

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

MARIELE KAIPERS STOCKER

MODIFICAÇÃO DA OPACIDADE DE COPOLÍMERO HETEROFÁSICO DE POLIPROPILENO

Porto Alegre

2019

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



MODIFICAÇÃO DA OPACIDADE DE COPOLÍMERO HETEROFÁSICO DE POLIPROPILENO

MARIELE KAIPERS STOCKER
LICENCIADA EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA
E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Março, 2019



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul

ESCOLA POLITÉCNICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

MODIFICAÇÃO DA OPACIDADE DE COPOLÍMERO HETEROFÁSICO DE POLIPROPILENO

MARIELE KAIPERS STOCKER

LICENCIADA EM QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF(a). DR(a). Nara Regina de Souza Basso

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Março, 2019**

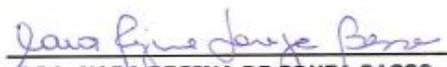


Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
 ESCOLA POLITÉCNICA
 PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

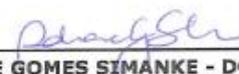
Modificação da opacidade de copolímero heterofásico de polipropileno.

CANDIDATA: MARIELE KAIPERS STOCKER

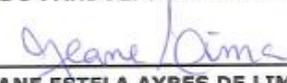
Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.


 DRA. NARA REGINA DE SOUZA BASSO - ORIENTADORA

BANCA EXAMINADORA


 DRA. ADRIANE GOMES SIMANKE - DO CENTRO DE TECNOLOGIA E INOVAÇÃO - BRASKEM S.A.


 DR. CARLOS LEONARDO PANDOLFO CARONE - FEEVALE - UNIVERSIDADE FEEVALE


 DRA. JEANE ESTELA AYRÉS DE LIMA - PGETEMA - PUCRS

PUCRS

Campus Central
 Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 32 - Sala 505 - CEP: 90619-600
 Telefone: (51) 3363.4059 - Fax: (51) 3320.3625
 E-mail: engenharia.pg.materiais@pucrs.br
 www.pucrs.br/politecnica

*A mente que se abre a uma nova
ideia, jamais retornará ao seu
tamanho original.*
(Albert Einstein)

DEDICATÓRIA

Dedico o meu trabalho aos meus filhos Katharina e Mathias que são a motivação para que eu nunca desista dos meus e dos nossos sonhos, também dedico ao meu marido Carlos que me apoiou no caminho para alcançar este sonho.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela concessão da bolsa.

À minha orientadora professora Nara Regina de Souza Basso pela dedicação e apoio para realização deste trabalho.

À minha família por me apoiar nos momentos em que precisei estar ausente.

Aos colegas da Braskem Márcia Pires, Adriane Gomes Simanke, Gabriela Fagundes Correia e a Adriana Florisbal Volkveis pelas colaborações dadas no desenvolvimento deste trabalho.

À Braskem por me disponibilizar os equipamentos e tempo necessário a realização deste trabalho.

A todos professores da PUCRS, especialmente aos do programa de pós-graduação.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	5
AGRADECIMENTOS	6
SUMÁRIO	7
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE QUADROS.....	13
LISTA DE ABREVIATURAS.....	14
LISTA DE SÍMBOLOS.....	16
RESUMO	17
ABSTRACT	18
1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS	21
2.1. Objetivos Específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
3.1. Breve história dos polímeros	22
3.2. Conceitos importantes	23
3.3. Polipropileno	25
3.4. Copolímero Heterofásico de polipropileno.....	27
3.5. Cristalinidade e cristalização	32
3.6. Agentes Nucleantes	35
3.7. Graftização.....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	44
4.1. Copolímero heterofásico de polipropileno	44
4.2. Ácido itacônico.....	45
4.3. Peróxido.....	45
4.4. Sal itaconato de sódio – Obtenção e uso como agente nucleante.....	45
4.5. Outros reagentes.....	46
4.6. Extrusão reativa – graftização ácido itacônico	47

4.7. Preparação dos padrões para FTIR	48
4.8. Quantificação % graftização do ácido itacônico – FTIR	48
4.9. Neutralização do ácido graftizado com NaOH em solução	49
4.10. FRX – Teor de ácido itacônico neutralizado	49
4.11. Quantificação do teor de eteno da fase EPR por FTIR	50
4.12. Ressonância Magnética Nuclear	50
4.13. Calorimetria Exploratória Diferencial	51
4.14. Microscópio Óptico de Luz Polarizada com Estágio de aquecimento e resfriamento.....	51
4.15. Análise de Opacidade (Haze)	52
4.16. Microscopia de Força Atômica	52
4.17. Microscopia Eletrônica Varredura	53
4.18. Análises dinâmico-mecânicas (DMA).....	53
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1. FTIR	55
5.1.1. FTIR de amostra graftizada x amostra graftizada e neutralizada	56
5.1.2. Curva padrão de calibração - FTIR.....	58
5.1.3. Quantificação do % de graftização ácido itacônico.....	61
5.2. Testes de extrusão reativa	61
5.3. Quantificação do teor de eteno em copolímeros heterofásicos	63
5.4. FRX	64
5.5. RMN C ¹³	65
5.6. MEV – Caracterização do sal de Itaconato de sódio (ItNa).....	67
5.7. DSC e % de Opacidade (Haze)	68
5.8. MOLP	70
5.9. AFM.....	75
5.10. DMA	78
6. CONCLUSÕES	79
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	81
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.3.1. Representação das diferentes conformações espaciais do PP. Imagem cedida pela Braskem S.A.	25
Figura 3.3.2: Representação da estrutura helicoidal do polipropileno ^[10]	27
Figura 3.4.1: Processo SHERIPOL de polimerização do copolímero de impacto ^[1]	28
Figura 3.4.2: Representação da estrutura do copolímero heterofásico ^[1]	29
Figura 3.4.3: Representação das diferentes estruturas e composições encontradas no domínio de borracha do copolímero heterofásico ^[9]	30
Figura 3.4.4: Modelo de estrutura proposta para os blendas físicas iPP+ EPR e iPP+ EPR+PE ^[1]	30
Figura 3.4.5: Modelo de estrutura proposta para os copolímeros heterofásico de polipropileno ^[1]	31
Figura 3.5.1: Esferulito de iPP visto através do microscopia óptica de luz polarizada e modelo das cadeias dobradas que formam o esferulito ^[11,13]	33
Figura 3.6.1: Representação do processo de cristalização de uma matriz polimérica na ausência e na presença de um agente nucleante ^[11]	36
Figura 3.6.2: Imagens obtidas por MEV mostram a morfologia da estrutura supermolecular da matriz e a dispersão das partículas de EPR para: (a) IPC, (b) IPC/0,02% TMB-5, (c) IPC/0,05% TMB-5, (c1) alta magnificação IPC/0,05% TMB-5, (d) IPC/0,1% TMB-5, (d1) alta magnificação IPC/0,1% TMB-5 ^[26]	38
Figura 3.6.3: Esquema da alteração da fase do EPR no IPC. (a) IPC sem NX8000 e (b) IPC com NX8000 ^[28]	39
Figura 3.7.1 Mecanismo proposto de graftização do ácido itacônico na cadeia polimérica ^[29]	41
Figura 4.2.1 Fórmula estrutural do ácido itacônico ^[37]	45
Figura 4.18.1 Esquema do ensaio de DMA.	54
Figura 5.1.1. Espectro de FTIR do ácido itacônico em pastilha de KBr.	55

- Figura 5.1.1.1. Espectro de FTIR das amostras: CPgAit amostra pós purificação espectro na cor vermelha e amostra CPgAit neuttalizado – espectro de cor roxa.56
- Figura 5.1.1.2. Proposta de reação da transformação do ácido itacônico graftizado em anidrido itacônico ^[29].57
- Figura 5.1.2.1. Janela do FTIR indicando área de integração da região da carbonila total (anidrido + ácido itacônico).....59
- Figura 5.1.2.2. Dados das leituras e Curva Padrão FTIR para cálculo do % graftização do ácido itacônico em copolímeros heterofásicos.60
- Figura 5.3.1. Espectros de FTIR – Região característica a borracha EPR (720 e 730cm⁻¹).64
- Figura 5.5.1. Espectros de RMN de C13 das amostras CP comercial e CPgAit neutralizado.....66
- Figura 5.6.1. MEV sal de Itaconato de sódio: (a) Magnificação 20.000x, (b) Magnificação 40.000x e (c) Magnificação 80.000x67
- Figura 5.6.2. MEV sal Itaconato de sódio: Magnificação 400x.....68
- Figura 5.8.1. Imagens MOLP em placa de aquecimento com ampliação 200x, após 8min em isoterma em 142°C. Imagem (a) CP esferas (b) CP comercial, (c) CPgAit após purificação e (d) CPgAit neutralizado.....71
- Figura 5.8.2. Imagens da lupa - corpos de prova crio-ultamicrotomado para análise de AFM (a) CPgAit após purificação (b) CPgAit neutralizado NaOH.72
- Figura 5.8.3. Imagens MOLP em placa de aquecimento com ampliação 200x, após 8min em isoterma em 142°C do CPgAit neutralizado, evidenciando morfologia de estrutura α e β73
- Figura 5.8.4. Imagens MOLP em placa de aquecimento com ampliação 200x, após 2min em isoterma em 142°C. Imagem (a) CP esferas, (b) CP comercial, (c) CPgAit após purificação e (d) CPgAit neutralizado.....74
- Figura 5.8.5. Imagens MOLP em placa de aquecimento com ampliação 200x, após 2min em isoterma em 142°C da amostra CP esferas.75
- Figura 5.9.1. Imagens de fase do AFM (a) CP comercial, (b) CPgAit após purificação e (c) CPgAit neutralizado NaOH. Área varrida: 400 μ m².75

Figura 5.9.2. Imagens de fase do AFM (a) CP comercial, (b) CPgAit pós purificação e (c) CPgAit neutralizado NaOH. Área varrida: $25\mu\text{m}^2$76

Figura 5.9.3. Imagens de fase do AFM (a) Esferas de CP, (b) CPgAit pós purificação e (c) CPgAit neutralizado NaOH. Área varrida: $25\mu\text{m}^2$77

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1.1 Propriedades típicas do material copolímero heterofásico.....	44
Tabela 4.5.1. Outros solventes e reagentes utilizados no trabalho.....	47
Tabela 4.6.1. Condições de extrusão.....	48
Tabela 5.2.1. Resultados de otimização da extrusão reativa com ácido itacônico ...	62
Tabela 5.3.1. Resultados de % eteno via curva FTIR (Basell).....	64
Tabela 5.5.1. Resultados RMN de C13 para comparação composicional	66
Tabela 5.7.1. Resultados de DSC e % Opacidade das amostras.....	69
Tabela 5.10.1. Resultados de DMA das amostras CP esferas, CP comercial e CPgAit.....	78

LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Cadeias macromoleculares em homopolímeros e copolímeros ^[2].....24

Quadro 5.1.1.1. Bandas observadas em amostras graftizadas com ácido itacônico ^[29].....58

LISTA DE ABREVIATURAS

AFM	Microscopia de Força Atômica
Ait	Ácido itacônico
BDT	Transição de temperatura frágil-dúctil
cEP	Copolímero eteno-propeno cristalino
CP	Copolímero heterofásico
CPgAit	Copolímero heterofásico graftizado com ácido itacônico
CPgAitNa	Copolímero heterofásico graftizado com sal itaconato de sódio
CPItNa	Copolímero heterofásico com sal itaconato de sódio como nucleante
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DRX	Difração de Raios-X
DMA	Análises dinâmico-mecânicas
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersa
EP	Copolímero eteno-propeno
EPR	Borracha de eteno-propeno
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
FRX	Fluorescência de raio-X
IC=O	Índice de carbonila
IPC	Copolímero de impacto
ItNa	Sal de itaconato de sódio
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo
NaOH	Hidróxido de sódio
KBr	Brometo de potássio
MOLP	Microscopia óptica de luz Polarizada
PP	Polipropileno
PPR	Copolímero randômico de polipropileno
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
ODCB	Orto-dicloro benzeno
rEP	Copolímero randômico eteno-propeno
RMN C ¹³	Ressonância nuclear de carbono 13
TREF	Fracionamento por Eluição com Aumento de Temperatura

TCE-d	Tetracloroetano deuterado
XRD	Difração de raios-X
WAXS	Difração de raios-X de alto ângulo
2D WISE	Técnica de interpretação de resultados em 2 dimensões

LISTA DE SÍMBOLOS

T_f	Temperatura de fusão, expressa em °C
T_g	Temperatura de transição vítrea, expressa em °C
T_{m1}	Temperatura da primeira fusão, expressa em °C
T_{m2}	Temperatura da segunda fusão, expressa em °C
%Xc	Percentual de cristalinidade
ΔH_f	Entalpia de fusão, expressa em J/g
ΔH_0	Entalpia de fusão teórica, expressa em J/g

RESUMO

STOCKER K., Mariele. **Modificação da Opacidade de Copolímero Heterofásico de Polipropileno**. Porto Alegre. 2019. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

Os copolímeros heterofásicos, ou copolímeros de impacto são obtidos em reatores sequenciais, em que no primeiro reator se obtém o polipropileno (PP) como matriz e no segundo reator obtém-se um copolímero de eteno-propeno, a fase borracha (EPR). A fase borracha proporciona ao material ótimas propriedades de impacto, mas o torna mais opaco quando comparado ao PP homopolímero. A diminuição da opacidade dos copolímeros de impacto é uma propriedade desejada para a aplicação em embalagens rígidas e flexíveis. Este estudo tem por objetivo testar diferentes metodologias para modificação do processo de cristalização e da morfologia da fração borracha do copolímero de heterofásico para obter diminuição de sua opacidade. O polímero fornecido pela Braskem S.A que foi utilizado neste trabalho possui Índice de fluidez de 26g/min (230°C/2,16Kg), densidade de 0,900g/cm³ e Opacidade média de 90% para o produto comercial. Os processos avaliados para obter diminuição da opacidade foram: a) Graftização do ácido itacônico na cadeia polimérica através de extrusão reativa; b) Neutralização com hidróxido de sódio do polímero graftizado com ácido itacônico para obter o sal itaconato de sódio graftizado na matriz polimérica; c) Dispersão do sal sintetizado de itaconato de sódio como um agente nucleante. As técnicas utilizadas para caracterização dos materiais foram: DSC, MOLP, AFM, FTIR, RMN, FRX, Percentual de Opacidade (Haze) e DMA. O processo de neutralização do ácido itacônico graftizado no polímero conferiu ao material resultados de opacidade de 42%, o que significa uma redução da opacidade de 53% em comparação ao produto comercial.

Palavras-Chaves: (copolímero heterofásico de eteno-propeno (EPR), graftização, itaconato de sódio, agente nucleante).

ABSTRACT

STOCKER K., Mariele. **Modification of Opacity of Heterophasic Polypropylene Copolymer**. Porto Alegre. 2019. Master/PhD Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

Heterophasic copolymers, or impact copolymers are obtained in sequential reactors, in which the polypropylene (PP) is obtained in the first reactor as matrix and the rubber phase of ethene-propene (EPR) is obtained in the second reactor. The rubber phase provides great impact properties to the material, but it makes it more opaque when compared to PP homopolymer. The opacity reduction of impact copolymers is a desired property for the application in rigid and flexible packaging. The objective of this study is to test different methodologies for modifying the crystallization process and rubber fraction of the heterophasic copolymer to achieve opacity reduction. The polymer provided by Braskem S.A used in this study has a flow rate of 26 g/min (230°C/2,16Kg), density of 0,900g/cm³ and average opacity of 90% for the commercial product. The processes studied to obtain opacity reduction were: a) Grafting of itaconic acid in the polymer chain through reactive extrusion; b) Neutralization with sodium hydroxide of the polymer grafted with itaconic acid to obtain the sodium itaconate salt grafted in the polymer matrix; c) Dispersion of the synthesized sodium itaconate salt as a nucleating agent. The techniques used for characterization of the materials were: DSC, MOLP, AFM, FTIR, RMN, XRF, Haze Percent and DMA. The neutralization process of grafted itaconic acid gave the material opacity results of 42%, which means an opacity reduction of 53% comparing to the commercial product.

Key-Words: (heterophasic copolymer of ethene-propene (EPR), grafting, sodium itaconate, nucleating agent).

1. INTRODUÇÃO

O polipropileno é um termoplástico semicristalino que devido a sua estereoregularidade estrutural possui um balanço de propriedades com características muito importantes para as mais diversas aplicações. São exemplos de ótimas propriedades para os polipropilenos: facilidade de processamento e moldagem, elevada rigidez, baixa densidade, resistência química a umidade.

A natureza semi-cristalina dos polipropilenos permite que suas propriedades físicas e mecânicas sejam controladas através da estrutura molecular, distribuição de massa molar, teor e distribuição de comonômero, grau de cristalinidade e morfologia. A adequação das propriedades pode ser realizada através de copolimerização, formando copolímeros aleatórios ou em blocos, dentre eles os copolímeros heterofásicos. O uso de aditivos como agentes nucleantes ou cargas também são recursos utilizados pela indústria para conferir melhorias nas propriedades dos polipropilenos.

A utilização dos agentes nucleantes possuía interesse em melhorar a transparência dos polímeros, mas atualmente a atenção dos novos desenvolvimentos são com relação a melhorias de propriedades mecânicas ou para reduzir tempo de ciclo de processamento. Neste trabalho o foco é obter maior transparência em um material de partida com boas propriedades de impacto uma vez que o mercado de embalagem requer cada vez mais que seja possível visualizar o produto que está embalado, como em embalagens onde os alimentos são fracionados: frutas cortadas, ou alimentos frescos, exemplo de doces caseiros (ambrosia, arroz doce...).

Para se obter um balanço entre propriedades como uma ótima resistência ao impacto e transparência em polipropilenos requer a utilização de um copolímero heterofásico e utilização de recursos que realizem modificações na sua cristalinidade e na morfologia para torná-lo mais transparente, pois a característica

de sua polimerização o torna o mais opaco dos polipropilenos e o de maior resistência ao impacto dentre a família dos polipropilenos.

Os copolímeros heterofásicos são polímeros obtidos em etapas sequenciais de polimerização: no primeiro reator se obtém o polipropileno (PP) como matriz e no segundo reator obtém-se um copolímero chamado de borracha de eteno-propeno (EPR) – sigla do Inglês: Ethene-propene Rubber. Os copolímeros heterofásicos também são chamados de copolímeros de impacto (IPC) – sigla do Inglês: Impact Polipropylene Copolymer.

Modificações físico-químicas de um copolímero heterofásico a fim de obter maior transparência para este material é o objetivo deste trabalho.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é investigar metodologias capazes de modificar a propriedade de transparência de um copolímero heterofásico de polipropileno, visando a aplicação em embalagens onde esse requisito é desejado ou requerido.

2.1. Objetivos Específicos

- ✓ Modificar a resina original através de três processos diferentes que causam modificações na cristalinidade e na morfologia da fase borracha de um copolímero heterofásico de polipropileno. São estes os processos:
 - Graftizar o ácido itacônico via extrusão reativa na cadeia polimérica do copolímero heterofásico.
 - Graftizar o ácido itacônico via extrusão reativa no copolímero heterofásico e neutralizar o ácido graftizado com hidróxido de sódio via solubilização do material.
 - Dispersar o sal de itaconato de sódio como um agente nucleante no copolímero heterofásico.
- ✓ Caracterizar as modificações estruturais e morfológicas das amostras, através das técnicas: DSC, AFM, MOLP, FTIR, RMN, FRX, Percentual de Opacidade (Haze) e DMA.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Breve história dos polímeros

O início da história dos polímeros pode ser datado na década de vinte, quando o alemão Herman Staudinger supôs que a alta viscosidade de alguns materiais poderia ser o reflexo de um alto peso molecular. A base de sua teoria seria que essas substâncias eram constituídas por longas cadeias de átomos unidas por ligações covalentes, como consequência da repetição de unidades menores. No início dos anos 30, a grande maioria dos cientistas conhecia a estrutura molecular dos polímeros e foi a partir daí que a ciência dos materiais poliméricos começou a prosperar ^[1].

A reação química que gera os polímeros é chamada de polimerização. Em 1931 Carothers complementou esse conceito acrescentando que a polimerização é uma reação funcional, capaz de continuar indefinidamente. Ziegler em 1929 observou na reação do estireno e do 1-metilestireno que o grupo terminal ativo apresentava um tempo de vida indefinido, ou seja, a espécie química em crescimento vai incorporando novas moléculas de monômero indefinidamente. Szwarc em 1956, ao estudar polimerizações aniônicas, denominou este tipo de espécies como: polímeros vivos ^[2].

