

ESTUDO PRELIMINAR DA MISCIBILIDADE DE BLENIDAS DE POLIPROPILENO UTILIZANDO COMO FASE DISPERSA POLIPROPILENO RAMIFICADO OU POLIPROPILENO COPOLÍMERO.

CAMPOS, Diego Adalberto Teles^{D1}; MACEDO, Thatiana Cristina Pereira^{D1}; UEKI, Marcelo Massayoshi³

¹ Universidade Federal de Sergipe, Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (P²CEM), São Cristóvão, Sergipe, diego_adalberto@msn.com; thatim@gmail.com.

Universidade Federal de Sergipe, Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (DCEM), São Cristóvão, Sergipe. mm_ueki@yahoo.com.br

RESUMO

A adição de copolímeros e polímeros ramificados são alternativas para potencializar as propriedades do polipropileno, possibilitando seu uso em novas aplicações e rotas de processamento. Blendas poliméricas envolvendo esses dois materiais visam aumento de propriedades mecânicas e do comportamento de "strain hardening". Nesse cenário, o presente estudo objetiva avaliar as propriedades reológicas de blendas de polipropilenos lineares com diferentes índices de fluidez combinados com um polipropileno ramificado e um polipropileno copolímero, comparando a influência sobre a miscibilidade. A partir dos resultados, observa-se que os polímeros puros e as blendas poliméricas apresentam comportamento pseudoplástico e que o índice de fluidez tende a influenciar a miscibilidade, no caso do material ramificado. As blendas poliméricas com homopolímero linear de menor índice de fluidez e polipropileno ramificado apresentam indícios de imiscibilidade; enquanto os outros sistemas estudados apresentam características de miscibilidade.

PALAVRAS-CHAVE: Blendas poliméricas, polipropileno, reologia.

1. INTRODUÇÃO

O polipropileno é um dos principais polímeros termoplásticos do mundo, devido suas propriedades como baixa densidade, alto ponto de fusão, alta resistência química e baixo custo¹. Entretanto, a estrutura linear de polipropilenos convencionais limita a utilização desse polímero em operações de processamento com fluxo elongacional pronunciado, como a moldagem por sopro, termoformagem ou formação de espuma^{2,3}. Além disso, o polipropileno homopolímero apresenta uma baixa resistência ao impacto a temperatura ambiente ou abaixo dela. A mistura de PP com polietileno, copolímeros de etileno, ou outros elastômeros, resulta na redução da rigidez do PP e aumento da resistência ao impacto. A inserção de ramificações de cadeia longa, por sua vez, é uma alternativa eficaz para surgimento do comportamento tipo "strain hardening" em polímeros de cadeia flexível, sendo observado aumento no módulo de armazenamento a baixas frequências e viscosidade complexa, ângulo de fase reduzido e maior tempo de relaxação⁴⁻⁶.

Dessa forma, o presente estudo tem por objetivo avaliar a influência do uso de copolímeros e ramificações em blendas de polipropileno, fazendo uso de matriz com diferentes índices de fluidez. As blendas poliméricas foram processadas em extrusora monorosca com elemento de mistura do tipo Maddok e a caracterização reológica em reômetro de placas paralelas, no modo dinâmico oscilatório, regime viscoelástico linear. Utilizando gráficos de cole-cole e análise da regra de aditividade logarítmica da viscosidade, foi possível obter indícios da miscibilidade dos sistemas estudados.

2. METODOLOGIA

Para o desenvolvimento das blendas de polipropileno linear e polipropileno ramificado, foram utilizados os seguintes materiais fornecidos pela Braskem S/A.: 1 - Polipropileno homopolímero linear PPH301, com índice de fluidez de 10 g/10min (230°C e 2,16kg); 2 - Polipropileno homopolímero linear PPH604, com índice de fluidez de 1,5 g/10min (230°C e 2,16kg); 3 - Polipropileno ramificado (PPrc) de nome comercial AMPPLEO1020GA, com índice de fluidez de 2 g/10min (230°C e 2,16kg); e 4 - Polipropileno copolímero heterofásico PP-co (CP 741), com fluidez de 0,89 g/10 min (230°C, 2,16 kg).

O processamento para a obtenção das blendas poliméricas foi realizado em extrusora monorosca, marca Wortex, modelo WEX30, com diâmetro da rosca de 30 mm e L/D = 34 e elemento de mistura do tipo Maddock. O perfil de temperatura utilizado durante o processo foi 160/180/200/200/200°C, do alimentador até a saída na matriz, com velocidade de rotação da rosca de 60 rpm. Para desenvolvimento do estudo, foram adicionados 25, 50 e 75% em massa de PPrc ou PP-co.

