

Igor Satoru Inoue

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS
EM ALTAS TEMPERATURAS DO HMSPP**

São Paulo

2009

Igor Satoru Inoue

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS
EM ALTAS TEMPERATURAS DO HMSPP**

Trabalho de Conclusão de Curso
Apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo.

Engenharia de Materiais do
Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da Escola
Politécnica da USP

Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck
Co-orientador: Dr. Ademar B. Lugão

São Paulo
2009

*“O livro é um mudo que fala, um surdo que responde, um cego que guia,
um morto que vive”*

António Vieira

Agradecimentos

À instituição IPEN, na representação de meu orientador de Iniciação Científica Dr. Ademar Benévolo Lugão, pela oportunidade de desenvolvimento técnico e teórico que ampliaram meus conhecimentos na área de Polímeros.

Ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck pela orientação e dedicação dado ao trabalho.

À Braskem, representado por Isaack Inoue, e EMBRARAD pelo fornecimento e irradiação do material utilizado neste trabalho.

Aos colegas Dr. Luis Filipe Cardoso Pedroso de Lima, Washinton Luiz Oliani e Dra. Harumi Otaguro, pesquisadores do Instituto que deram suporte para o desenvolvimento e qualidade deste trabalho.

Ao IPEN-CTR, na representação do colega Djalma Batista Dias, pela grande ajuda na realização dos ensaios de tração a quente.

Resumo

O trabalho consiste no estudo das propriedades mecânicas a quente do HMSPP sem a interferência da fase cristalina. Para tal, foram realizados ensaios térmicos e mecânicos, além de microscopia óptica com chapa aquecida. Os primeiros visavam avaliar o estado e degradação da matéria em função da temperatura. Os segundos, analisar as respostas mecânicas em função da dose irradiada e da temperatura de ensaio. Já a microscopia óptica foi realizada durante a recristalização da fase cristalina e possibilitou analisar a variação do comportamento dos esferulitos em função das doses irradiadas. O resultado desta avaliação identificou que a resposta mecânica em função da temperatura é ótima para doses de 20 kGy.

Abstract

The Project consists in a study of the mechanical properties of HMSPP in high temperatures. For such objective, thermal and mechanical tests were realized and the materials were analyzed in optic microscopy. An evaluation of the state of matter and degradation in function of the temperature and the irradiated dose was done and it identified that the mechanical properties were optimized for doses of 20 kGy. Also, the analysis in the optic microscopy evaluated the behavior of the samples during the recrystallization of the crystalline phase. It enabled to compare and analyze the influence of the irradiation on the microstructure of the polypropylene.

Lista de Figuras

Figura 1: Painel de carro feito em PP	5
Figura 2: Embalagem de alimento de PP termoformado.	8
Figura 3: Extrusão de espumas de HMSPP [6].....	10
Figura 4: Esquema das estruturas do PP em função de sua tacticidade.....	13
Figura 5: Ilustração das estruturas cristalinas presentes no PP	14
Figura 6: Ilustração representativa de uma unidade de radiação de raios γ	25
Figura 7: Moldura de madeira com a amostra a ser enviada dentro da embalagem plástica cheia de acetileno.	33
Figura 8: Equipamento METTLER TOLEDO - TGA/SDTA 851.	35
Figura 9: Equipamento METTLER TOLEDO MOD. 822°	36
Figura 10: Esquema ilustrativo do aparato utilizado no ensaio, segundo a norma ASTM D 2765-01.....	37
Figura 11: Equipamento EMIC, modelo DL2000.....	38
Figura 12: Câmara de aquecimento da INSTRON, modelo 5567.....	39
Figura 13: (1) Microscópio Óptico Olympus BX50. (2) Estação de controle de aquecimento Mettler Toledo FP90.	40
Figura 14: Exemplo da primeira varredura de aquecimento da curva do DSC. Neste caso, a amostra foi irradiada com 12,5 kGy e a temperatura de fusão é de 162 °C.	42
Figura 15: Exemplo da segunda varredura (resfriamento) da curva do DSC. Neste caso, a amostra foi irradiada com 12,5 kGy e a temperatura de recristalização é de 123 °C.	42
Figura 16: Exemplo da terceira varredura (aquecimento) da curva do DSC. Neste caso, a amostra foi irradiada com 12,5 kGy e a temperatura de fusão é de 160 °C.	43
Figura 17: Curva tensão x deformação do PP puro (iPP) obtida no ensaio de tração segundo a norma ASTM D 882.	45
Figura 18: Curva tensão x deformação do PP irradiado a 5 kGy obtida no ensaio de tração segundo a norma ASTM D 882.	45
Figura 19: Curva tensão x deformação do PP irradiado a 12,5 kGy obtida no ensaio de tração segundo a norma ASTM D 882.	46
Figura 20: Curva tensão x deformação do PP irradiado a 20 kGy obtida no ensaio de tração segundo a norma ASTM D 882.	46

Figura 21: Curva Tensão x Deformação do IPP obtida no ensaio de tração a quente segundo a norma ASTM D 882.....	47
Figura 22: Curva Tensão x Deformação do PP irradiado a 5 kGy obtida no ensaio de tração a quente segundo a norma ASTM D 882.....	48
Figura 23: Curva Tensão x Deformação do PP irradiado a 12,5 kGy obtida no ensaio de tração a quente segundo a norma ASTM D 882.....	48
Figura 24: Curva Tensão x Deformação do PP irradiado a 20 kGy obtida no ensaio de tração a quente segundo a norma ASTM D 882.....	49
Figura 25: A seqüência mostra a evolução da recristalização do PP puro em condições isotérmicas a 127 °C. Em (a) observa-se a formação dos núcleos e em (e) o crescimento dos cristais em esferulitos.	51
Figura 26: A seqüência mostra a evolução da recristalização do PP irradiado a 5 kGy em condições isotérmicas a 127 °C. Em (a) observa-se a formação dos núcleos e em (e) o crescimento dos cristais em esferulitos.. ..	52
Figura 27: A seqüência mostra a evolução da recristalização do PP irradiado a 12,5 kGy em condições isotérmicas a 127 °C. Em (a) observa-se a formação dos núcleos e em (e) o crescimento dos cristais em esferulitos.	53
Figura 28: A seqüência mostra a evolução da recristalização do PP irradiado a 20 kGy em condições isotérmicas a 127 °C. Em (a) observa-se a formação dos núcleos e em (f) o crescimento dos cristais em esferulitos.	54
Figura 29: Amostras com a fase cristalina totalmente estável a temperatura ambiente. (A) iPP. (B) 5 kGy. (C) 12,5 kGy. (D) 20 kGy.	57

Lista de Tabelas

Tabela I: Espessura e grade do filme de PP utilizado nos ensaios.....	31
Tabela II: Propriedades físicas do PP de grade H603 utilizado neste trabalho. [12].....	31
Tabela III: Dados técnicos do acetileno fornecido pela White Martins [13].....	32
Tabela IV: Valores de doses de irradiação dos corpos de prova de cada polímero	34
Tabela V: Temperatura de fusão e recristalização do PP em várias doses de irradiação obtidos no DSC com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.	41
Tabela VI: Resultados da análise de fração gel obtido segundo a norma ASTM D 2765-01.....	43
Tabela VII: Dados obtidos no ensaio de tração em função da dose irradiada segundo a norma ASTM D 882.	44
Tabela VIII: Tabela das propriedades mecânicas das amostras nas condições de ensaio segundo a norma ASTM D 882.. ..	49
Tabela IX: Diâmetro médio dos esferulitos em função da dose irradiada.	56

Lista de Abreviaturas e Siglas

EMBRARAD	Empresa Brasileira de Radiações
PIPE	Programa de Inovação em Pequenas Empresas
FAPESP	Fundo de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
ABIQUIM	Associação Brasileira das Indústrias Químicas
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i>
CNEN	Comissão Nacional de Energia Nuclear
CQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
FT	Força Tênsil
HMSPP	<i>High Melt Strength Polypropylene</i>
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
iPP	Polipropileno Isotáctico
D	Dose
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
MWD	Distribuição de massa molar
PE	Polietileno
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade
PP	Polipropileno
SIRESP	Sindicato das Resinas Sintéticas do Estado de São Paulo
TGA	<i>Thermal Gravimetric Analysis</i>
USP	Universidade de São Paulo

Sumário

1	Introdução	1
1.1	O IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.....	1
1.2	O CQMA – Centro de Química e Meio Ambiente.....	2
1.3	Histórico 2	
1.3.1	PIPE e parceria IPEN, BRASKEM e EMBRARAD.....	3
1.4	Motivação 4	
1.4.1	Extrusão direta de revestimentos.....	6
1.4.2	Fibras de alta tenacidade.....	7
1.4.3	Termoformados.....	7
1.4.4	Espumas técnicas para as indústrias naval e automobilística.....	9
1.4.5	Filmes insuflados	10
2	Revisão Bibliográfica.....	12
2.1	Polipropileno 12	
2.1.1	Morfologia	13
2.1.2	Propriedades físico-químicas.....	14
2.1.3	Propriedades reológicas	15
2.1.4	Propriedades elongacionais.....	15
2.2	Radiação ionizante	17
2.2.1	Efeitos físicos e químicos da radiação.....	17
2.2.2	Química da radiação aplicada ao processamento de polímeros	20
2.2.3	Processamento industrial por meio da radiação ionizante	20
2.2.4	Aplicações industriais.....	22
2.2.5	Fonte de Irradiação	24
2.3	HMSPP 26	
2.3.1	Irradiação de poliolefinas sob acetileno	28
Objetivos	30	
3	Materiais e Métodos	31
3.1	Materiais 31	
3.1.1	Polímero	31
3.1.2	Acetileno	32
3.2	Métodos 32	
3.2.1	Preparação das amostras	32
3.2.2	Thermal Gravimetric Analysis (TGA)	34
3.2.3	Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	35
3.2.4	Determinação da Fração Gel	36
3.2.5	Ensaio de Tração	37
3.2.6	Microscopia Óptica (MO) com placas aquecidas.....	39
4	Resultados e Discussões	41
4.1	Ensaios Prévios	41
4.1.1	DSC (Differential Scanning Calorimetry).....	41

Abaixo, encontra-se um exemplo das curvas de DSC nas varreduras de aquecimento e resfriamento. No caso, trata-se apenas do PP irradiado a 12,5 kGy, embora o comportamento do PP em outras doses não varie significativamente.....	42
4.1.2 TGA (Thermal Gravimetric Analysis)	43
4.1.3 Fração Gel	43
4.2 Ensaios Mecânicos.....	44
4.2.1 Temperatura ambiente.....	44
4.2.2 Temperatura ligeiramente acima da fusão.....	47
4.3 Microscopia Óptica com chapa aquecida (MO).....	50
4.3.1 Nucleação e cinética de recristalização da fase cristalina.....	54
4.3.2 Tamanho e forma dos esferulitos.....	56
5 Conclusões	60
5.1 Sugestão para trabalhos futuros	61
5.2 Fontes de erros	62
6 Referências	63

1 Introdução

1.1 O IPEN – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

O IPEN é um instituto de pesquisa público vinculado ao Governo do Estado de São Paulo. É gerenciado técnica, administrativa e financeiramente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e associado para fins de ensino de pós-graduação à Universidade de São Paulo (USP).

Hoje, o IPEN tem uma destacada atuação em vários setores da atividade nuclear entre elas, nas aplicações das radiações e radioisótopos, em reatores nucleares, em materiais e no ciclo do combustível, em radioproteção e dosimetria, cujos resultados vêm proporcionando avanços significativos no domínio de tecnologias, na produção de materiais e na prestação de serviços de valor econômico e estratégico para o país, possibilitando estender os benefícios da energia nuclear à segmentos maiores de nossa população.

A multidisciplinaridade que das atividades do setor nuclear, tem permitido ao IPEN, conduzir um amplo e variado programa de pesquisas e desenvolvimentos em outras áreas. Dentre essas, na área de Biotecnologia, na área de Física Nuclear e de Radioquímica, na área de Materiais Avançados, a obtenção e preparação de cerâmicas especiais, biomateriais e crescimento de monocrstais para o uso em lasers.

Um rigoroso programa de controle radiológico e de segurança nuclear é conduzido em todas as instalações nucleares e radioativas do IPEN. Este programa inclui monitorações radiológicas, pessoal e ambiental, atendimento a emergências radiológicas, análises radiotoxicológicas, avaliações

radiosanitárias, calibração de monitores de radiação, tratamento e acondicionamento de rejeitos nucleares de baixa atividade.

1.2 O CQMA – Centro de Química e Meio Ambiente

O Centro de Química e Meio Ambiente se constitui em uma evolução do antigo Departamento de Engenharia Química.

Procura-se identificar desafios caracterizados por demandas da sociedade e atua-se dentro de nossas competências de forma a propor soluções inovadoras a programas de políticas públicas ou a projetos de clientes privados.

A atuação do CQMA parte do princípio que devemos gerar ao lado da solução técnica, o conhecimento científico, a formação e o aprimoramento dos recursos humanos e novos recursos para atualizar a infra-estrutura laboratorial.

Desenvolvem-se membranas hidrogéis para queimados e novos tipos de polipropileno para a indústria petroquímica visando tecnologia limpa.

Entre outras atribuições voltadas ao desenvolvimento tecnológico destacam-se a caracterização química voltada à análise de traços e suas aplicações biomédicas, forenses, alimentos e materiais nucleares entre outras. O Centro de Química e Meio Ambiente possui laboratórios com equipamentos de última geração.

1.3 Histórico

A atividade 37 (tecnologia dos polímeros) está inserida no plano diretor do IPEN de 2003. Neste contexto, o presente trabalho de tese faz parte de um projeto mais amplo para o desenvolvimento do polipropileno com alta

resistência do fundido e, também, de seu processo produtivo. O PP com alta resistência do fundido tem sido denominado no mercado internacional como “*High Melt Strength Polypropylene*” ou HMSPP. Portanto, neste texto usaremos amplamente a sigla HMSPP para designar este produto.

O projeto em pauta foi iniciado em 2008 como uma pesquisa de iniciação científica sugerida pelo Dr. Ademar Benévolo Lugão, coordenador do Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

1.3.1 PIPE e parceria IPEN, BRASKEM e EMBRARAD

O desenvolvimento do polipropileno de alta resistência do fundido é fruto da parceria entre o IPEN, a BRASKEM e a EMBRARAD através do financiamento de R\$ 300 mil da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo Programa de Inovação em Pequenas Empresas (PIPE) entre 2003 a 2005.

O objetivo e o interesse das partes interessadas neste trabalho é ampliar ainda mais o leque de aplicações do Polipropileno através de obtenção de um material com características singulares.

Portanto, a responsabilidade de cada parceiro pode ser descrita resumidamente como:

- **IPEN:** parceiro responsável por desenvolver as pesquisas em inovação.
- **EMBRARAD:** parceiro responsável pela irradiação dos materiais a serem estudados.
- **BRASKEM:** parceiro responsável pelo fornecimento da matéria-prima.

1.4 Motivação

O polímero comercial polipropileno (PP) é um termoplástico semicristalino, predominantemente isotáctico. Sua obtenção é feita principalmente através da polimerização com catalisadores tipo Ziegler-Natta e, portanto, sua estrutura é basicamente linear. Polímero considerado “*commodities*” em função da combinação de baixo preço e boas propriedades químicas (inerte à maioria dos ácidos e bases, além de ser insolúvel em solventes apolares) e mecânicas (resistência à tração é relativamente elevada quando compara do aos termoplásticos mais comuns) [1].