Ainda em 1930, os laboratórios da ICI (Imperial Chemical Industries) descobriram que o etileno polimerizava sob pressão e altas temperaturas, formando um material chamado polietileno (PE). Karl Ziegler e italiano Giulio Natta, conduziram várias pesquisas e provaram que a distribuição espacial dos substituintes sobre o monômero poderia ser controlada via catalisadores $TiCl_4/Et_2AlCl$. Os polímeros obtidos com este tipo de catalisador tinham características diferentes. Para o caso específico de polipropileno este tipo de catalisador gera um tipo de polímero conhecido como polipropileno isotático que não havia sido obtido pelos métodos anteriores. Em 1953, Ziegler desenvolveu o polietileno e, em 1954,

Natta desenvolveu o polipropileno, dois dos plásticos mais utilizados hoje em dia. Em 1963, esses dois cientistas dividiram o Prêmio Nobel de Química por seus estudos sobre polímeros [1].

A década de 50-60 foi o período de consolidação da indústria de polímeros, neste período foram desenvolvidos os processos de aplicação de polimerização que empregam mais de um tipo de monômero, obtendo-se assim os copolímeros, que são aqueles que alternavam unidades repetitivas de duas ou mais estruturas diferentes [1,3].

3.2. Conceitos importantes

As características das macromoléculas e dos polímeros, são muito mais dominantes do que aquelas que resultam da natureza química dos átomos ou grupamentos funcionais que as constituem. As propriedades decorrem de interações envolvendo segmentos intramoleculares e intermoleculares [2].

Os polímeros podem ser classificados em homopolímeros se forem compostos por um único tipo de monômero ou em copolímeros se forem formados por dois ou mais tipos diferentes de monômeros. Os monômeros de um copolímero são chamados de comonômeros. Os copolímeros podem ser classificados em diferentes tipos, dependendo da distribuição dos comonômeros na cadeia polimérica [1,2]:

- ✓ Copolímeros aleatórios ou randômicos: os comonômeros são estatisticamente distribuídos ao longo da cadeia principal.
- ✓ Copolímeros alternados: os dois comonômeros se alternam regularmente para formar a cadeia principal.
- ✓ Copolímeros de bloco: os comonômeros formam sequências longas ou blocos antes de se alternarem na cadeia principal.
- ✓ Copolímeros enxertados: a cadeia principal é formada por um tipo de comonômero e as cadeias laterais pelo outro comonômero.

Entende-se por cadeia principal a maior sequência de comonômeros no mesmo esqueleto de cadeia e as cadeias laterais são ligadas na perpendicular à cadeia principal, vide Quadro 3.1.

Quadro 3.1. Cadeias macromoleculares em homopolímeros e copolímeros [2]

Monômero	Polímero	Representação
A	Homopolímero	AAAAAAAAA
B	Homopolímero	BBBBBBBBB
A + B	Copolímero alternado	ABABABAB
A + B	Copolímero em bloco	AAABBBAAABBB
A + B	Copolímero enxertado	<pre> AAAAAAAAAAA BBB BBB BBB BBB BBB BBB </pre>
A + B	Copolímero aleatório	ABAABBBAAABABBB

Os polímeros podem ser classificados em termoplásticos e termorrígidos. Os termoplásticos sofrem fusão com o aumento da temperatura e podem ser moldados por diferentes processos, enquanto os termorrígidos não são passíveis de serem moldados pois possuem rigidez de estrutura, devido à sua estrutura química composta por ligações cruzadas (cadeias reticuladas) [2].

Os polímeros podem ter suas cadeias ramificadas de forma simples ou complexa, sendo classificados como polímeros ramificados ou lineares quando não apresentam ramificações. Cada tipo de cadeia acarreta em propriedades diferentes ao polímero, como maior ou menor cristalinidade, maior ou menor resistência mecânica [2].

Os polímeros no estado sólido podem estar no estado amorfo e no estado semicristalino. O estado amorfo não tem qualquer ordem interna, moléculas e átomos estão desordenados. As cadeias amorfas apresentam estabilidade dimensional que é caracterizada pela temperatura de transição vítrea (T_g). Acima desta T_g ocorre o amolecimento do material podendo se deformar plasticamente, enquanto abaixo dela, as cadeias poliméricas são "congeladas" em conformações praticamente fixas. No caso de um copolímero em bloco, as cadeias são constituídas por diferentes estruturas químicas que apresentam diferentes valores de T_g correspondentes aos diferentes homopolímeros [2].

O estado sólido semicristalino tem propriedades intermédias entre os sólidos amorfos e cristalinos. Em um polímero semicristalino, as cadeias são orientadas numa direção preferencial, embora não atinjam uma ordem cristalina completa. O estado cristalino é caracterizado por ter uma temperatura de fusão (T_m) em que o sólido cristalino funde dando origem a um líquido viscoso [2].

3.3. Polipropileno

O polipropileno possui como monômero o propeno e é obtido através de catalisadores do tipo Ziegler-Natta. Estes são catalisadores multi-sítio, contendo vários sítios reativos. Como resultado, o polipropileno produzido pode incluir moléculas de polímero com uma ampla gama de pesos moleculares [2,3,8].

O propeno possui uma metila adjacente, e por este motivo o polipropileno pode apresentar três tipos de configuração espacial: isotática, sindiotática e atática. A diferença de configuração está relacionada com a posição da metila adjacente do monômero, que durante a polimerização se organizará espacialmente da seguinte forma, como mostra a Figura 3.3.1, dando origem as três formas do polipropileno: isotático (iPP), sindiotático (sPP) e atático (aPP) [2,3,8].

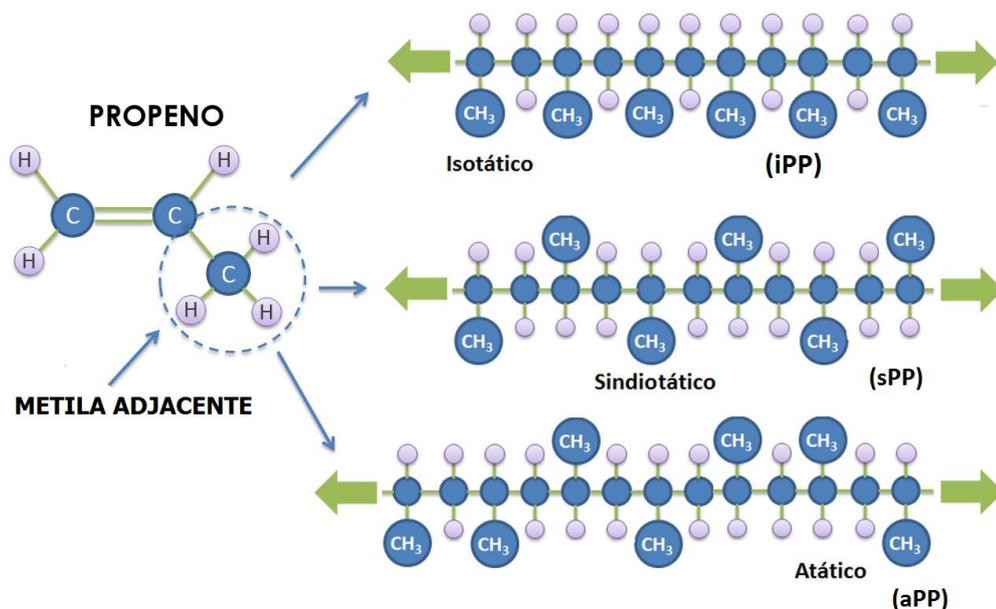


Figura 3.3.1. Representação das diferentes conformações espaciais do PP. Imagem cedida pela Braskem S.A.

No polipropileno isotático (iPP), os grupos metila adjacentes que se ramificam da cadeia do polímero estão todos do mesmo lado da cadeia principal. No polipropileno sindiotático (sPP), os grupos metila adjacentes estão em lados opostos da cadeia principal do polímero em posições alternadas. No polipropileno atático (aPP), os grupos metila adjacentes, são orientados aleatoriamente em relação a cadeia do polímero [1,3].

O índice de taticidade indica o quanto há de cada uma destas estruturas no polipropileno (iPP, sPP e aPP). Devido à sua estrutura, o polipropileno isotático tem a maior cristalinidade, resultando em boas propriedades mecânicas, como rigidez e resistência à tração. O polipropileno sindiotático é menos rígido que o isotático, mas tem melhor resistência ao impacto e transparência. Devido à sua estrutura irregular, a forma atática tem baixa cristalinidade, resultando em um material amorfo, pegajoso que é utilizado principalmente para fabricação de adesivos [3].

O polipropileno e seus copolímeros possuem uma gama muito grande de aplicações, como: peças para o interior e exterior de carros, peças duráveis e descartáveis, como cadeiras e sacolas, respectivamente.

A natureza semi-cristalina do polipropileno permite que as propriedades físicas e mecânicas sejam ajustadas a partir de uma série de variáveis, tais como: estrutura molecular, teor de distribuição de comonômero, grau de cristalinidade, massa e distribuição molecular e morfologia [11].

A cadeia polimérica do polipropileno forma um arranjo helicoidal, enquanto cristaliza, devido à presença do grupo metila adjacente. Polímeros com grupos volumosos formam uma hélice para unir os átomos próximos sem distorção das ligações ao longo da cadeia [3,4]. A Figura 3.3.2 representa estrutura helicoidal do polipropileno.



Figura 3.3.2: Representação da estrutura helicoidal do polipropileno [10].

As cadeias helicoidais dobram-se para frente e para trás para formar estruturas finas, ordenadas, semelhantes a placas ou fitas, chamadas de lamelas.

As lamelas são conectadas por regiões amorfas, chamadas “pontos de amarração”, que resultam de irregularidades na cadeia polimérica. Pontos de amarração fornecem flexibilidade e resistência ao impacto nas regiões cristalinas. O tamanho dos esferulitos em polipropileno variam de 1 a 50 μm [3].

3.4. Copolímero Heterofásico de polipropileno

Embora o polipropileno isotático (iPP) tenha sido amplamente aplicado em muitos campos devido às suas boas propriedades e baixo custo, ainda é restrito em algumas aplicações devido a sua baixa resistência ao impacto, especialmente em baixas temperaturas [7].

Por causa da importância na indústria, um grande esforço foi feito para melhorar a propriedade de impacto do iPP, como a adição de uma variedade de elastômeros, endurecimento com nanopartículas e alterações da sua forma cristalina, mas ainda assim esses processos mostraram-se insatisfatórios até o surgimento do polipropileno heterofásico ou copolímero de impacto [7,8].

Os copolímeros heterofásicos são polimerizados por catalisador esférico de TiCl_4 / MgCl_2 poroso [2,3,7,8]. Os copolímeros de impacto são produzidos em duas

etapas de polimerização incluindo homo-polimerização do propileno e subsequente copolimerização de propileno e etileno em um reator de fase gasosa gerando a fase elastomérica, chamada de borracha de EPR (*Ethene-Propene Rubber* – sigla em Inglês) [7,8,9]. A copolimerização sequencial faz com que o IPC seja um material polimérico multifásico e multicomponente com excelente propriedade de impacto [7]. Diferentes processos de produção são utilizados pela indústria petroquímica: Spheripol, Unipol, Innovene e outros. Será descrito apenas o processo Spheripol, pois o material deste trabalho é oriundo dessa tecnologia de produção.

O processo Spheripol é um dos principais processos na produção de polipropileno de impacto, vide Figura 3.4.1. Esta tecnologia utiliza dois reatores em série, o primeiro tipo Loop, funciona em suspensão, enquanto o segundo, leito fluidizado, funciona em fase gasosa. O primeiro reator é do tipo loop, no qual o catalisador e o polímero circulam em alta velocidade para que permaneçam em suspensão no diluente (o próprio propeno líquido). No segundo reator de fase gás é adicionado o polímero produzido no reator loop (polímero em forma de esferas devido a forma do catalisador). Nesta etapa as esferas com características especiais são produzidas pela adição de um comonômero, além do monômero. Após a separação do polímero obtido das correntes de propileno e a desativação do catalisador, o pó de polipropileno é enviado para extrusora onde os aditivos são adicionados e recebe a forma de pellets necessária para a distribuição comercial [2,3].

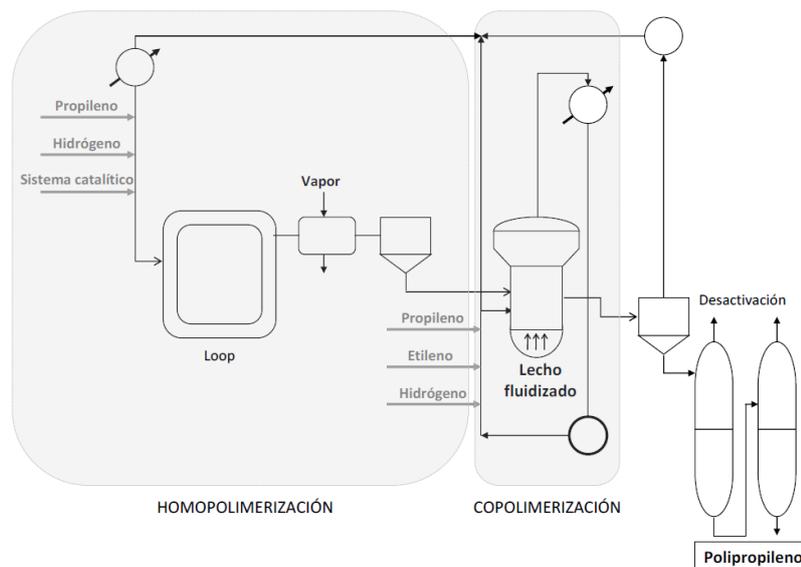


Figura 3.4.1: Processo SHERIPOL de polimerização do copolímero de impacto [1].

Segundo Ferreira [8], devido à alta reatividade do eteno no meio reacional, durante a formação da fase borracha, uma fração de polietileno cristalino se forma. Este polietileno está modificado com propeno. Através deste processo sequencial de polimerização é possível obter uma boa dispersão da borracha na matriz de polipropileno com diferentes morfologias, em que as partículas de polietileno modificado estão envoltas pela fase borracha (EPR), vide Figura 3.4.2.

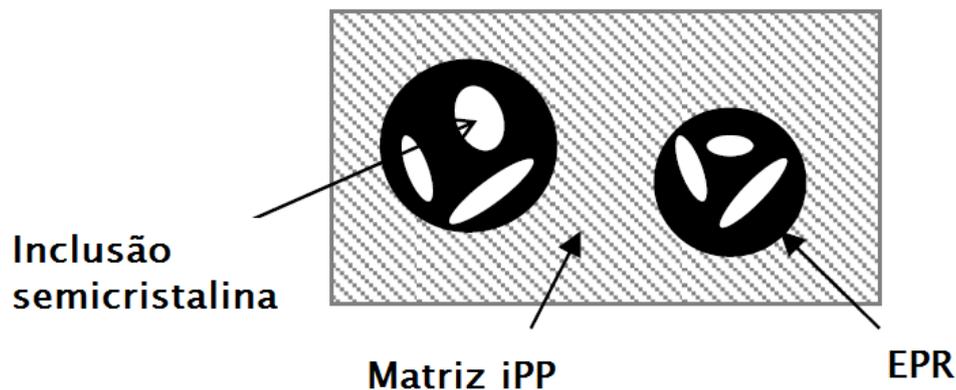


Figura 3.4.2: Representação da estrutura do copolímero heterofásico [1].

Segundo Rungswang, et al [9,22], no reator de fase gasosa, vários tipos de copolímeros de etileno-propileno (EP) são produzidos. O componente elastomérico (**EPR**) é um dos copolímeros EP gerados na reação. O EPR é um dos principais responsáveis pela melhoria da tenacidade dos copolímeros de impacto.

Além disso, são formados vários copolímeros segmentais de PE e PP em bloco com comprimentos de segmento suficientemente longos para formar uma estrutura cristalina, chamado copolímero cristalino EP (**cEP**). O **cEP** é uma mistura de bloco homo-PP e homo-PE conectada com segmentos randômicos de EP (**rEP**) em várias distribuições de composição e comprimentos de cadeia que também possuem a capacidade de cristalizar [9].

Duas fases cristalina (**cEP**) podem se formar num sistema de copolímero heterofásico, uma rica em **PP**, como ilustrado na Figura 3.4.3 e outra rica em **PE**. A representação mostra que a fase rica em **PE** fica interna à estrutura de **EPR** conectada por estruturas **rEP** e que a estrutura rica em **PP** fica na interface do **PP** matriz com o domínio de **EPR**, também conectada por estruturas **rEP** [9].

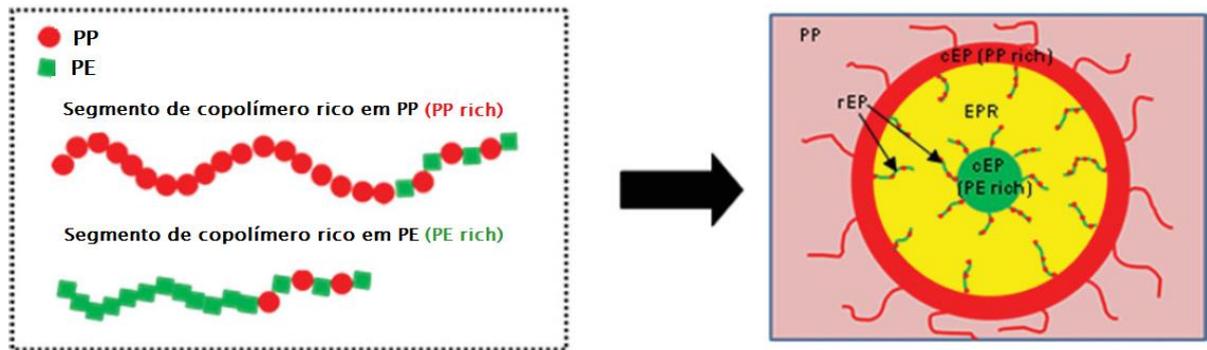


Figura 3.4.3: Representação das diferentes estruturas e composições encontradas no domínio de borracha do copolímero heterofásico [9].

Na sua tese de doutorado Fernández [1], realizou caracterizações de diferentes copolímeros heterofásicos de polipropileno e de várias blendas físicas em diferentes proporções de iPP, EPR e PE para melhor entendimento das blendas de reator – IPC. As caracterizações realizadas tiveram foco em análises de fracionamento de polímeros TREF, DSC, GPC, ^{13}C RMN no estado líquido, e espectro de 2D WISE obtidos mediante análises de ^{13}C RMN no estado sólido, assim como em resultados de Microscopia: MEV e AFM. Com as compilações dos seus resultados Fernandez [1] propôs representações, que pode ser visualizada nas Figura 3.4.4 para as blendas físicas, e Figura 3.4.5 para os copolímeros heterofásicos de polipropileno.

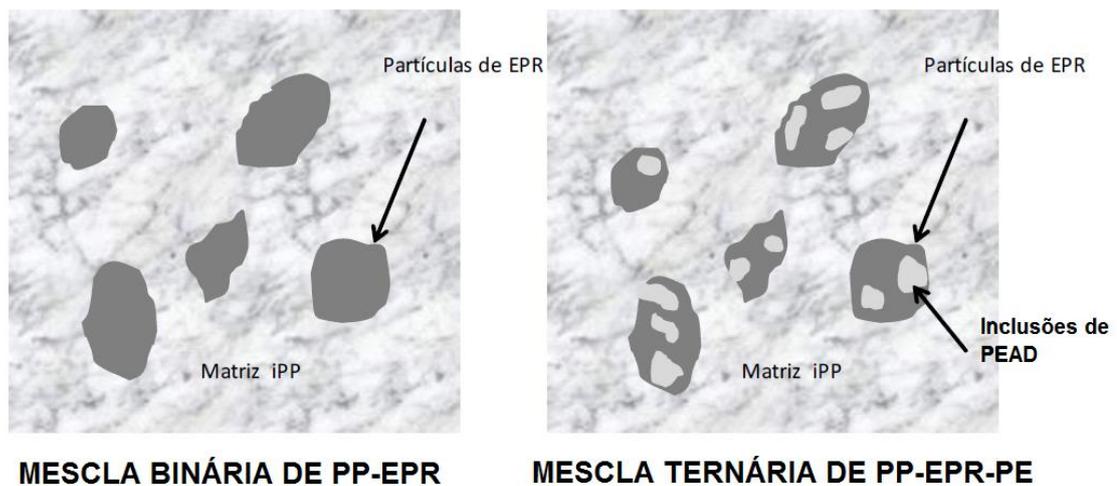


Figura 3.4.4: Modelo de estrutura proposta para os blendas físicas iPP+ EPR e iPP+ EPR+PE [1].

As misturas binárias são compostas apenas por uma matriz contínua de iPP na qual uma série de domínios de fase EPR são dispersos, enquanto a presença de uma terceira fase de PE implica sua inclusão dentro dos domínios EPR. Pelos resultados de RMN no estado sólido é possível concluir que a fase EPR está em contato com a matriz de iPP e com o PE.

