



IX International Macromolecular  
Colloquium

306628



# 6º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

## IX INTERNATIONAL MACROMOLECULAR COLLOQUIUM

11 a 15 de novembro de 2001  
Centro de Convenções do Hotel Serrano  
Gramado/RS

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

Instituto de Química da Universidade  
Federal do Rio Grande do Sul (IQ/UFRGS)

# PROPRIEDADES DE BLENDA DE REATOR DE POLIPROPILENO COM BORRACHA ETILENO-PROPILENO



Márcia Pires<sup>1</sup>, Raquel S. Mauler<sup>2</sup>, Nilo S.M. Cardozo<sup>3</sup>, Leonardo A. Vignol<sup>3</sup>, Susana A. Liberman<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup> OPP Química S/A, III Pólo Petroquímico, Via Oeste, Lote 5, 95853-000, Triunfo/RS – saliber@opp.com.br;

<sup>2</sup> Instituto de Química da UFRGS - mauler@if.ufrgs.br;

<sup>3</sup> Depto. de Engenharia Química da UFRGS - nilo@enq.ufrgs.br

## *Properties of reactor-made blends of polypropylene with ethylene – propylene rubber*

Reactor blends of polypropylene and EPR with different ethylene contents were formed of polypropylene homopolymer, EPR and crystalline polyethylene modified with propene. In this work was evaluated the influence of the rubber and crystalline polyethylene contents on the morphology, mechanical and rheological properties. The impact strength and the  $\tan \delta$  decreased with the increase in the crystalline polyethylene content. Differences in morphology, depending on composition of the blend, was observed by SEM. Also, it was possible to observe the presence of crystalline polyethylene inside the cavity formed after extraction of the EPR.

## Introdução

As propriedades de materiais poliméricos podem ser modificadas pela mudança em sua estrutura química. Um caminho alternativo é a mistura física de dois ou mais polímeros, formando uma blenda polimérica, onde não existem ligações covalentes entre os componentes<sup>1</sup>.

O homopolímero comercial de polipropileno, possui uma resistência ao impacto relativamente baixa. Uma maneira de melhorar esta propriedade é a produção de blendas de reator de polipropileno isotático e borracha de etileno-propeno (EPR) *in situ*. Estas blendas, também chamadas de copolímeros de impacto de polipropileno, constituem um significativo segmento do mercado de polipropileno, sendo largamente empregadas na fabricação de peças automotivas, eletrodomésticos e outros usos industriais devido a sua melhor processabilidade e propriedades mecânicas superiores<sup>2</sup>. Para sua obtenção, é utilizado um processo sequencial onde primeiro é produzido o homopolímero de polipropileno e a borracha EPR é feita em uma segunda etapa.

Na copolimerização de etileno e propeno para a formação de EPR, devido a alta reatividade de etileno no meio reacional, é produzida também uma fração de polietileno cristalino modificado com propeno<sup>3</sup>.

Este trabalho tem como objetivo estudar a influência da estrutura da borracha e a presença de polietileno cristalino na morfologia e nas propriedades mecânicas e reológicas de blendas de reator PP/EPR.

## Experimental

### *Materiais*

Neste trabalho foram utilizadas cinco blendas de reator de PP/EPR de diferente composição, obtidas através de sistema catalítico Ziegler-Natta, fornecidas pela OPP Química S/A.

### *Fracionamento em Xileno*

Esta análise foi realizada para separar parcialmente os componentes da blenda. A amostra foi inicialmente dissolvida a 135°C com posterior resfriamento a 25°C. Após o resfriamento os componentes da blenda ficaram distribuídos em duas fases. A fase solúvel em xileno a 25°C é composta pela borracha EPR e pela fração atática do homopolímero de polipropileno, e a fase insolúvel, que é uma fração cristalina, é composta pelo polipropileno isotático e pelo polietileno.

### *Viscosidade Intrínseca em Solução Diluída*

Foram realizadas análises de viscosidade intrínseca das blendas, bem como das frações solúvel e insolúvel em xileno em decalina a 135°C utilizando-se um viscosímetro capilar (Modelo Sofica).

### *Espectrofotometria no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento Nicolet 710 FT-IR Spectrometer. A composição das blendas e das frações solúvel e insolúvel em xileno foi determinada utilizando-se a área da banda de absorção das sequências metilênicas. ( $790-650\text{ cm}^{-1}$ ).

### *Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC*

O estudo do comportamento térmico das amostras foi analisado em um Calorímetro Diferencial de Varredura, modelo MDSC-2920. As temperaturas de fusão ( $T_m$ ) e cristalização ( $T_c$ ) das blendas foram determinadas na faixa de temperatura de  $40^\circ\text{C}$  a  $200^\circ\text{C}$  a uma taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### *Microscopia Eletrônica de Varredura*

As amostras foram analisadas em microscópio eletrônico Jeol JSM 5800. Os corpos de prova foram fraturados após ficarem imersos em nitrogênio líquido e a fase borracha foi extraída com hexano a  $60^\circ\text{C}$  durante 10 minutos.

