

PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE POLIPROPILENO LINEAR E RAMIFICADO

Rafael S. Araújo¹, Victor J. R. R. Pita¹, Marcelo Farah², Leonardo B. Canto^{1*}

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Elosa Mano – IMA, Rio de Janeiro-RJ – lbcanto@ima.ufrj.br

² BRASKEM S.A.

Três polipropilenos com estruturas moleculares diferentes, dois deles com cadeias lineares e um deles com cadeia ramificada, foram analisados quanto às suas propriedades reológicas, por meio de ensaios de índice de fluidez, reometria oscilatória, reometria capilar e reometria extensional. Os resultados obtidos sugerem que o PP ramificado, com relação aos PP lineares, é capaz de combinar elevada resistência do fundido aliada a viscosidade sob cisalhamento baixa, o que é uma condição interessante para o processamento de fibras poliméricas.

Palavras-chave: Polipropileno, cadeia ramificada, resistência do fundido.

Rheological properties of linear and branched polypropylene

A branched polypropylene and two linear polypropylenes with different molecular architectures were characterized by melt flow index, small amplitude oscillatory shear, capilar rheometry and elongational rheometry. The results suggest that the branched PP is capable of attain high melt strength with low shear viscosity, as compared to the linear polypropylenes. This is an attractive property for fiber production by melt spinning.

Keywords: Polypropylene, branched chain, melt strength.

Introdução

Devido a sua estrutura linear, o polipropileno (PP) é caracterizado como um material de baixa processabilidade para processos de transformação que apresentem um estiramento acentuado do material, tais como a extrusão de revestimentos, de espumas, filmes soprados, fiação, entre outros.¹ Novos tipos de PP com elevada resistência do fundido tem sido desenvolvidos de modo a atender as exigências dos processos de transformação que exijam um alto estiramento do material fundido. A introdução de ramificações no PP têm sido utilizada como recurso para a obtenção de materiais com melhor processabilidade em condições de mais extremo estiramento.² Em geral, a criação de ramificações de cadeia longa não altera o índice de fluidez do polímero, mas melhora a viscosidade extensional no estado fundido, resultando em materiais com alta resistência do fundido. No caso dos polipropilenos eles recebem a denominação de HMS-PP (“*high melt strenght Poplypropylene*”) e o incremento de resistência deve-se ao aumento da densidade de emaranhamento das macromoléculas no estado fundido. Uma das aplicações destes novos materiais é a manufatura de fibras e filamentos com alta tenacidade.²⁻³

Algumas técnicas são utilizadas para a obtenção destes materiais dentre elas: copolimerização com dienos e silanos, polimerização com macromônmeros, irradiação e modificação química com peróxido, sendo que esta última é a mais utilizada industrialmente.⁴

O princípio da modificação de PP com peróxidos ocorre através de uma série de reações envolvendo radicais livres tendo como etapas a iniciação, cisão transferência e terminação.⁵ Estudos na literatura reportam a cinética desta degradação em um processo chamado de CRPP (“*Controlled-rheology polypropylene*”) que resulta em um PP com reologia controlada.⁶ A extrusão reativa do PP com peróxidos pode produzir, em condições apropriadas, ramificações longas na cadeia linear do PP. A ramificação poderá ser gerada utilizando apenas o oxidante ou na presença de monômeros bifuncionais onde seus grupos funcionais reagem com os macro radicais formados originando uma ponte entre estes e as cadeias do PP.⁷

Ensaio reológico em regime oscilatório têm sido os mais utilizados para caracterizar a presença de ramificações em polímeros, uma vez que é uma técnica bastante sensível às estruturas moleculares dos polímeros.⁸⁻¹⁰ A reometria capilar é outra técnica que pode trazer informações acerca de ramificações em polímeros, principalmente sobre o efeito sobre a viscosidade em regime permanente de cisalhamento, em baixas (10 s^{-1}) até altas taxas de deformação (10^4 s^{-1}), ou seja, em condições similares às encontradas no processamento de polímeros no estado fundido em matrizes de extrusão.⁸⁻¹⁰ O MFI (“*Melt Flow Index*”) é também um bom parâmetro para controle do processo de ramificação uma vez que é uma medida indireta da viscosidade do fundido, em baixas taxas e deformação cisalhante.¹¹ A reometria elongacional (ou extensional) é outra técnica bastante empregada para se avaliar o efeito da ramificação sobre a resistência do fundido ao escoamento. Nesta técnica, um filamento polimérico é extrusado sob deformação elongacional controlada e a força necessária para provocar a fratura do fundido é medida (força tênsil). O valor da força tênsil aumenta com o aumento do peso molecular e da polidispersão e, especialmente, com a presença de ramificações longas na cadeia do polímero.^{1-3, 10,12}

