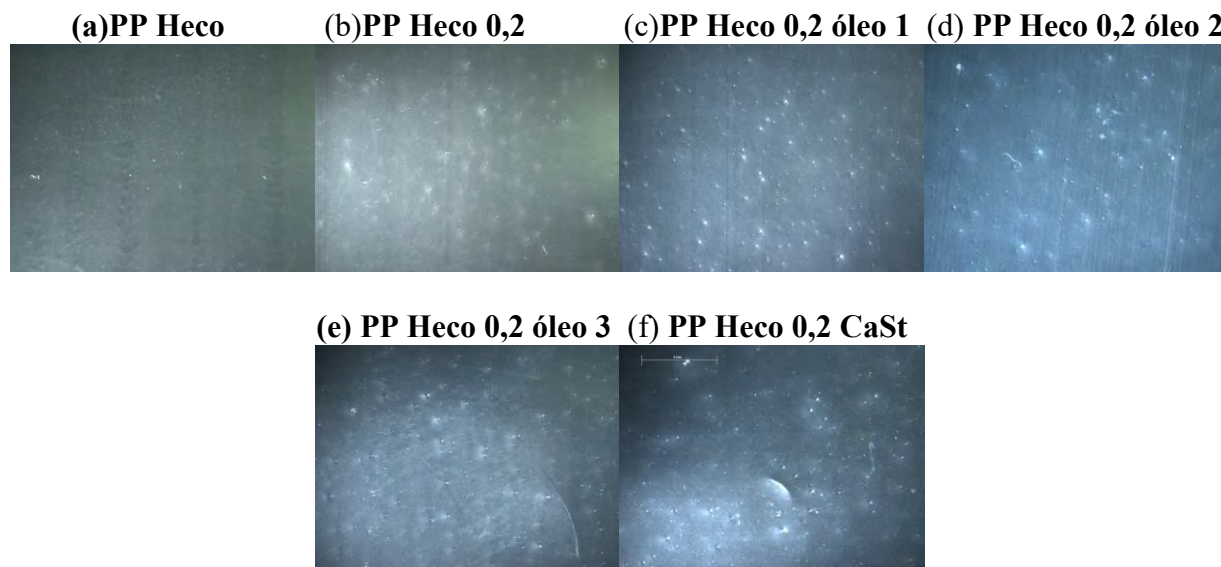


Figura 4: Imagens Estéreo Microscópio

É possível observar que todas as amostras com AM apresentaram teor elevado de géis em relação a amostra PP heco pura (a), inclusive para as amostras com diferentes dispersantes, indicando que a dispersão não ocorreu de forma adequada.

Conclusões

O uso de agente de modificação no polipropileno copolímero heterofásico causou mudança estrutural na cadeia polimérica, verificado através das curvas reológicas, onde houve aumento da fração elástica nas amostras modificadas. Essa mudança mostrou ainda, alteração na temperatura de cristalização e também nas propriedades mecânicas avaliadas, onde os resultados confirmam aumento da fração elástica possivelmente pela inserção ramificações longas. Contudo houve formação de muitos géis, mesmo com uso de dispersantes, o que indica má dispersão do AM. Para trabalhos futuros, recomenda-se buscar novas formas de inserção do AM no polipropileno heterofásico, de modo a se reduzir o teor de géis.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Braskem e a UFRGS pela possibilidade de desenvolvimento desse trabalho.

Referências Bibliográficas

1. A.D. Gotsis; B.L.F. Zeevenhoven *Polymer Engineering and Science*, May 2004, Vol. 44, No. 5
2. C.J. Tsenoglou; A.D. Gotsis *Macromoleculares*, Vol 34, No. 14, 2001.
3. Abiplast (www.abiplast.org.br/site/estatisticas). Consultado em 26/03/2016
4. N.F.F. Soares; W.A. Silva; A.C.S. Pires *Revista Ceres*. 2009, 1.
5. M.P.F. Ferreira, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
6. A.P. Azeredo, Tese de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
7. *Chemical Engineering Science* 64 (2009) 4719-4731;