A capacidade instalada de produção de PP é de 1.425.000 t/ano e supre com folga a demanda do mercado brasileiro de 1.288.000 t/ano em 2008, de acordo com os dados do Sindicato das Resinas Sintéticas do Estado de São Paulo (SIRESP), sendo o excedente exportado. [2]

A projeção de consumo brasileiro de PP é de crescimento para 2010, segundo a Associação Brasileira da Indústria do Plástico (ABIPLAST). Logo, há projetos de ampliação da capacidade para 2.210.000 t/ano até 2013 para acompanhar a demanda interna.

No entanto, devido à baixa viscosidade elongacional ou baixa força tensil (FT) do PP, vários tipos de aplicações de elevado consumo e impacto sócio-ambiental são dificultados ou até mesmo inviabilizados.

A importância sócio-ambiental é justificada pela manufatura de produtos de qualidade superior e, principalmente, pela possibilidade de plena utilização do conceito de monocompostos, ou seja, bens ou utensílios produzidos a partir de uma única resina. Este fato, por mais insignificante que possa parecer em

um primeiro momento, é um dos principais responsáveis pela enorme dificuldade encontrada em processos de reciclagem de certos produtos. Tome como exemplo uma garrafa de refrigerante. O recipiente em si é feito de politeraftalato de etileno, mas o rótulo e a tampa são de PP e PE, respectivamente. Esta variedade de materiais exige muito mais do processo de reciclagem, tanto em questões de custos como de operações necessárias. Conseqüentemente, alguns dos principais benefícios da reciclagem são afetados tais como a economia de energia e redução de custo. [3]



Figura 1: Painel de carro feito em PP.

Os produtores e processadores de PP sabem que o produto caracteriza-se por um endurecimento à deformação muito baixo ou, de forma mais técnica, esta resina tem baixa resistência do fundido. Em outras palavras, durante o processamento, o PP não oferece resistência mecânica ao estiramento durante sua deformação quando fundido. Sempre que sua massa fundida é alongada ou estirada o resultado é pobre. Muitas vezes nos referimos ao fato de que ele tem baixo encruamento.

Essa deficiência acarreta inúmeros problemas em processos de produção que exigem um rápido estiramento da massa polimérica fundida (Lugão, A. B., 2004 apud. Passos Coni Jr., L. O., Boaventura Filho, J. S., Fabian Fernandes, M. H., Illipronte, W.). Esta característica prejudica ou até mesmo impede a transformação do PP em produtos extremamente importantes para o mercado e de alta demanda, conforme são abordados nos itens seguintes.

1.4.1 *Extrusão direta de revestimentos*

Os substratos aos quais são aplicados os revestimentos de papel, películas não-tecidas, folhas de alumínio ou zinco branco. A tendência em direção ao processo de revestimento direto se explica por três fatores interligados, que são: (1) eliminação da laminação; (2) redução da espessura do revestimento; (3) redução do custo por simplificação de processo.

Verificou-se que o HMSPP operando na mesma vazão pode atingir velocidades de revestimento cerca de duas a três vezes maiores e com uma formação de pescoço ou “*neck in*” cerca de quatro a sete vezes menores. A resina convencional quando atinge a velocidade máxima de processamento está próxima da ocorrência do fenômeno de ressonância de trefilação (instabilidade do extrusado que ocorre poucos segundos antes do rompimento). Espessuras de revestimento de até 5 mm podem ser obtidas sem problema. Velocidades de processamento de 300 m/min foram atingidas, propiciando melhoria na maciez e adesão (Lugão, A. B., 2004 apud. Liu, C. S., 1984).

Os setores industriais com aplicações potenciais mais importantes são a indústria de não-tecidos e materiais higiênicos e a indústria de transformação do alumínio e de metais para embalagem.

1.4.2 *Fibras de alta tenacidade*

O processo de produção de fibras baseia-se no estiramento do filete de PP com velocidade maior que a velocidade de extrusão. Muitos processos recorrem a um estiramento a frio, posterior ao processo de extrusão. Verificou-se que, a adição de HMSPP em quantidades de 5 a 10% na mistura é capaz de aumentar o estiramento e, consequentemente, a tenacidade das fibras.

Tipicamente, enquanto no processo convencional obtêm-se fibras com 49-50 cN/tex, uma pequena adição de HMSPP é responsável pelo salto da tenacidade para 60-62 cN/tex. Porém, o transformador que produz uma fibra que não necessite um aumento de tenacidade pode obter ganhos de processo com a utilização do HMSPP, uma vez que, a fibra com tenacidade superior é obtida usando tensões de estiramento menores, ou seja, um mesmo equipamento pode puxar um número maior de filamentos (Lugão, A. B., 2004 apud. Pinoca, L., Africano, R., Braca, G., 1998).

1.4.3 *Termoformados*

O uso do PP em processos de termoformagem para a produção de embalagens para alimentos e, até mesmo, grandes peças industriais é uma ocorrência muito expressiva e recente em virtude da dificuldade para se termoformar com esta resina. A superação destas dificuldades intrínsecas ao material foi só possível pelo projeto atualizado e especializado de técnicas e

equipamentos por um lado e, por outro, pelo desenvolvimento de melhores resinas.



Figura 2: Embalagem de alimento de PP termoformado.

O PP é, como já dito anteriormente, parcialmente cristalino e tem temperatura de fusão bem definida. Portanto, fica fácil entender a dificuldade para termoformá-lo. Acima desta temperatura, as únicas forças de coesão atuantes são forças de baixa intensidade. Logo, a resina flui sem grandes esforços e seu controle é difícil. Os problemas de processo resultante deste fato são (1) a deformação irregular (**sag** ou **sagging**) excessiva da placa ou do filme aquecido; (2) a janela de temperatura muito estreita; (3) processamento com ciclos lentos. Conseqüentemente, o produto final apresenta distribuição irregular de espessura.

Novamente, a adição de apenas 5 a 40 % de HMSPP neste caso mostrou que é possível atingir sensíveis melhorias de todas estas características (Lugão, A. B., 2004 apud Scheeve, B. J., Mayfiels, J. W., Denicola, A. J., 1995).

1.4.4 Espumas técnicas para as indústrias naval e automobilística

A extrusão de espumas de poliolefinas já é um processo bem estabelecido e, recentemente, passou por uma revolução tecnológica quando os produtores de espuma foram obrigados a trocar todos os sistemas de expansão, que utilizavam gases refrigerantes clorados. Portanto, as indústrias estão bem atualizadas em termos de processo e equipamentos. Até o aparecimento do HMSPP no mercado, produzia-se apenas espuma de baixa densidade a partir do polietileno de baixa densidade (PEBD), já que apresenta estrutura ramificada com excelentes propriedades reológicas.

No processamento do PP, o fabricante enfrentava dificuldades, tais como baixa estabilidade da bolha, crescimento descontrolado da bolha, coalescência da bolha, etc. Logo, somente espumas de alta densidade eram produzidas a partir do PP.

A introdução do HMSPP no mercado possibilitou a solução ou redução dos problemas apontados de forma a se obter espumas com densidades na faixa de 30 a 40 kg/m³. O fato de o HMSPP apresentar alta resistência do fundido não seria suficiente para a produção de espumas com densidade tão baixa. Somente o HMSPP obtido pela ramificação da estrutura molecular combina as duas características essenciais para obtenção de densidades muito baixas, ou seja, alta resistência do fundido e alta estirabilidade.

Espumas de média a baixa densidade podem ser preparadas a partir de misturas do HMSPP com PP convencional utilizando injeção direta de gases como butano e pentano. São tecnologias bem conhecidas na produção de espumas de PEBD e poliestireno. A excelente miscibilidade do HMSPP com

PP permite o ajuste fino das propriedades desejadas (rigidez, densidade, maciez, impacto a baixa temperatura). Como regra geral, quanto menor a densidade desejada, maior a quantidade de HMSPP a ser adicionada. As aplicações típicas das novas espumas de HMSPP são: filmes, placas e lençóis espumados de PP; produção de bandejas muito leves para embalagem em geral; produção de recipientes para embalagem de alimentos; e para aquecimento por microondas, e ainda, a produção de espumas industriais para o enchimento de portas, painéis acústicos e revestimentos frontais na indústria automobilística (Lugão, A. B., 2004 apud Ramesh, N. S., Baker, J., 2002).



Figura 3: Extrusão de espumas de HMSPP [6].

1.4.5 *Filmes insuflados*

Em geral os filmes produzidos por insuflação de ar e resfriamento a ar são feitos de algum tipo de polietileno. O uso do PP nesse processo era difícil tendo em vista:

- A baixa densidade da bolha;
- A ocorrência constante de rasgo na direção de puxamento do processo;
- A baixa produtividade;
- A formação de rugas;

- A falta de transparência ou brilho adequado;
- A falta de retorno econômico;
- A não homogeneidade de espessura.

A adição de HMSPP pode estabilizar a bolha formada pela insuflação do filme, uma vez que o HMSPP tem resistência do fundido muito maior. A estabilização da bolha e a redução das rugas permitem o aumento da velocidade de produção do filme, mesmo nos equipamentos convencionais, de forma que a produção pode se tornar muito atrativa do ponto de vista comercial.

O filme de HMSPP apresenta melhor uniformidade de espessura e melhor resistência. As aplicações são as mesmas dos filmes de PE; porém, algumas áreas requerem propriedades que são mais próprias do PP, tais como, maior rigidez, menor transmissão de vapor d'água, aumento da resistência térmica e melhores propriedades ópticas. As aplicações potenciais que requerem uma ou mais dessas características são as embalagens de rasgamento fácil (*easy tear*); os filmes para higiene íntima, fraldas, etc; as embalagens para congelamento intenso de alimentos; as películas para embalagens de abertura facilitada (*easy open*); os filmes para rótulos, etc. O HMSPP pode ainda ser utilizado em embalagens termoretráteis e filmes de alta rigidez.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Polipropileno

Desde o desenvolvimento do Polipropileno (PP) em 1954, e do início de sua comercialização pela empresa Montecatini, em Ferrara (Itália), em 1957, a produção tem experimentado espetacular progresso [8].

As propriedades físicas e químicas do PP são profundamente influenciadas pela sua massa molar média (\bar{M}_n), por sua distribuição de massa molar (MWD), pela sua regularidade estérica e por suas condições de processamento, pois introduzem orientação e deformação.

Todos os polímeros sintéticos consistem de um grupo de moléculas de mesma estrutura química, porém, com diferentes tamanhos ou massas molares. Portanto, os polímeros possuem uma ampla distribuição de massa molar. A prática industrial avalia a massa molar em função da viscosidade do fundido, ou melhor, do índice de fluidez [ASTM D1238/L]. Ele expressa a massa do polímero extrusada em 10 minutos, em um aparato padronizado sob pressão constante. A fluidez do polímero é inversamente proporcional à sua massa molar.

A polimerização estereoespecífica possibilita a obtenção das cadeias poliméricas de PP com três diferentes conformações ou tacticidades (isotáctico, sindiotáctico ou atáctico) em função da presença do grupo metila (CH_3), como representado na Figura 4.

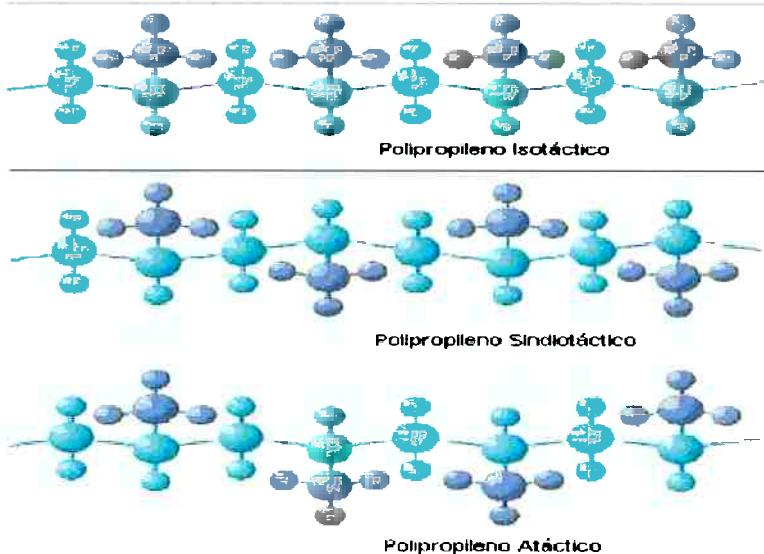


Figura 4: Esquema das estruturas do PP em função de sua tacticidade.

Dependendo de sua configuração, há variação na quantidade da fase cristalina em um polímero semicristalino. A taxa de cristalização alcançada pelo iPP é da ordem de 30 a 65 %, e essa variação depende de vários fatores como: cinética de cristalização, massa molar, distribuição da massa molar, presença de aditivos, grau de orientação molecular e do efeito de cisalhamento na indução de cristalização [8].

2.1.1 Morfologia

O polipropileno isotáctico é o mais comum entre os PP comercializados. Possui uma estrutura de cristais predominantemente conhecida como α , em menor quantidade, β e γ . A estrutura cristalina α apresenta uma conformação helicoidal das cadeias de PP que se arranjam em uma célula unitária monoclinica, Figura 5.

No estado cristalino, o iPP normalmente possui configurações do tipo lamelar e esferulítica da fase α . As lamelas são cadeias moleculares dobradas, que formam aglomerados com dimensões que variam de 50 a 200 Å.

O ponto de fusão no equilíbrio de um PP isotáctico, de alto peso molecular na fase α , encontra-se em uma faixa bastante larga que varia de 180 a 220 °C. A entalpia de fusão do iPP é $\Delta H_f = 209 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ e a temperatura de transição vítreia é ao redor de -3,2 °C. A densidade, que também depende do grau de cristalinidade, apresenta valores variados: para o material 100% amorfó, $\rho_a = 0,850 \text{ g/cm}^3$ a $0,855 \text{ g/cm}^3$; para o material 100% cristalino, $\rho_c = 0,936 \text{ g/cm}^3$ a $0,946 \text{ g/cm}^3$ [8].

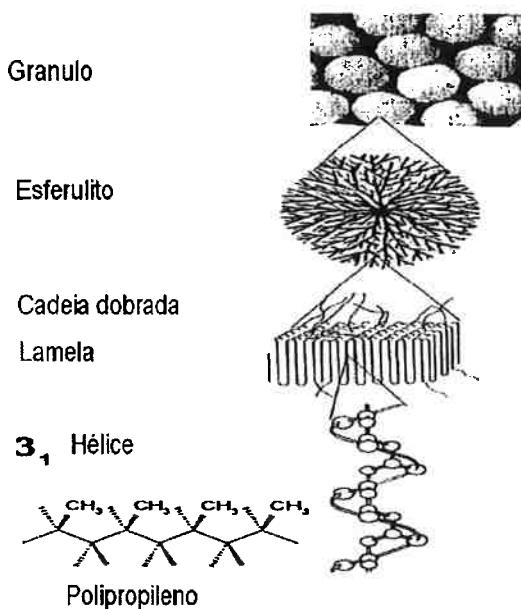


Figura 5: Ilustração das estruturas cristalinas presentes no PP

2.1.2 Propriedades físico-químicas

O PP é altamente resistente ao ataque químico, assim como a maioria das poliolefinas, somente dissolvendo-se em solventes aromáticos a altas temperaturas.

O PP é frágil ao intemperismo em virtude de conter carbonos terciários, que reagem com o oxigênio de diversas formas e levam à ruptura da cadeia principal. Também é atacado por agentes oxidantes, tais como ácido sulfúrico e

nítrico concentrado. Portanto, o PP necessita ser fortemente estabilizado para suas aplicações comerciais.

2.1.3 Propriedades reológicas

O PP possui moléculas totalmente lineares e as forças de interação entre elas são fracas. Isso resulta em uma baixa viscosidade elongacional ou baixa FT. Caracteriza-se por um endurecimento à deformação muito baixo ou, de forma mais técnica, o PP tem baixa RF.