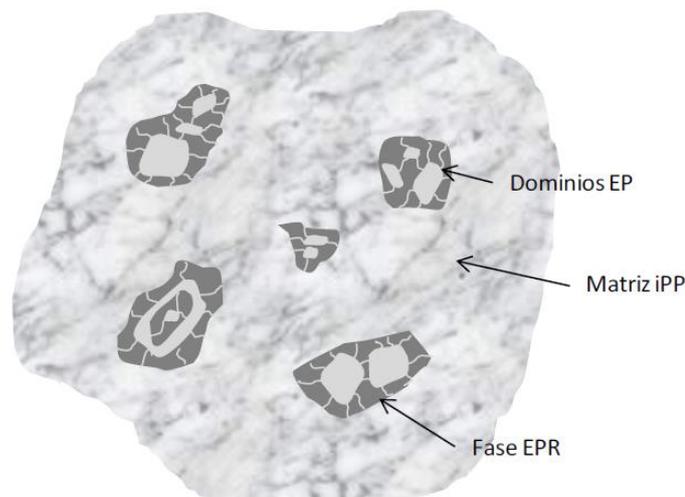


Figura 3.4.5: Modelo de estrutura proposta para os copolímeros heterofásico de polipropileno [1].

No modelo proposto por Fernández [1] para copolímeros heterofásicos de polipropileno as partículas de EPR são homoganeamente distribuídas na matriz de iPP e dentro delas é possível distinguir um ou vários domínios de EP (segmentos de copolímero de etileno-propileno) com diferentes composições com a capacidade de cristalizar. Essas estruturas cristalinas compatibilizam a matriz de iPP com os domínios EPR, melhorando assim as propriedades mecânicas dos materiais.

As diferentes composições de estruturas internas à fase EPR (domínios de borracha) estão relacionadas com as condições do meio reacional: pressão e temperatura, tipo de catalisador e principalmente a quantidade de comonômero utilizados durante o processo de polimerização sequencial. As condições do meio reacional podem ser modificadas tanto no primeiro como no segundo reator [8].

3.5. Cristalinidade e cristalização

A cristalinidade surge da estereoregularidade na estrutura molecular; irregularidades ocasionais, como ramificação durante a polimerização ou a presença de copolímeros limitam a extensão da cristalização. Polímeros semicristalinos têm alta resistência e elevada rigidez [3,4,11].

O processo de cristalização é composto por três etapas sequenciais: nucleação primária, nucleação secundária, e crescimento dos cristais. A nucleação primária é a formação dos micro-domínios ordenados no material fundido. Estes núcleos aumentam de tamanho mediante mecanismo de nucleação superficial, também chamado de nucleação secundária. Nesta etapa há o crescimento de uma nova camada na face do núcleo existente, em um processo semelhante à nucleação primária. Após este processo de formação dos núcleos, há a deposição de segmentos de cadeia na superfície do núcleo já existente, ou seja, o crescimento dos cristais. Este consiste na propagação de uma frente cristalina em um meio amorfo, formando-se então a região cristalina ou cristal [13].

A cristalização em um polímero não ocorre rapidamente como em uma substância de baixa massa molar quando a temperatura é reduzida apenas infinitesimalmente abaixo da temperatura de fusão. Essas estruturas menores apresentam cadeias estendidas que possuem o mesmo comprimento. Nos polímeros a temperatura deve ser reduzida significativamente abaixo da temperatura de fusão e o processo de cristalização, em geral, nunca é completo [11,13].

Quando a temperatura de cristalização está bem próxima da temperatura de fusão, a nucleação é bem reduzida e apenas algumas estruturas cristalinas irão se desenvolver. Em baixas temperaturas a nucleação ocorre rapidamente e uma grande quantidade de estruturas cristalinas se forma. O crescimento dos cristais pode ocorrer em uma, duas ou três dimensões e a taxa de crescimento radial é linear em qualquer temperatura [12,13].

O processo de cristalização é geralmente incompleto, porque o polímero está em um estado de líquido viscoso em que as cadeias estão fortemente entrelaçadas. É necessário um intervalo de tempo para permitir que as cadeias difundam até atingirem a ordem necessária para formação do cristal. O resfriamento rápido a

partir do estado fundido impede o desenvolvimento de cristalinidade significativa aos polímeros. A fusão dos cristais ocorre dentro de uma faixa de temperatura e a largura desta faixa é indicativa do tamanho e perfeição dos cristalitos [12,13]. Quanto mais baixa a temperatura de cristalização menores e mais imperfeitos serão os cristais formados.

Um sistema polimérico que cristaliza a partir do seu estado fundido gera um estado policristalino de morfologia bastante complexa [13,15]. Um grupo de variáveis estruturais, como: grau de cristalinidade, estrutura da região não-cristalina, distribuição da espessura do cristalito, estrutura cristalina, estrutura supermolecular, entre outras, podem ser utilizadas para controlar determinadas propriedades como resistência ao impacto, resistência térmica e química e propriedades óticas [12].

O iPP (polipropileno isotático) cristaliza-se a partir do estado fundido na forma de estruturas chamadas esferulitos. Os esferulitos são estruturas esféricas de monocristais lamelares (oriundas das dobras das cadeias poliméricas) que se orientam na direção radial a partir de um núcleo. A Figura 3.5.1 apresenta uma representação destas estruturas [4].

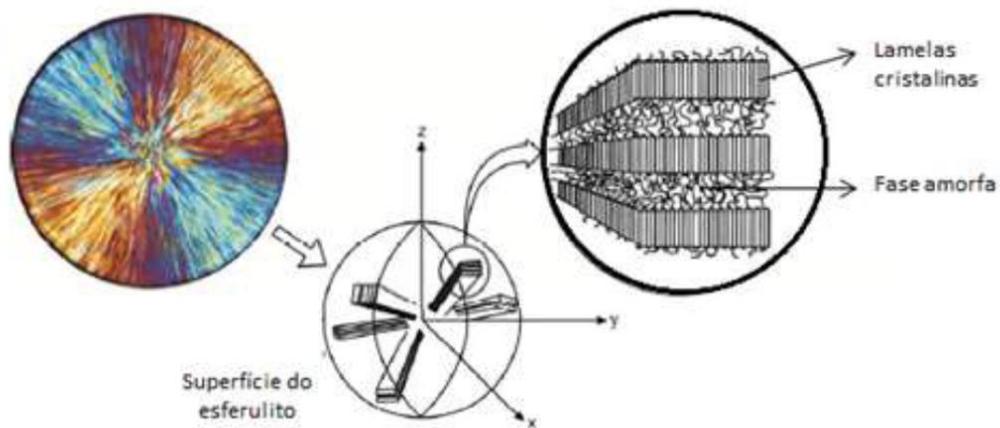


Figura 3.5.1: Esferulito de iPP visto através do microscopia óptica de luz polarizada e modelo das cadeias dobradas que formam o esferulito [11,13].

Os esferulitos são o tipo de estrutura supermolecular mais encontrada no polipropileno. Segundo Vargas [15,16] estruturas supermoleculares são agregados de cadeias dobradas (lamelas ou fibrilas), que apresentam normalmente a forma

esférica (esferulitos). Outras formas também são observadas, como: cilindritos (axialitos), hendritos (formas poligonais), quadritos (formas tetragonais) e dendritos [16,17,18,19].

O polipropileno isotático (iPP) é um polímero polimorfo, pois apesar de ter uma estrutura química simples, apresenta várias estruturas cristalinas. O polipropileno isotático apresenta quatro conformações espaciais diferentes que originam quatro fases cristalinas distintas. A geometria da célula unitária depende de vários fatores, como as condições de processamento e da taticidade [2,3]. As quatro fases do polipropileno são:

- 1) **Forma monoclinica (α -PP):** é a forma cristalina mais comum de polipropileno isotático. A estrutura cristalina desta forma se organiza em diferentes microestruturas: lamelar e esferulítica. Apresenta formação de rede cruzada (cruz de malta) [13,21] devido a sua birrefringência.
- 2) **Forma hexagonal (β -PP):** as lamelas da forma β do iPP são organizadas de maneira radial, sem mostrar a rede cruzada da forma α . É favorecida sob condições específicas de cristalização, tais como resfriamento súbito, baixos gradientes de temperatura de resfriamento, presença de agentes nucleantes específicos ou a aplicação de deformação mecânica. Esta é uma fase metaestável em relação à fase α [3,4,5,15,16].
- 3) **Forma Triclínica (γ -PP):** É a configuração espacial mais comum em copolímeros de polipropileno. As lamelas da fase γ consiste em bicamadas - o eixo da cadeia de duas camadas adjacentes é inclinado por aproximadamente 80° uns contra os outros, e é inclinado por 40° em relação a lamela normal. A cristalização de PP na fase ortorrômbica da fase gama depende fortemente aspectos específicos, como estrutura molecular e condições de cristalização como pressão (P) e temperatura (T) [23].
- 4) **Forma mesomórfica ou esmétrica (sm-PP):** A forma sm-PP representa um estado de ordem intermediária entre o estado amorfo e o estado cristalino. Esta fase apresenta uma estrutura hexagonal embora mantenha a característica de conformação helicoidal da fase α -PP. A fase sm-PP

aparece quando o polipropileno isotático é subitamente resfriado. Mesmo a fase esmética sendo estável à temperatura ambiente, pode ser transformada em α -PP se for submetida a um processo de recozimento [1,5,6].

A forma cristalográfica formada é fortemente influenciada pelas condições térmicas de cristalização, pela história térmica da resina fundida, pela pressão, pelo cisalhamento, pela tração aplicadas durante a fusão e cristalização do polímero e pela presença de materiais estranhos na resina fundida [11,15,23].

Existem os copolímeros randômicos de polipropileno (PPR), estes são obtidos através do comonômero eteno adicionados ao reator de polimerização em pequenas proporções. A simples presença do comonômero na cadeia faz com que os cristais deste copolímero sejam menores e suas propriedades óticas melhores quando comparado com o homopolímero de propeno [3,11].

3.6. Agentes Nucleantes

A nucleação em polímeros pode ser classificada como heterogênea ou homogênea. No caso da heterogênea, o processo de nucleação ocorre através da adição de uma partícula “estranha” ao polímero, processo pelo qual a maioria dos polímeros cristaliza. Partículas sólidas, impurezas e agentes nucleantes são exemplos de substâncias que podem servir como núcleos que facilitam o crescimento de um esferulito. Já a nucleação homogênea é uma ocorrência mais rara, pois ocorre em materiais altamente puros em condições especiais, sendo que o próprio movimento de moléculas resulta na ordenação destas [14].

Os agentes nucleantes podem ser divididos em heterogêneos e homogêneos o que pode gerar uma certa confusão quanto a nomenclatura. Os agentes nucleantes que não se dissolvem na matriz polimérica e conseqüentemente promovem uma nucleação heterogênea, são chamados de agentes nucleantes heterogêneos. Os nucleantes homogêneos são também chamados de clarificantes, estes são parcialmente ou totalmente solúveis na matriz polimérica, o que torna sua dispersão muito homogênea e conseqüentemente gera uma nucleação homogênea. Os clarificantes promovem diminuição da opacidade dos polímeros enquanto os

agentes nucleantes heterogêneos não melhoram significativamente as propriedades óticas, mas provem melhorias nas propriedades mecânicas [11,20].

Os agentes nucleantes são sensíveis à fusão quando fundem abaixo da temperatura de processamento, ou insensíveis quando não fundem na temperatura de processamento do material polimérico. Os que são sensíveis à fusão formam uma rede tipo gel com o polímero, enquanto que os insensíveis funcionam apenas como uma partícula inorgânica dispersa, melhoram propriedades mecânicas, mas não as óticas. Já os clarificantes, são parcialmente ou totalmente solúveis no PP, melhoram as propriedades óticas como opacidade e propriedades mecânicas em uma menor intensidade. Então podemos afirmar que todos os agentes clarificantes são nucleantes, mas nem todo nucleante é um clarificante [11, 25].

Quando o polipropileno cristaliza normalmente, os esferulitos crescem até encontrarem outro cristal, e assim o tamanho dos esferulitos está relacionado com a taxa de nucleação, vide Figura 3.6.1.

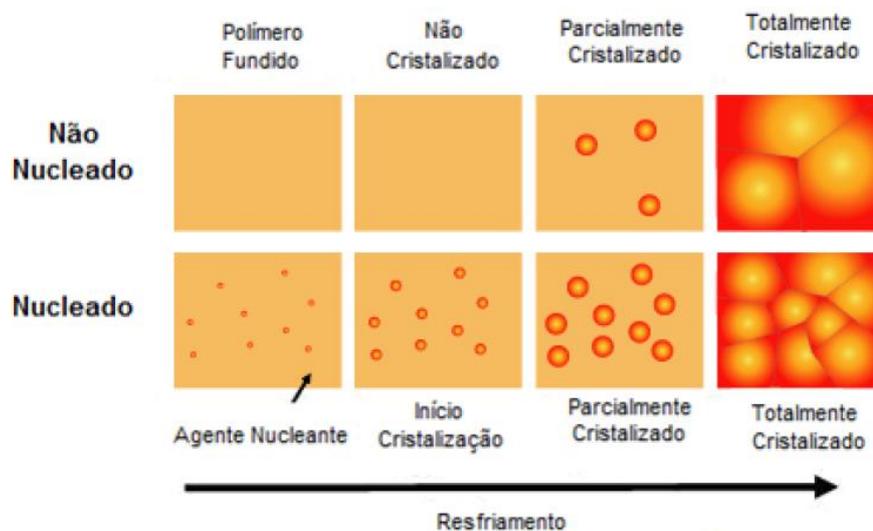


Figura 3.6.1: Representação do processo de cristalização de uma matriz polimérica na ausência e na presença de um agente nucleante [11].

Os cristais que crescem sem o uso de agentes nucleantes são tão grandes no PP que causam o desvio da luz tornado este material consideravelmente opaco. A adição de agentes nucleantes de alta eficiência, como os clarificantes, diminuem

muito o tamanho dos esferulitos, tornando-os menores que o comprimento de onda da luz visível, isso causa um menor espalhamento de luz e conseqüentemente um aumento de transparência do material [11,20,24].

O custo benefício de poder utilizar PP em diferentes aplicações, que possuem como requisito técnico boas propriedades óticas, alavancou o desenvolvimento da tecnologia de aditivos como a dos agentes nucleantes e clarificantes [11].

Os diferentes agentes nucleantes influenciam tanto nas propriedades óticas como nas propriedades mecânicas do PP. Normalmente uma maior concentração de um agente nucleante acarreta maior número de núcleos, mais centros de cristalização, e conseqüentemente morfologia mais homogênea do esferulito. O aumento da temperatura de cristalização causada pelo aumento da quantidade de agente nucleante também é normalmente observado, independente da forma cristalina [11,23, 24].

Fatores importantes para que o agente nucleante seja eficiente são: tamanho de partícula, sensibilidade a fusão e boa dispersão. Uma dispersão não homogênea causa a formação de cristais não-uniformes, o que reflete em baixa transparência e propriedades mecânicas pobres.

Segue uma descrição resumida de alguns trabalhos e patentes publicadas sobre a aplicação de agentes nucleantes e clarificantes no polipropileno, e principalmente no copolímero heterofásico de polipropileno, que é o material utilizado neste trabalho.

Sowinski, et al [23], realizaram testes com diferentes nucleantes: partículas de poli (tetrafluoroetileno) (PTFE) e o nucleante comercial Hyperform HPN-20E em altas pressões com a finalidade de obter a forma Y do iPP. O uso deste nucleante sob altas pressões, causaram a cristalização de PP na forma Y, aumento da temperatura de cristalização e diminuição do tamanho de grão.

Zhang, et al [24], realizaram estudos com 1, 3-2, 4-di (p-hidroxil)benzilideno sorbitol (DHDBS) com diferentes percentuais em massa adicionado à matriz de polipropileno isotático (iPP) por método de solução/precipitação e método de moldagem por compressão. Os resultados mostraram que o DHDBS pode reduzir os

cristais e aumentar o grau de cristalização do iPP. Houve aumento da temperatura de fusão, o que indica um aumento no grau de perfeição dos cristais, segundo os autores.

Li, et al^[26], estudaram o comportamento de um eficiente β nucleante (β -NA) com nome comercial TMB-5 em copolímero heterofásico de polipropileno. Ele realizou estudos de cristalização não-isotérmica com diferentes concentrações de β -NA. Os resultados das análises de DSC e WAXS indicaram a presença de cristais β . A morfologia da estrutura supermolecular da matriz e dispersão dos domínios de borracha (EPR) foram caracterizadas por MEV, vide Figura 3.6.2.

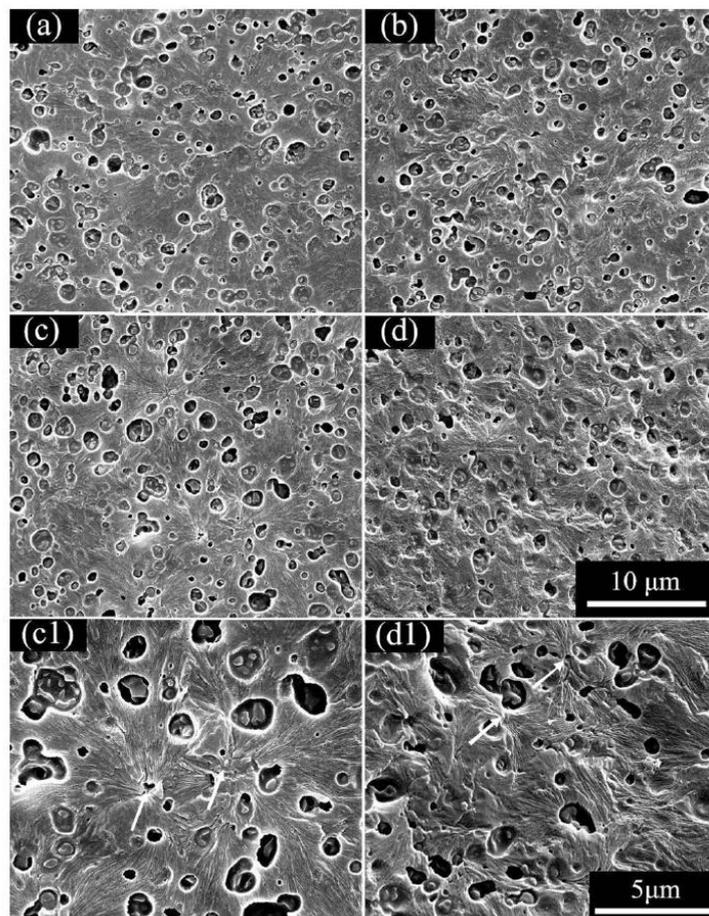


Figura 3.6.2: Imagens obtidas por MEV mostram a morfologia da estrutura supermolecular da matriz e a dispersão das partículas de EPR para: (a) IPC, (b) IPC/0,02% TMB-5, (c) IPC/0,05% TMB-5, (c1) alta magnificação IPC/0,05% TMB-5, (d) IPC/0,1% TMB-5, (d1) alta magnificação IPC/0,1% TMB-5

[26].

Para a estrutura supermolecular da matriz, a amostra não nucleada mostrou típicos esferulitos com um tamanho de cerca de $35\mu\text{m}$. Com a presença de β -NA, os β esferulitos com estrutura lamelar paralela foram observadas.

Motsoeneng, et al ^[27], estudaram os β nucleantes: os ácidos pimélico (Pim) e adípico (Adi) puros e em combinação com estearato de cálcio (CaSt). Estes foram adicionados ao IPC como agente de nucleação na forma mono e bicomponente com proporções variadas de massa. Os resultados de DSC e XRD revelaram que o IPC nucleado com nucleantes Pim e Pim-CaSt induziram até 90% de cristais β na matriz, enquanto Adi e Adi-CaSt formaram apenas cerca de 17% destes cristais. Isso foi associado à forte eficiência de nucleação do ácido pimélico. Neste trabalho os autores tiveram a preocupação de provar, através da caracterização por FTIR, que nenhum dos NAs reagiu quimicamente com o IPC, e a estrutura química do polímero permaneceu intacta.

O trabalho de Sun, et al ^[28], mostra o estudo do uso do copolímero de polipropileno de impacto (IPC) aditivado com o agente de nucleação à base de sorbitol (NA) NX8000. Os resultados encontrados mostraram que o NA formou uma rede de fibrilas que causou aumento da viscosidade do sistema e na diminuição do tamanho da fase EPR, conforme esquema da Figura 3.6.3.

