

Índice de Fluidez: Uma Variável de Controle de Processos de Degradação Controlada de Polipropileno por Extrusão Reativa

Marisa C.G. Rocha, Fernanda M.B. Coutinho e Stephen Balke

Resumo - Apesar dos problemas potenciais envolvidos na utilização do índice de fluidez para caracterizar as propriedades de fluxo dos polímeros, pesquisadores na área de degradação de polipropileno, por extrusão reativa, têm apresentado com sucesso correlações do índice de fluidez com propriedades dos polímeros. Esta prática, entretanto, pode ser perigosa devido ao número de fatores que influenciam a determinação desse parâmetro. Neste trabalho são apresentados dados de índice de fluidez obtidos em um estudo de degradação controlada de polipropileno, a correlação desses dados com algumas propriedades dos polímeros e uma discussão sobre as suas correlações.

Palavras-chave - Polipropileno, degradação controlada, extrusão reativa, índice de fluidez, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peróxi)-hexano.

INTRODUÇÃO

O índice de fluidez tem sido amplamente utilizado na indústria para caracterizar propriedades de fluxo dos polímeros, devido à simplicidade e à agilidade da técnica utilizada na sua determinação. O fato dos polímeros serem comumente classificados para as várias tecnologias de processamento de acordo com este índice, é uma evidência da popularidade da técnica. Por outro lado, propriedades poliméricas, como extrusabilidade e resistência de filmes ao rasgamento são frequentemente consideradas como basicamente dependentes do índice de fluidez [1].

Esta prática sugere que o índice de fluidez seja uma propriedade fundamental do polímero. Na verdade, é um parâmetro definido empiricamente, inversamente proporcional à viscosidade do material fundido a uma temperatura e taxa de cisalhamento especificadas pelas condições operacionais de medida. Sendo assim, é dependente de propriedades moleculares tais como peso

molecular e ramificações bem como, da distribuição dessas propriedades. Adicionalmente, é criticamente influenciado pelas condições de medida [2]. A determinação é efetuada extrusando-se o polímero em um reômetro capilar, que consiste de um barril de extrusão aquecido, na extremidade do qual é montada uma matriz capilar de dimensões específicas. O reômetro é operado com pressão imposta, decorrente da aplicação de uma carga constante e bem definida no topo da coluna do fundido. O índice de fluidez é obtido a partir da taxa de fluxo do fluido sob imposição desta carga, e seu valor é expresso pela quantidade de material extrusado, em gramas, por 10 minutos [3].

Variações da vazão com o tempo de extrusão são frequentemente observadas e são decorrentes de efeitos elásticos no início da medida e de efeitos viscosos ou de degradação em tempos maiores [3]. O tempo de medida é especificado na norma ASTM padrão [4], entretanto,

Marisa C.G. Rocha e Fernanda M.B. Coutinho, Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Cx. Postal 68525, 21945-970 - Rio de Janeiro, RJ; **Stephen Balke**, Universidade de Toronto, 200 College Street, M5S 1A4, Toronto, Ontario, Canada

polímeros com características estruturais bastante diferentes respondem de forma diversa ao tempo de medida [2]. Efeitos elásticos são mais pronunciados quanto menor for o índice de fluidez do polímero. Materiais altamente elásticos tendem a apresentar maior dependência da vazão com a aplicação da pressão [4].

Alguns mecanismos têm sido apontados para explicar o efeito viscoso observado. A importância relativa dos vários mecanismos depende do volume e diâmetro do reômetro capilar, da temperatura e da história de cisalhamento do polímero, entre outras. Assim sendo, o procedimento experimental utilizado na determinação do índice de fluidez deve ser rigorosamente definido [4]. Apesar desses problemas, pesquisadores na área de degradação de polipropileno, por extrusão reativa, têm apresentado com sucesso correlações do índice de fluidez com propriedades dos polímeros [5].