Durante o processamento, o PP não oferece resistência ao estiramento quando o material fundido é alongado. Sempre que a massa fundida do PP é alongada ou estirada o resultado é caracterizado por rupturas indevidas, falta de homogeneidade dimensional, defeitos visíveis ou mesmo a impossibilidade de se atingir o resultado. Algumas vezes se usa o termo encruamento da metalurgia e se aplica ao PP. Essa deficiência do PP acarreta inúmeros problemas em processos de produção que exijam um rápido estiramento da massa polimérica fundida.

2.1.4 Propriedades elongacionais

Os PP lineares não apresentam encruamento, o que constitui um grande problema para o projeto de processamento e produto. O comportamento do PP quanto à resistência do fundido foi analisado por Ghijssels & Clippeleir (Lugão, A. B., 2004 apud Ghijssels, A.; De Clippeleir, J., 1988). Os autores analisaram dados de força do fundido por meio de Rheotens® para PP de diferentes massas molares e polidispersidade. Foi demonstrado que a resistência do fundido é determinada somente pela distribuição de massas molares, pois a

uma dada fluidez, o PP com distribuição estreita, tem menor resistência do fundido. Mostraram também que em baixas temperaturas, a RF é aumentada pela cristalização induzida por cisalhamento.

O grupo do professor John Dealy da Universidade de McGill, Montreal, Canadá (Lugão, A. B., 2004 apud He, C.; Costeaux, S.; Wood-Adams, P.; Dealy, J. M., 2003), estudou a estrutura molecular do HMSPP e simulou suas propriedades reológicas. Usando um processo interativo foram criadas cadeias de PP lineares baseadas na distribuição de massa molar do PP convencional. Foi possível simular ramificações no PP e esses novos PP ramificados criados mostraram uma boa correlação com os PP ramificados existentes.

Em outro estudo do mesmo grupo, em colaboração com a Dow Chemical Company (Lugão, A. B., 2004 apud He, C.; Wood-Adams, P.; Dealy, J. M.; Sammler, R. L.; Kajala, T. P., 2003) as propriedades viscoelásticas de uma série de HMSPP foram comparadas por reometria oscilatória e ensaios de fluência e recuperação. Os autores afirmaram que, apesar das propriedades viscoelásticas lineares serem usadas com freqüência para a caracterização da estrutura dos polímeros, as informações obtidas não são confiáveis pela dificuldade em se atingir freqüências suficientemente baixas que demandam muito tempo de análise, com possível degradação da amostra e problemas de precisão da instrumentação. Os autores estudaram a caracterização do HMSPP por meio da combinação de experimentos oscilatórios e ensaios de fluência e recuperação. Concluíram que, a baixas freqüências, a viscosidade complexa aumenta com o aumento do nível de ramificações.

Os experimentos dinâmicos não puderam caracterizar completamente o comportamento viscoelástico das amostras com elevado tempo de relaxação e

foram necessários ensaios complementares de fluência e recuperação. Finalmente, concluíram que, pela combinação das duas técnicas, puderam aumentar o limite da janela experimental e uma figura completa das propriedades viscoelástica foi obtida.

O Professor Costas Tzoganakis (Lugão, A. B., 2004 apud Tzoganakis, C., 1994), da Universidade de Waterloo no Canadá, fez um avaliação do comportamento elongacional de amostras de PP lineares e ramificadas conhecida no mercado como reologia controlada.

O PP de baixa distribuição de massa molar foi produzido por extrusão reativa a partir de amostra de PP linear e ramificado. Foi determinado o módulo de cruzamento (*crossover*) e, também, o módulo de recuperação. Esses métodos empíricos foram usados no passado para relacionar as características de massa molar às propriedades reológicas. Os resultados obtidos confirmaram a validade do uso do módulo de separação para polímeros lineares, mas não apoiam o uso indiscriminado para polímeros ramificados. Os experimentos viscoelásticos foram usados para determinar o tempo de relaxação terminal e, nessas condições, uma nova correlação entre o módulo de separação e a possibilidade foi estabelecida.

2.2 Radiação ionizante

2.2.1 Efeitos físicos e químicos da radiação

A química da radiação é o campo da ciência que estuda os efeitos físicos e químicos causados pelas radiações altamente energéticas na matéria. As radiações altamente energéticas incluem as partículas e as ondas eletromagnéticas. As partículas de alta energia podem ser elétrons ou íons

acelerados. As radiações eletromagnéticas são emitidas por isótopos instáveis ou por gerador de raios X. Em geral, as radiações mais usadas para aplicações industriais são raios γ , os elétrons acelerados e os raios X. Essas espécies de radiação são chamadas radiações ionizantes, pois sua interação com a matéria resulta em ionização ao longo de sua trajetória.

Os produtos industriais, manufaturados por meio da irradiação de polímeros conhecidos são todos, sem exceção, processados por irradiadores de ^{60}Co e aceleradores de elétrons, ou seja, radiação gama e elétrons acelerados/raios-X, respectivamente. O processamento por irradiação é sempre resultado da ativação de milhões de espécies ao longo do percurso de uma radiação de alta energia (ordem de grandeza de keV a MeV) [9]. Os elétrons acelerados ou fótons, se movendo através de um material, perdem sua energia por meio da interação com a estrutura eletrônica deste material. Portanto, tratam-se exclusivamente de reações químicas. A transferência de energia faz com que os elétrons destas moléculas sejam levados ao estado excitado, sendo que algumas interações podem ser suficientemente intensas para deslocar elétrons, criando, portanto, espécies ionizadas. A interação de um raio γ com a matéria, normalmente causa a expulsão de um elétron por efeito Compton. Freqüentemente, os elétrons expelidos ou ejetados por efeito Compton têm energia suficiente para causar novas ionizações.

A interação da radiação com a matéria causa reações primárias e secundárias. A ionização e a excitação são as reações primárias. A ionização ocorre por colisão inelástica de partículas aceleradas ou por efeito Compton no caso das energias típicas do processamento industrial por radiação ionizante.

A transferência de energia da partícula depende de sua carga e massa e do tempo que ela permanece na proximidade da molécula. Portanto, um elétron de alta velocidade irá causar menos ionização que uma partícula mais lenta de maior massa, por exemplo, um próton.

A excitação ocorrerá se a transferência de energia do elétron ou fóton não for suficiente para causar a expulsão do elétron ou ionização, mas é suficiente para levar um elétron orbital a se deslocar de seu estado fundamental para um estado de energia superior, criando uma molécula excitada.

As espécies primárias são muito energéticas e instáveis, portanto são a causa de inúmeras reações secundárias. Por exemplo, o íon formado pela reação primária pode vir a encontrar o elétron formado na mesma ou em outra reação primária e se recombinarem formando uma espécie excitada. Essa reação é chamada recombinação íon-elétron. Há também as reações seguintes [10]:

- Combinação molécula elétron: um elétron energético se liga a uma molécula formando um ânion.
- Interação íon positivo-negativo: dois íons moleculares de cargas opostas se neutralizam produzindo duas espécies excitadas.
- Dissociação molecular: as espécies excitadas podem retornar para seu estado fundamental; porém, em muitos casos, as moléculas se dissociam em radicais livres. As moléculas excitadas são

consideradas as fontes de radicais livres mais importantes da química da radiação.

- Reação íon-molécula: é a reação de um cátion com uma molécula neutra formando um novo cátion e um radical livre.

2.2.2 Química da radiação aplicada ao processamento de polímeros

2.2.3 Processamento industrial por meio da radiação ionizante

Os principais fenômenos durante o processamento por irradiação de monômeros e polímeros são as seguintes:

- Polimerização: as radiações geram íons e radicais livres, portanto, iniciam facilmente reações de polimerização. No mundo todo se procurou estudar e explorar a potencialidade da técnica. No entanto, não se registrou até hoje aplicação industrial bem sucedida para a produção de homopolímeros.
- Cura: basicamente é o mesmo que uma reação de polimerização, ou seja, é a reação de polimerização produzida para o recobrimento de superfícies. A grande maioria dos processos de cura utiliza monômeros ou oligômeros acrílicos.
- Reticulação: é a reação pela qual, em geral, duas moléculas do mesmo polímero se unem por meio da recombinação de radicais livres adjacentes. O mecanismo de reticulação induzido por radiação mais aceito postula a seguinte seqüência de eventos: 1) a radiação ionizante expulsa um átomo de hidrogênio da cadeia principal de uma molécula polimérica; 2) este átomo energético de hidrogênio itinerante atrai o

átomo de hidrogênio mais próximo que estiver na sua trajetória, formando uma molécula de hidrogênio e um radical livre na molécula vizinha; 3) os dois macro-radicais poliméricos se recombinaformam uma ligação cruzada. O que torna a radio-reticulação especial é o fato de ela ser realizada à temperatura ambiente ou mesmo a frio, enquanto que no método químico a reticulação é realizada a alta temperatura no estado fundido. Isso implica que no primeiro a reticulação fica limitada à fase amorfadopolímero (caso este seja parcialmente cristalino) e não há interferência na cristalinidade do material e suas propriedades suas dependentes (Lugão, A. B., 2004 apud Silverman, J.; Singh, A., 1991).

- Degradação: há dois tipos principais: a degradação causada por efeito direto da radiação e a degradação causada pela reação dos radicais livres com o gás oxigênio atmosférico. A primeira é causada pela cisão da cadeia principal e encontra pouquíssimas aplicações comerciais. A segunda é um fenômeno muito importante, comum a todos os processos de transformação de plásticos e borrachas e que prejudica a vida útil de todos os seus produtos.
- Enxertia (Lugão, A. B., 2004 apud Ishigaki, I., 1991): consiste na reação de adição de monômeros ou oligômeros à cadeia principal de um polímero. Em geral, adicionam-se grupos funcionais hidrofílicos a substratos hidrofóbicos e vice-versa. A maioria das pesquisas em química da radiação de polímeros concentra-se nas técnicas de enxertia, principalmente buscando aplicações biomédicas, apesar de existirem até o momento aplicações industriais mínimas.

2.2.4 Aplicações industriais

O processamento industrial de polímeros por irradiação se desenvolveu ao longo da segunda metade do século 20 e continua em rápida expansão. Os fatores positivos que levam a esse desenvolvimento são:

- Fatores de competitividade tecnológica
 - Maior controle de processo, portanto, maior confiabilidade. As modificações químicas de polímeros são, em geral, realizadas por processamento reativo na fusão, o que torna o controle muito difícil. Por outro lado, a radiação permite a processamento a frio.
 - Produto com melhores propriedades: o fato de se preservar a cristalinidade permite que se obtenham propriedades mecânicas únicas nos polímeros reticulados por radiação.
 - Projeto de novos produtos: as características únicas da radiação tornam o possível a obtenção de produtos que não são produzidos por outros métodos químicos.
- Aspectos de segurança: o processamento por radiação gama permite uma operação segura do ponto de vista de emissões de gases e solventes, pois é realizada a frio e as resinas podem conter uma porcentagem elevada de sólidos.
- Aspectos econômicos: a energia é transferida diretamente ao material com grande penetração, portanto evita perdas energéticas de condução e convecção. Mesmo nos casos de reticulação convencional, que podem ser obtidos por vários outros processos, a irradiação é freqüentemente competitiva e isso aumenta com a escala de produção. A capacidade de

produção de uma instalação pode ser facilmente calculada pela seguinte relação: vazão mássica (Q) em kg/h é igual à potência do irradiador (P em kW) multiplicada pela dose absorvida de irradiação necessária para se atingir o efeito pretendido (kJ/kg), portanto $Q = 3600 \times P \times \epsilon / D$, onde ϵ é a eficiência da utilização da radiação.

- o Para radiação gama: $0,1 < \epsilon < 0,35$ (10 a 35%)
- o Para elétrons acelerados: $0,3 < \epsilon < 0,6$ (30 a 60%).

Há também aspectos negativos que atrapalham o desenvolvimento mais rápido desta tecnologia inovadora. São eles:

- Falta de informação: tecnologia recente, com poucas informações e poucos fornecedores de equipamentos e tecnologia;
- Difusão de informações falsas: Desde seu início, a tecnologia foi associada a erros grosseiros de conceito, sendo o principal a informação da possibilidade de indução de radioatividade. Foi também associada à proliferação nuclear e foi vendida a imagem de que uma tecnologia mais avançada não era adequada para países em desenvolvimento. Foi difundido o conceito de que a tecnologia exigia investimentos elevados, o que é verdade em alguns casos, mas não na maioria.
- Dificuldades tecnológicas: no passado, muitas vezes a propriedade desejada não era atingida, pois os fornecedores de resinas não estavam capacitados a produzir com a qualidade desejada.
- Dificuldades econômicas: a tecnologia é muito cara para pequenas produções.

- Falta aceitação do público: a população facilmente associa a irradiação às usinas nucleares e até mesmo à bomba atômica.

2.2.5 *Fonte de Irradiação*

Existem várias fontes de radiação, usadas para irradiação de materiais. No caso de materiais poliméricos, as mais usadas são: Cobalto-60 e os aceleradores de elétrons. A escolha de uma determinada fonte de radiação depende da natureza e do tipo de objetivo do material a ser irradiado. Materiais gasosos podem ser irradiados com sucesso usando-se qualquer tipo de radiação ionizante, mas a irradiação de massas líquidas ou amostras sólidas requer uma radiação mais penetrante como a radiação gama ou feixe de elétrons energéticos. As radiações menos penetrantes como α , β ou elétrons de baixa energia, podem ser usadas se há pretensão de irradiar a camada superficial da amostra. Em algumas circunstâncias, a perda de energia ao atravessar o meio é importante e influenciará na seleção da fonte de radiação (Oliani, W. L, 2008. apud Ferreto, H. F. R., 2006)

No presente trabalho a fonte de radiação utilizada foi por raios γ , conforme está descrito mais detalhadamente abaixo.

2.2.5.1 Irradiação por raios γ

Raios γ são ondas eletromagnéticas de alta energia da mesma natureza da luz visível ou ultravioleta, porém de menor comprimento de onda (λ). São gerados por núcleos de isótopos radioativos naturais, sendo o mais usado o ^{60}Co , devido à sua meia-vida de 5,3 anos e facilidade de preparação.

A fonte de ^{60}Co emite raios γ que transportam uma energia média de 1,25 MeV que, interagindo com o polímero, provocam alterações na sua estrutura. Quando o polímero é irradiado pode-se ter a cisão da cadeia principal com a formação de radicais livres. Os radicais livres são átomos ou moléculas que têm um ou mais elétrons sem par e disponível para formar as ligações químicas. Esses radicais podem se recombinar, reagir com o oxigênio do ar ou promover a reticulação entre as cadeias poliméricas. Se o polímero irradiado for um sólido, os radicais livres podem ficar aprisionados por um tempo considerável após a irradiação e poderão causar, algum tempo depois, transformações químicas no polímero (Oliani, W. L, 2008. apud Ferreto, H. F. R., 2006). Na Figura 6 é representado um desenho esquemático típico de um irradiador industrial de Cobalto-60.