### *Propriedades Mecânicas e Reológicas*

A resistência ao impacto IZOD, foi determinada de acordo com o método ASTM D 256, em corpos de prova injetados. O teste foi realizado a  $23^\circ\text{C}$  e a  $-20^\circ\text{C}$ . Para estes testes, foi utilizado um equipamento CEAST modelo 6545.

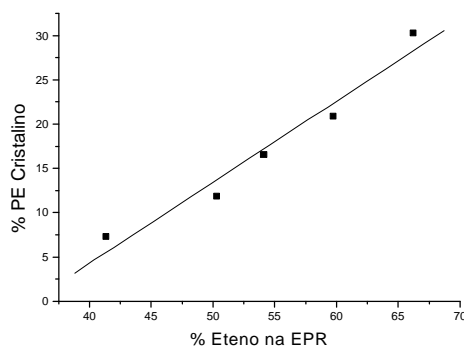
O módulo de flexão foi determinado pelo método ASTM D-790. Os testes foram realizados em um equipamento INSTRON modelo 4202.

As medidas reológicas foram efetuadas em reômetro rotacional ARES da Rheometrics Scientific. Foram obtidas a viscosidade dinâmica ( $\eta^*$ ) e os módulos de

armazenamento ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ) em função da frequência ( $\omega$ ). As medidas foram feitas em modo dinâmico a  $210$  e  $250^\circ\text{C}$  em uma faixa de frequência de  $0,1$  a  $500\text{ rad/s}$ .

## **Resultados e Discussão**

A tabela 1 mostra os resultados do teor de borracha determinado pelo fracionamento em xileno e a composição medida por FTIR. A análise dos dados apresentados, indica que nas condições de polimerização utilizadas, foram produzidas borrachas EPR com diferentes teores de eteno incorporado bem como diferentes quantidades de polietileno cristalino. Como pode ser visto na figura 1, a medida que se aumenta o teor de eteno na EPR aumenta também a quantidade de polietileno cristalino formado.

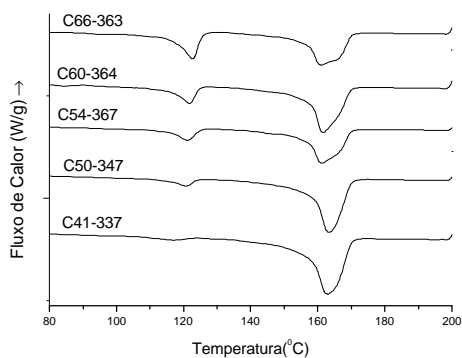


**Figura 1** – Relação entre teor de eteno na EPR e polietileno cristalino

A presença de polietileno cristalino também foi evidenciada nos termogramas de fusão e cristalização pela presença de um pico na faixa de  $115 - 125^\circ\text{C}$ , como mostra a figura 2.

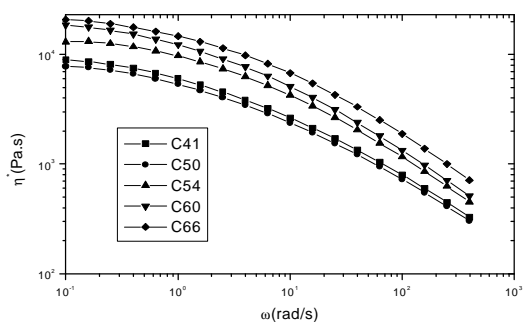
**Tabela 1** – Composição das blendas utilizadas.

PRODUTO	C-41/337	C-50/347	C-54/367	C-60/364	C-66/363
Teor de Borracha (%)	31,0	25,5	36,0	28,2	23,1
Eteno na EPR (%p/p)	41,3	50,3	54,1	59,7	66,2
Polietileno Cristalino (%p/p)	7,3	11,9	16,6	20,9	30,3
Eteno Total (%p/p)	19,5	24,1	35,4	37,8	46,8



**Figura 2** – Termogramas de fusão das blendas de reator .

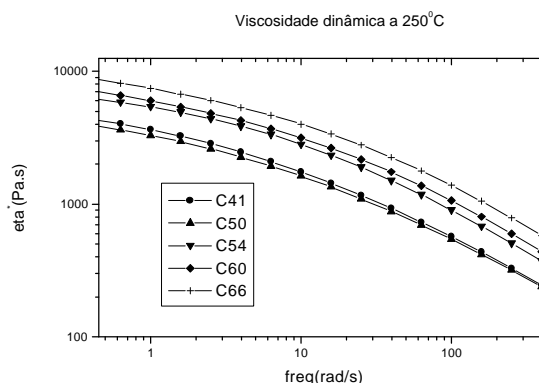
As Figuras 4 e 5 mostram as curvas de  $\eta^* \times \omega$  para as 5 amostras nas temperaturas de 210 e 250°C, respectivamente. Observa-se uma grande variação na viscosidade das amostras em função da composição blenda. Por outro lado, com o aumento da temperatura, a viscosidade das amostras apresenta uma menor sensibilidade com relação à frequência, indicando que a concentração de entrelaçamentos diminui com o aumento da temperatura. Tanto na figura 4 como na figura 5, observa-se que a dependência da viscosidade com a frequência (forma da curva) varia significativamente entre as diferentes amostras. Além disso, não foi possível obter uma boa superposição tempo-temperatura nas condições estudadas. Estes são indicativos da complexidade do comportamento reológico da mistura. A partir dos fracionamentos que estão sendo realizados por TREF- modo preparativo, pretende-se estudar a reologia dos componentes da amostra separadamente e chegar a um entendimento mais completo do comportamento da mistura.