Neste trabalho, três tipos de polipropilenos, dois deles com cadeias lineares e um deles com cadeia ramificada, foram submetidos a análises reológicas (índice de fluidez, reometria oscilatória, reometria capilar e reometria extensional). Os resultados das análises reológicas foram interpretados com base nas estruturas dos polímeros (linear *versus* ramificado) de modo a fornecer subsídios sobre o comportamento destes polímeros em processo de fiação por extrusão no estado fundido.

Experimental

Materiais

As três amostras de polipropileno foram fornecidas pela Braskem S.A. Neste trabalho, foram codificadas como PP-09, PP-10 e PP-11. O PP-09 e o PP-11 são polímeros lineares comerciais. O PP-10 é um polímero não-comercial ramificado.

Índice de Fluidiez

O ensaio seguiu o método descrito na norma ASTM D 1238. Utilizou-se um equipamento Dynisco Kayeness Polymer Test Systems modelo LMI 4003. As análises foram realizadas a temperatura do barril de 230°C e carga de 2,16 kg.

Reometria oscilatória

Propriedades viscoelásticas lineares foram obtidas em regime oscilatório em reômetro de placas paralelas da TA Instruments, modelo AR 2000, com diâmetro de placas de 25 mm e distância entre placas de 1 mm. Os ensaios foram realizados a temperatura das placas de 230°C, sob deformação de 0,2 (20%) em um intervalo de frequências de 10^{-1} a 10^2 rad/s.

Reometria Capilar

Os ensaios de reometria capilar foram realizados segundo procedimento descrito na norma ASTM 3835. Utilizou-se um equipamento Instron 4204, e um capilar com dimensões $D = 1,27$ mm e $L/D = 20$. Os ensaios foram conduzidos a temperatura do barril de 230°C sob velocidades de extrusão de forma a atingir taxas de cisalhamento da ordem de 10^1 a 10^3 s^{-1} , compatíveis com o processo de fiação. O índice de pseudoplasticidade (n) dos polímeros foi obtido segundo a lei das potências. A partir da curva de fluxo ($\log \tau$ versus $\log \dot{\gamma}_{\text{aparente}}$) obtida para cada polímero, procedeu-se um ajuste linear dos pontos experimentais e o valor de n foi obtido do coeficiente angular da reta ajustada. A partir dos valores calculados de n procedeu-se a correção Rabinowitch para as taxas de cisalhamento, obtendo-se, assim, curvas de viscosidade ($\log \eta$ versus $\log \dot{\gamma}_{\text{corrigida}}$).

Reometria extensional

As medidas de Rheotens foram realizadas em equipamento Göetfert, 11.92, acoplado a uma extrusora Haake. A temperatura de análise foi de 190°C, rotação da rosca de 40 rpm e através de um capilar de 2mm de diâmetro e 10 mm de comprimento. Aceleração de roldanas de 60 mm^2/s . Os

valores de máxima força suportada pelo filamento e a respectiva extensibilidade foram os parâmetros de comparação das características reológicas em regime elongacional.

Resultados e Discussão

Os resultados das medidas dos índices de fluidez (MFI) dos polipropilenos estudados são mostrados na Tabela I. O PP-09 (linear) é o polímero de mais baixa fluidez, entre os estudados. O PP-10 (ramificado) apresenta fluidez um pouco maior que a do PP-11.

Tabela I – Valores de índice de fluidez (MFI) para as amostras de polipropileno.