Dados obtidos por Fritz [6], demonstram que o índice de fluidez do polipropileno e dos produtos degradados eram aproximadamente inversamente proporcionais à viscosidade complexa. Fritz [6] também correlacionou esses dados com a concentração de iniciador utilizada na alimentação da extrusora, e obteve uma reta que denominou "static curve"

$$MFI = 466 [I_0] + B$$

onde, $[I_0]$ = concentração de peróxido e
 B = constante dependente das condições operacionais

Foi verificado que mudanças das condições reacionais, simplesmente deslocavam a reta para valores maiores ou menores de índice de fluidez [6]. Coeficiente angular igual a 126 foi obtido por Suwanda [5], a partir de uma concentração de peróxido igual a 0,01% p/p, e essa discrepância foi atribuída ao número elevado de variáveis que afetam a determinação deste parâmetro.

Correlações lineares foram obtidas por outros pesquisadores [7], quando concentrações baixas de peróxido foram utilizadas. Em maiores concentrações, um nivelamento foi observado e atribuído à perda de eficiência do iniciador nas condições de reação estudadas [8,9]. Tzoganakis [10] demonstrou que à medida que o peso molecular ponderal médio M_w diminuía, em consequência da degradação, o índice de fluidez aumentava linearmente. Demonstrou também que a temperatura de fusão e de cristalização não variavam com o índice de fluidez nas condições estudadas. O módulo de flexão apresentou um decréscimo menor que 10%. Em valores de índices de fluidez mais altos, entretanto, a resistência ao impacto diminuiu significativamente. Este comportamento foi atribuído ao decréscimo dos entrelaçamentos entre as regiões cristalinas [10].

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é apresentar dados de índice de fluidez obtidos em um estudo de degradação

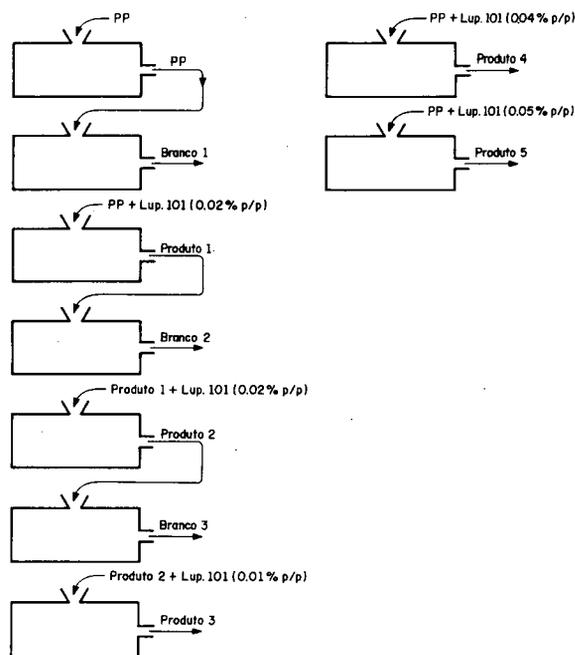
controlada de polipropileno e a correlação desses dados com algumas propriedades dos polímeros.

PARTE EXPERIMENTAL

Degradação

As reações de degradação foram efetuadas em uma extrusora simples "Deltaplast Modelo D40:150:24", com uma razão L/D de 24:1 e diâmetro igual a 1,5 polegadas, na qual foi conectado um misturador estático "Koch" com seis elementos. O iniciador, 2,5-dimetil-2,5-di (t-butil-peróxi)-hexano (Lupersol 101, Pennwalt) foi introduzido na zona de alimentação da extrusora em concentrações iguais a 0,02, 0,04 e 0,05% p/p utilizando-se uma bomba de injeção "Sage-355". Uma fração do produto resultante das reações do peróxido (0,02 e 0,04% p/p) com o polipropileno (PRO-FAX 6631) foi reprocessada e reagida outra vez com o iniciador em concentrações respectivamente iguais a 0,02 e 0,01% p/p. Todas reações foram efetuadas a 200°C e a 30 rpm. Corridas em "branco" foram efetuadas para verificar se a contribuição da degradação por cisalhamento era significativa. O procedimento utilizado pode ser visualizado no Esquema I.

Esquema I. Esquema do procedimento utilizado na degradação de polipropileno por extrusão reativa.



Caracterização

Determinação do índice de fluidez

As determinações do índice de fluidez foram efetuadas em um plastômetro de extrusão "Custom Scientific Instruments Inc." padronizado de acordo com a Norma ASTM D1238-79. [4]. O procedimento A e a condição L da Norma ASTM foram rigorosamente seguidos. Para a análise de produtos com vazão maior

que 10 g/min., utilizou-se um "plug" na matriz capilar durante os seis primeiros minutos de pré-aquecimento. As medidas foram efetuadas a 230°C. Os valores de índice de fluidez tabelados correspondem a uma média de dez determinações.