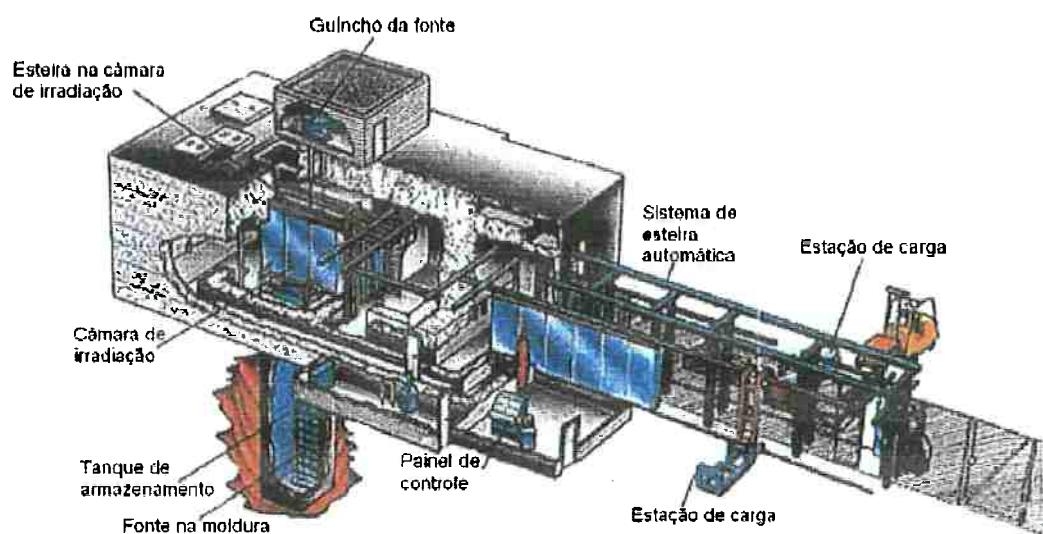


Figura 6: Ilustração representativa de uma unidade de radiação de raios γ .

Três aspectos que devem ser considerados quando se discute os efeitos da radiação de alta energia em polímeros são: a dose de radiação por unidade tempo e de área, a temperatura e a sua presença ou não de oxigênio. A dose vai determinar o teor de radicais livres formados em função do tempo e isso vai

influenciar na ocorrência de cisão de cadeias ou reticulação. A maior ou menor mobilidade dos macroradicalis formados impedirá ou favorecerá a recombinação. Neste caso, a associação da radiação com o aquecimento aumentará a mobilidade dos radicais livres e reduzirá as recombinações.

Dependendo do material, a degradação por radiação de alta energia provocará predominantemente quebra de cadeia principal ou reticulação, que depende do teor, tipo de radicais livres formados e de sua mobilidade. O polipropileno quando irradiado por radiação y à temperatura ambiente e sob vácuo ou na presença de um gás inerte sofre predominantemente o processo de reticulação e quebra de cadeias na degradação térmica e fotoquímica. Novamente, ressalta-se que na escala macroscópica ocorre a perda de propriedades físicas [9].

2.3 HMSPP

O iPP, como já comentado, é um polímero essencialmente linear devido ao processo de polimerização que pode utilizar catalisadores do tipo Ziegler-Natta e metalocênicos. Estes processos ainda não permitem a produção de iPP ramificado. No momento, a obtenção de iPP ramificado só é possível via modificação radicalar de suas macromoléculas. A presença do polipropileno ramificado no mercado se deve às tecnologias existentes desenvolvidas pela Montell, Borealis (Daploy), Dow Química (Inspire PP) e pelo IPEN/OPP/Embrarad. Os primeiros a iniciarem o desenvolvimento destas tecnologias foram a Montell e a Borealis, utilizando o processo de irradiação com feixe de elétrons e o uso de monômeros. Estes produtos constituem uma nova família de polímeros de alto desempenho.

A linearidade das cadeias do iPP confere a este, baixa resistência do fundido (geralmente medido pela força tênsil) o que significa uma baixa resistência ao estiramento durante o processo de elongação. Esta característica limita o uso do iPP em processos que demandam um alto estiramento como, por exemplo, na produção de filmes soprados, produção de espumas, extrusão de revestimentos, produção de peças livres de tensões residuais, entre outros. O enxerto de longas ramificações neste polímero confere melhorias na sua viscosidade extensional, no estado fundido (Otaguro, H., Artel, B. W. H., Parra, D. F., Cardoso, E. C. L., Lima, L. F. C. P., Lugão, A. D., 2004 apud Rätzsch, M., 2002), resultando no Polipropileno com Alta Resistência do Fundido (HMSPP). O aumento da resistência do fundido e da extensibilidade do polímero fundido, se deve ao aumento da densidade de emaranhamento das macromoléculas. Este emaranhamento pode ser resultado da presença e da quantidade de ramificações na cadeia, da polidispersividade do material e da reticulação entre cadeias. No entanto, nem sempre o aumento da resistência do fundido vem acompanhado do aumento da extensibilidade como será demonstrado no presente trabalho.

O processo de modificação do iPP utilizando a radiação ionizante do tipo radiação gama ou feixe de elétrons, pela formação de radicais reativos, no estado sólido é, geralmente, realizando em presença de agentes modificadores como, por exemplo, os monômeros multifuncionais e/ou agentes oxidantes. Estes agentes modificadores auxiliam no processo de recombinação dos radicais formados durante a irradiação, aumentando com isso a probabilidade de enxertia destes agentes na cadeia principal do polímero e/ou entrecruzamento das cadeias dependendo da concentração do agente utilizado

na reação. Geralmente a formação de material reticulado durante a reação pode ser avaliada pela porcentagem de gel formado no sistema em solução. A escolha adequada dos agentes modificadores em paralelo ao controle adequado dos parâmetros de processo será responsável pelo sucesso do produto desejado. Alguns parâmetros que devem ser levados em conta para a seleção destes agentes seriam, por exemplo, suas propriedades de sorção e difusão no sistema a ser empregado.

2.3.1 Irradiação de poliolefinas sob acetileno

O grupo de I. M. Ward realizou diversos estudos abordando a reação induzida por radiação do acetileno com PE e PP. Num deles foi proposta a formação de pontes de cadeia insaturadas na região amorfã do polímero sempre que o PE era irradiado na presença de acetileno (Lugão, A. B. apud Jones, R. A., Salmon, G. A., Ward, I. M., 1994). A formação destas ligações é composta principalmente de trans-olefinas e grupos terminais vinílicos, formados como resultado da competição entre a terminação radical-radical e as reações de abstração do átomo de hidrogênio.

Em outro trabalho (Lugão, A. B. apud Jones, R. A., Salmon, G. A., Ward, I. M., 1993), foi verificada por meio de estudos de ESR e UV, a formação de dienos, trienos e tetraenos, como consequência da irradiação do polietileno sob presença de acetileno. Os autores concluíram que, ligações à base de polienos, principalmente dienos, formam as reticulações entre os pares de radicais.

O grupo de Ward confirma as suposições a respeito da formação de produtos poliméricos a partir do acetileno. Porém, em fase gasosa às pressões estudadas foi verificada apenas a formação de cupreno e benzeno.

Objetivos

O objetivo do presente trabalho é estudar o comportamento mecânico do HMSPP irradiado em doses variadas em uma atmosfera de acetileno sem interferência da fase cristalina e realizar uma análise conjunta com seu comportamento em temperatura ambiente.

3 Materiais e Métodos

3.1 Materiais

3.1.1 Polímero

O polímero utilizado neste trabalho foi o polipropileno (PP). Este material foi fornecido pela empresa BRASKEM na forma de filmes e suas características encontram-se na tabela abaixo:

Tabela I: Espessura e grade do filme de PP utilizado nos ensaios

Polímero	Grade	Espessura (μm)
Polipropileno (PP)	H603	70

3.1.1.1 Polipropileno (PP)

O homopolímero PP isotáctico utilizado no trabalho foi de grade H603 e é descrito da seguinte forma pela sua ficha técnica: "... *polipropileno de baixo índice de fluidez, aditivado para uso geral, indicado para moldagem por sopro, rafia e extrusão em geral.* (...) Apresenta boa processabilidade e resistência do fundido, ótimo balanço de rigidez/impacto e baixa transferência de sabor e odor."

Os dados encontram-se na tabela abaixo:

Tabela II: Propriedades físicas do PP de grade H603 utilizado neste trabalho. [12]

Propriedades de Controle			
	Método ASTM	Unidades	Valores
Índice de Fluidez (230 °C/2,160 kg)	D-1238-L	g/10 min	1,5
Propriedades Típicas – PP			
	Método ASTM	Unidades	Valores
Densidade (23 °C)	D-792A	g/cm ³	0,905
Módulo de Flexão	D-790	GPa	1,48

Resistência a Tração no Escoam.	D-638	MPa	33
Alongamento no Escoamento	D-638	%	14
Dureza Rockwell	D-785-A	Escala R	81
Resistência ao Impacto IZOD a 23 °C	D-256-A	J/m	39
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 1820 kPa	D-648	°C	53
Temperatura de Deflexão Térmica (HDT) a 455 kPa	D-648	°C	89
Temperatura de Amolecimento Vicat	D-1525	°C	154

3.1.2 Acetileno

O aditivo gasoso utilizado neste trabalho foi o acetileno. A empresa White Martins Gases Industriais Ltda., foi responsável pelo seu fornecimento. O gás utilizado possui grau 2,8 AA (grau de absorção atômica) e trata-se do produto de maior pureza disponível no mercado.

Os dados técnicos encontram-se na tabela abaixo:

Tabela III: Dados técnicos do acetileno fornecido pela White Martins [13]

No. ONU 1066 - FISPQ P-4631 Grupo de Risco: 1 (gás inflamável e não tóxico)	
Grau	2,8 AA*
Especificações	Pureza mínima: 99,8% (exceto para N2 e O2)
Tipo de cilindro	A-300
Conteúdo (kg)	9
Pressão (kgf/cm ²)	17,6
Peso Bruto (kg)	73
Tipo de válvula	WM 5 (ABNT 225-2)
Controles Recomendados	Regulador automático de pressão, modelo HPS 280-15

**AA = grau adequado para análise por absorção atômica (AA)

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação das amostras

Para serem encaminhadas para a irradiação, as amostras foram preparadas da seguinte forma: os filmes foram fixados em quadros de madeira e inseridos em embalagens plásticas. Em seguida, foi feita a vedação parcial

da embalagem (deve haver uma pequena abertura por onde o gás acetileno é inserido) por meio de uma seladora. Esta adição é feita em duas etapas: na primeira, o gás é introduzido na embalagem com a tampa aberta ao mesmo tempo em que se tenta retirar todo o ar do seu interior. Este procedimento é importante para minimizar a quantidade de ar atmosférico dentro do saco. Na segunda etapa, fecha-se a tampa e adiciona-se gás suficiente para que a embalagem fique estufada. Em seguida, vedar-se a abertura restante tentando minimizar a quantidade de gás perdida durante o processo.



Figura 7: Moldura de madeira com a amostra a ser enviada dentro da embalagem plástica cheia de acetileno.

A verificação da qualidade da vedação da embalagem é feita duas vezes. A primeira é realizada após a adição do gás através de testes visuais e pela presença ou não do odor característico do gás (alho). A segunda é feita no dia seguinte, avaliando se houve ou não variação do volume de gás contido. Caso haja reprovação, os procedimentos são realizados novamente.

Tendo em mãos a embalagem com o filme em uma atmosfera de acetileno, este material é enviado para a empresa EMBRARAD (Empresa Brasileira de Radiações), onde ela é irradiada nas doses desejadas. Este processo é realizado em um irradiador industrial cuja fonte é de ^{60}Co e as doses utilizadas em cada material encontram-se na tabela abaixo:

Tabela IV: Valores de doses de irradiação dos corpos de prova de cada polímero

Polímero	Dose de irradiação (kGy)
	Zero
Polipropileno (PP)	5
	12,5
	20

Após cerca de quinze dias depois de enviadas, as amostras retornam e são encaminhadas para um forno pré-aquecido a cerca de 90 °C onde permanecem por cerca de 1 h. Este processo visa realizar as reações de terminação e garantir a ausência de radicais livres restantes antes de expor o material ao ambiente.

Em seguida, o filme segue para a preparação dos corpos de prova onde ele é cortado em dimensões específicas (15 x 100 mm) pré-determinadas para a realização dos ensaios de tração. O corte foi realizado com o auxílio de estilete e régua mas, eventualmente, alguns corpos de prova apresentavam pequenas falhas quanto ao dimensional e a presença de pequenas “farpas”. Tais corpos de prova foram descartados por comprometer os resultados nos ensaios mecânicos.

3.2.2 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

Este método consiste em avaliar a variação da massa da amostra em função da temperatura, que varia constantemente em uma determinada taxa. Além disso, a atmosfera do meio é controlada e pode ser tanto o ar atmosférico como gás N₂.

Neste ensaio, as análises de termogravimetria (TGA) foram realizadas no equipamento da marca METTLER TOLEDO – TGA/SDTA 851, com termobalança. O ensaio foi realizado em atmosfera de gás nitrogênio na faixa de 25 a 500 °C com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. As amostras foram cortadas e acondicionadas em cadiinhos de alumina de 40 μl , conforme ASTM D 6370-99 (revisada em 2003).

O gás nitrogênio utilizado nas análises possui grau de pureza 99,999% com nível de oxigênio menor que 1 ppm da empresa White Martins.



Figura 8: Equipamento METTLER TOLEDO - TGA/SDTA 851.

3.2.3 Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

As análises calorimétricas foram realizadas no equipamento da marca METTLER TOLEDO MOD. 822^e. As amostras foram cortadas de maneira de se obter massas de 8 a 12 mg e acondicionadas em cadiinhos de tampa de alumínio, conforme ASTM D 3418-03. A programação utilizada foi a seguinte: taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ em uma faixa de temperatura de -50 a 250 °C, mantendo-se em 250 °C por 5 min; resfriamento a uma taxa de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ de 250 a -50 °C; e reaquecimento de -50 a 250 °C a uma taxa de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$.

A diferença de fluxo de calor foi registrada em função da temperatura e o gás nitrogênio utilizado nas análises possui grau de pureza 99,999% com nível de oxigênio menor que 1 ppm da empresa White Martins.

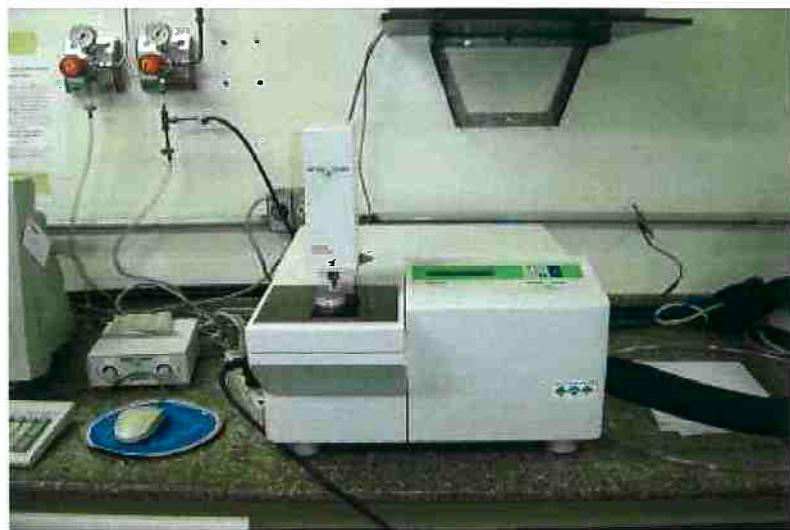


Figura 9: Equipamento METTLER TOLEDO MOD. 822®

3.2.4 Determinação da Fração Gel

As análises de fração gel foram realizadas segundo a norma ASTM D 2765-01 em um aparato de extração Soxhlet (ver Figura 10), expondo-se a amostra de 0,300 g de PP em xileno sob fervura a 135 °C até massa constante (cerca de 24 h) com solvente em ebulação.