Amostra	PP-09	PP-10	PP-11
MFI (g/10 min @ 230°C e 2,16 kg)	1,4	5,1	3,6

Na Figura 1 são apresentadas as curvas de módulo elástico de armazenamento (G') e de módulo elástico de perda (G'') em função da frequência angular, obtidas segundo os ensaios de reometria oscilatória. Analisando-se os pontos de intersecção das curvas de G' e G'' , observa-se que o PP-09 apresenta intersecção em magnitudes maiores de G' e G'' , sugerindo que este PP apresenta pesos moleculares maiores com relação aos demais polímeros. O PP-11 e o PP-10 apresentam intersecção em valores de G' e G'' similares, o que indica que os pesos moleculares destes polímeros são equivalentes. O PP-09 apresenta intersecção das curvas de G' e G'' em valores de frequência menores, indicando que este polipropileno apresenta uma polidispersão (DPM) maior que o PP-11 que, por sua vez, apresenta uma DPM maior que a do PP-10.

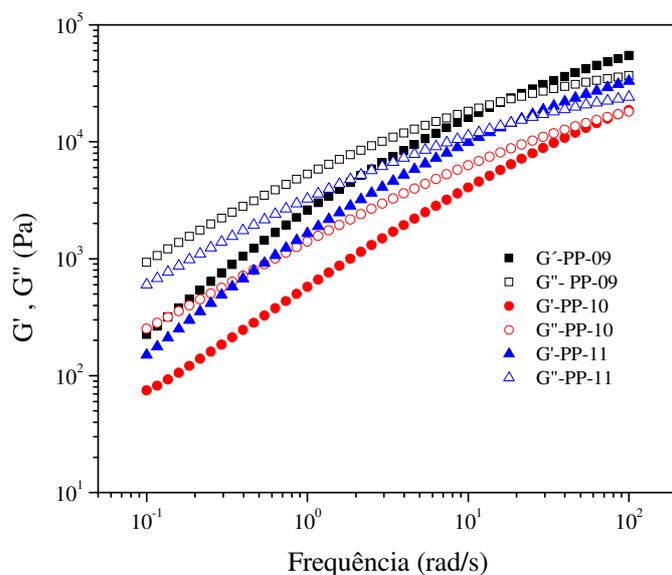


Figura 1 - Curvas de módulo elástico (G') e módulo de perda (G'') em função da frequência angular para as amostras de polipropileno.

Na Figura 2 são apresentadas as curvas de viscosidade complexa (η^*) dos polipropilenos obtidas por ensaios de reometria oscilatória. No intervalo de frequências utilizado, observa-se que os PP lineares são mais viscosos que o PP-10 (ramificado). O PP-09 é o polímero mais viscoso dentre os estudados. Estes resultados corroboram com os de MFI. Observa-se também que o PP-10 (ramificado) apresenta menor pseudoplasticidade que os polipropilenos lineares.

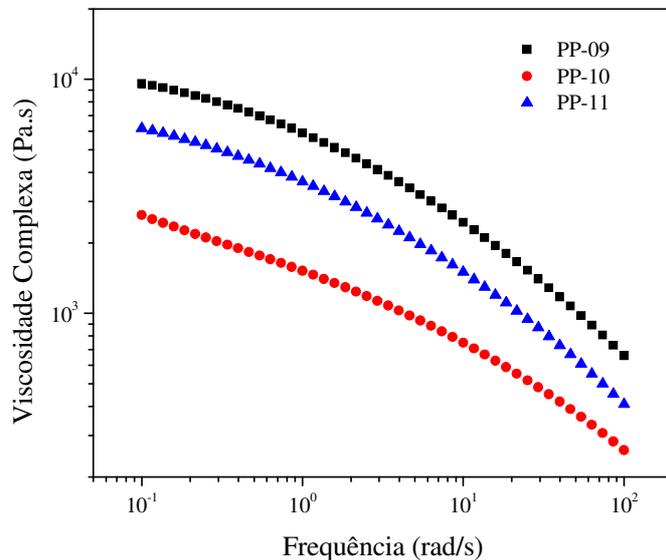


Figura 2 - Curvas de viscosidade complexa (η^*) em função da frequência angular para as amostras de polipropileno.

Na Figura 3 são mostradas as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento, obtidas segundo os ensaios de reometria capilar. Observa-se que a baixas taxas de cisalhamento, o comportamento da viscosidade dos polímeros é similar ao comportamento observado na reometria oscilatória e no MFI. A taxas de cisalhamento maiores ($> 10^2 \text{ s}^{-1}$) observa-se que a viscosidade dos polipropilenos PP-10 (ramificado) e PP-11 (linear) são semelhantes, apesar das diferenças de estrutura molecular. O PP-10 (ramificado) apresentou menor pseudoplasticidade ($n = 0,45$) que os polipropilenos lineares ($n = 0,35$). Esse comportamento é similar ao apresentado nos ensaios de reometria oscilatória (Fig. 1). Essa condição, ou seja, a menor sensibilidade da viscosidade frente à variação de taxa de cisalhamento, é uma condição propícia para o processo de fiação do fundido.