Determinação da viscosidade em cisalhamento

As curvas de viscosidade foram obtidas utilizando-se um reômetro capilar Instron, Modelo 3211, e uma matriz capilar com razão L/D igual a 40 e diâmetro igual a 0,051 polegadas. As análises foram efetuadas a 200°C. As taxas de cisalhamento na parede foram obtidas empregando-se a correção de Rabinowitsch [3].

Determinação da viscosidade intrínseca

A determinação da viscosidade intrínseca do polipropileno e dos produtos de degradação foi efetuada em decalina a 135°C, utilizando-se um viscosímetro Ubbelohde. O peso molecular viscosimétrico médio M_v foi determinado através da equação de Mark-Houwink, utilizando-se os seguintes valores para as constantes: $K = 9.4 \cdot 10^{-5}$ e $a = 0.88$ [11].

Determinação da distribuição de peso molecular dos produtos da degradação

As curvas de distribuição de peso molecular apresentadas neste trabalho foram obtidas utilizando-se um cromatógrafo "Waters 150C", equipado com um detetor de índice de refração e um detetor viscosimétrico, em triclorobenzeno a 145°C, a um fluxo de 1 ml/min. Maiores detalhes quanto ao método utilizado podem ser encontrados em publicação anterior [12].

Determinação da temperatura de fusão e de cristalização dos produtos de degradação

A temperatura de fusão e de cristalização dos polímeros foram obtidas através do equipamento de análise térmica "Perkin Elmer 7 Series Thermal Analysis System". Utilizou-se 7 mg de polímero em todas as análises, e taxas de aquecimento e resfriamento iguais a 10°C/min.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados da determinação do índice de fluidez do PRO-FAX 6631 e dos produtos das reações de degradação são apresentados na Tabela 1. As medidas referentes aos ensaios em branco são também apresentadas. Estes ensaios foram efetuados para avaliar a contribuição do cisalhamento no processo de degradação em etapas. Cada dado tabelado corresponde a uma média de dez determinações.

Os resultados obtidos foram bastante reprodutíveis, indicando a ausência de degradação térmica durante as

Tabela 1. Índice de fluidez do polipropileno (PRO-FAX 6631) e dos produtos da degradação controlada

Amostra	Índice de fluidez (g/10 min)
PP	1,59 ± 0,07
Branco 1	1,50 ± 0,07
Produto 1	5,49 ± 0,24
Branco 2	5,93 ± 0,26
Produto 2	15,06 ± 0,47
Branco 3	15,51 ± 0,40
Produto 3	22,21 ± 0,46
Produto 4	12,51 ± 0,36
Produto 5	18,73 ± 0,64

análises. Os resultados demonstram também que a degradação mecânica não foi significativa nas condições de reação estudadas.

A correlação do índice de fluidez com a concentração de iniciador é apresentada na Figura 1.

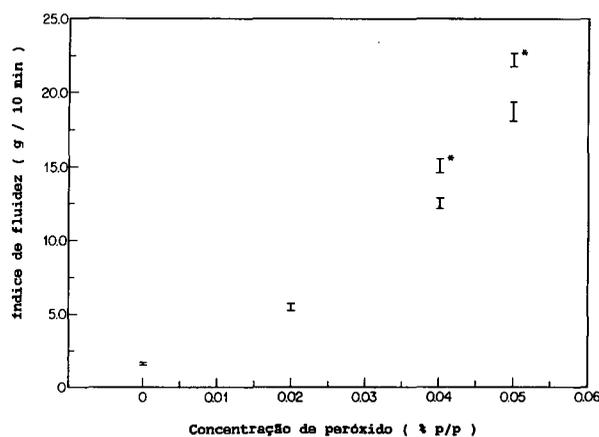


Figura 1. Variação do índice de fluidez do polipropileno com a concentração de peróxido - (*) Dados correspondentes aos produtos obtidos através da degradação efetuada em etapas.