**Figura 4**- Curva de  $\eta^* \times \omega$  realizada a 210°C

**Tabela 2** – Propriedades das blendas utilizadas.

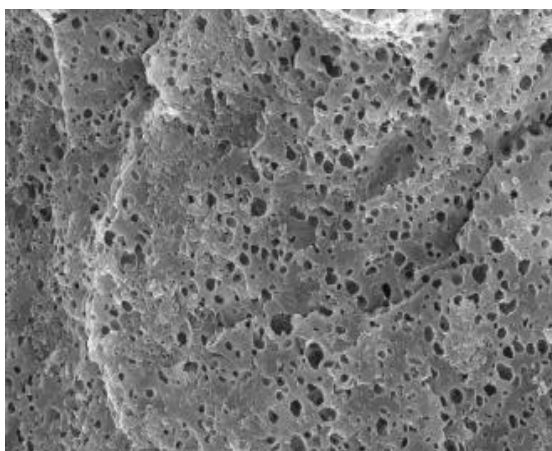
PRODUTO	C-41/337	C-50/347	C-54/367	C-60/364	C-66/363
IF (g/10 min)	3,6	5,1	6,1	3,4	4,5
Tm (°C)	163/117	163/121	161/121	162/122	161/123
Módulo (GPa)	0,7	0,8	0,5	0,6	0,6
IZOD (23°C) (J/m)	625	611	529	66	123
IZOD (-20°C) (J/m)	170	93	799	31	31



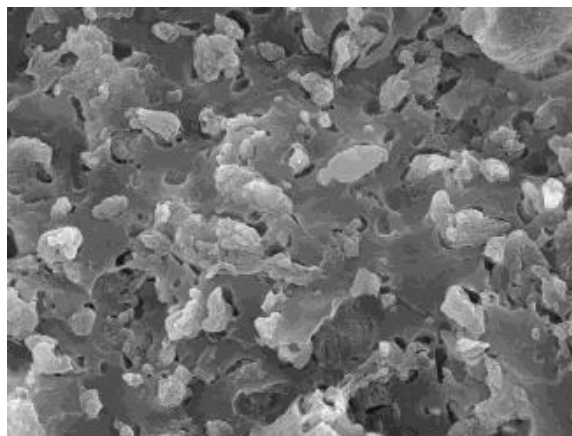
**Figura 5**- Curva de  $\eta^* \times \omega$  realizada a 250°C

Através da análise de microscopia eletrônica, pode ser evidenciada a diferença na morfologia das blendas em estudo. A diferença no tamanho dos domínios das partículas de borracha pode ser observada nas micrografias obtidas para as blendas que contém 41 e 60% de eteno na EPR (figura 3). Além disso, a medida que o teor de polietileno cristalino das blendas aumenta, pode ser observada a presença desse polietileno dentro das cavidades de onde foi extraída a EPR.

A tabela 2 mostra os resultados obtidos nos testes mecânicos realizados com as blendas originais, assim como sua temperatura de fusão e índice de fluidez. Analisando-se estes resultados observa-se que as propriedades mecânicas foram influenciadas pela quantidade de polietileno cristalino presente nas blendas.



(a)



(b)

**Figura 3-** Micrografias obtidas por microscopia eletrônica, das blendas (a) C-41/337 e (b) C-60/364.

### Conclusões

As diferentes características da estrutura das blendas, fornecem aos produtos um balanço específico de propriedades, de acordo com o balanço da composição. O aumento da quantidade de eteno na composição da EPR leva a um aumento da quantidade de polietileno cristalino. Esse aumento no teor de PE leva a um decréscimo da resistência ao impacto.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a OPP Química S/A pelo fornecimento das blendas de reator e ao CNPq.

### Referências Bibliográficas

- 1) Y. Feng; X. Jin; J. N. Hay *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, 69, 2469.
- 2) F. M. Mirabella in *New Advances in Polyolefins*, T. C. Chung, Ed.; Plenum Press, New York, 1993; 225 - 236.
- 3) T. Nomura; T. Nishio; K. Iwanami; K. Yokomizo; K. Kitano; S. Toki *J. Appl. Polym. Sci.* 1995, 55, 1307.