As análises reológicas no modo dinâmico oscilatório, foram realizadas em um reômetro de placas paralelas da marca ANTON PAAR, modelo MCR302, com geometria de placas de 25 mm de diâmetro e 1 mm

de espaçamento, a uma temperatura de 200°C. Os ensaios foram conduzidos no intervalo de frequência angular de 500 a 0.02 rad/s. Para cálculo da linha de aditividade, foi feito uso da equação de aditividade logarítmica (Equação 1) determinada por Utracki e Schlund⁷:

$$\log \eta^*(\omega) = \phi_\beta (\log \eta^*(\omega))_1 + (1 - \phi_\beta) (\log \eta^*(\omega))_2 \quad \text{Equação 1}$$

Onde: $\eta^*(\omega)$ corresponde a viscosidade complexa em função da frequência angular (os índices 1 e 2 correspondem aos dois polímeros constituintes da blenda polimérica) e ϕ_β corresponde ao teor em massa do polímero 1.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão dispostos os resultados de módulo de armazenamento versus frequência angular dos polímeros puros e das blends PPH301/PPrc, PPH604/PPrc, PPH301/PP-co, PPH604/PP-co.

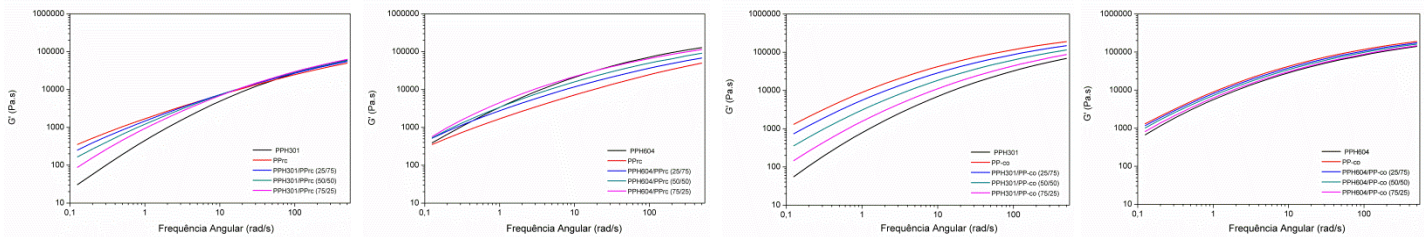


Figura 1: Módulo de armazenamento versus frequência angular em escala logarítmica das blends poliméricas estudadas.

Para as blends PPH301/PPrc, PPH301/PP-co e PPH604/PP-co, os valores de módulo de armazenamento apresentaram curvas características intermediárias às observadas para os constituintes. Por outro lado, na blenda PPH604/PPrc, todas as composições apresentaram valores de G' , a baixas frequências, superiores aos observados para os polímeros que compõem a blenda. Esse comportamento pode ser associado a uma possível imiscibilidade dessas blends, visto que o principal efeito da presença de uma fase dispersa em blends poliméricas é o aumento do G' em baixas frequências⁹.

O principal efeito da fase dispersa é aumentar o módulo de armazenamento G_0 em baixas frequências

As características reológicas dos materiais puros e a miscibilidade das blends poliméricas estudadas foram analisados, ainda, por gráficos de Cole-Cole (Figura 2).

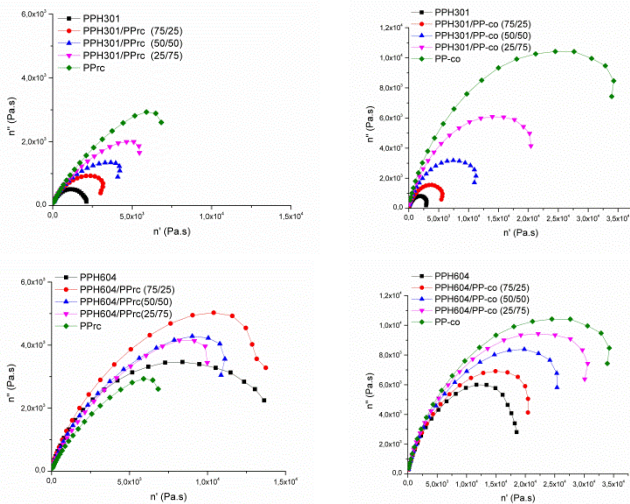


Figura 2: Gráficos de Cole-Cole das blends estudadas.

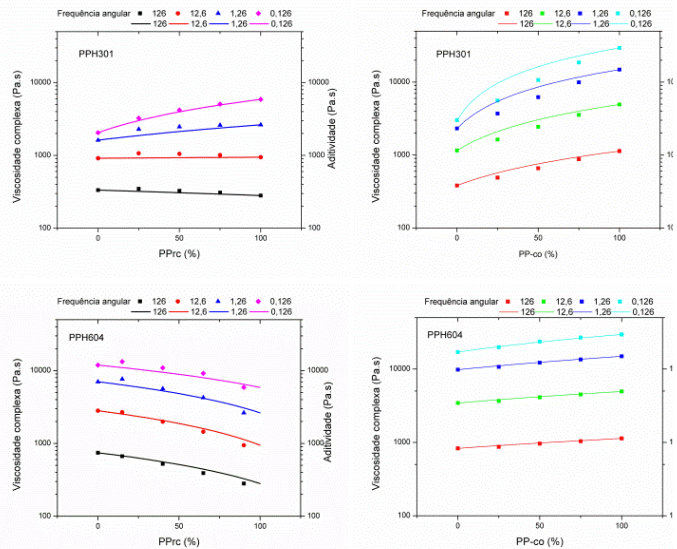


Figura 3: Viscosidade complexa a diferentes frequências angulares em função do teor de PPrc e PP-co.