O índice de fluidez do polipropileno aumentou com a concentração de peróxido, em consequência da degradação intensiva das cadeias poliméricas. Valores mais altos foram obtidos quando a degradação foi efetuada em etapas, provavelmente devido à maior eficiência do peróxido neste processo, já que concentrações menores de iniciador são utilizadas em cada etapa.

A análise da Figura 1 demonstra que a correlação entre o índice de fluidez e a concentração de peróxido pode ser considerada uma reta a partir da concentração igual a 0,02 p/p. O coeficiente angular obtido foi igual a 428, com um desvio padrão estimado igual a 67, para o processo em uma única etapa, e 549 com um desvio

padrão estimado igual a 42 para o processo efetuado em etapas.

Estes resultados apresentam boa concordância com os resultados obtidos por Fritz [6], que obteve uma correlação linear entre índice de fluidez e concentração de iniciador em toda faixa analisada (0 a 0,1% p/p). Fritz [6], entretanto, efetuou a degradação empregando como polímero de partida, polipropileno com índice de fluidez igual a 3,3 g/10min., ou seja, maior do que o do polímero utilizado neste trabalho. Sendo assim, a ausência de linearidade no início da curva (Figura 1), provavelmente pode ser explicada pela maior diferença estrutural entre o polipropileno e os produtos degradados, assim como pela presença de efeitos elásticos mais fortes no início da medida.

Os valores de índice de fluidez, entretanto não explicam que mudanças estruturais teriam causado a obtenção de valores comparativamente maiores para os produtos obtidos através da degradação em etapas.

A análise das curvas de distribuição de peso molecular (Figura 2), demonstra que a polidispersão dos produtos obtidos, variando-se o processo de degradação e utilizando uma concentração de peróxido igual a 0,05% p/p praticamente não varia. As diferenças observadas no índice de fluidez são decorrentes, neste caso, de uma redução no peso molecular médio.

As curvas de viscosidade (Figura 3) mostram que a tendência com que a viscosidade diminui é similar à tendência com que o índice de fluidez aumenta.

Estas curvas além de indicarem a diminuição da viscosidade do polipropileno com a degradação, demonstram também que o grau de pseudo-plasticidade

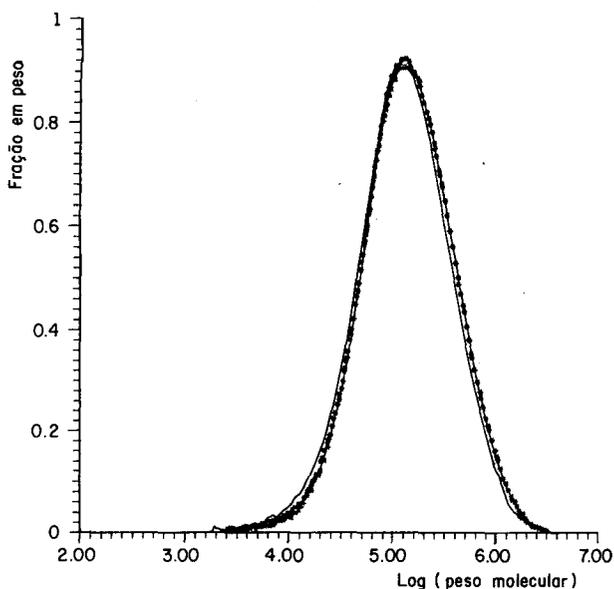


Figura 2. Curvas de distribuição de peso molecular dos polipropilenos degradados obtidos utilizando-se uma concentração de peróxido igual a 0,05% p/p - (*) Dados correspondentes ao produto obtido através da degradação efetuada em etapas.

tende a diminuir com o aumento da degradação [11]. A obtenção de dados, em taxas de cisalhamento mais baixas, seria recomendável para a investigação mais rigorosa da influência do peso molecular e da distribuição de peso molecular nas propriedades reológicas de amostras de polipropileno degradado.