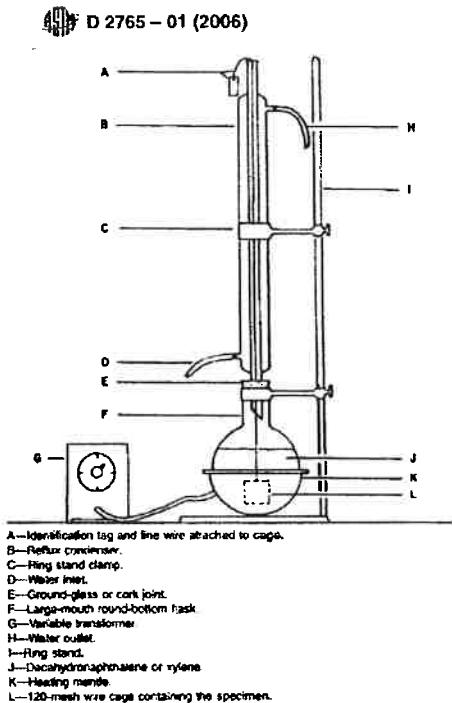


Figura 10: Esquema ilustrativo do aparato utilizado no ensaio, segundo a norma ASTM D 2765-01.

A fração gel constitui parte insolúvel, sendo determinada após eliminação do solvente por secagem a vácuo e pesagem. A fração gel é, portanto, a relação entre a massa do gel seco e a massa inicial da amostra multiplicada por 100.

3.2.5 Ensaio de Tração

3.2.5.1 Temperatura ambiente

O ensaio de tração em temperatura ambiente foi realizado em um equipamento da marca EMIC, modelo DL2000 segundo a norma ASTM D 882, que determina taxa de deformação de 500 mm/min para os filmes com as espessuras utilizadas no trabalho.

Os corpos de prova possuíam dimensões de 15 x 100 mm, sendo que a distância entre as garras foi de 50 mm e foram acondicionadas em temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 5 %.

A tensão necessária para que o material sofresse uma taxa de deformação estipulada foi registrada em função da deformação do corpo de prova.



Figura 11: Equipamento EMIC, modelo DL2000.

3.2.5.2 Ensaio a quente

O ensaio de tração à quente foi feito na INSTRON, modelo 5567, seguindo a mesma norma técnica utilizada na tração à frio (ASTM D 882), ou seja, velocidade de elongação igual a 500 mm/s e distância entre as garras de 50 mm. No entanto, a diferença fundamental que diferencia os dois ensaios é a temperatura de ensaio e a presença ou não de fase cristalina.

Enquanto que no primeiro o ensaio é realizado em temperatura ambiente, no ensaio de tração a quente os corpos de prova mantidos na câmara de aquecimento até uma temperatura de aproximadamente 175 °C, ou seja, acima da temperatura de fusão do PP. Em seguida, abre-se a porta da câmara para que o corpo de prova seja disposto nas garras de maneira que a temperatura caia para 140 °C, aproximadamente, na qual ainda não se verifica a recristalização do material.

Portanto, como os dados obtidos estão isentos de qualquer interferência da fase cristalina do polímero, a resposta mecânica a ser mensurada é apenas influenciada pela intensidade de reticulação e/ou cisão das cadeias e seu emaranhamento (“entanglement”).



Figura 12: Câmara de aquecimento da INSTRON, modelo 5567.

3.2.6 *Microscopia Óptica (MO) com placas aquecidas*

A técnica de microscopia óptica é uma ferramenta de auxílio para o entendimento das propriedades de um material e correlação com sua microestrutura.

Um importante aspecto que envolve polímeros semi-cristalinos, como no caso do PP, é o impacto da fase cristalina nas propriedades mecânicas, pois envolve fatores morfológicos como a cristalinidade, tamanho de esferulitos, espessura de lamelas e orientação.

O auxílio de instrumental como as chapas aquecidas possibilita a visualização da formação da fase cristalina, desde a formação dos núcleos até os esferulitos propriamente ditos, e sua destruição em função da temperatura em aquecimento ou resfriamento.

No presente trabalho, foi utilizado o Microscópio Óptico Olympus BX50 com estação de controle de aquecimento Mettler Toledo FP90.

As análises foram realizadas da seguinte maneira: as amostras eram aquecidas até 180 °C e mantidas por aproximadamente 5 minutos. Em seguida

era resfriada a uma taxa de 20 °C/min e mantida isotermicamente a 127 °C. Em seguida, a recristalização era acompanhada até o fim.

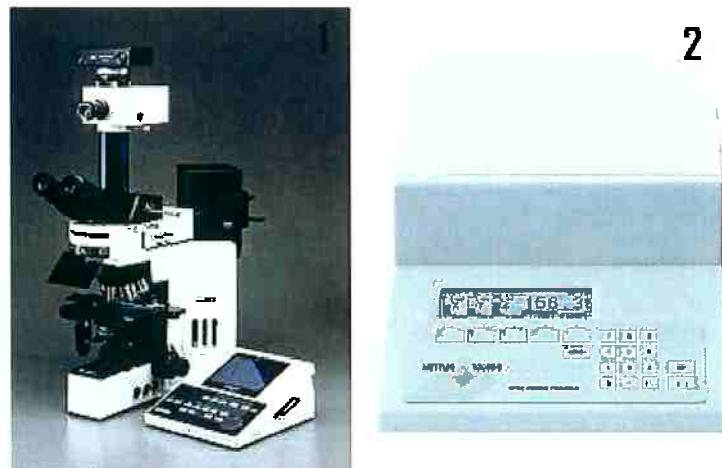


Figura 13: (1) Microscópio Óptico Olympus BX50. (2) Estação de controle de aquecimento Mettler Toledo FP90.

4 Resultados e Discussões

4.1 Ensaios Prévios

A análise do comportamento dos materiais em função da temperatura foi realizada visando um controle do estado da matéria. Desta maneira, um entendimento mais claro dos processos e mecanismos que envolvem o ensaio de tração a quente poderá ser feito, bem como a discussão do que está ocorrendo.

Para tanto, foram realizados os ensaios TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*) e DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), descritos abaixo.

4.1.1 DSC (*Differential Scanning Calorimetry*)

Os resultados apresentados no ensaio de DSC, descritos na Tabela V, indicam que as temperaturas de fusão do material tanto na primeira quanto na segunda varredura estão em torno de 164 °C para todas diferentes doses estudadas. Além disso, a temperatura de recristalização também não se altera e se encontram em 123 °C aproximadamente.

Desta maneira, assegura-se a ausência da fase cristalina nos corpos de prova no início do ensaio de tração a quente.

Tabela V: Temperatura de fusão e recristalização do PP em várias doses de irradiação obtidos no DSC com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min.

Polipropileno (PP)

Dose de irradiação (kGy)	T _m (°C)	T _{rec} (°C)
Zero	166,171	120,273
5	163,115	123,758
12,5	163,716	123,717
20	163,092	123,744

Abaixo, encontra-se um exemplo das curvas de DSC nas varreduras de aquecimento e resfriamento. No caso, trata-se apenas do PP irradiado a 12,5 kGy, embora o comportamento do PP em outras doses não varie significativamente.

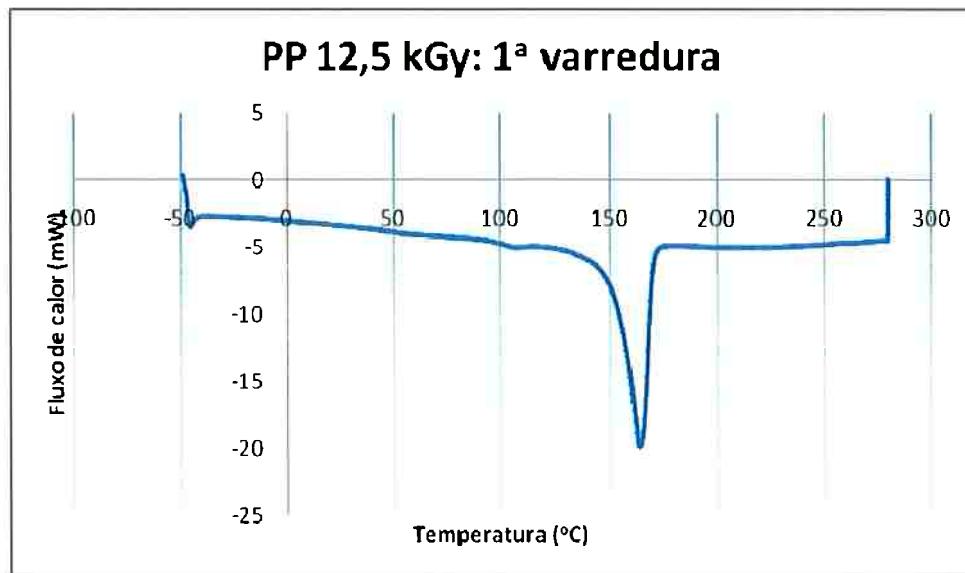


Figura 14: Exemplo da primeira varredura de aquecimento da curva do DSC. Neste caso, a amostra foi irradiada com 12,5 kGy e a temperatura de fusão é de 162 °C.

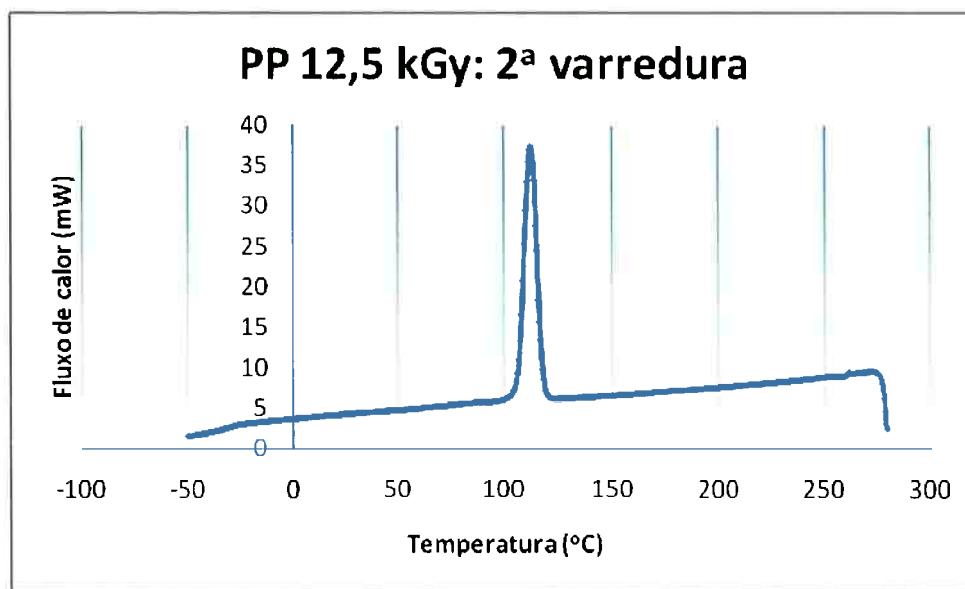


Figura 15: Exemplo da segunda varredura (resfriamento) da curva do DSC. Neste caso, a amostra foi irradiada com 12,5 kGy e a temperatura de recristalização é de 123 °C.

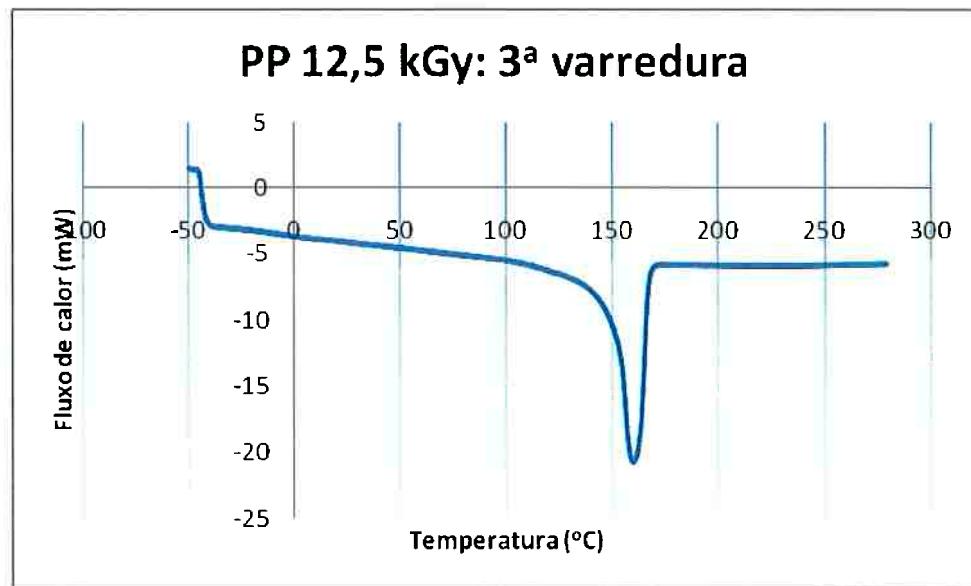


Figura 16: Exemplo da terceira varredura (aquecimento) da curva do DSC. Neste caso, a amostra foi irradiada com 12,5 kGy e a temperatura de fusão é de 160 °C.

4.1.2 TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*)

Os resultados obtidos pelo TGA mostraram que os materiais não sofrem qualquer tipo de alteração de massa nas temperaturas de ensaio, tanto em atmosfera comum como em N₂. Portanto, conclui-se que não ocorre qualquer tipo de reação química de degradação durante o ensaio.

4.1.3 Fração Gel

Analizando os valores encontrados na Tabela VI, observa-se que a variação da Fração Gel não é constante em função da dose irradiada.

Tabela VI: Resultados da análise de fração gel obtido segundo a norma ASTM D 2765-01.

Dose (kGy)	Fração Gel (%)
0	0,2
5	0,85
12,5	0,30
20	12,45

Portanto, pelos valores encontrados apenas a partir de 20 kGy inicia-se uma reticulação intensa o suficiente para que ocorra a formação de gel. Para as outras doses irradiadas não ocorre uma variação significativa, podendo até ser considerado estatisticamente igual a zero, levando em consideração alguns fatores experimentais.

4.2 Ensaios Mecânicos

4.2.1 Temperatura ambiente

No ensaio de tração, foi possível determinar alguns parâmetros do comportamento mecânico das resinas termoplásticas e suas variações em função da dose irradiada. Veja a tabela e as figuras a seguir:

Tabela VII: Dados obtidos no ensaio de tração em função da dose irradiada segundo a norma ASTM D 882.

Dose (kGy)	Mód. Young (MPa)	Tensão ruptura (MPa)	Def. específica ruptura (%)
0	418,2 ± 69,4	12,4 ± 2,13	383,00 ± 43,8
5	510,5 ± 124,7	25,15 ± 1,13	460 ± 25,4
12,5	632,1 ± 115,2	27,22 ± 1,72	489,00 ± 13,16
20	651,7 ± 149,3	27,06 ± 1,53	480,18 ± 12,07

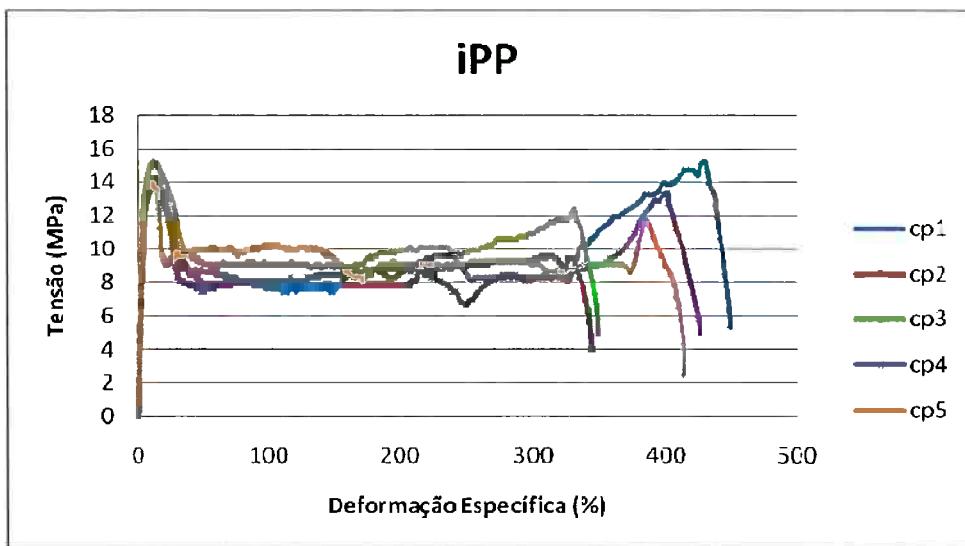


Figura 17: Curva tensão x deformação do PP puro (iPP) obtida no ensaio de tração segundo a norma ASTM D 882.