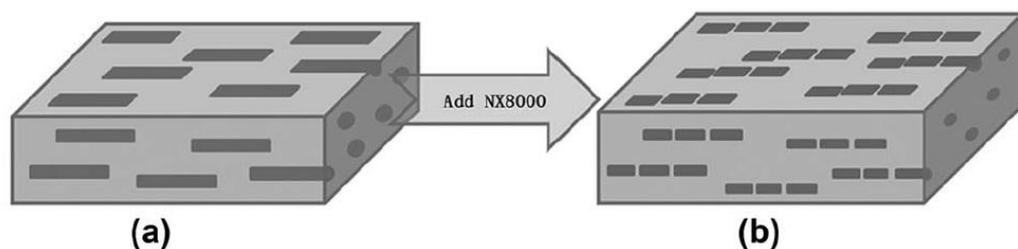


Figura 3.6.3: Esquema da alteração da fase do EPR no IPC. (a) IPC sem NX8000 e (b) IPC com NX8000 ^[28].

3.7. Graftização

A graftização de moléculas ativas ou polares em poliolefinas é tradicionalmente realizada para produzir polímeros com a função de compatibilizar materiais sem afinidade química [30,39]. A utilização da graftização de polipropileno com ácidos carboxílicos e seus sais é referida na literatura com a finalidade de torná-lo mais polar para então dispersar melhor os agentes nucleantes e outros aditivos como talco, fibras de vidro, argila e outros [31, 32, 39].

A graftização normalmente é conduzida por via de extrusão reativa, com o uso de uma poliolefina, um peróxido e um agente ativo, como: ácido carboxílico e policarboxílicos e seus derivados (anidridos, sais). O mecanismo de enxertia se divide em duas etapas:

- 1) Cisão homolítica do peróxido orgânico para produção de radicais livres que abstraem um átomo de hidrogênio da cadeia polimérica, gerando um radical secundário ou terciário.
- 2) Na segunda etapa o macro radical incorpora o ácido ou anidrido carboxílico.

As reações de abstração de hidrogênio podem gerar simultaneamente cisão de cadeia e/ou reticulação e essas reações competem com a graftização. O grau efetivo de graftização depende do tipo de polímero, do peróxido utilizado e das condições de extrusão [29].

A Figura 3.7.1 mostra uma proposta de mecanismo para a graftização do ácido itacônico em polipropileno.

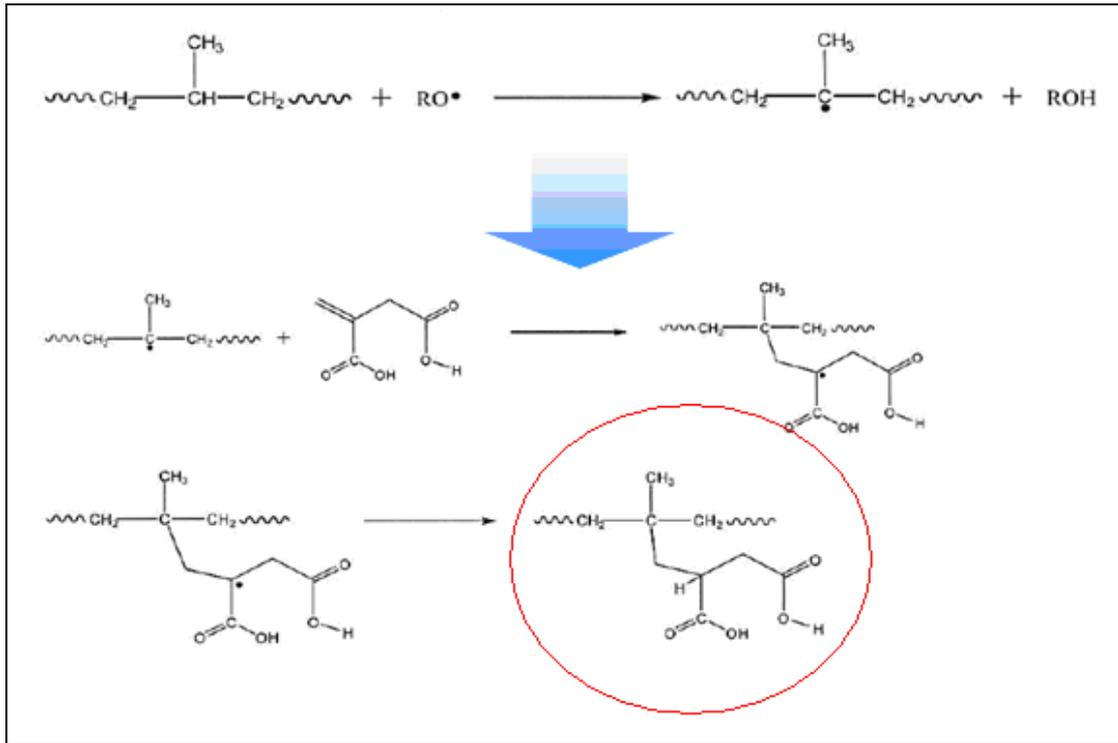


Figura 3.7.1 Mecanismo proposto de graftização do ácido itacônico na cadeia polimérica [29].

Segundo os resultados de caracterização via fracionamento de polímeros (TREF), FTIR e RMN encontrados por Silva [29] a graftização do ácido itacônico em copolímeros heterofásico ocorre de maneira homogênea na matriz de polipropileno, enquanto na fase EPR a incorporação do ácido é maior. Isso se explica porque na fase da borracha de EPR existe a fase cristalina rica em polietileno. Tanto Silva [29] quanto Zhan, et al [30] afirmam que a enxertia é maior em polietilenos do que em polipropilenos.

Essa preferência pela matriz de polietileno é devido à instabilidade dos radicais formados durante a reação com peróxidos. Os radicais do PP apresentam preferência à cisão β , frente a reagir com o ácido enquanto no PE o radical secundário mostra preferência a reagir com o ácido [29,30].

Outros trabalhos, como o do Martinez-Colunga, et al [32], utilizam o ácido itacônico em poliolefina com a finalidade de criar um agente de compatibilização para nanocargas. Este método, segundo os autores é uma nova opção para a preparação de nanocompósitos de LDPE / argila usando apenas um passo para a

funcionalização de polímeros e dispersão de argila. Outra finalidade do uso do ácido itacônico neste trabalho é o aumento da estabilidade térmica do nanocompósito (aumento de cerca de 20°C na temperatura de decomposição térmica). Este trabalho menciona a junção entre a graftização de um ácido e posterior neutralização formando um sal “in situ” mas tem como objetivo a obtenção de um compatibilizante e não um agente nucleante.

A Milliken & Company publicou os documentos US 7.129.323B2 ^[33] e US 2005/0197435A1 ^[34] que descrevem a introdução simultânea ou separadamente de pelo menos um composto monocíclico alifático ou bicíclico que seja solúvel no polímero fundido. E a incorporação de pelo menos um sal orgânico a fim de gerar um agente nucleante “in situ”. O termoplástico com o nucleante gerado “in situ” apresenta cerca de 5 % dos cristais de polipropileno na forma beta.

A patente US 6.562.890 B2 ^[35] também depositada pela empresa Milliken, relata uma composição formada por um sal dissódico de ácido hexahidroftálico (HHPA) em combinação com um sequestrante ácido: sais orgânicos de cálcio ou hidrotalcita, que fornecem propriedades nucleantes para poliolefinas. A combinação desses dois componentes promove aumento na temperatura de cristalização, reduz opacidade e aumenta o módulo de flexão do produto final.

A empresa Mayzo descreve em sua patente WO 2012/112542 A1 ^[36] a síntese de um agente α -nucleante obtido a partir da reação entre um ácido carboxílico: ácido benzoico e um sal inorgânico (carbonato de lítio ou bicarbonato de sódio). O documento é restrito para polipropileno e a síntese do α -nucleante é realizada “in situ” diretamente no polímero fundido. O principal foco desse documento refere-se aos benefícios da síntese de um agente nucleante “in situ” a partir da reação do ácido orgânico com sal inorgânico. De acordo com este documento, é possível reduzir a quantidade de agente nucleante adicionado ao polímero e obter desempenho similar e/ou melhor, de propriedades térmicas quando comparado ao sal orgânico adicionado diretamente na massa polimérica fundida.

Os trabalhos relatados acima tratam ou de criar um nucleante “in situ” ou de realizar a combinação de sais e ácidos, mas não exatamente a graftização do ácido itacônico na cadeia para transformá-lo em sal e então se obter um agente

nucleante. Os relatos da literatura servem como referência de que a estratégia de se criar combinações de ácidos e sais de sódio possuem conhecida ação nucleante na literatura.

O relato da graftização de um ácido carboxílico e posterior neutralização para a formação do sal graftizado na cadeia com a finalidade de criar um agente nucleante é limitado na literatura. A Patente WO 2018/006149 A1 ^[41] da Braskem, que é de minha coautoria, apresenta esta proposta e foi objetivo de investigação neste trabalho.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão abordados os materiais, os métodos de preparação destes, bem como os procedimentos de caracterização utilizados no decorrer deste trabalho.

4.1. Copolímero heterofásico de polipropileno

Neste trabalho foi utilizado um copolímero heterofásico de polipropileno da empresa Braskem com teor de eteno 4,0% total, 30% de eteno na fração borracha, obtido através de polimerização via processo Spheripol, que possui suas principais características apresentadas na Tabela 4.1.1. Este copolímero heterofásico apresenta 10% de fração solúvel em xileno à 25°C.

Tabela 4.1.1 Propriedades típicas do material copolímero heterofásico

Propriedade	Método ASTM	Valor	Unidade
Densidade	D792-A	0,900	g/cm ³
Índice de Fluidez (230°C /2,16Kg)	D1238-L	26	g/10 min
Módulo de Flexão Secante a 1%	D790	1610	MPa
Resistência à Tração no Escoamento	D638	32	MPa
Resistência ao Impacto Izod a 23°C	D256-A	23	J/m

Fonte: o autor

4.2. Ácido itacônico

Ácido itacônico comercial da empresa Vetta Química foi utilizado como modificador da cadeia polimérica por graftização via extrusão reativa e também como reagente para sintetizar o sal de itaconato de sódio. Trata-se de um sal dicarboxílico com um carbono vinílico disponível para reações de graftização com a cadeia polimérica. Fórmula química ($C_5H_6O_4$), densidade de $1,57g/cm^3$, ponto de fusão de $166,5^\circ C$ e massa molecular de $130,099 g/mol$ [37].

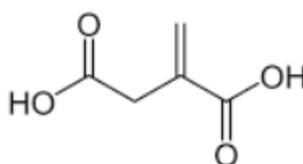


Figura 4.2.1 Fórmula estrutural do ácido itacônico [37].

4.3. Peróxido

O peróxido Luperox 101 da Arkema: 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, abreviatura DBPH e densidade igual a $0,87g/cm^3$ [38]. O peróxido foi utilizado para extrusão reativa do ácido itacônico e para geração de padrões para FTIR.

4.4. Sal itaconato de sódio – Obtenção e uso como agente nucleante

O sal de itaconato de sódio (ItNa) foi sintetizado a partir do ácido itacônico e hidróxido de sódio (NaOH). O sal foi sintetizado, pois não é um produto comercial facilmente encontrado. Os reagentes foram solubilizados em etanol separadamente: 500ml de etanol e 30g de ácido itacônico e 19g de NaOH em 500mL de etanol, a solução de ácido foi vertida lentamente sobre a solução de NaOH sob agitação magnética. Após a total precipitação do sal, cerca de 10min, este foi filtrado e armazenado com certa quantidade de etanol, ficando com aspecto de pasta, ou seja, não foi seco totalmente para evitar aglomeração do sal. O processo de síntese

do sal foi repetido duas vezes de forma idêntica para obtenção de massa suficiente para o estudo.

O sal de itaconato de sódio foi utilizado como um agente nucleante em diferentes concentrações: 500ppm, 2000ppm e 10.000ppm. Para realizar a dispersão do sal no copolímero heterofásico, este foi disperso em 200mL de etanol e então 50g de esferas do copolímero foram acrescentadas à mistura. As suspensões ficaram sob agitação magnética e temperatura elevada (~80°C) para evaporação do etanol por cerca de 8h. Após evaporação total do etanol as pré-misturas foram secas por 24h em estufa à vácuo em temperatura de 100°C.

A fusão e dispersão do sal em estado fundido das pré-misturas foram realizada em um Misturador interno de laboratório Haake Rheomix. Cerca de 50g de cada pré-mistura esferas de CP + ItNa + 1000ppm de antioxidante primário foram aquecidos a 200°C durante 5min, com rotação de 60rpm. Uma amostra de esferas de CP + antioxidante foi preparada para servir de referência para as análises.

O antioxidante primário utilizado foi: Tetrakis (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato) de pentaeritritol da empresa BASF.

4.5. Outros reagentes

Outros solventes utilizados para solubilização e precipitação dos polímeros durante os processos de neutralização e purificação, para a síntese do sal de itaconato de sódio estão listados na Tabela 4.5.1.

Tabela 4.4.1. Outros solventes e reagentes utilizados no trabalho

Reagentes	Fornecedor	N° CAS	Pureza
Etanol	MERCK	64-17-5	≥ 99.5 %
NaOH	MERCK	1310-73-2	≥ 99.0 %
Xileno	SIGMA-ALDRICH	1330-20-7	≥ 98.5 %
Acetona	MERCK	67-64-1	≥ 99.8 %
Metanol	MERCK	67-56-1	≥ 99.8 %
ODCB	SIGMA-ALDRICH	95-50-1	≥ 99%
TCEd	SIGMA-ALDRICH	33685-54-0	≥ 99%
Tetrakis (3-(3,5-di- terc-butil-4- hidroxifenil) propionato) de pentaeritritol	BASF	6683-19-8	≥ 98%

Fonte: o autor

4.6. Extrusão reativa – graftização ácido itacônico

A extrusão reativa foi realizada para graftizar o ácido itacônico na cadeia polimérica do copolímero heterofásico com a finalidade de modificar quimicamente a estrutura da matriz polimérica para obter alterações na opacidade do material. As amostras foram nomeadas como CPgAit.

A extrusão reativa foi conduzida em extrusora dupla rosca da marca Coperion modelo ZSK26, L/D 40 com diâmetro de rosca 26 mm, utilizando percentuais variados de ácido itacônico e de peróxido Luperox 101. As condições de extrusão estão resumidas na Tabela 4.6.1.

O antioxidante primário utilizado na concentração de 1000ppm para cada formulação, foi: Tetrakis (3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil) propionato) de pentaeritritol.

Tabela 4.6.1. Condições de extrusão

Extrusora	Rotação (rpm)	Vazão (Kg/h)	Perfil de temperature (°C)
ZSK 26	600	50	210/210/220/225/230/230/240/240/230/230

Fonte: o autor

Foram realizados testes de otimização da extrusão reativa no Centro de pesquisa de Triunfo da Braskem. Os resultados dos testes são apresentados em Resultados e Discussões.

4.7. Preparação dos padrões para FTIR

A metodologia de preparo dos padrões consistiu em pesar quantidades aproximadas a: 0,005g; 0,010g; 0,015g; 0,020g do ácido itacônico (registrar a massa real obtida), completar a massa com o polímero em esferas até obter 1g, acrescentar 100mL de xileno, 0,5ml de peróxido e então dissolver durante 2h à 135°C em sistema de refluxo. Após a solubilização, toda a solução é vertida ainda quente em uma cápsula de alumínio e seca em chapa de aquecimento sob fluxo de nitrogênio. Para finalização da secagem os padrões foram secos por 4h em estufa a vácuo sob a temperatura de 120°C.

4.8. Quantificação % graftização do ácido itacônico – FTIR

Para quantificar o percentual (%) de ácido itacônico graftizado na cadeia polimérica do copolímero heterofásico (CPgAit), foi construída uma curva padrão de calibração no FTIR com os padrões confeccionados em solução conforme descrito anteriormente.

As amostras precisaram ser purificadas antes de poder quantificar o verdadeiro teor de ácido graftizado, já que nem todo o ácido utilizado na extrusão é totalmente graftizado na cadeia polimérica. Para isso, a purificação do material consiste em dissolver 2g de amostra em 200mL de xileno à 135°C por 30min, depois precipitar a amostra utilizando 200mL de metanol e 200mL de acetona, filtrar o polímero precipitado e lavar por 3 vezes com acetona quente para retirar qualquer resíduo de ácido itacônico não graftizado.

Para leitura no FTIR foram utilizados filmes finos de 0,06mm de espessura tanto para os padrões como para as amostras pós purificação. Os filmes foram obtidos em prensa comum com temperatura de 175°C entre folhas de Mylar® (polímero polar altamente resistente a temperatura).

O equipamento de FTIR utilizado foi um Nicolet 710 e as análises foram realizadas com resolução comprimento de onda de 2cm^{-1} , 64 leituras para compor o espectro de cada amostra ou padrões lidos. O suporte para filme do equipamento foi utilizado para as leituras de padrões e amostras.

4.9. Neutralização do ácido graftizado com NaOH em solução

O procedimento de neutralizar o ácido itacônico graftizado na cadeia polimérica com hidróxido de sódio (NaOH), foi realizado com a finalidade de observar alterações na opacidade do material ao transformar o ácido itacônico graftizado em um sal de itaconato de sódio graftizado.

Testes de neutralização via extrusão foram realizados, mas não foram efetivos na transformação do ácido em sal de itaconato de sódio. Estes testes não serão apresentados neste trabalho.

A neutralização com NaOH do copolímero graftizado com ácido itacônico (CPgAit) foi realizada em solução, da seguinte forma: 2g da amostra foi dissolvida em 150mL de xileno (135°C), após 30min foi adicionado 3mL de água (esta etapa transforma os anéis de anidrido em ácido novamente) ^[29], e então foi acrescentado 12mL de NaOH 0,6M. Após 1h sob agitação vigorosa foi adicionado 200mL de água ultra-pura, com a finalidade de remover a base não reagida da solução. A solução aquosa sobrenadante foi sifonada para fora da solução e descartada.

Após a reação de neutralização, o polímero em solução foi precipitado com metanol e acetona e então lavado com acetona à quente para retirada do excesso de reagentes. O polímero foi filtrado e seco em estufa vácuo por 2h à 100-120°C.

4.10. FRX – Teor de ácido itacônico neutralizado

Para confirmar a quantidade transformada de ácido itacônico graftizado em itaconato de sódio, foi utilizada técnica FRX (Fluorescência de raios-X) pela determinação da quantidade de sódio.

Para determinação do percentual de sódio na amostra via FRX, placas de 2mm de espessura da amostra CPgAit neutralizada foram confeccionadas. Equipamento utilizado: FRX da Bruker-AXS, modelo S4 Explorer, com tubo de Ródio de 1 kW, tensão de 50Kv. Detector de iodeto de sódio.

4.11. Quantificação do teor de eteno da fase EPR por FTIR

Análises de FTIR também foram realizadas para verificar a quantidade de eteno presente na fase borracha do copolímero (CPgAit) após o processo de neutralização com NaOH, comparativamente com o copolímero comercial.

Para verificação do percentual de fase borracha foram utilizadas as bandas de eteno (720 e 730cm^{-1}), segundo curva padrão confeccionada por amostras cedidas pelo licenciador (Basell). Como toda sequência de eteno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) que dá origem ao sinal em 720 e 730cm^{-1} só pode ter sido gerada na etapa de formação da borracha de EPR, essa banda é adequada para quantificação da borracha presente no copolímero heterofásico.

4.12. Ressonância Magnética Nuclear

As análises de Ressonância Magnética Nuclear de carbono 13 (RMN C^{13}) foram realizadas para confirmação da composição do copolímero graftizado com ácido itacônico e neutralizado com NaOH.

As análises foram conduzidas em equipamento da Agilent 400 Mhz com a sonda One-NMR (tubos de 5 mm). Em torno de 60 mg de cada amostra foram dissolvidas em 0,6 ml de uma solução de 30%vol TCE-d e 70%vol ODCB. Pulsos de radiofrequência de 45° , período entre pulsos de 10 segundos em 5000 varreduras.

4.13. Calorimetria Exploratória Diferencial

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foram realizadas para o estudo de alterações da cristalinidade dos materiais que podem ser observadas através dos valores de: T_c (temperatura de cristalização), T_{m2} (temperatura da segunda fusão) e ΔH_f (entalpia da fusão). Filmes finos foram confeccionados e cerca de 10mg de cada amostra foi pesada para realização das análises.

O equipamento utilizado foi o DSC da TA Instruments, modelo Q2000. Para eliminar o histórico termomecânico dos materiais as amostras passaram por dois ciclos de aquecimento até 220°C e resfriamento até 20°C com taxa de 10°C/min. A T_c foi obtida no primeiro ciclo de resfriamento e a T_{m2} e a ΔH_f foram obtidas no segundo ciclo de fusão. O percentual de cristalinidade (%Xc) foi calculado pela razão entre da ΔH_f das amostras e um valor teórico de entalpia de fusão do polipropileno 100% cristalino (ΔH_0). O valor de entalpia teórica utilizado nos cálculos foi de 190J/g.