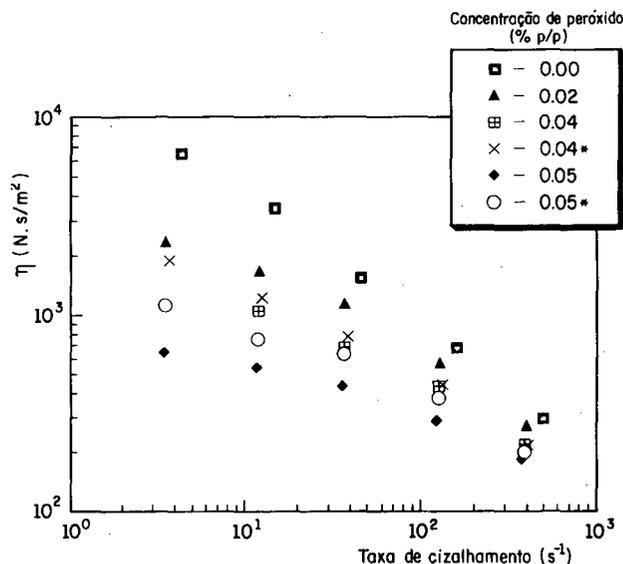


Figura 3. Curvas de viscosidade dos polipropilenos - (*) Dados correspondentes aos polipropilenos obtidos através da degradação efetuada em etapas

A correlação do peso molecular viscosimétrico médio, M_v com o índice de fluidez dos polímeros analisados (Figura 4) mostra que o M_v diminui com o aumento do índice de fluidez, como seria esperado, já que o processo de degradação envolve preferencialmente a cisão das moléculas maiores. Uma correlação linear, como a obtida por Ryu et al. [8], entretanto, não foi observada.

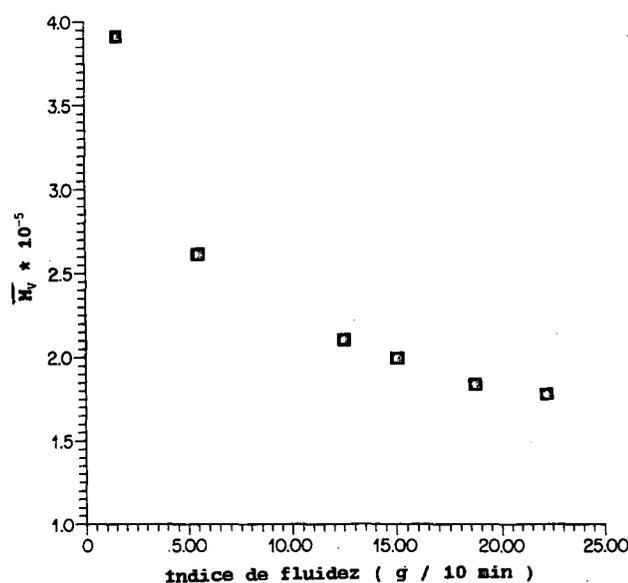


Figura 4. Variação do peso molecular viscosimétrico médio (M_v) com o índice de fluidez

Este trabalho porém, não pode ser comparado sem restrições com o desses autores, pois eles conduziram os seus experimentos em batelada num misturador Haake.

Correlações entre o índice de fluidez e temperaturas de fusão e cristalização (Figura 5) demonstram que essas propriedades térmicas não sofrem grande variação durante a degradação. Estes resultados estão de acordo com os resultados apresentados por Tzoganakis et al [10].

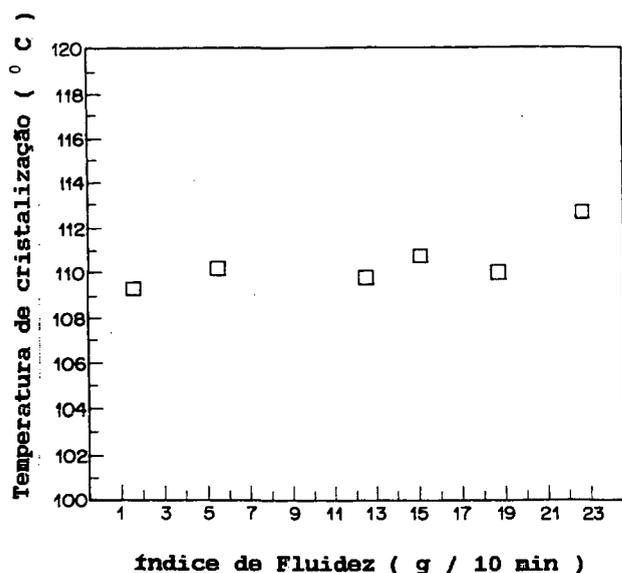
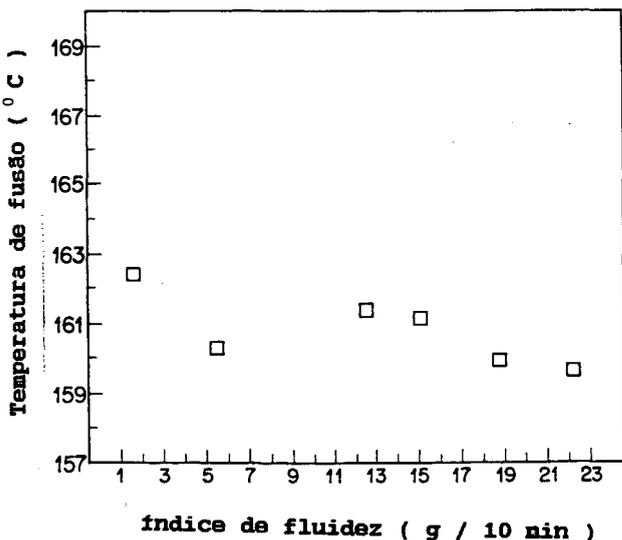