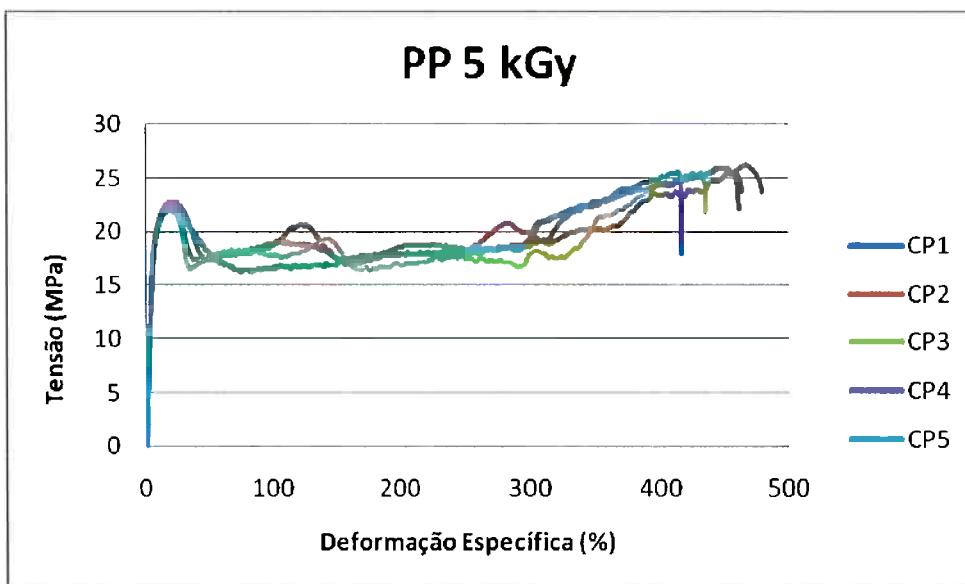


Figura 18: Curva tensão x deformação do PP irradiado a 5 kGy obtida no ensaio de tração segundo a norma ASTM D 882.

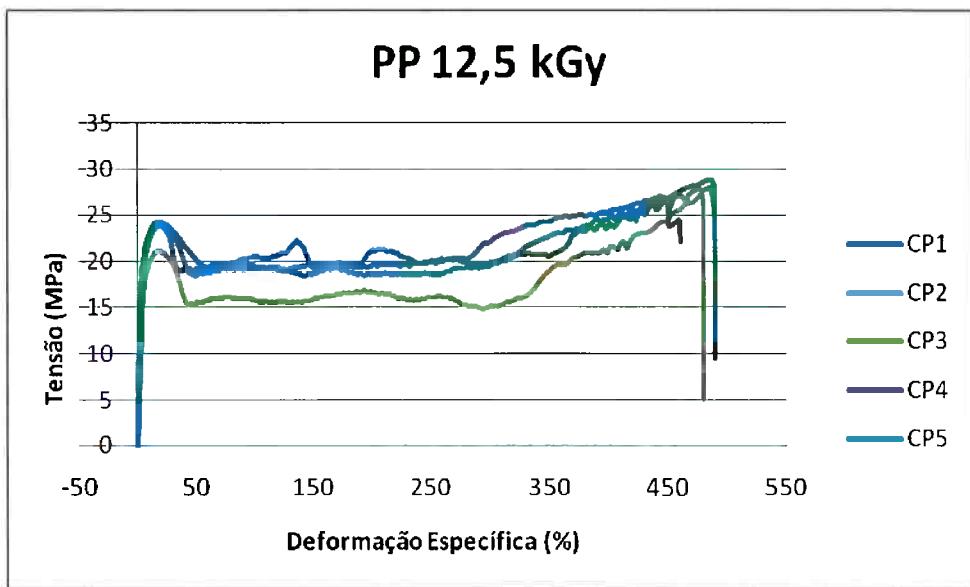


Figura 19: Curva tensão x deformação do PP irradiado a 12,5 kGy obtida no ensaio de tração segundo a norma ASTM D 882.

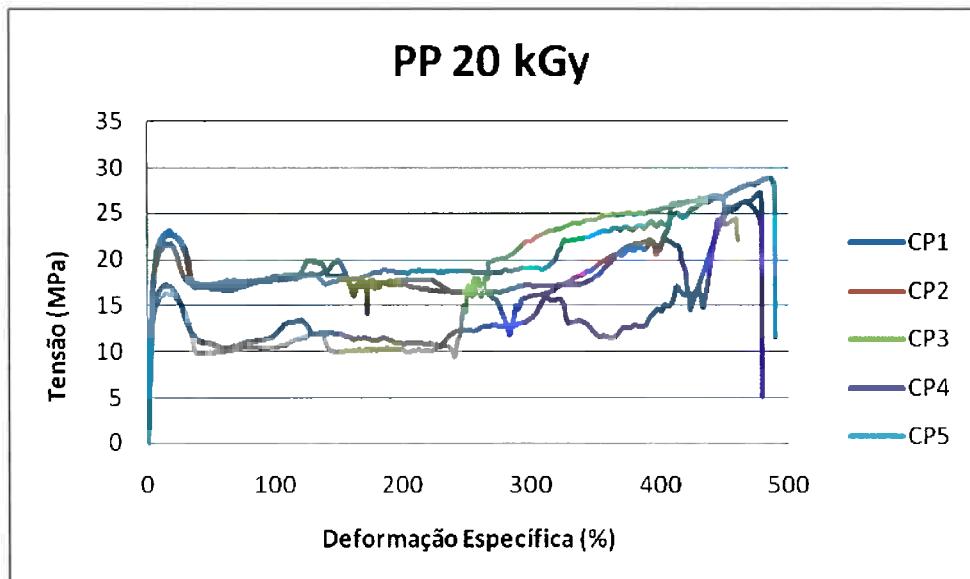


Figura 20: Curva tensão x deformação do PP irradiado a 20 kGy obtida no ensaio de tração segundo a norma ASTM D 882.

Analizando a Tabela VII pode-se concluir que a irradiação alterou significativamente todas as propriedades mecânicas do PP avaliadas. Além disso, obteve-se uma condição otimizada para doses de 12,5 e 20 kGy, pois estatisticamente são iguais e apresentam aumento aproximado de 125% na tensão de ruptura, 25% de extensibilidade e 50% no módulo de Young.

4.2.2 Temperatura ligeiramente acima da fusão

O fato de o ensaio ser realizado a quente e da fase cristalina estar ausente no material, conforme a descrição realizada no item 3.2.5.2 implica que a resposta mecânica adquirida representa características e propriedades, tais como o “*entanglement*” e o nível de degradação/reticulação causada pela irradiação.

Portanto, temos as seguintes curvas Tensão X Deformação:

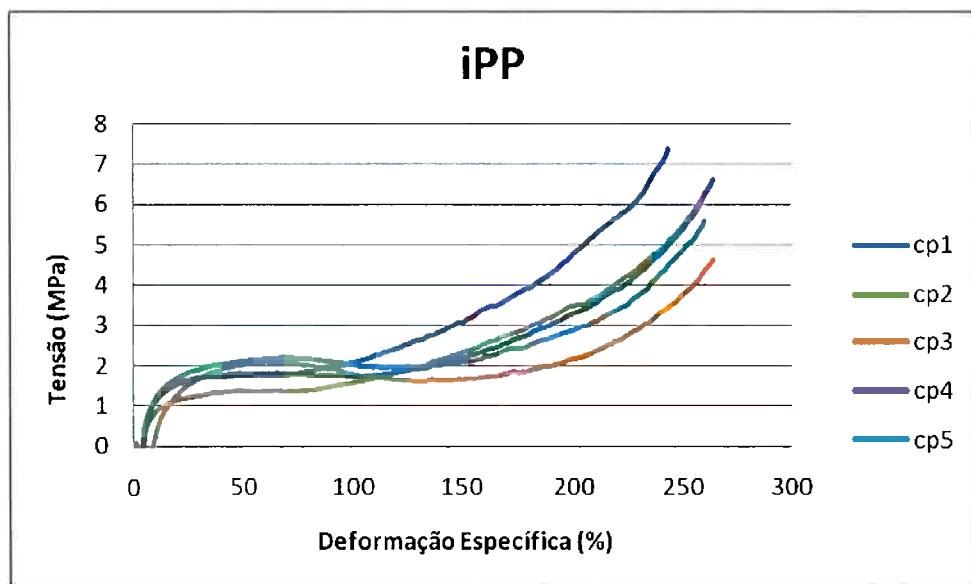


Figura 21: Curva Tensão x Deformação do IPP obtida no ensaio de tração a quente segundo a norma ASTM D 882.

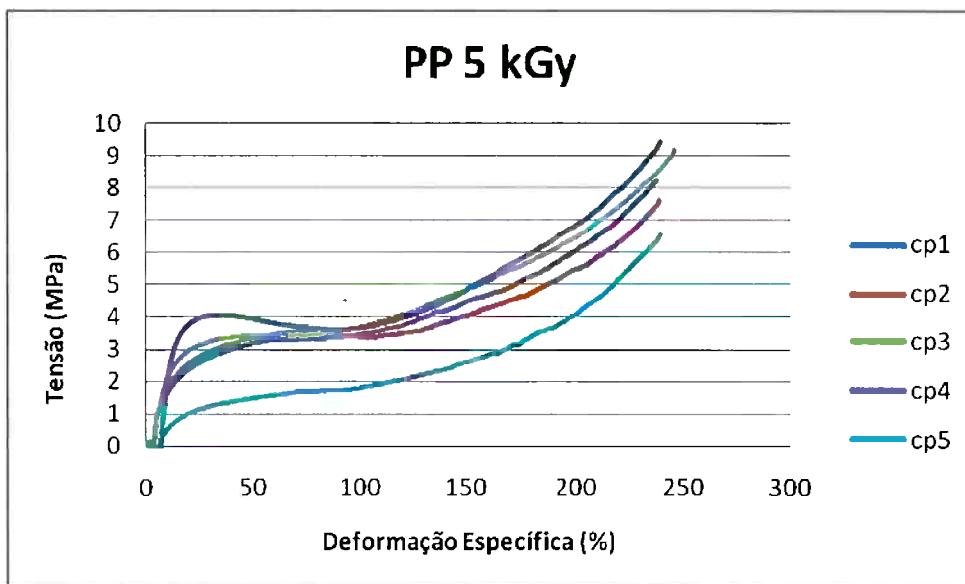


Figura 22: Curva Tensão x Deformação do PP irradiado a 5 kGy obtida no ensaio de tração a quente segundo a norma ASTM D 882.

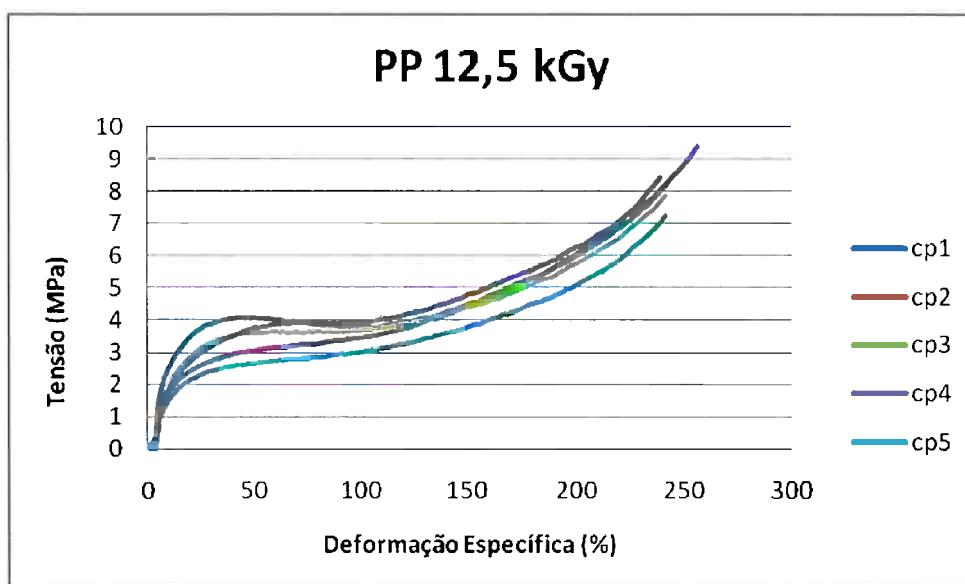


Figura 23: Curva Tensão x Deformação do PP irradiado a 12,5 kGy obtida no ensaio de tração a quente segundo a norma ASTM D 882.

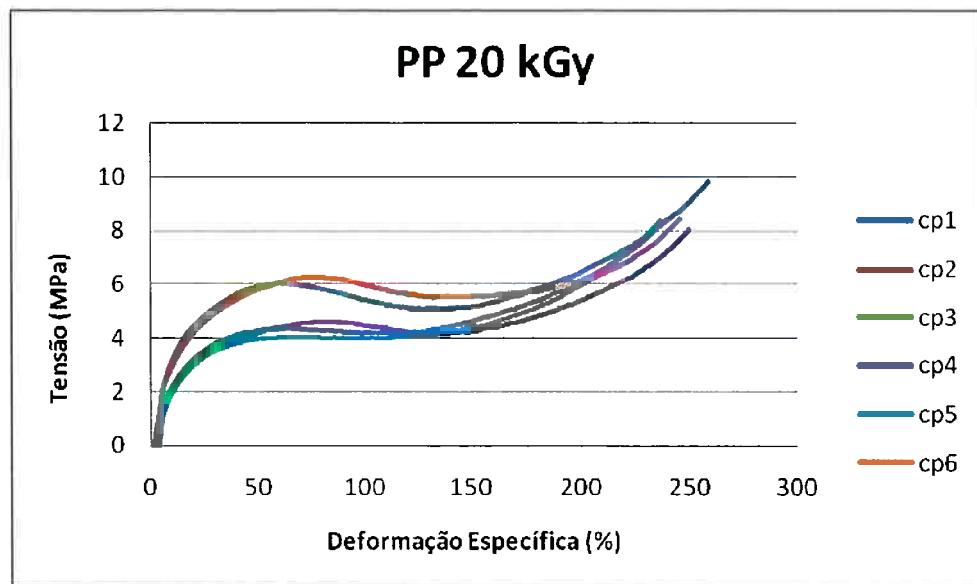


Figura 24: Curva Tensão x Deformação do PP irradiado a 20 kGy obtida no ensaio de tração a quente segundo a norma ASTM D 882.

Abaixo se encontra uma tabela de dados com as propriedades mecânicas avaliadas.

Tabela VIII: Tabela das propriedades mecânicas das amostras nas condições de ensaio segundo a norma ASTM D 882..