4.14. Microscópio Óptico de Luz Polarizada com Estágio de aquecimento e resfriamento

A microscopia óptica de luz polarizada com o estágio de aquecimento e resfriamento foi utilizada para avaliação do tamanho, velocidade de crescimento e morfologia dos cristais.

Esta análise foi realizada em um microscópio Leica DMLM com câmera de vídeo acoplada e software LAS 4.7 da Leica Microsystem para a aquisição de imagens. O estágio de aquecimento e resfriamento utilizado é da marca Linkam modelo TMS92 / LNP2.

4.15. Análise de Opacidade (Haze)

Esta análise foi realizada para medir a transparência do material, obtida pela diminuição da opacidade. A opacidade é definida como a porcentagem de luz transmitida que desvia do raio incidente pelo espalhamento da mesma em um ângulo maior que 2,5 °, passando através da espessura da amostra.

O equipamento utilizado foi o equipamento Haze-Garde Plus, da marca BYKGardner, os corpos de prova foram prensados e condicionados conforme norma ASTM D 1003-00.

4.16. Microscopia de Força Atômica

As análises de Microscopia de força atômica foram realizadas com a finalidade de observar a dispersão, tamanho e morfologia da fase borracha das amostras modificadas em comparação com material comercial.

As amostras utilizadas para o ensaio foram ou prensadas conforme ASTM D-4703. Depois foram trimadas manualmente em forma de trapézio e então crio-ultramicrotomadas à temperatura de -120°C em equipamento EM UC6 / EMFC6 da Leica Microsystem. Foram utilizadas inicialmente navalhas de vidro, pois nesta etapa da preparação da amostra os cortes são feitos com 200 nm de espessura. Para finalização da superfície (torná-la plana e sem defeitos de deformação plástica do polímero) foi utilizada Navalha de diamante Cryo (dry) 35° da marca Diatome, e os cortes foram feitos com 50-70 nm de espessura. Para a análise no AFM não são utilizados os cortes, mas sim a superfície que fica crio-ultramicrotomada do corpo de prova.

O equipamento de AFM utilizado foi um Multimolde Nanoscope VIII da empresa Bruker (antiga Veeco) com software Nanoscope 9.0. O modo de operação utilizado foi o Tapping mode.

A sonda utilizada foi de haste única de geometria simétrica, modelo TESP-SS (super sharp), com constante de mola (k) nominal de 42 N/m, frequência de ressonante de 320 kHz, comprimento de 125 µm, largura de 30 µm, sem recobrimento e raio da ponta de 2 nm.

As imagens utilizadas neste trabalho são de contraste de fase (*phase*) com áreas varridas de 400 e 25 µm². O contraste de fase obtido pelo modo *tapping*

permite a diferenciação entre as fases cristalinas e amorfas dos copolímeros heterofásicos.

4.17. Microscopia Eletrônica Varredura

A Microscopia de Varredura por Emissão de campo (MEV-FEG) foi utilizada para caracterizar a morfologia do sal de itaconato de sódio obtido através da reação do ácido itacônico e do NaOH em solução de etanol.

Uma pequena fração do sal de Itaconato de sódio suspenso em etanol foi disposto sobre o porta amostra e seco em estufa à vácuo por 30min, após a amostra foi submetido à metalização com ouro (60s e 60mA) em uma metalizadora EM SCD500 da Leica. O sal de itaconato de sódio seco em estufa e que passou pela moagem com grau e pistilo foi disposto sobre o porta amostra e também metalizado com ouro. Esta amostra de sal foi analisada no Microscópio Eletrônico de bancada TM-1000 da Hitachi em condições fixas do equipamento (15KeV e detector de elétrons retroespalhados –BSE)

As imagens do sal suspenso em etanol foram obtidas no equipamento MEV FEG Modelo Inspect F50 marca FEI, utilizando 10KV de voltagem de aceleração e detector de elétrons secundários. O equipamento MEV FEG utilizado, pertence ao LabCEMM, Laboratório de Microscopia e Microanálises da PUCRS.

Todas as demais análises relatadas neste trabalho foram realizadas utilizando os equipamentos do Centro de Pesquisa e inovação da Braskem S.A. em Triunfo.

4.18. Análises dinâmico-mecânicas (DMA)

A análise dinâmico-mecânica foi utilizada para obter-se dados de propriedades mecânicas das amostras referência comparativamente com a amostra modificada via graftização com ácido itacônico e posterior neutralização com NaOH. Como a quantidade de amostra gerada desta amostra não permite a confecção de corpos de prova adequados aos ensaios tradicionais de tensão-deformação e resistência ao impacto, o ensaio de DMA foi utilizado para avaliarmos se houve perdas ou ganhos em propriedades mecânicas deste material.

A análise de DMA consiste em se aplicar uma tensão ou deformação mecânica oscilatória, normalmente senoidal, de baixa amplitude, medindo-se a deformação sofrida por este ou a tensão resultante. Esta resposta pode ser em função de uma variação da frequência da oscilação ou da temperatura.

O equipamento utilizado foi um DMA Q800 da empresa TA Instruments e o ensaio foi conduzido à temperatura de 23°C utilizando frequência de 1Hz e amplitude de 100 μm em dois pontos de suporte, conforme ilustrado na Figura 4.18.1. Os corpos de prova de 1mm de espessura, 5 cm de comprimento e 2,5 cm de largura foram obtidos através de prensagem na temperatura de 220°C (5min) com taxa de resfriamento de 15°C/min.

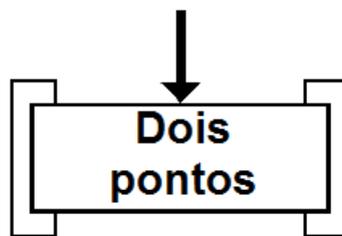


Figura 4.18.1 Esquema do ensaio de DMA.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados encontrados nas diferentes técnicas de caracterização utilizadas no decorrer deste trabalho.

5.1. FTIR

O espectro total de FTIR obtido do ácido itacônico em pastilha de KBr é mostrado na Figura 5.1.1, onde estão indicados os principais picos com relação à estrutura do ácido.

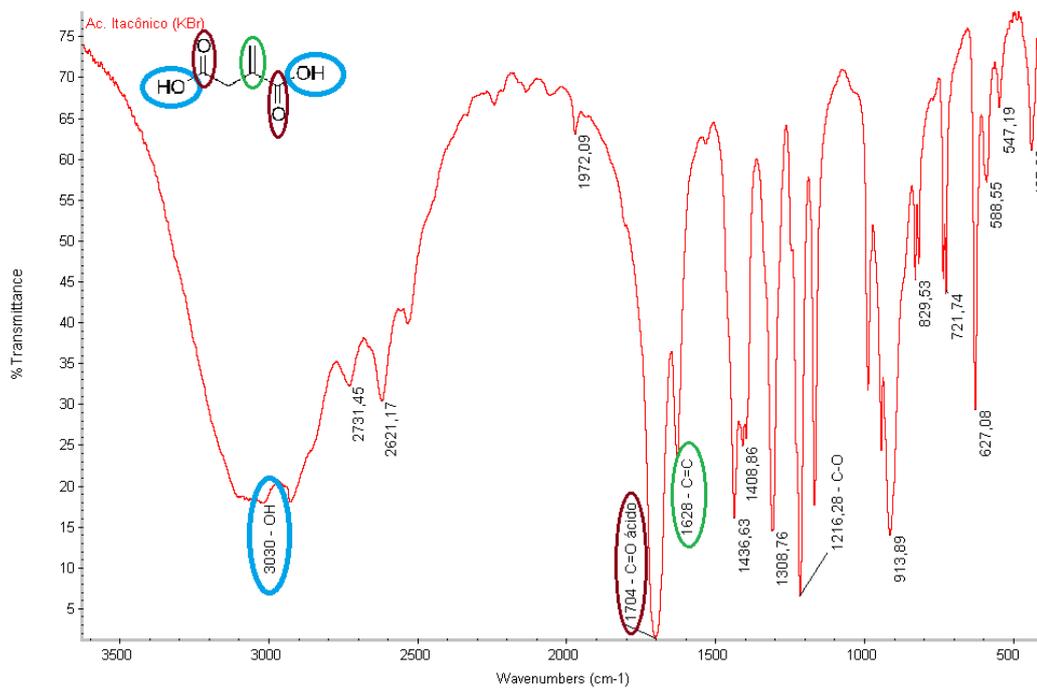


Figura 5.1.1. Espectro de FTIR do ácido itacônico em pastilha de KBr.

5.1.1. FTIR de amostra grafitizada x amostra grafitizada e neutralizada

O processo de neutralização com NaOH do ácido itacônico grafitizado na cadeia do copolímero heterofásico gera o sal de itaconato de sódio, e desta forma um agente nucleante grafitizado na cadeia polimérica. A Figura 5.1.1.1 mostra a sobreposição dos espectros de FTIR do copolímero grafitizado com ácido itacônico, após o processo de purificação (CPgAit após purificação), com o espectro do copolímero grafitizado com ácido itacônico e neutralizado com o NaOH (CPgAit neutralizado).

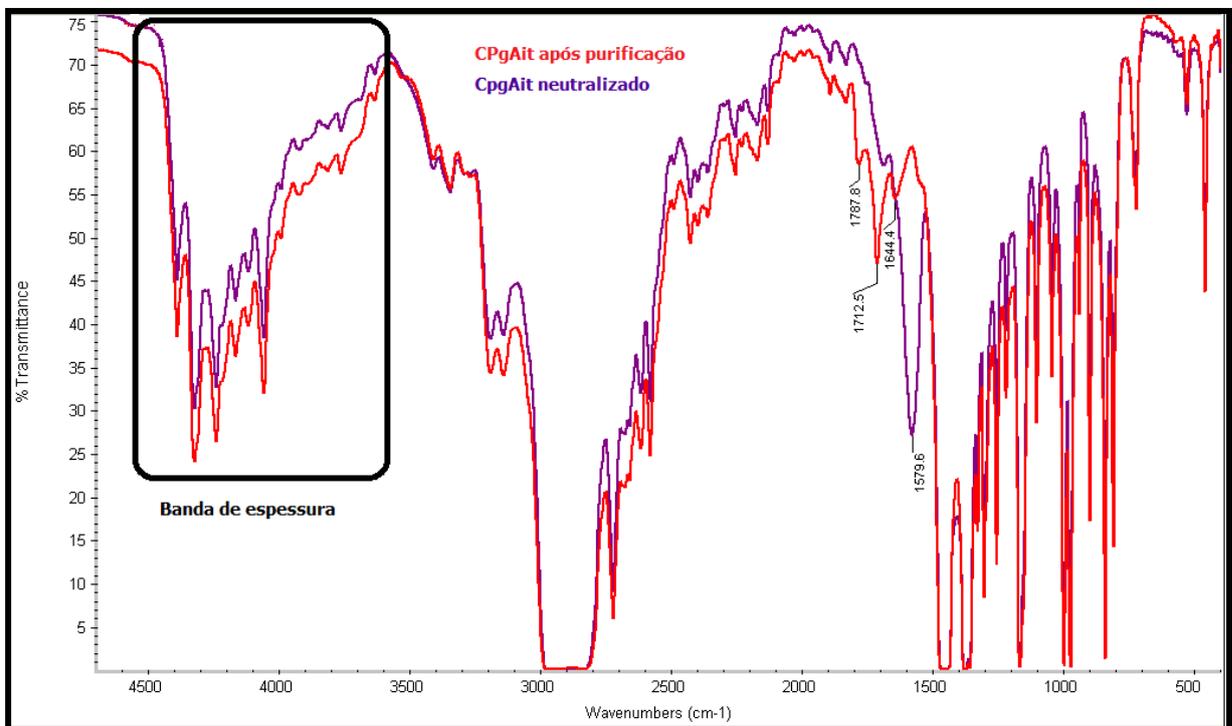


Figura 5.1.1.1. Espectro de FTIR das amostras: CPgAit amostra pós purificação espectro na cor vermelha e amostra CPgAit neuttalizado – espectro de cor roxa.

Podemos confirmar a transformação do ácido grafitizado em sal grafitizado pela transformação das bandas de C=O de anidrido ($1787,8\text{cm}^{-1}$) e ácido itacônico ($1712,5\text{cm}^{-1}$) da amostra CPgAit em COO íon carboxilato ($\sim 1580\text{cm}^{-1}$) que é característico em sais, e neste caso é o indicativo da formação do sal de itaconato de sódio na amostra CPgAit neutralizado.

A presença de bandas de anidrido na amostra de copolímero heterofásico grafitizado com ácido itacônico é devido ao processo de extrusão, que na presença de temperatura e peróxido causa a desidratação do ácido itacônico, formando anidrido itacônico, como mostra o mecanismo na Figura 5.1.1.2.

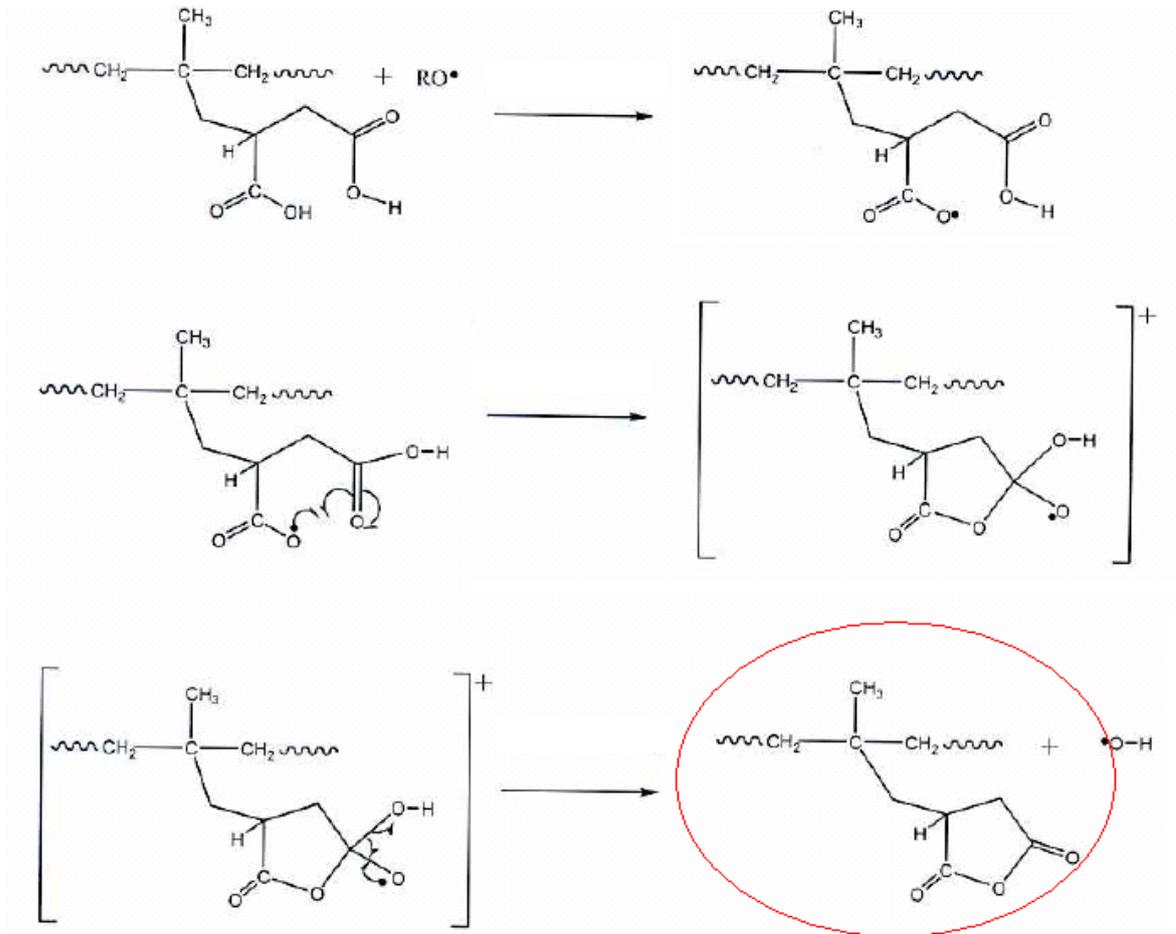


Figura 5.1.1.2. Proposta de reação da transformação do ácido itacônico grafitizado em anidrido itacônico [29].

Devido a formação destas duas espécies durante o processo de extrusão, os espectros de FTIR mostram a presença de bandas referentes à absorção de carbonilas de ácido e anidrido. Por este motivo, para construção da curva padrão de calibração foram consideradas as regiões de banda de carbonila de: $1660-1815\text{ cm}^{-1}$ que engloba as duas bandas: ácido e anidrido itacônico.

As principais bandas observadas e absorção características em amostras grafitizadas com ácido itacônico são apresentadas no Quadro 5.1.1.1.

Quadro 5.1.1.1. Bandas observadas em amostras grafitizadas com ácido itacônico [29].

Banda (cm ⁻¹)	Tipo de vibração	Absorção Característica
816 e 830	=CH ₂	Grupo vinilideno de ácido carboxílico
913	WAG OH ...O _{AC}	Deformação angular fora do plano O-H em ligação hidrogênio (banda alargada)
989	STR C – O	C – O ácidos carboxílicos
1170	STR/S C – C – O	C – C(O) – O grupos ácidos
1216	STR/A C – C – O	C – C(O) – O grupos ácidos
1310	DEF OH _{AC}	Deformação de grupo OH em ácidos
410	DEF CH ₂ (C ¹) _{AC}	Grupos metilênicos de ácidos carboxílicos CH ₂ C=O
1590	STR COO	íon carboxilato
1628	STR C = C	Característica de estiramento C=C
1695 – 1710	STR C = O ...H _{AC}	Ácidos carboxílicos -pontes de hidrogênio
1717	STR C = O _{AC}	Ácidos carboxílicos livres C(O)OH
1739	STR C = O _{EST}	C = O grupo Ester
1771	STR C = O _{na}	C = O grupo anidrido
3030	STR O – H	Característica de estiramento O-H

5.1.2. Curva padrão de calibração - FTIR

Foram adquiridas 5 leituras diferentes de cada filme fino dos padrões com ácido itacônico (Ait). Estes padrões foram confeccionados em solução a quente com xileno utilizando esferas de copolímero heterofásico, o ácido e o peróxido, como descrito anteriormente.

Os padrões possuem a seguinte concentração de ácido itacônico: A (0,0% Ait), B (0,5% Ait), C (1,01% Ait), D (1,49% Ait) e E (2,08% Ait). O padrão A (0,0% Ait) foi confeccionado apenas com as esferas do copolímero heterofásico e o peróxido para obtermos o valor inicial das bandas em 1660-1815 cm⁻¹ (região da carbonila).

Os espectros foram transformados em absorvância e integrados na região aproximadamente em 1660-1815 cm⁻¹, conforme Figura 5.1.2.1.

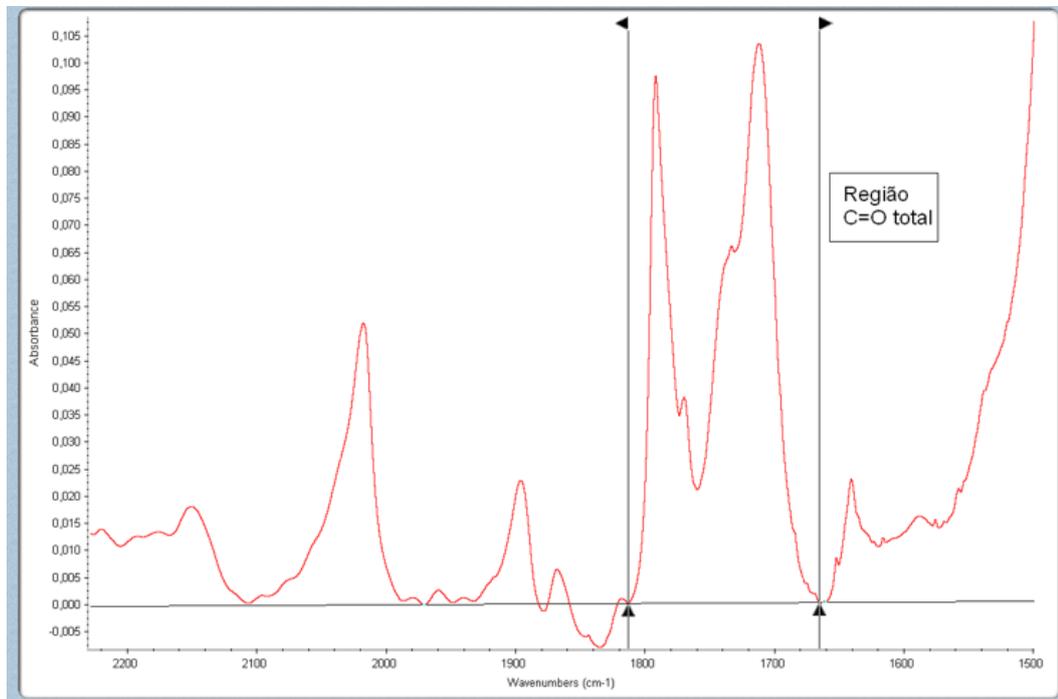


Figura 5.1.2.1. Janela do FTIR indicando área de integração da região da carbonila total (anidrido + ácido itacônico)

O resultado da integração da área da carbonila foi dividido pela área integrada entre a região em 3950-4500cm⁻¹ (banda de espessura – indicada na Figura 5.1.1.1) para se obter o índice de carbonila (IC=O).