Para os polipropilenos lineares, o gráfico Cole-Cole se aproxima da representação de um semicírculo; o PP ramificado apresenta uma mudança de inclinação evidente em alta viscosidade, indicativo de um maior

tempo de relaxação pela presença das ramificações.⁸ As blendas com PP copolímero e PPH301/PPrc apresentam curvas, para todas as composições, entre os valores obtidos para os polímeros puros. Entretanto, ao se fazer uso de matriz com índice de fluidez próximo ao do PPrc, é observado um comportamento que difere do esperado, com curvas acima daquelas observadas para os polímeros puros, caracterizando uma tendência a imiscibilidade nas blendas PPH604/PPrc. Para tentar evidenciar os indicativos de imiscibilidade, foi utilizada a regra de aditividade logarítmica da viscosidade (Figura 3). Para menores frequências, observa-se que a viscosidade complexa das blendas PPH301/PPrc, PPH301/PP-co e PPH604/PP-co apresentaram resultados inferiores ao previsto pela linha de aditividade, característica de blendas miscíveis; enquanto para as blendas com matriz de PPH604 e PPrc como fase dispersa, foram observados valores acima da aditividade, indicando uma possível imiscibilidade. Portanto, as análises reológicas dão indícios que a diferença de viscosidade em função da variação do índice de fluidez pode influenciar a miscibilidade de blendas compostas apenas por polipropilenos, sendo um linear e outro ramificado ou copolímero.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A partir dos resultados de reologia, é possível concluir que a adição de diferentes teores de PP copolímero em blendas com matriz de polipropileno não afeta a miscibilidade, independente do índice de fluidez da matriz. Por outro lado, as blendas com polipropileno ramificado como fase dispersa apresentaram indícios de miscibilidade, para matriz com maior índice de fluidez (PPH301); e imiscibilidade quando utilizado o polipropileno linear de menor índice de fluidez, sendo necessário o uso de outras técnicas para confirmar os resultados obtidos, como depressão do ponto de fusão e cinética de cristalização.

Agradecimentos

À CAPES, pelo auxílio financeiro; e à Braskem pela doação do polipropileno ramificado.

5. REFERÊNCIAS

1. Maroufkhani, M. & Golshan Ebrahimi, N. Melt rheology of linear and long-chain branched polypropylene blends. *Iran. Polym. J. (English Ed.)* **24**, 715–724 (2015).
2. Mousavi, S. A., Dadbin, S., Frounchi, M., Venerus, D. C. & Guadarrama, T. Comparison of rheological behavior of branched polypropylene prepared by chemical modification and electron beam irradiation under air and N₂. *Radiat. Phys. Chem.* **79**, 1088–1094 (2010).
3. Stange, J. & Münstedt, H. Rheological properties and foaming behavior of polypropylenes with different molecular structures. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **50**, 907 (2006).
4. Wang, K. *et al.* A new strategy for preparation of long-chain branched polypropylene via reactive extrusion with supercritical CO₂ designed for an improved foaming approach. *J. Mater. Sci.* **51**, 2705–2715 (2016).
5. Cao, K. *et al.* Preparation and characterization of high melt strength polypropylene with long chain branched structure by the reactive extrusion process. *J. Appl. Polym. Sci.* **121**, 3384–3392 (2011).
6. Guapacha, J., Failla, M. D., Vallés, E. M. & Quinzani, L. M. Molecular, rheological, and thermal study of long-chain branched polypropylene obtained by esterification of anhydride grafted polypropylene. *J. Appl. Polym. Sci.* **131**, 1–12 (2014).
7. Utracki, L. A. & Schlund, B. Linear low density polyethylenes and their blends: Part 4 shear flow of LLDPE blends with LLDPE and LDPE. *Polym. Eng. Sci.* **27**, 1512–1522 (1987).
8. Mohebbi, K. & Ebrahimi, N. G. Preparation and rheology characterization of branched polypropylene during reactive extrusion process. *Iran. Polym. J. English Ed.* **24**, 309–316 (2015).
9. Graebing, D, Muller R & Palierne J. Linear Viscoelastic Behavior of Some Incompatible Polymer Blends in the Melt. Interpretation of Data with a Model of Emulsion Of Viscoelastic Liquids. *Macromolecules Ed.* **26**, 320-329 (1993).