Dose	Módulo de Young (MPa)	Limite de Escoamento (MPa)
0	0,16 ± 0,03	1,07 ± 0,20
5	0,25 ± 0,02	1,80 ± 0,44
12,5	0,26 ± 0,03	2,23 ± 0,23
20	0,28 ± 0,07	2,72 ± 0,66

Analizando as propriedades descritas na Tabela VIII, pode-se novamente concluir que houve alterações significativas nas propriedades mecânicas do PP. Entretanto, desta vez, como já descrito anteriormente, não há presença de fase cristalina, ou seja, as respostas mecânicas ilustradas nos gráficos acima foram geradas apenas pela interação física entre as cadeias e das reticulações.

Os valores das propriedades mecânicas do PP em função da dose foram crescentes e atingiram seu máximo para a dose de 20 kGy, onde conforme o

ensaio de fração gel foi detectado maior formação de gel e reticulação de cadeias. Nestas condições, houve aumentos de cerca de 60% no módulo de Young e 150% no limite de escoamento.

Este fato já era previsto, uma vez que a reticulação cria mecanismos físicos de emaranhamento que dificultam a mobilidade das cadeias poliméricas em resposta a esforços mecânicos.

Apesar desta variação na intensidade de resistência mecânica, em um dado momento do experimento, observa-se um comportamento comum entre todas as amostras onde as cadeias passam a se orientar na direção da tração e resultam no aumento crescente significativo da resistência mecânica.

Embora não tenha sido possível presenciar o fenômeno durante o ensaio devido a limitação dimensional da câmara de aquecimento, espera-se que ocorra cristalização induzida pela tração, pois algumas amostras que foram tracionadas manualmente ainda quente e tornaram-se opacas devido a tal fenômeno.

4.3 Microscopia Óptica com chapa aquecida (MO)

O comportamento das amostras durante as suas recristalizações nas condições mencionadas anteriormente resultaram nas seguintes imagens abaixo.

Foi realizada uma seqüência de fotos exibindo a evolução da cristalização e variações significativas foram detectadas entre as amostras quanto à formação de núcleos de cristalização, tamanho de esferulito e cinética de recristalização.

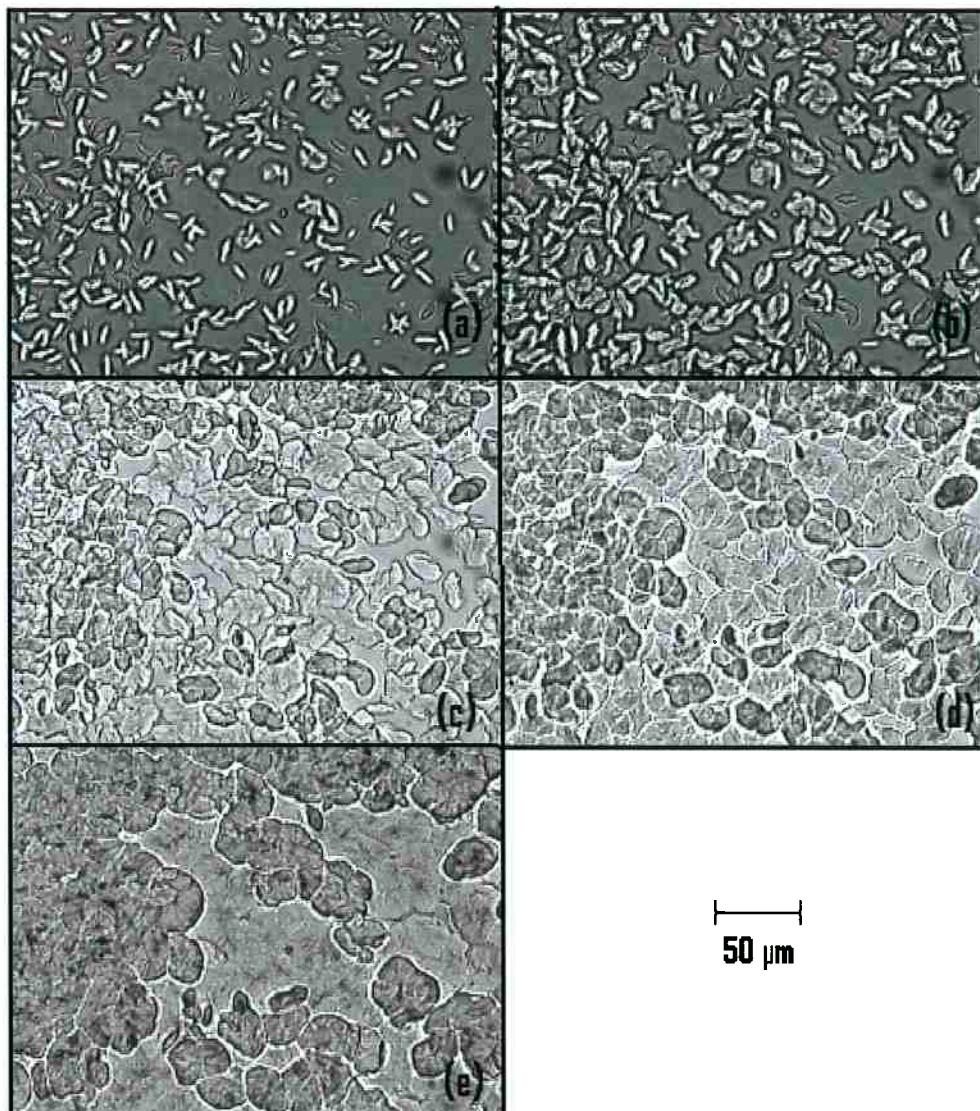


Figura 25: A seqüência mostra a evolução da recristalização do PP puro em condições isotérmicas a 127 °C. Em (a) observa-se a formação dos núcleos e em (e) o crescimento dos cristais em esferulitos.

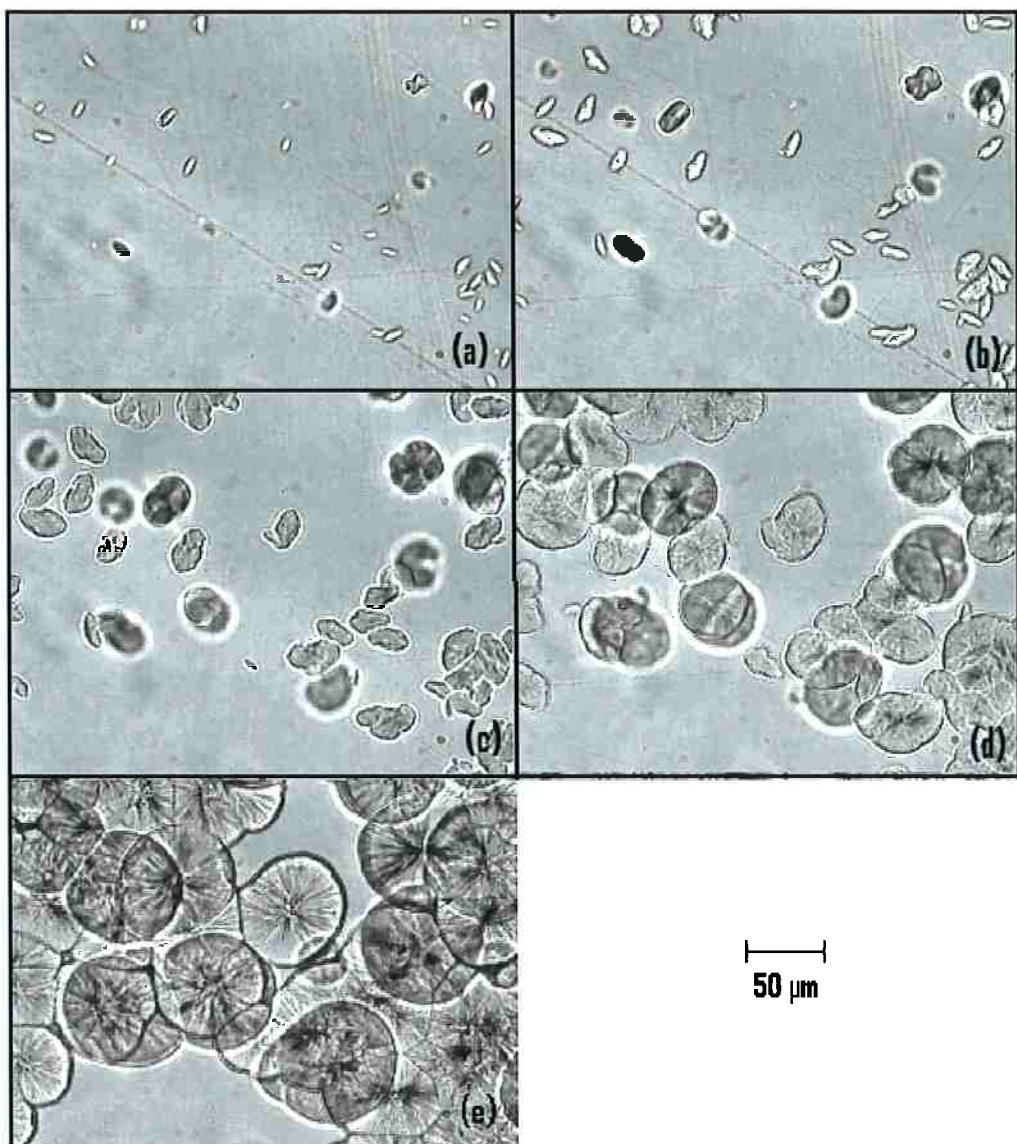


Figura 26: A seqüência mostra a evolução da recristalização do PP irradiado a 5 kGy em condições isotérmicas a 127 °C. Em (a) observa-se a formação dos núcleos e em (e) o crescimento dos cristais em esferulitos..

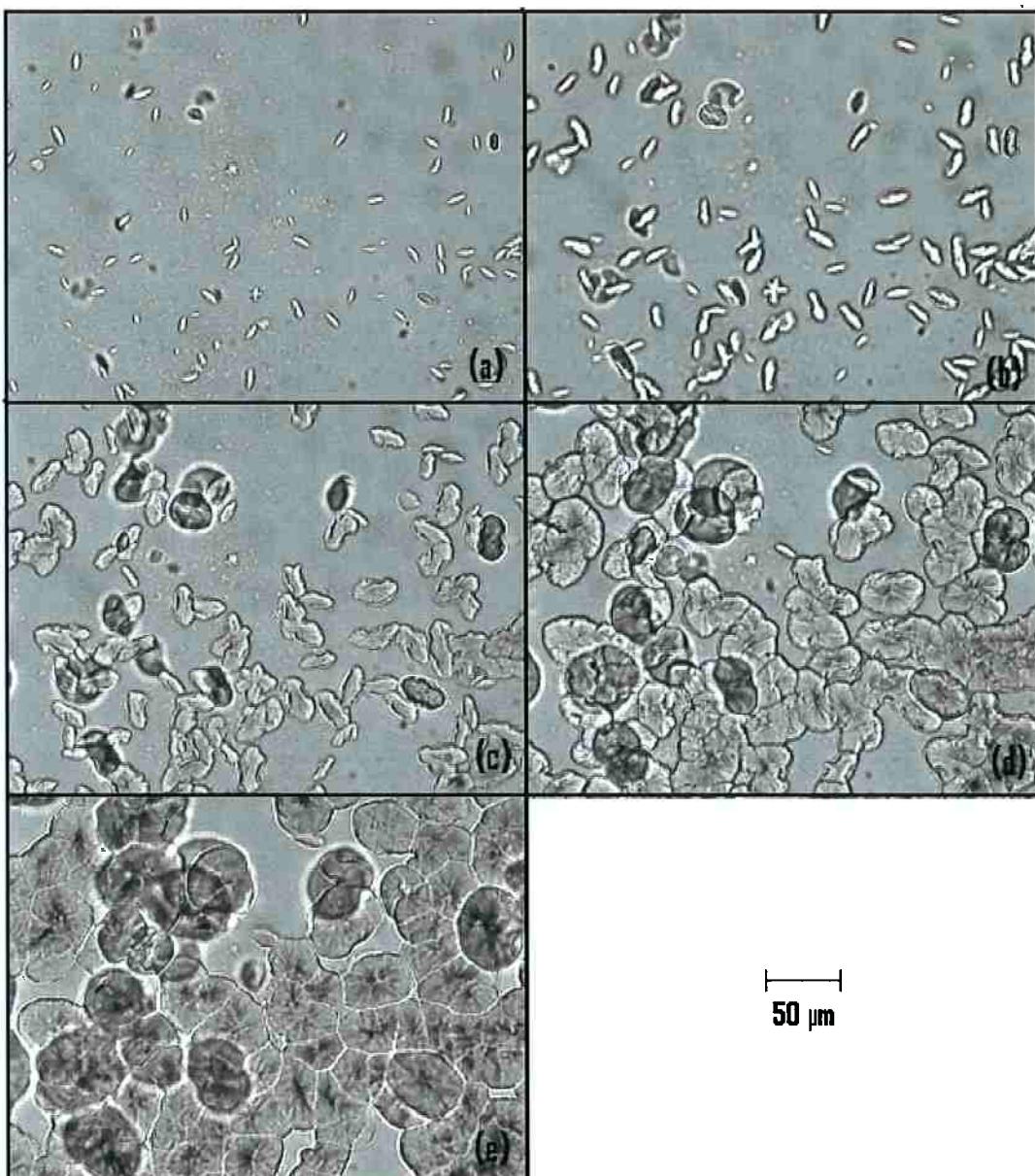


Figura 27: A seqüência mostra a evolução da recristalização do PP irradiado a 12,5 kGy em condições isotérmicas a 127 °C. Em (a) observa-se a formação dos núcleos e em (e) o crescimento dos cristais em esferulitos.

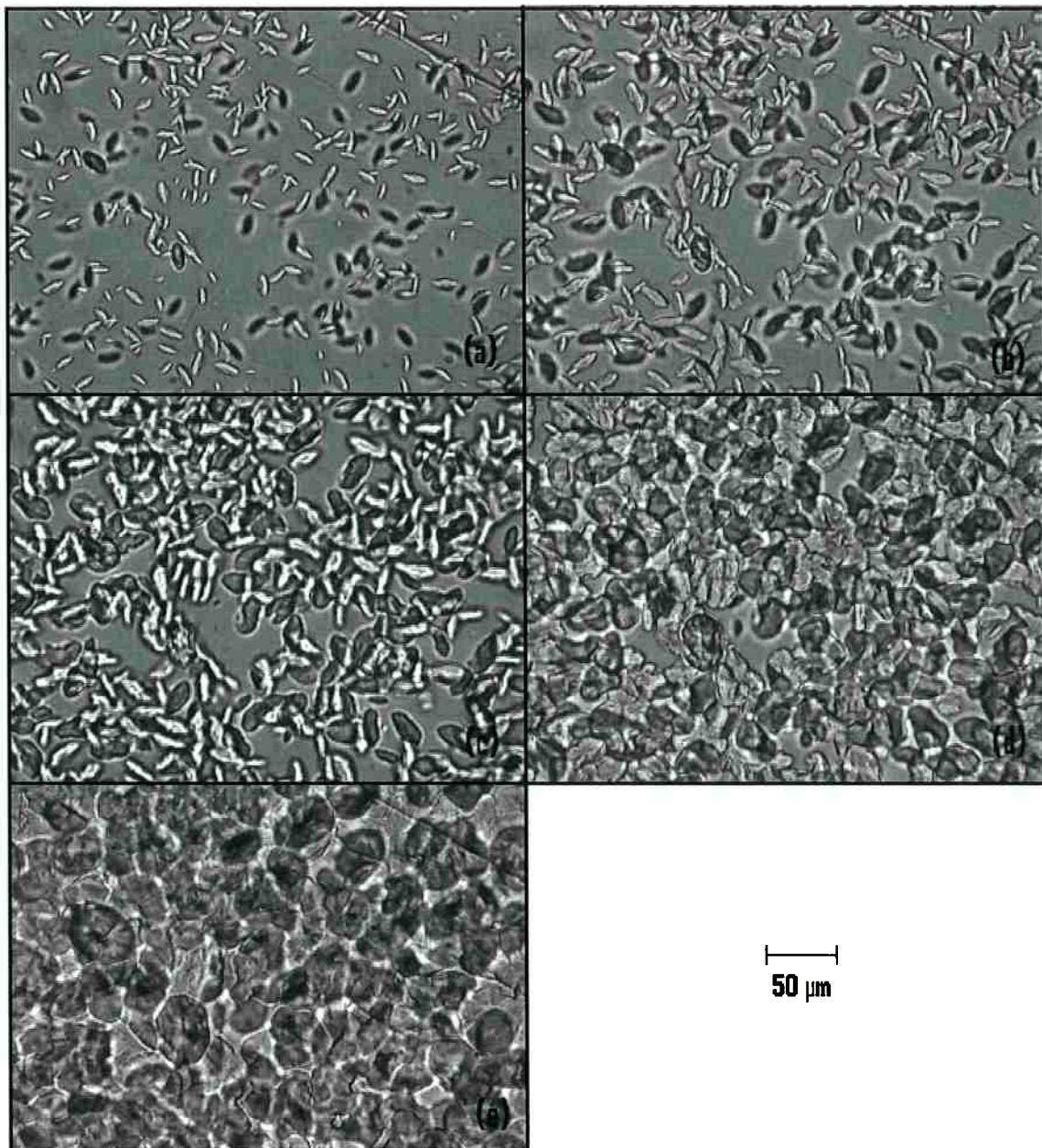


Figura 28: A seqüência mostra a evolução da recristalização do PP irradiado a 20 kGy em condições isotérmicas a 127 °C. Em (a) observa-se a formação dos núcleos e em (f) o crescimento dos cristais em esferulitos.