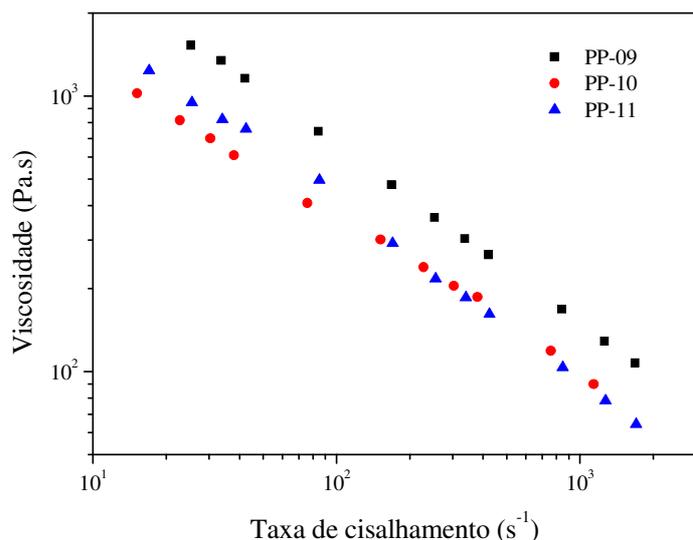


Figura 3 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras de polipropileno.

Na Tabela II são mostrados os resultados de reometria extensional dos polipropilenos estudados. Observa-se que o PP ramificado (PP-10) apresentou valor de força tênsil equivalente ao do PP-09 (linear), apesar de apresentar menor viscosidade sob cisalhamento (Tabela I, Fig. 1 e Fig. 2). Quando comparado ao PP-11 (linear), com viscosidade semelhante (Fig. 3), o PP-10 apresenta força tênsil superior. Os resultados de força tênsil dão um indicativo da resistência do fundido.

Tabela II - Resultados de reometria extensional dos polipropilenos (190°C).

Amostra	Força tênsil (cN)	Extensibilidade (cm/s)
PP-09	19,2	14,1
PP-10	18,1	9,8
PP-11	11,5	10,4

Conclusões

Observa-se que a introdução de ramificações ao PP é capaz de proporcionar a este polímero uma combinação de elevada resistência do fundido aliada a viscosidade sob cisalhamento baixa, em relação ao PP linear, o que é uma condição interessante para o processamento de fibras poliméricas, acrescentando significativa estabilidade ao processamento.

Agradecimentos

A CAPES pela concessão da bolsa de estudos ao aluno Rafael S. Araújo.

Referências Bibliográficas

1. J. R. Bueno; A. Yoshiga, B. W. H. Artel; D. F Parra; A. B. Lugão; H. Otaguro *Radiation Physics and Chemistry*, 2007, 76, 1691.
2. F. Duderco in 8th International Symposium on ionizing Radiation and Polymers, Angra dos Reis, RJ, 2008.
3. H. Otaguro; B. H. W. Artel; D. F. Parra *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2004, 14, 99.
4. P. Santeri, Tese de Doutorado, Helsinki University of Technology, 2005.
5. C. A. Cáceres; S. V. Canevarolo *Polym. Degrad. Stab.*, 2004, 86, 437.
6. H. Azizi; I. Ghasemi *Polymer Testing*, 2004, 23, 137.
7. R. Pivokonsky; M. Zatloukal; P. Filip; C. Tzoganakis *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2009, 156, 1.
8. R. E. S. Bretas; M. A. D'Avila *Reologia de Polímeros Fundidos*, Editora da UFSCar, São Paulo, 2005.
9. L.E. Nielsen *Polymer Rheology*, Marcel Decker, New York, 1977.
10. J. M. Dealy; K. F. Wissbrun *Melt rheology and its role in plastics processing. Theory and applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
11. S.V. Canevarolo *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2006, 16, 294.
12. A. N. Vasquez, Tese de Mestrado; Universidade de São Paulo, 2007.