A normalização da pela banda de espessura, que corresponde às combinações de vibrações axial e angular dos segmentos metilenos da cadeia polimérica de polipropilenos é uma metodologia usual nos laboratórios do Centro de Pesquisa da Braskem.

O valor médio das leituras de cada padrão gerou os valores de y, as concentrações dos padrões geraram os valores de x para construção da reta da: Equação 5.1.2.1.

$$y = 0,214x + 0,033 \quad (5.1.2.1)$$

Todas as leituras realizadas e os dados para construção da curva de calibração estão na Figura 5.1.2.2. Para a maioria dos padrões o IC=O foi obtido

pela média de 4 leituras, apenas para o padrão 1,49% de ácido itacônico a média foi obtida com 3 leituras do filme.

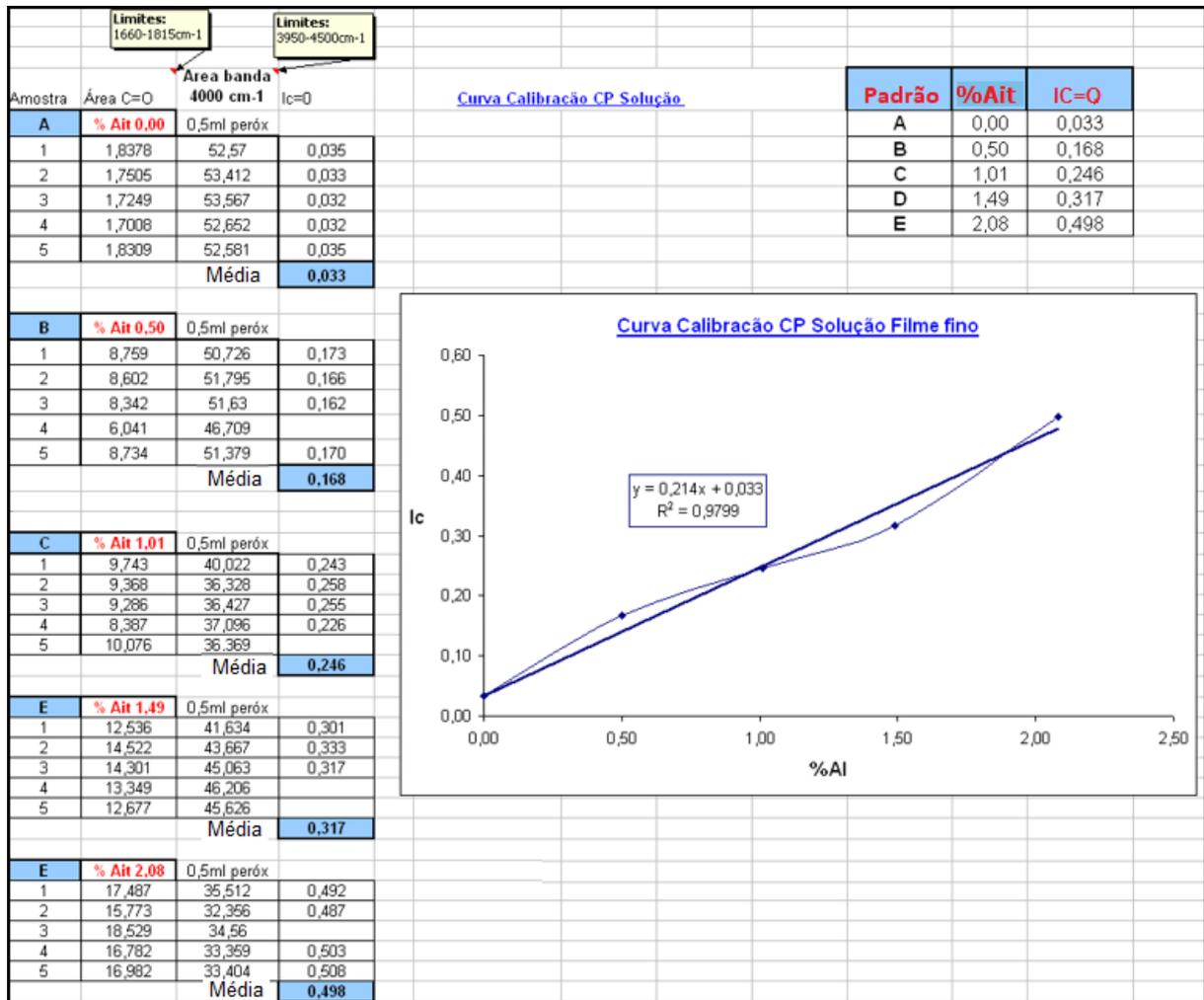


Figura 5.1.2.2. Dados das leituras e Curva Padrão FTIR para cálculo do % graftização do ácido itacônico em copolímeros heterofásicos.

O padrão A (0,0% Ait) da curva padrão apresentou um índice IC=O de 0,033, que apesar de pouco intenso, é importante para correta quantificação do teor graftizado do ácido itacônico. A presença de bandas de C=O em um padrão sem ácido itacônico é justificada pela oxidação da resina durante o processo de solubilização utilizado para o preparo dos padrões: 135°C por 2h em refluxo na presença do peróxido.

A curva padrão apresenta um R^2 relativamente baixo, mas aceitável para esse tipo de preparação de padrões via solubilização em solvente orgânico e posterior secagem e então confecção de filmes para leitura por FTIR. Não é simples a preparação dos padrões, e por este motivo a curva foi considerada válida para quantificação do teor de ácido itacônico grafitizado nas amostras de copolímero heterofásico.

5.1.3. Quantificação do % de graftização ácido itacônico

Para quantificação do % de graftização de ácido itacônico nas diferentes amostras geradas por extrusão reativa, estas foram purificadas para eliminação do ácido não reagido durante a extrusão, conforme descrito em materiais e métodos. Após o processo de purificação foram realizadas 3 leituras do filme fino de cada amostra e a média da área integrada na região de carbonila (1660-1815 cm^{-1}) foi dividida pela área integrada da banda de espessura (3950-4500 cm^{-1}), exatamente como realizado para os padrões.

A divisão destas áreas gera o índice de carbonila (IC=O), que é o valor de (y) da equação. O percentual (%) de graftização (x), obtido através da equação (5.1.3.1), que é a manipulação matemática da Equação (5.1.2.1).

$$x = (y - 0,033) / 0,214 \quad (5.1.3.1)$$

5.2. Testes de extrusão reativa

Os testes de extrusão reativa foram realizados com as esferas do copolímero heterofásico coletadas no reator de polimerização, desta forma minimiza-se a interferência da aditivação da resina comercial, que utiliza talco e mais outro agente nucleante heterogêneo. As formulações foram aditivadas com agente 1000ppm de agente antioxidante

Os valores de ácido e peróxido utilizados foram estipulados com a intenção de maximizar a graftização do ácido e minimizar o resíduo não reagido. Os testes variaram de 1 até 4% de ácido itacônico e de 0,2% até 1,5% de peróxido. Estes

valores de ácido e peróxido foram selecionados baseados nos estudos prévios de graftização realizados por Silva [29].

A Tabela 5.2.1 mostra o resumo dos testes de otimização da graftização de ácido itacônico através de extrusão reativa em copolímero heterofásico de polipropileno. Os resultados de % graftização apresentados nesta tabela foram obtidos através da equação (5.1.3.1).

Tabela 5.2.1. Resultados de otimização da extrusão reativa com ácido itacônico

Polímero	% AIT	% Peróxido	% Graftização
CPgAit 1	1	0,2	0,3
CPgAit 2	1	0,5	0,6
CPgAit 3	1	1,0	0,6
CPgAit 4	2	0,2	0,4
CPgAit 5	2	0,5	0,7
CPgAit 6	2	1,0	0,8
CPgAit 7	3	0,2	0,6
CPgAit 8	3	0,5	1,1
CPgAit 9	3	1,0	0,9
CPgAit 10	4	1,0	1,2
CPgAit 11	4	1,5	1,1

Fonte: o autor

Pela avaliação dos resultados obtidos a proporção de 3% de ácido para 0,5% de peróxido (amostra CPgAit 8) apresentou a proporção ideal para extrusão reativa com ácido itacônico na matriz do copolímero heterofásico, uma vez que gerou uma

graftização de 1,1%, um dos maiores percentuais, utilizando menor teor de ácido itacônico e menor teor de peróxido.

No desenvolver deste trabalho, todos os testes comparativos realizados utilizaram esta amostra CPgAit 8, mas sem a menção do número do teste, logo essa amostra é referida apenas como CPgAit nos demais resultados apresentados.

5.3. Quantificação do teor de eteno em copolímeros heterofásicos

Para verificação do teor de eteno da fase borracha nos copolímeros modificados foram utilizadas as bandas de eteno (720 e 730cm^{-1}), segundo curva padrão confeccionada a partir de amostras cedidas pelo licenciador de tecnologia (Basell).

Estas análises de FTIR foram realizadas para verificação da integridade da fase borracha, ou seja, ter a certeza que não foram alteradas as quantidades desta fração no polímero. Pois a diminuição da fase borracha poderia causar melhoria de transparência da amostra de CPgAit neutralizado.

As análises de quantificação de teor de eteno também foram utilizadas para descartar a possibilidade de perda da fase borracha durante o processo de purificação.

Como toda sequência de eteno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) que dá origem ao sinal em 720 e 730cm^{-1} , só pode ter sido gerada na etapa de formação da borracha de EPR no segundo reator de polimerização, logo essa banda é adequada para verificar a integridade da fase borracha presente no copolímero heterofásico.

Comparando as bandas em 720 e 730cm^{-1} das três amostras, CP comercial, CPgAit e CPgAit neutralizado que estão indicadas na Figura 5.3.1, e pelo cálculo do percentual de eteno mostrado na Tabela 5.3.1, conclui-se que os resultados são comparativamente iguais, ou seja, não houve perda de fase borracha durante os processos de purificação e neutralização da amostra modificada com ácido itacônico, mesmo na amostra neutralizada.

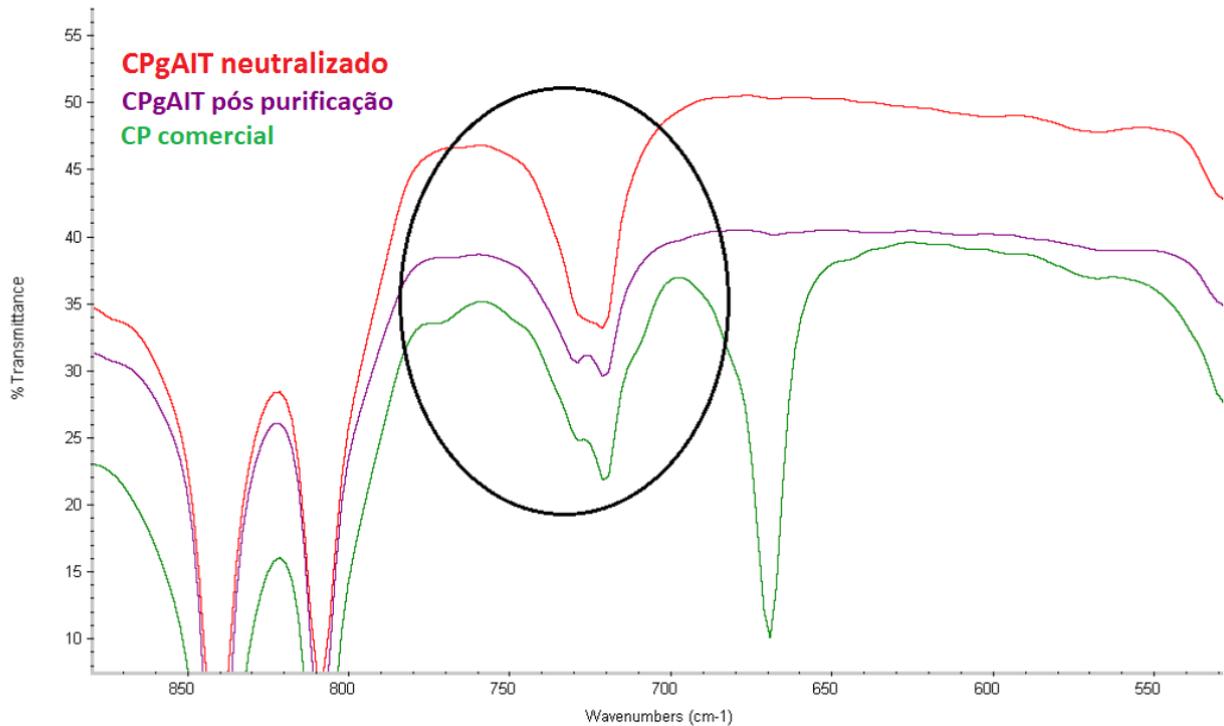


Figura 4.3.1. Espectros de FTIR – Região característica a borracha EPR (720 e 730cm-1).

A banda em 670cm-1 da amostra CP comercial é característica da presença de talco neste material.

Tabela 5.3.1. Resultados de % eteno via curva FTIR (Basell)

Amostras	% eteno
CP comercial	2,3
CPgAit	2,2
CPgAit neutralizado	2,3

Fonte: o autor

5.4. FRX

A quantificação de sódio da amostra CPgAit neutralizado apresentou o resultado de 3.889ppm de sódio (Na). Este resultado significa que o teor de sódio é compatível com o percentual de enxertia (1,1%) para a amostra CPgAit, o que indica que a reação de neutralização com NaOH foi eficiente. A Figura 5.4.1 mostra a

reação proposta para neutralização do ácido itacônico graftizado na cadeia polimérica.

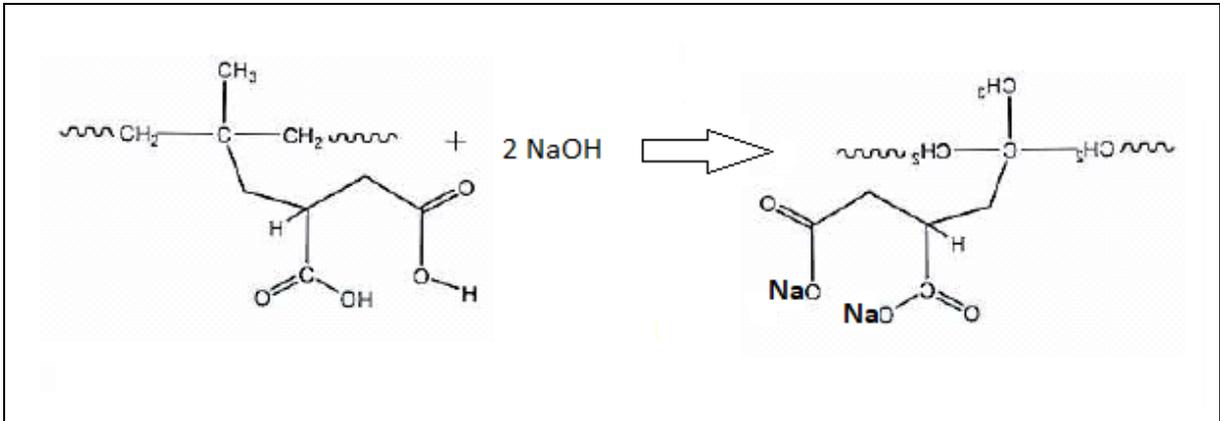


Figura 5.4.1. Reação de neutralização do ácido itacônico graftizado na cadeia polimérica (fonte: o autor)

5.5. RMN C¹³

As análises de RMN C¹³ foram realizadas para confirmar os resultados de FTIR e comprovar que não houve perda de nenhuma fração do copolímero heterofásico graftizado com ácido itacônico durante o processo de neutralização com o NaOH. Para análise de RMN analisamos apenas o CP comercial e o CPgAit neutralizado, pois o processo de purificação da amostra possui etapas que se assemelham com o processo de neutralização.

A Figura 5.5.1 mostra os deslocamentos químicos observados em ambas as amostras. A sobreposição dos espectros indica que não houve alterações significativas na composição da amostra.

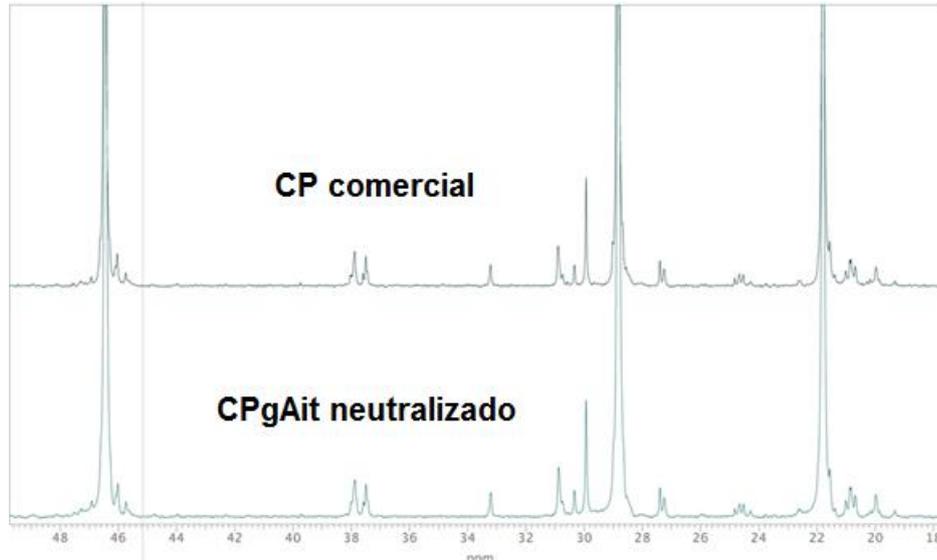


Figura 5.5.1. Espectros de RMN de C13 das amostras CP comercial e CPgAit neutralizado

A Tabela 5.5.1 mostra o resultado de quantificação das tríades características do copolímero heterofásico [40]. Os resultados encontrados, principalmente com relação as tríades EPE (eteno-propeno-eteno), EEE (eteno-eteno-eteno), PEE (propeno-eteno-eteno), PPE (propeno-propeno-eteno) e PEP (propeno-eteno-propeno), mostram que não houve perda da fase borracha de EPR. Estas tríades são características da estrutura gerada no segundo reator de polimerização onde se tem eteno e propeno e são formadas as diferentes estruturas de copolímeros de eteno-propeno: rEP, cEP, PP rico em eteno, PE rico em propeno [7,8,9]. A tríade PPP (propeno-propeno-propeno) é característica da matrix de polipropileno formada no primeiro reator.

Tabela 5.5.1. Resultados RMN de C13 para comparação composicional

Amostras	Tríades					
	PPP (%)	PPE (%)	EPE (%)	EEE (%)	PEE (%)	PEP (%)
CP comercial	87.7	3.9	1.3	2.9	2.4	1.8
CPgAit neutralizado	88.1	3.8	1.2	3.1	2.2	1.6

Fonte: o autor

Os resultados de RMN confirmaram que praticamente não ocorreram modificações na estrutura química do copolímero heterofásico que foi graftizado com ácido itacônico e neutralizado com NaOH. Este é um importante resultado que confirma que não houve perda da fração borracha durante os diferentes processos aplicados ao material, assim como visto pelo teor de eteno obtido pelo FTIR (Tabela 5.3.1).

Logo, os ganhos de propriedades óticas do material graftizado e neutralizado estão relacionados com a modificação do processo de cristalização e não como consequência de alterações de composição das frações do copolímero heterofásico.

5.6. MEV – Caracterização do sal de Itaconato de sódio (ItNa)

As imagens obtidas no MEV-FEG do sal sintetizado de itaconato de sódio mostram uma estrutura tipo bastonetes comum a sais orgânicos e também a nucleantes utilizados no mercado. A Figura 5.6.1 mostra as imagens do sal em diferentes magnificações.