4.3.1 Nucleação e cinética de recristalização da fase cristalina

A formação de núcleos de cristalização apresentou um comportamento variado e que sugere a influência mais acentuada da degradação ou da reticulação de cadeias dependendo da dose aplicada. Enquanto que a formação de núcleos no PP não irradiado foi muito elevada, observa-se uma queda brusca em relação à nucleação em doses de 5 kGy.

Entretanto, conforme a dose aumenta, a nucleação torna-se mais intensa até que em 20 kGy a formação de núcleos é praticamente igual à da amostra pura.

Além disso, durante a tomada das fotos, notou-se nitidamente que a velocidade de nucleação e crescimento da fase cristalina da amostra irradiada a 20 kGy foi muito maior que a do restante.

Desta maneira, uma avaliação qualitativa sugere que os pontos de reticulação entre as cadeias possam criar localmente uma região termodinamicamente mais favorável à nucleação e crescimento de esferulitos. Assim, seguindo esta linha de raciocínio, a nucleação torna-se mais intensa proporcionalmente à dose.

Por outro lado, a queda no nível de nucleação do PP virgem com a amostra irradiada a 5 kGy pode ser explicada da seguinte maneira: na primeira situação existem algumas heterogeneidades que favorecem à nucleação intensa conforme verificado, enquanto que depois de irradiado a 5 kGy estas heterogeneidades são destruídas e a nucleação se deve principalmente pelos defeitos e novas heterogeneidades criados pela irradiação, ainda em um nível pouco significativo.

Pelos dados levantados até então é necessário uma investigação mais aprofundada a cerca dos reais motivos e fatores que afetam a nucleação da fase cristalina.

4.3.2 Tamanho e forma dos esferulitos

Após as amostras serem resfriadas à temperatura ambiente quando a fase cristalina já estava estabilizada, as imagens da Figura 29 abaixo foram tiradas.

Elas evidenciam uma variação acentuada no tamanho e na forma dos esferulitos em função da dose irradiada conforme mostra a tabela abaixo:

Tabela IX: Diâmetro médio dos esferulitos em função da dose irradiada.

Dose (kGy)	Diâmetro Médio (μm)
0	120
5	90
12,5	60
20	30

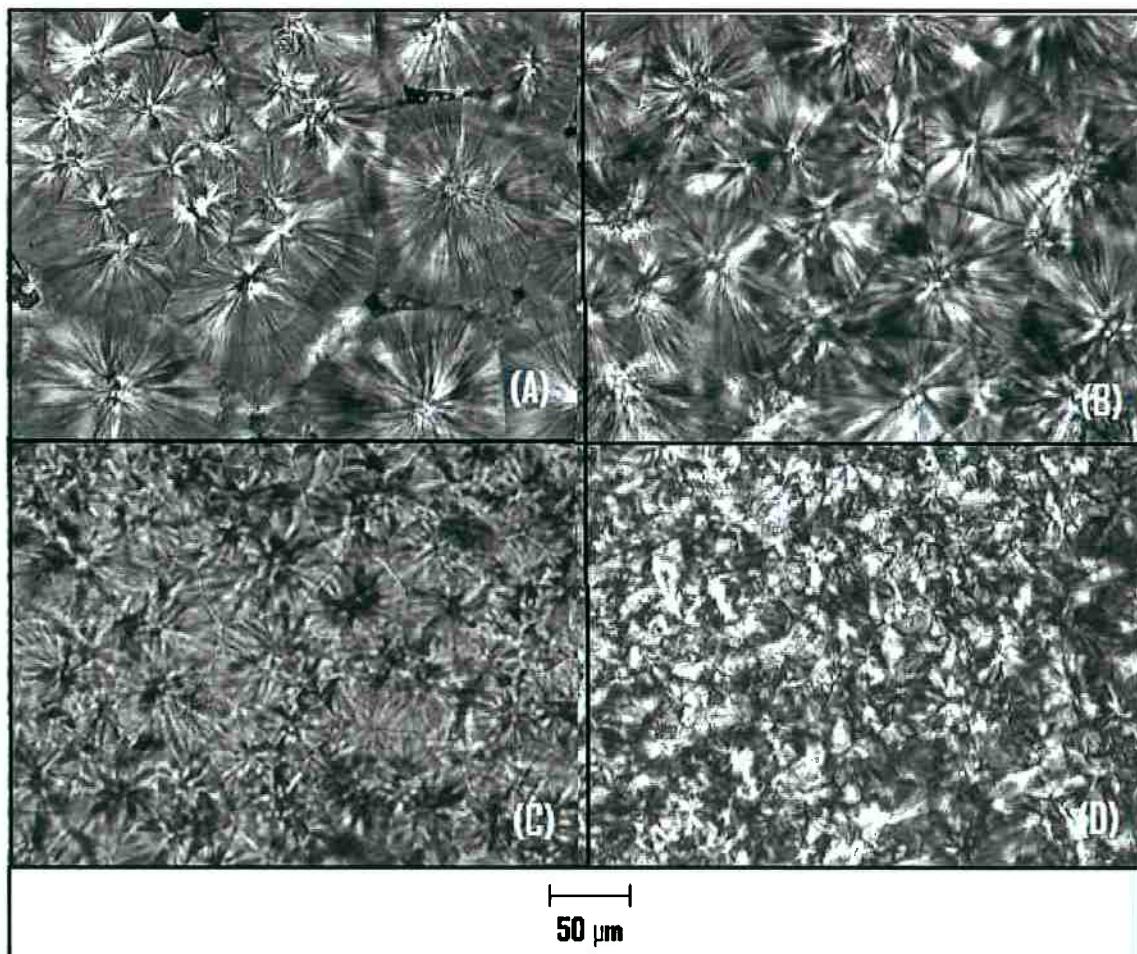


Figura 29: Amostras com a fase cristalina totalmente estável a temperatura ambiente. (A) iPP. (B) 5 kGy. (C) 12,5 kGy. (D) 20 kGy.

Levando em consideração as imagens de nucleação da Figura 25 e Figura 28, uma análise comparativa entre as micrografias A e D (iPP e 20 kGy, respectivamente) da Figura 29 sugere alterações na mobilidade das cadeias poliméricas que impactam diretamente na morfologia e cinética de nucleação dos esferulitos.

Apesar da quantidade de núcleos de cristalização das duas amostras serem quase iguais, o crescimento dos mesmos possui características totalmente diferentes.

A seqüência de micrografias do PP virgem da Figura 25 indica que ocorre o crescimento dos diversos núcleos em pequenos esferulitos, mas que, após algum tempo, começa haver crescimento competitivo entre eles,

resultando em um estado final como na Figura 29 – A, onde os esferulitos são bem maiores.

Por outro lado, se analisarmos a seqüência da amostra irradiada a 20 kGy e compararmos com a Figura 29 – D, observaremos que não ocorrem mudanças significativas no tamanho final dos esferulitos.

Isto pode sugerir que a mobilidade das cadeias foi afetada pela irradiação de maneira que os pontos de reticulação têm o papel de “ancoras”, impedindo a difusão das mesmas pela matéria. Conseqüentemente, esta falta de mobilidade impede que haja crescimento competitivo dos esferulitos como na amostra pura.

Entretanto, sabe-se que a reação de cisão de cadeias ocorre simultaneamente durante o processo de irradiação e que, portanto, a mobilidade de uma parcela das moléculas deveria aumentar e resultar em uma morfologia mais parecida com a do PP virgem.

Além disso, através de uma avaliação comparativa das imagens da Figura 29 é possível notar que a forma dos esferulitos é afetada com o aumento da dose de irradiação, na qual o PP virgem apresenta uma forma relativamente esférica regular com contornos bem definidos e torna-se cada vez mais irregular, sobreposto e de difícil distinção com o aumento das doses.

Este fato pode estar ligado com a presença crescente de defeitos que surgem como subprodutos da irradiação, tais como ligações duplas, enxertia de oligômeros, entre outras, conforme verificado por Ward em seus estudos.

Desta forma, surge a necessidade de estudos mais aprofundados a respeito da intensidade e influência das reações de cisão/reticulação e da

distribuição do tamanho de cadeias resultante do processo de irradiação nas diversas doses em uma atmosfera de acetileno.

5 Conclusões

A avaliação das propriedades mecânicas do PP irradiado em atmosfera de acetileno deixou clara o grande impacto que esta técnica de modificação de polímeros resulta.

Após analisar os resultados dos ensaios de tração em temperatura ambiente foi possível mensurar algumas características importantes como extensibilidade, módulo de Young e limite de escoamento. Comparando todos estes valores obtidos da amostra virgem com as amostras irradiadas, ficou nítido o impacto positivo causado pelo tratamento de modificação de cadeia sobre todas as propriedades avaliadas.

Para todas as amostras avaliadas, aquelas que obtiveram os melhores resultados foram as de 12,5 e 20 kGy, sendo consideradas estatisticamente iguais.

Da mesma maneira, no ensaio de tração a quente houve significantes melhorias nas propriedades mecânicas embora a extensibilidade não tenha sido possível ser mensurada devido à limitação nas dimensões da câmara de aquecimento. A amostra irradiada a 20 kGy foi a que obteve os melhores desempenhos neste ensaio.

Portanto, através destes dois ensaios foi possível concluir que a reticulação causada pela irradiação é um procedimento fundamental para a melhoria das propriedades mecânicas do PP.

Além disso, através das micrografias obtidas no microscópio óptico durante a recristalização das amostras foi possível discutir as possíveis

alterações na matéria causada pela irradiação e seus efeitos sobre a morfologia do PP.

5.1 Sugestão para trabalhos futuros

- Analisar mais amostras com um espectro de doses de irradiação mais amplo para que seja possível determinar um balanço ótimo entre as propriedades mecânicas.
- Devido às limitações dimensionais da câmara de aquecimento no ensaio de tração a quente, sugere-se realizar novamente os ensaios em um equipamento com um dispositivo maior ou, ainda, utilizando corpos de prova com dimensões reduzidas de maneira que ocorra a ruptura do corpo de prova. Assim, a extensibilidade poderá ser avaliada e um estudo mais completo a cerca das propriedades mecânicas ser feito.
- Realizar uma análise mais aprofundada a respeito da polidispersividade e dos subprodutos formados resultantes da irradiação nas mais variadas doses e que poderiam afetar drasticamente a nucleação da fase cristalina e da morfologia resultante.
- Avaliar a microestrutura do PP irradiado através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura para complementar o estudo da influência da irradiação na morfologia do polímero.
- Estudar a influência das doses sobre as propriedades reológicas do PP através do ensaio de reometria oscilatória e relacionar com os produtos e subprodutos da irradiação em acetileno.

5.2 Fontes de erros

- Como o corte dos corpos de prova foi feito com estilete, pode haver a presença de pequenos “cantos” conseqüentes de um mal corte. Isso pode gerar concentradores de tensões nos mesmos e influenciar os resultados.
- No ensaio de tração a quente, a necessidade de abertura da câmara resulta em troca de calor com o meio externo. Isso pode gerar alterações locais de temperatura que influam nos resultados, mas que não são detectadas pelo termômetro da máquina, apesar do intervalo ser curto.
- Sugerir algum tipo de método alternativo que diminua estas variações.

6 Referências

- [1] Lieberman, R. B.; Barbe, P. C. Propylene Polymers. In: Mark H. F., Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges G. (Ed.) **Encyclopedia of Polymer Science And Engineering**. 1st Ed, New York; John Wiley and Sons Inc, 1988, Vol. 13, pp 464-465, New York, 1988.
- [2] Indicadores. In: Sindicato das Resinas Sintéticas do Estado de São Paulo. Disponível em: <<http://www.siresp.org.br/indicadores/balanco.php>>. Acesso em: 27 de dezembro de 2009.
- [3] Piva, A. M.; Wiebeck, H.; **Reciclagem do plástico - Como fazer da reciclagem um negócio lucrativo**. In: Artliber Editora Ltda, São Paulo, 2004.
- [4] Lugão, A. B.; **Estudo da síntese por irradiação, da estrutura e do mecanismo de formação de polipropileno com alta resistência do fundido**, 2004. Tese de Doutorado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [6] Products. In: LyondellBasell Polymers. Disponível em : <<https://polymers.lyondellbasell.com/portal/site/basell/>>. Acessado em 13 de dezembro de 2009.
- [7] Oliani, W. L., **Estudo do comportamento do HMSPP (polipropileno de alta resistência do fundido) sob condições de degradação ambiental e acelerada**, 2008. Tese de Mestrado - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- [8] Manrich, S. **Processamento de termoplásticos**. São Paulo, Artliber, p. 231-242, 2005.

[9] Bradley, R. **Radiation Technology Handbook**. Marcel Dekker Inc., New York: p. 1-12, 1984.

[10] O'Donnell, J. H., Radiation chemistry of polymers. In: Reichmanis, E., O'Donnell, J. H. (Ed.) **The effects of radiation on high-technology polymers**. Washington, DC: American chemical Society, 1989, p. 1-13.

[11] Otaguro, H., Artel, B. W. H., Parra, D. F., Cardoso, E. C. L., Lima, L. F. C. P., Lugão, A. D., **Comportamento do polipropileno em presença de monômeros trifuncionais no estado fundido e sua influência na morfologia**. Polímeros, Vol. 4, No. 2, São Carlos, 2004. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=s0104-14282004000200013>. Acessado em: 13 de novembro de 2009.

[12] PP H603. In: Braskem. Disponível em: <http://www.braskem.com.br/site/portal_braskem/pt/home/home.aspx>. Acessado em 6 de agosto de 2009.

[13] Acetileno. In: White Martins. Disponível em: <<http://www.whitemartins.com.br/site/catalogo/fispq/P4559H.pdf>>. Acessado em 3 de novembro de 2009.