Figura 5 - Variação da temperatura de fusão e cristalização dos polipropilenos com o índice de fluidez

A reação de degradação ocorre na região amorfa, portanto, a cristalinidade do polímero não sofre grandes alterações na faixa de degradação estudada. Foi observado, entretanto, que a endoterma de fusão apresentou um alargamento e maiores irregularidades com o aumento da degradação indicando uma maior

distribuição de tamanhos dos cristais nos produtos obtidos. Diferenças morfológicas entre o polímero virgem e os produtos degradados, que podem causar diferenças nas propriedades físicas dos polímeros obtidos, podem portanto ser esperadas.

Estes resultados demonstram que determinações do índice de fluidez são extremamente úteis para acompanhar os processos de degradação controlada de polipropileno, já que envolvem uma técnica simples e rápida de medida. A quantidade de informações obtidas, entretanto é limitada, além do que correlações com propriedades dos polímeros podem ser perigosas, visto que essas são dependentes de vários outros fatores já mencionados neste trabalho.

CONCLUSÃO

A determinação do índice de fluidez é uma ferramenta útil para o acompanhamento dos processos de degradação de polipropileno, entretanto correlações desse parâmetro com propriedades dos polímeros devem ser efetuadas de forma extremamente cuidadosa, uma vez que o índice de fluidez é afetado por um grande número de variáveis.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] SWUANDA, D. - "The reactive extrusion of polypropylene", Master of Applied Science Thesis, Dept. of Chem. Eng. and Appl. Chem., Univ. of Toronto (1987)
- [2] RUDIN, A.; SCHREIBER, H.P. - SPE Journal, 534-540 (1964)
- [3] SOUSA, J.A. - "Reometria Capilar de Polímeros", Universidade Federal de São Carlos, SP, (1991) (Curso de caracterização de polímeros através de técnicas experimentais).
- [4] ASTM-D 12388, "Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer"- 1986 Annual Book of ASTM Standards, Part 35, ASTM, Philadelphia (1986).
- [5] SWANDA, D.; LEW, R.; BALKE, S.T. - J. Appl. Polym. Sci., 35, 1019-1032 (1988).
- [6] FRITZ, H.G.; STOHRER, B. - Int. Polymer Processing 1, 31-41 (1986).
- [7] TZOGANAKIS, C.; VLACHOPOULOS, J.; HAMIELEC, A.E. - Polym. Eng. Sci., 28(3), 170-180 (1988).
- [8] RYU, S.H.; GOGOS, C.G.; XANTHOS, M. - ANTEC, 879-882 (1989).
- [9] BELLACENE, M.; BOUNAFA, N. - ANTEC, 720-722 (1991)
- [10] TZOGANAKIS, C.; VLACHOPOULOS, J.; HAMIELEC, A.E. - Polym. Eng. Sci., 29(6), 390-395 (1989).
- [11] ROCHA, M.; COUTINHO, F.M.B.; BALKE, S.T. - Polymer Testing (em impressão).
- [12] ROCHA, M.; COUTINHO, F.M.B.; BALKE, S.T. - Polímeros: Ciência e Tecnologia ano IV, nº 2, 1994.