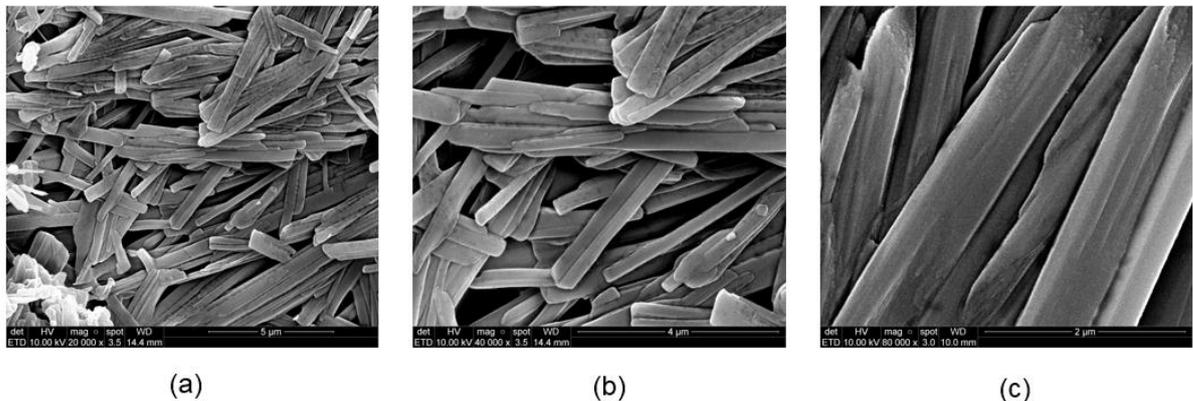


Figura 5.6.1. MEV sal de Itaconato de sódio: (a) Magnificação 20.000x, (b) Magnificação 40.000x e (c) Magnificação 80.000x

Quando o sal de itaconato de sódio é obtido este precisa ser filtrado e seco, como o processo de secagem aglomera o sal, este precisa ser moído e seco novamente antes de poder ser utilizado no processamento do polímero, pois trata-se de um sal muito higroscópico. A Figura 5.6.2 mostra o estado de agregação do sal

após processo de moagem, realizada com grau e pistilo. Essa imagem foi obtida em MEV de bancada.

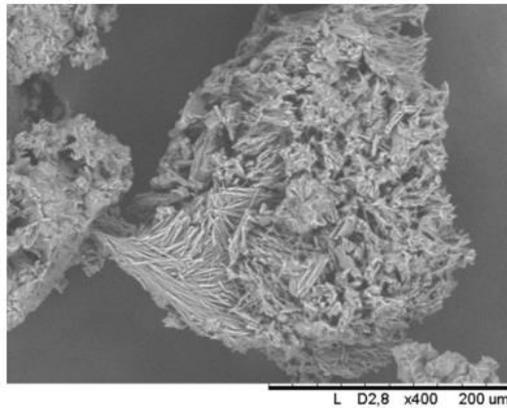


Figura 5.6.2. MEV sal Itaconato de sódio: Magnificação 400x.

A morfologia de bastonetes, observada na Figura 5.6.1 é preservada quando o sal é mantido em uma suspensão em etanol. Então, com o intuito de minimizar etapas de secagem e moagem do sal, foi testada uma pré-mistura do sal suspenso em etanol mais as esferas do copolímero heterofásico para depois realizar o processamento do polímero.

Os testes de dispersão do sal de itaconato de sódio em suspensão de etanol foram realizados em pequena escala em misturador Haake, como uma prévia para um posterior teste em extrusora com dosador de líquido, caso os resultados de diminuição da opacidade se mostrassem promissores. Os resultados de dispersão do sal não foram bons, como podemos observar na Tabela 5.7.1 mostrada a seguir, logo os testes com dosador de líquido em extrusora não foram realizados neste trabalho.

5.7. DSC e % de Opacidade (Haze)

Os resultados das análises de DSC e as medidas de % de opacidade são apresentados na Tabela 5.7.1 para as amostras de referência: o copolímero heterofásico comercial e copolímero heterofásico em esferas, comparativamente com as amostras graftizadas com ácido itacônico, a amostra graftizada e neutralizada e as amostras com diferentes concentrações de sal de itaconato de sódio disperso. Os resultados de T_c , T_m e Entalpia de fusão são apresentados para

o entendimento das modificações no processo de cristalização que possam alterar a opacidade do material.

Tabela 4.7.1. Resultados de DSC e % Opacidade das amostras

Amostras	T_c (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_f (J/g)	Haze (%)
CP esferas	119	162	105	100
CP comercial	119	163	105	88
CPgAit	120	160	99	90
CPgAit pós purificação	123	162	108	90
CPgAit neutralizado	123	166	64	42
Esferas CP + 500ppm ItNa	119	162	101	100
Esferas CP + 2000ppm ItNa	121	163	107	100
Esferas CP + 10000ppm ItNa	119	161	105	100

Fonte: o autor

Para todas as amostras analisadas o %X_c (percentual de cristalinidade) ficou em 50 ± 2 %. O %X_c é um resultado que normalmente não sofre influência significativa com relação a modificações do processo de cristalização.

É importante atentar que os resultados diferenciados do copolímero comercial com relação aos resultados de CP em esferas são provenientes de sua aditivação com talco e mais um agente nucleante heterogêneo. Como as amostras CPgAit e CPgAit neutralizada foram obtidas através das esferas do copolímero heterofásico, a amostra referência deve ser a amostra CP esferas.

Podemos observar que os resultados de T_c para as amostras CPgAit pós purificação e CPgAit neutralizado mostraram ganhos de 4°C com relação a amostra em esferas, este ganho não é tão significativo a ponto de consideremos que o processo de nucleação foi significativamente alterado. Agora quando comparamos a energia necessária para a fusão dos cristais (ΔH_f) esta sim indica um grande ganho

em homogeneidade do tamanho dos cristais para a amostra CPgAit neutralizado. Esta amostra apresenta ΔH_f 40% inferior ao ΔH_f do material em esferas. O aumento da T_m da amostra CPgAit neutralizado pode ser explicada pela presença do itaconato de sódio graftizado na cadeia polimérica que causa uma maior coesão entre as cadeias, através das pontes de hidrogênio [29], dificultando a fusão do material. Segundo Zhang [24] o aumento da temperatura de fusão indica que o grau de perfeição dos cristais foi aumentado.

Os resultados de opacidade colaboram com os resultados de DSC, onde foi possível observar a diminuição da opacidade maior que 50% para o material graftizado com ácido itacônico e neutralizado com o NaOH, criando desta forma um agente nucleante graftizado na cadeia polimérica.

Os resultados encontrados para a amostra CPgAit pós purificação com 1,1% graftizada com ácido itacônico, mostram um ganho de 10% com relação a opacidade do material em esferas, um aumento na temperatura de cristalização em 4°C e uma leve diminuição da Entalpia de fusão de material, estes dados indicam alterações no processo de cristalização. A literatura sugere que amostras modificadas com ácidos carboxílicos apresentam decréscimo no tamanho dos cristais e consequente diminuição da entalpia de fusão [30].

Os resultados obtidos para o sal de itaconato de sódio disperso na matriz polimérica não indicaram nenhum ganho, nas concentrações utilizadas, tanto com relação aos resultados de DSC quanto aos de opacidade.

Os filmes prensados das amostras em que o sal ItNa foi disperso em misturador Haake apresentaram muitas bolhas devido a umidade retida pelo sal, uma vez que o sal ItNa é muito higroscópico. Obviamente, as regiões onde foram realizadas as análises de opacidade estavam livres de bolhas para não haver interferência nos resultados.

Mesmo o sal ItNa tendo sido mantido em suspensão de etanol para ser adicionado ao polímero e a pré-mistura seca em estufa 24h (100°C), a retenção de umidade ainda foi elevada. Provavelmente a má dispersão do sal devido a umidade foi o motivo para não se obter resultados bons neste trabalho como os que foram obtidos na patente WO 2018/006149 A1.

5.8. MOLP

As análises de MOLP foram conduzidas em placa de aquecimento, partindo de uma isoterma de 142°C e capturando as imagens a cada 2min nesta temperatura. A Figura 5.8.1 mostra a comparação após 8min de isoterma para as amostras: CP esferas, CP comercial, CPgAit após processo de purificação e para o CPgAit neutralizado.

A amostra CP esferas apresenta pouquíssimos cristais formados após 8min de isoterma em 142°C como podemos observar na Figura 5.8.1, já a mostra CP comercial, que possui nucleantes em sua formulação, nesta mesma temperatura de isoterma e após 8min apresenta muitos cristais formados e de tamanho em torno dos 30µm.

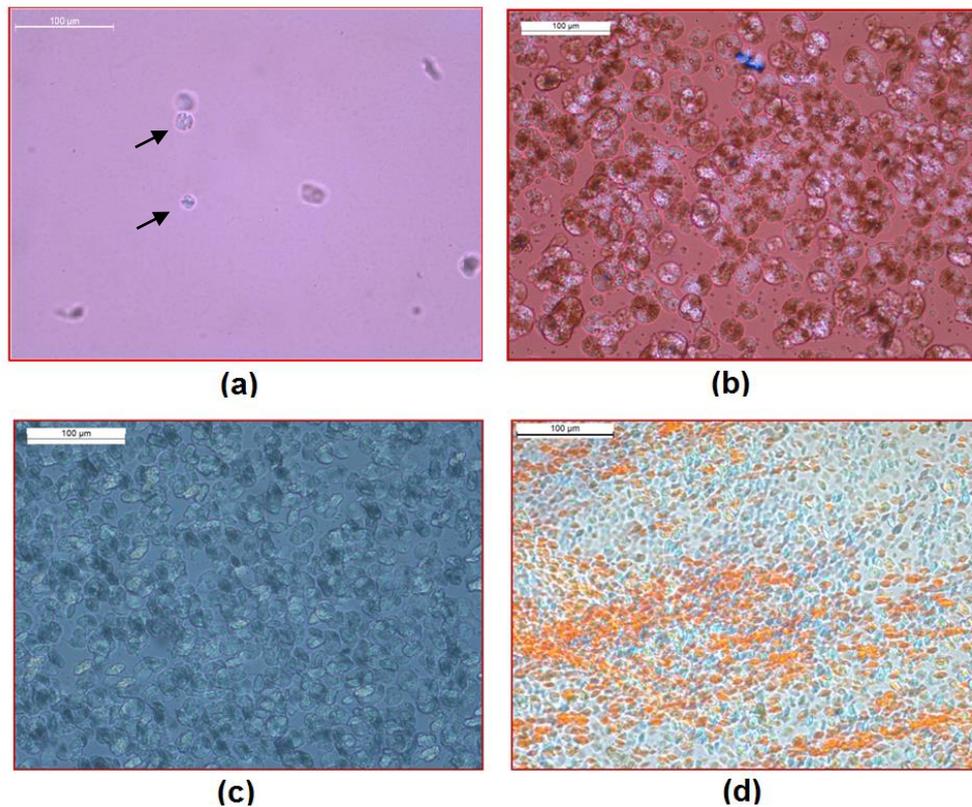


Figura 4.8.1. Imagens MOLP em placa de aquecimento com ampliação 200x, após 8min em isoterma em 142°C. Imagem (a) CP esferas (b) CP comercial, (c) CPgAit após purificação e (d) CPgAit neutralizado.

Pela microscopia ótica de luz polarizada foi possível evidenciar que a neutralização do ácido itacônico graftizado na cadeia causou um efeito de nucleação semelhante ao que ocorre com uso de agentes nucleantes dispersos,

mas com um alinhamento dos cristais um tanto incomum para nucleação simples. Este alinhamento dos cristais durante a cristalização pode ser explicado pela forte interação entre os átomos de sódio com as moléculas de carbonilas adjacentes.

Este alinhamento dos cristais também foi observado via lupa do equipamento de AFM, como pode ser visto na Figura 5.8.2. É importante ressaltar que esta imagem foi obtida através de uma lupa embutida no equipamento do AFM, logo é uma imagem de microscopia ótica e não uma imagem gerada através da técnica de Microscopia de Força Atômica.

A região observada na Figura 5.8.2 é da área central do corpo de prova (placa prensada) que foi crio-ultramicrotomada para análise de AFM.

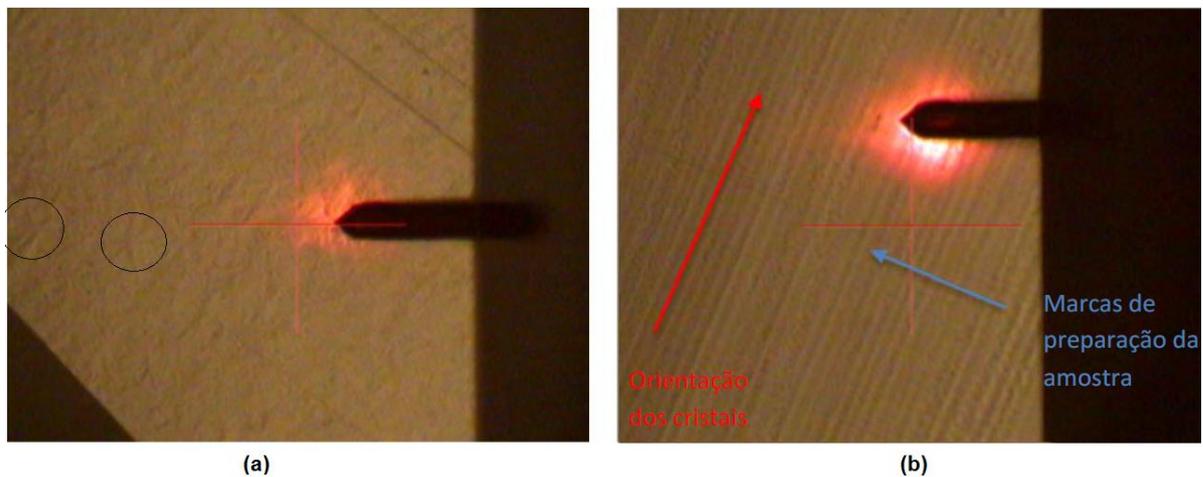


Figura 4.8.2. Imagens da lupa - corpos de prova crio-ultramicrotomado para análise de AFM (a) CPgAit após purificação (b) CPgAit neutralizado NaOH.

Na Figura 5.8.2 observa-se que na imagem (a) CPgAit após purificação os cristais são esféricos (esferulitas) e de proporções muito maiores do que os cristais da amostra CPgAit neutralizado, que estão na imagem (b), os cristais desta amostra são menores e estão alinhados em um sentido como indicado na imagem da Figura 5.8.2 pela seta vermelha.

As linhas indicadas na imagem da amostra CPgAit neutralizado mostram que os cristais estão alinhados em outro sentido com relação as marcas da preparação da amostra (indicadas com seta azul), isso significa que este alinhamento observado não é um artefato da preparação da amostra. A outra amostra CPgAit pós purificação foi preparada exatamente nas mesmas condições de prensagem e de

crio-ultramicrotomia e não apresenta este alinhamento preferencial, logo esse efeito ocorreu em função do efeito nucleante do ácido graftizado, que causou tanto a diminuição do tamanho e homogeneidade dos cristais como em função da modificação química um alinhamento preferencial destes cristais.

A morfologia dos cristais obtidos na amostra CPgAit neutralizado, sugerem a presença de estruturas supramoleculares β e α , como mostrados na imagem da Figura 5.8.3. Os cristais α , circulares e com a cruz de malta presente, enquanto os cristais β com formato elíptico com estruturas lamelar paralelas [26].

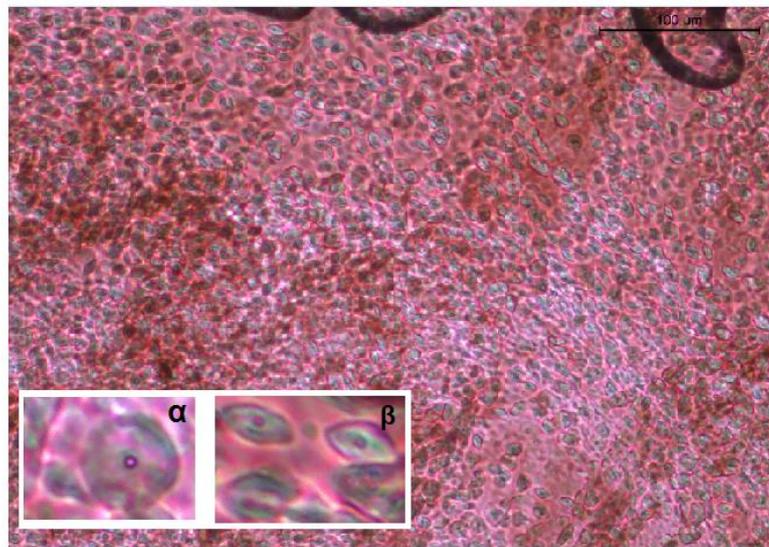


Figura 4.8.3. Imagens MOLP em placa de aquecimento com ampliação 200x, após 8min em isoterma em 142°C do CPgAit neutralizado, evidenciando morfologia de estrutura α e β .

A diminuição dos tamanhos dos cristais para amostra CPgAit neutralizado foi de cerca de 70% (considerando como diâmetro o maior eixo da elipse para os cristais β) quando comparado ao produto comercial. O CP comercial apresenta cerca de 35 μ m enquanto que o CPgAit neutralizado cerca de 10 μ m (medidas obtidas após 10min de cristalização em isoterma de 142°C).

A velocidade de formação dos cristais não foi medida especificamente, devido ao pequeno intervalo de tempo para obter dados (cristalização muito rápida). Mas, podemos evidenciar pelo preenchimento da área observável após 2min em isoterma de 142°C que essa velocidade é maior para amostra CPgAit neutralizado conforme as imagens da Figura 5.8.4.

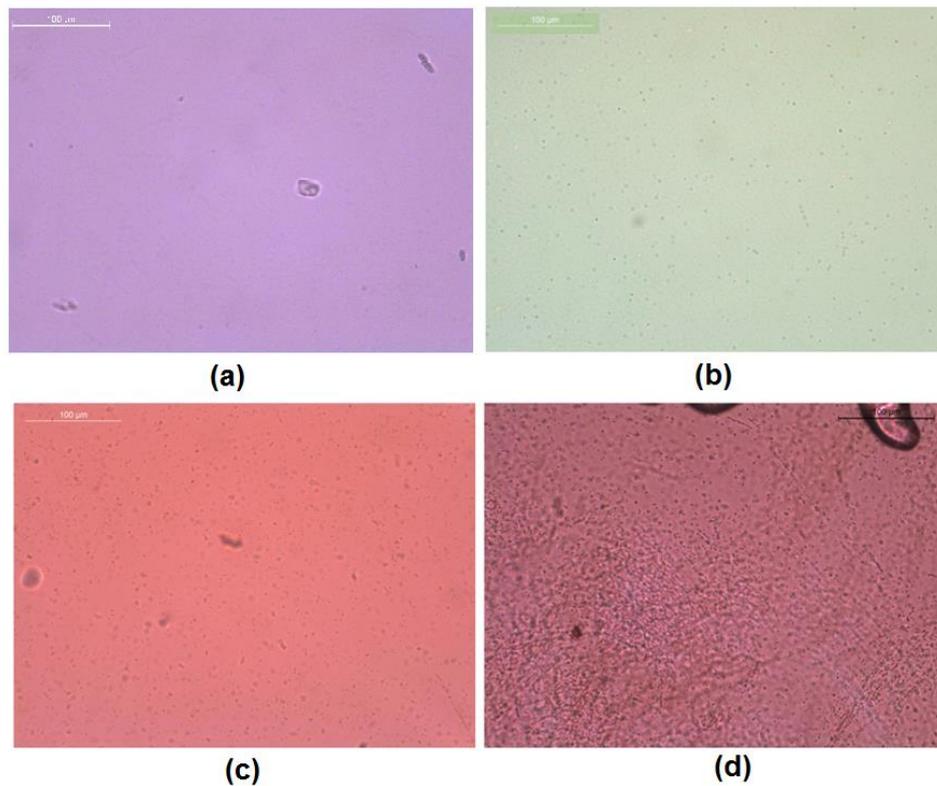


Figura 4.8.4. Imagens MOLP em placa de aquecimento com ampliação 200x, após 2min em isoterma em 142°C. Imagem (a) CP esferas, (b) CP comercial, (c) CPgAit após purificação e (d) CPgAit neutralizado.

A imagem CP esferas não apresenta nenhum indício de início de cristalização após 2 min em isoterma de 142°C, as estruturas visualizadas na imagem são contaminações, os das lamínulas usadas na análise ou de outra origem.

A Figura 5.8.5 mostra a imagem obtida da amostra CP esferas após 60min em isoterma de 142°C. Podemos observar nesta imagem como são realmente grandes os cristais da amostra de copolímero heterofásico sem o uso de agentes nucleantes, o que justifica sua opacidade elevada.

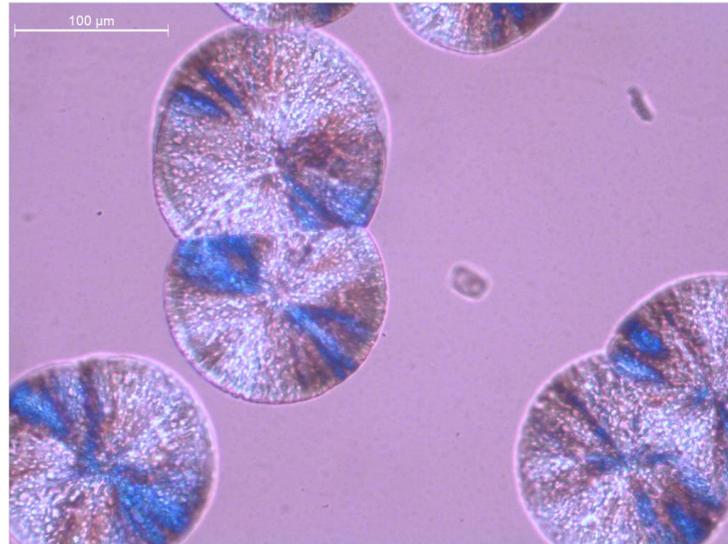


Figura 4.8.5. Imagens MOLP em placa de aquecimento com ampliação 200x, após 2min em isoterma em 142°C da amostra CP esferas.

5.9. AFM

Os resultados obtidos em fase (*phase*) pela análise de AFM estão apresentados na Figura 5.9.1. As imagens mostram a distribuição fase borracha EPR na matriz de polipropileno, e as alterações de morfologia da fase EPR e ainda a compatibilização da fase polietileno modificada (ou EP rica em PE).

Podemos evidenciar que as modificações na estrutura da amostra CPgAit neutralizado causaram mudança no estado de agregação da borracha, tornando os domínios EPR menores e integrando a fase de polietileno modificada à matriz de iPP.

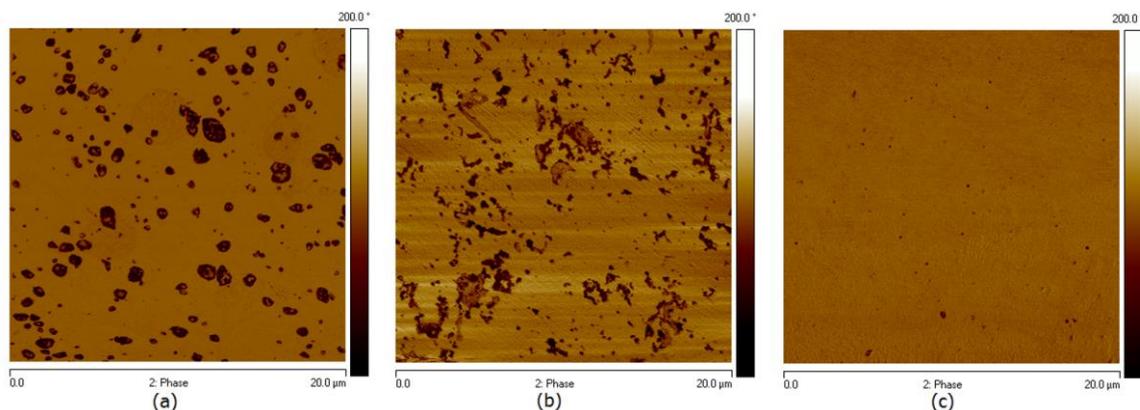


Figura 4.9.1. Imagens de fase do AFM (a) CP comercial, (b) CPgAit após purificação e (c) CPgAit neutralizado NaOH. Área varrida: 400μm².

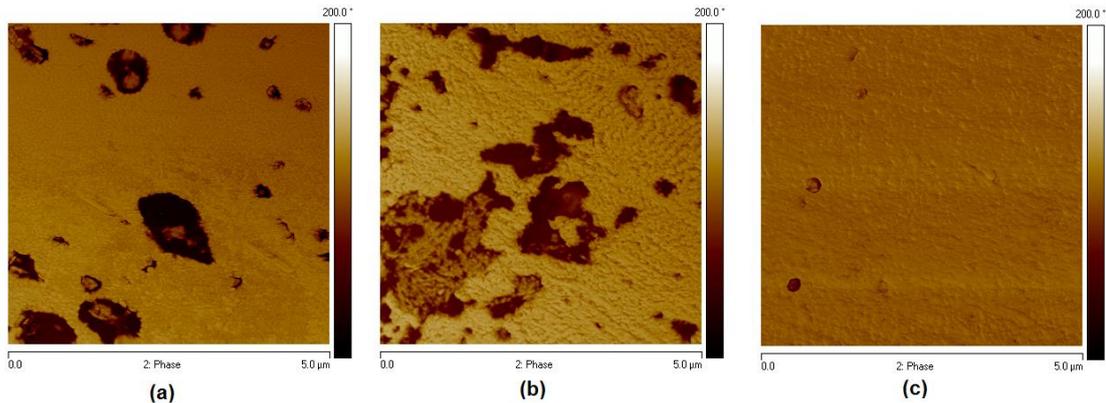


Figura 4.9.2. Imagens de fase do AFM (a) CP comercial, (b) CPgAit pós purificação e (c) CPgAit neutralizado NaOH. Área varrida: 25µm².

Na amostra de CP comercial a estrutura de polietileno modificada está interna na estrutura de EPR em um sistema core-shell [2,8,9, 24], que pode ser visualizado na Figura 5.9.2 na imagem (a).

As imagens (b) das Figuras 5.9.1 e 5.9.2 são do copolímero heterofásico graftizado com ácido itacônico (CPgAit) após purificação. A amostra purificada foi analisada para checar se os procedimentos de solubilização em xileno e precipitação em metanol e acetona poderiam causar um estado de agregação da borracha semelhante ao encontrado no CPgAit neutralizado, uma vez que o processo de neutralização em solução se assemelha aos processos citados. Como podemos evidenciar pelas imagens Figura 5.9.1 e 5.9.2 b), o processo de solubilização em xileno e precipitação metanol/acetona, causa uma desordem e coalescência da fase borracha. Logo, estes processos não poderiam ser a causa do aumento de transparência dos materiais.

A modificação da composição do material para gerar a amostra CPgAit neutralizado causou um efeito sobre a estrutura cristalina e na velocidade de cristalização como pode ser observado pela microscopia ótica. A diminuição do tamanho dos domínios de EPR e a diminuição no tamanho dos cristais do copolímero heterofásico graftizado e neutralizado são as causas do ganho de transparência deste material.

Outra observação interessante é que a fase de polietileno modificada da borracha de EPR se integra a matriz em função do efeito de compatibilização e distributivo da enxertia de ácido itacônico, como Silva [29] havia relatado. Este efeito

é melhor observado para o ácido graftizado e neutralizado, mas não se confirma totalmente em termos de morfologia para a amostra CPgAit (apenas graftizada), vide Figura 5.9.2 (b), onde vemos a estrutura do polietileno modificada ainda interna a borracha. No entanto, em algumas regiões desta amostra se consegue observar a tendência da fase EP rica em PE em ficar na interface com o iPP, e, até mesmo migrando para esta fase do material polipropileno, vide indicações na Figura 5.9.3.

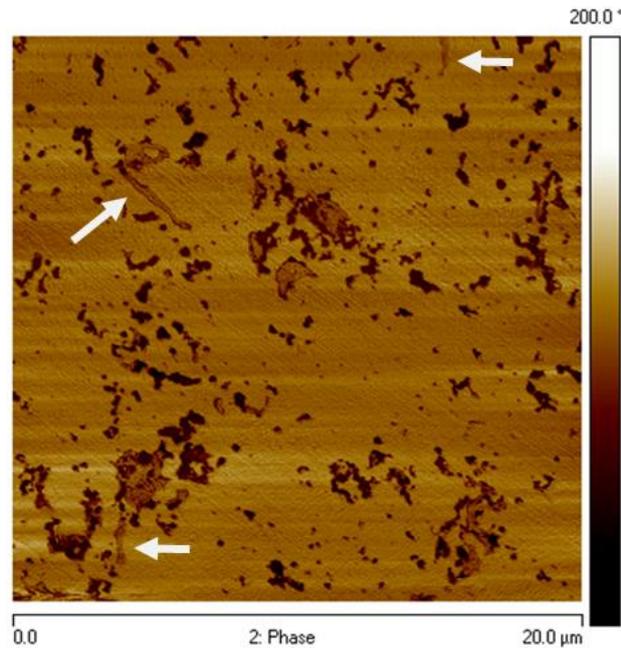


Figura 4.9.3. Imagens de fase do AFM (a) Esferas de CP, (b) CPgAit pós purificação e (c) CPgAit neutralizado NaOH. Área varrida: 25 μ m².

A performance de um nucleante usual provavelmente não alcançaria tamanha modificação com relação ao estado de agregação da borracha e compatibilização entre fases obtidos com a amostra CPgAit neutralizado.

Outro fator importante para redução do tamanho dos domínios de borracha é velocidade de formação dos cristais, quanto mais rápido os cristais se formam menor serão os domínios de borracha, uma vez que o tempo para coalescimento entre fases é menor. No trabalho de Sun, et al ^[28], os autores relatam essa diminuição dos domínios de EPR devido ao feio de rede criado com o agente nucleante. Este efeito de rede também poderia ser atribuído ao material CPgAit neutralizado uma vez que a sua cristalização ocorre preferencialmente com a organização dos cristais em linhas paralelas.

5.10. DMA

Os resultados da análise Dinâmico-mecânica dispostos na Tabela 5.10.1 mostraram uma redução de 20% no módulo de armazenamento para a amostra CPgAit quando comparado com a resina comercial e uma redução de 30% quando comparado ao copolímero em esferas. O módulo de perda apresenta redução de 21% com relação a resina em esferas e de 27% com relação a resina comercial.

Tabela 4.10.1. Resultados de DMA das amostras CP esferas, CP comercial e CPgAit.

Amostras	Módulo de Armazenamento (MPa)	Módulo de Perda (MPa)
CP esferas	1961 ± 177	57 ± 15
CP comercial	1724 ± 183	62 ± 18
CPgAit	1323 ± 122	45 ± 14

Essa diminuição do módulo de armazenamento, que é a componente elástica do sistema, pode estar associada a diminuição do tamanho dos cristais, enquanto a componente viscosa, representada pelo módulo de perda, pode ter uma relação maior com a diminuição do tamanho dos domínios de EPR, para amostra CPgAit.

6. CONCLUSÕES

A graftização do ácido itacônico na cadeia polimérica causa alterações brandas ao processo de cristalização que são comparáveis as obtidas com a aditivção padrão do CP comercial. Os resultados obtidos com essa modificação química do copolímero heterofásico foram de um aumento de 4°C na temperatura de fusão e uma redução da opacidade do material igual a obtida com o CP comercial, de aproximadamente 10% menor que o material em esferas. O copolímero graftizado com ácido itacônico apresentou uma diminuição de cerca de 10% no tamanho dos cristais quando comparado ao produto comercial.

A modificação do material através de sua graftização com ácido itacônico e posterior neutralização com o NaOH, criando um nucleante graftizado na cadeia polimérica, apresenta resultados expressivos quanto a diminuição da energia necessária a fusão do polímero, cerca de 40%, uma diminuição de cerca de 70% do tamanho dos cristais e diminuição da opacidade em 50%. Estes resultados são em comparação com o material comercial.

A alteração do modo de armazenamento do sal após a sua síntese prejudicou sua dispersão na matriz polimérica, uma vez que não foi possível eliminar a umidade retida no sal. A intenção era minimizar os processos de secagem e moagem do sal antes da adição na extrusão como realizado na patente citada WO 2018/006149 A1. Neste trabalho a dispersão foi realizada em misturador Haake utilizando o sal de itaconato de sódio em suspensão de álcool e os resultados de efeito nucleante do sal não foram satisfatórios.

Provavelmente a performance de um nucleante usual, heterogêneo e que não forme rede, não alcançaria o mesmo nível de modificação do estado de agregação da borracha e compatibilização entre fases no copolímero heterofásico de polipropileno como o que foi obtido com a amostra CPgAit neutralizado. Estes

resultados nos indicam que para obtenção de transparência em um material, com este tipo de morfologia, é necessário que o agente nucleante promova:

- Diminuição do tamanho dos domínios de borracha;
- Melhor compatibilização entre as fases do material;
- Tamanho e homogeneidade dos cristais;
- Velocidade de crescimento dos cristais.

As propriedades mecânicas, avaliadas por DMA, mostraram uma redução de 30% no módulo de armazenamento e de 21% no módulo de perda do material CPgAit, quando comparado ao copolímero em esferas. As perdas podem ser associadas as modificações do tamanho dos cristais e da morfologia da fase borracha.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Investigar condições experimentais para melhor conservação do sal de itaconato de sódio sintetizado a fim de manter sua morfologia de bastonetes, eliminação de umidade e melhor dispersão no polímero como um agente nucleante através de extrusão reativa.

Para a confirmação do tipo de estrutura cristalina presente no material e proporção entre as fases a realização da técnica de WAXS (Dispersão de raio-X de alto ângulo) seria o ideal, como recomendado pela literatura.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] FERNÁNDEZ, A.F. **Análisis de la estructura, movilidad molecular y propiedades de copolímeros de impacto de propileno**: Modelo de estructura de fases. Madri. 2014. 166p. Tese de Doutorado em Tecnologia Química, Ambiental e de Materiais. Grupo de Engenharia Química e Ambiental do Departamento de Tecnologia Química e Ambiental da Universidade Rey Juan Carlos, Espanha.

[2] MANO, E. B.; MENDEZ, C.M. **Introdução a polímeros**. 2ª edição revisada e ampliada. São Paulo: Edgard Blucher, 2004. 191p.

[3] MAIER, C.; CALAFUT, T. **Polypropylene: The definitive User's Guide and Databook (Plastics Design Library)**. 1ª edição. eBook: Elsevier. 1998.452p.

[4] BERL, Johann Henrique. **Monitoramento em tempo real da cristalização quiescente e induzida por fluxo de iPP em microscópio óptico de luz polarizada**. São Carlos. 2015. 145p. Dissertação (Mestrado), Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos; Brasil.

[5] CORRADINI, P.; et al. On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene. **Macromolecules**, v19, p. 2699-2703, 1986.

[6] FERRER-BALAS, D.; et al. Influence of the annealing on the microstructural, tensile and fracture properties of polypropylene films. **Polymer**, v42, p.1697-1705, 2001.

- [7] FENG, C.; QIU, B.; YE, Y.; LV, Y. **Reconstruction of Core-Shell Dispersed Particles in Impact Polypropylene Copolymer during Extrusion.** Chinese Journal of Polymer Science Vol. 33, No. 4, p.633-645, 2015.
- [8] FERREIRA, M.F.P. **Caracterização e propriedades de blendas de reator de polipropileno, borracha de etileno-propileno (PP/EPR/PE).** Porto Alegre. 2004. 102p. Tese (Mestrado). Instituto de Química, Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- [9] RUNGSWANG, W.; et all. Role of Crystalline Ethylene-Propylene Copolymer on Mechanical Properties of Impact Polypropylene Copolymer. **Journal of Applied Polymer Science.** DOI: 10.1002/app.38495, 2013.
- [10] NAGARAJAN, K., Myerson, A. S.. Molecular dynamics of nucleation and crystallization of polymers. **Crystal Growth & Design**, v1(2), p131-142, 2001.
- [11] AZEREDO, A. P. **Estudo e avaliação de diferentes nucleantes na morfologia e nas propriedades do polipropileno.** Porto Alegre. 2010. 116p Dissertação (Mestrado). Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- [12] SOWINSKI, P.; et al. Nucleation of crystallization of isotactic polypropylene in the gamma form under high pressure in nonisothermal conditions. **European Polymer Journal** **85**. p. 564–574, 2016.
- [13] SPERLING, L.H. **Introduction to Physical Polymer Science.** 3ª edição. Wiley-Interscience. 2001. 671p.

- [14] MANRICH, S., Zanotto, E. D., Hage Jr, E. Aplicabilidade da Teoria Clássica de Nucleação Modificada (CO-CNT) à Cristalização de Polímeros. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v1, p15-20, 1992.
- [15] VARGAS, J. Supermolecular structure of isotactic polypropylene. **Jornal of Material Science**, v27, p2557-2579, 1992.
- [16] VARGAS, J. Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene, in **Propylene: Structure, blends and composites**. Chapman & Hall. Londres. 1995.
- [17] ZHAO, Y; et al. On nucleation and evolution of morphology in propylene/ethylene copolymers. **Polymer**, v42, p3318-3332, 2004.
- [18] Stocker, W; et al. Epitaxial Crystallization and AFM Investigation of Frustrated Polymer Structure: Isotactic Poly(propylene), β phase. *Macromolecules*, v31, p807-814, 1998.
- [19] WENG, J. ; et al. Crystallization of Propylene-Ethylene random Copolymers. **Journal of Polymer Science**, v42, p3318-3332, 2004.
- [20] NAGARAJAN, K. Nucleating Agents in Polypropylene. **Jornal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, p. 497-508, 2000.
- [21] BUCKLEY , C.; Schultz, J.M. Polymer spherulites: A critical review. **Progress in Polymer Science**, v56, 1-63, 2016
- [22] RUNGSWANG, W.; et al. Phase-separation of heterophasic polymer in solution: A model case of impact-resistant polypropylene copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**. DOI: 10.1002/app.45069, 2017
- [23] SOWINSKI, P.; et al. Nucleation of crystallization of isotactic polypropylene in

the gamma form under high pressure in nonisothermal conditions. **European Polymer Journal**, v 85, p564–574, 2016.

[24] ZHANG, X.; Zhang, D.; Liu, T. Influence of Nucleating Agent on Properties of Isotactic Polypropylene. **Energy Procedia**, v17, p1829 – 1835, 2012.

[25] MARTINEZ, K.; et al. Microcellular Injection Molding of Polypropylene with Nucleating and Clarifying Agents. ANTEC, 2008.

[26] LI, X.; et al. Nonisothermal Crystallization and Multiple Melting Behaviors of b-Nucleated Impact-Resistant Polypropylene Copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**, v 126, p1031–1043, 2012.

[27] MOTSOENENG, T. S.; et al. Investigation of the Crystalline Phase Morphology of a b-Nucleated Impact Polypropylene Copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**. DOI: 10.1002/APP.39923, 2014.

[28] SUN, M.; et al. Toughening Effects of Nucleating Agent on Impact Polypropylene Copolymer. **Journal of Applied Polymer Science**. DOI: 10.1002/APP.40705, 2014.

[29] SILVA, Marco Antônio. **Funcionalização de polietileno e polipropileno por enxertia com ácido itacônico**. Porto Alegre. 2013. 170p. Tese (Doutorado). Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.

[30] ZANG, Y.; et al. Grafting of peroxide-initiated maleic anhydride on spherical PE/PEin-reactor blend graneles. **Chinese Journal Polymer Science**, v.22, p.231-238, 2004.

[31] VANBREDERODE, A. B.; et al. Grafted Polyolefins as Modifying agents for Ungrated Polyolefins. Int CIC08F 29/12.USA 3886227. 27 maio 1975, 4 dez. 1972.

USA.

[32] MARTINEZ-COLUNGA, J. G.; et al. Dispersion and exfoliation of nanoclays in itaconic acid functionalized LDPE by ultrasound treatment. **Journal of Applied Polymer Science**. DOI: 10.1002/APP.46260, 2018.

[33] DOTSON, D. L.; MEHL, N. A.; BURKHART, B. M.; XU, J. Bimolecular nucleation methods for thermoplastics US Patent 7.129.323 B2, Milliken & Company, Spartanburg, 2006.

[34] DOTSON, D. L.; MEHL, N. A.; BURKHART, B. M.; XU, J. Polymer additive compositions for bimolecular nucleation in thermoplastics US Patent 2005/0.197.435 A1, Milliken & Company, Spartanburg 2005.

[35] DOTSON, D. L. Disodium hexahydrophthalate salt compositions and nucleated polymers comprising such compositions US Patent 6.562.890 B2, Milliken & Company, Spartanburg 2003.

[36] JACOBY, P. Supported crystal nucleating agent for polypropylene Patent WO 2012112542 A1, Mayzo, Inc 2012.

[37] <http://www.vettaquimica.com.br/linhas-e-produtos/acidos-organicos/tabela-informativa-vetta-acido-organicos>. Acesso em 30/05/2018

[38] <https://www.arkema.com/en/products/product-finder/product-viewer/Luperox-101-for-Polypropylene/>. Acesso em 30/05/2018

[39] KIM, J.H.; et al. Compatibilizing Effects of Polypropylene-g-Itaconic Acid on the Polypropylene Composites. **Fibers and Polymers**. DOI 10.1007/s12221-016-5935-8, 2016 .

[40] KAKUGO, M.; et al. ^{13}C NMR Determination of Monomer Sequence Distribution in Ethylene-Propylene Copolymers Prepared with δ - $\text{TiCl}_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$. **Macromolecular**, v15, p1150-1152, 1982.

[41] SIMANKE, A.; FERREIRA, M.; STOCKER, M.K.; DE LEMOS, C. Nucleated Polyolefin Compositions and Methods and Uses Thereof. WO 2018/006149, Braskem S.A., 2018.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br