



# 7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003  
Centro de Convenções do Hotel Mercure  
Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

## COMISSÃO ORGANIZADORA

Roberto F. S. Freitas - Coordenador / Chairman (UFMG)	Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
David Tabak (FIOCRUZ)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Raquel S. Mauler (UFRGS)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

## COMISSÃO CIENTÍFICA

Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)	Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UF CG)	Márcia C. Delpech (UERJ)
Bluma G. Soares (IMA/UF RJ)	Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)
Cesar L. Petzhold (UFRGS)	Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)	Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)
Cristiano P. Borges ( COPPE/UF RJ)	Nicole R. Demarquette (EPUSP)
David Tabak (FIOCRUZ)	Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)	Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Éder D. de Oliveira (UFMG)	Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UF RJ)	Roberto F. S. Freitas (UFMG)
Judith Feitosa (UFC)	Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)	Thais H. Sydenstricker (UFPR)
Laura Hecker de Carvalho (UFPB)	

Associação Brasileira de Polímeros

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP  
Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br  
www.abpol.com.br



# CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E CINÉTICA DE CRISTALIZAÇÃO DE BLENDA DE REATOR DE PP/PE/EPR

Márcia Pires<sup>1</sup>; Raquel S. Mauler<sup>2</sup>, Susana A. Liberman<sup>2\*</sup>

<sup>1\*</sup> Braskem, III Pólo Petroquímico, Via Oeste, lote 5, 95853-000, Triunfo/RS – [Susana.liberman@braskem.com.br](mailto:Susana.liberman@braskem.com.br)

<sup>2</sup> Instituto de Química da UFRGS – [mauler@iq.ufrgs.br](mailto:mauler@iq.ufrgs.br)

## *Structural characterization and crystallization kinetics of reactor-made blends of PP/PE/EPR*

The reactor-made blends in study are constituted by PP/PE/EPR, the structural characterization was made using the P-TREF analysis, through of which was possible separate the fractions of different crystallinities. Through of FTIR analysis was observed that the PE fraction was ethylene-propylene copolymers with different propylene content. Through optical microscopy was observed that the crystallization rate of PP at 136°C decrease with the increase in the EPR content

### Introdução

O polipropileno é um termoplástico semicristalino largamente utilizado na indústria de embalagens e automobilística<sup>1</sup>. Para melhorar a resistência desse material são realizadas modificações químicas na sua estrutura ou blendas com materiais elásticos<sup>2</sup>. Diversos estudos com blendas de polipropileno isotático com copolímeros randômicos de eteno-propeno (EPR) tem sido realizados nas últimas décadas<sup>3</sup>.

A versatilidade dos processos de polimerização torna possível a obtenção de blendas *in situ*, direto de reator. Dessa forma, blendas com alto teor de borracha, podem ser obtidas<sup>4</sup>. Neste processo, primeiramente é produzida a matriz homopolimérica e em um segundo estágio, a borracha EPR. Durante a produção da borracha, uma fração de PE também é formada devido à alta reatividade do eteno no meio reacional. Dessa forma a borracha atua como compatibilizante entre o PP e o PE<sup>5</sup>.

A presença de dois ou mais componentes na blenda, além de melhorar as propriedades do PP, pode influenciar no seu comportamento térmico e na sua cinética de cristalização, como mostram diversos trabalhos da literatura<sup>4,6</sup>.

Este trabalho tem como objetivo a caracterização dos componentes de blendas de reator de PP/EPR/PE, utilizando-se a técnica de P-TREF, além da determinação de sua cinética de cristalização.

### Experimental

#### *Materiais*

Neste trabalho foram utilizadas cinco blendas de reator de PP/ PE /EPR com diferentes teores de borracha, fornecidas pela Braskem.

#### *Fracionamento em Xileno a 25 °C*

As blendas foram inicialmente dissolvidas a 135°C, com posterior resfriamento a 25°C. Após o resfriamento os componentes da blenda ficaram distribuídos em uma fase solúvel em xileno a 25°C (borracha EPR (pré-fração) e fração atática do homopolímero de polipropileno), e a fase insolúvel, que é uma fração cristalina, composta pelo polipropileno isotático e pelo polietileno.

#### *Fracionamento por Eluição com Gradiente de Temperatura (P-TREF)*

A fração cristalina de cada uma das blendas foi dissolvida em xileno na concentração de 1%w/w a 125°C por 1 hora. A solução foi introduzida em uma coluna recheada com sílica, e resfriada a 25°C a taxa de 2°C/min. A temperatura foi gradualmente aumentada a 15°C/min e as frações eluídas com xileno a 70, 90, 100 e 125°C.

#### *Caracterização Estrutural*

As temperaturas de fusão e cristalização, de cada componente das blendas em estudo, foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC). A técnica de espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi utilizada para determinação do teor de comômero presente em cada fração e a idéia de peso molecular foi obtida através da viscosidade intrínseca em solução (VI).

#### *Microscopia Ótica com Luz Polarizada*

As análises foram realizadas em um microscópio ótico com estágio de aquecimento. As amostras foram aquecidas a 240°C e rapidamente resfriadas (130°C/min) a temperaturas pré-estabelecidas. A cinética de cristalização do PP foi determinada isotermicamente nas temperaturas de 136, 138 e 140°C

## Resultados e Discussão

### Caracterização Estrutural

As blendas de reator estudadas são constituídas de PP, PE e borracha EPR de diferente composição. A Tabela 1 mostra a composição de cada uma das blendas estudadas.

**Tabela 1** – Composição das blendas de reator

Amostras	Composição (% p/p) <sup>a</sup>			
	PP	PE	EPR	Oligômeros
C-41	59.9	6.8	31.9	1.7
C-50	61.1	11.0	26.5	1.4
C-54	46.6	15.9	36.4	1.2
C-60	50.4	19.2	29.4	1.0
C-66	45.5	29.8	23.6	1.2

<sup>a</sup> Determinado através da técnica de fracionamento em xileno e FTIR<sup>7</sup>

A Tabela 1 mostra que as blendas em estudo apresentam uma estrutura bastante diferenciada formada por altos teores de borracha e diferentes proporções entre PP e PE. Levando em consideração a complexa estrutura das blendas em estudo, as amostras foram fracionadas através da análise de P-TREF, para um melhor entendimento da sua estrutura.

A técnica de P-TREF foi realizada após remoção da pré-fração (EPR), sendo então possível separar cada blanda em cinco frações: Fração 1 – Pré-fração (EPR); Frações 2, 3 e 4: PE com cristalinidade diferente; Fração 5: PP.

A tabela 2 mostra os resultados da caracterização estrutural da Pré-fração, onde foi possível observar que as blendas de reator apresentam borrachas com composição diferente.

**Tabela 2:** Composição da Pré-fração (EPR)

Composição <sup>a</sup>	C-41	C-50	C-54	C-60	C-66
Eteno (% peso)	40.9	50.1	54.2	60.5	67.1
Eteno (% molar)	50.9	60.1	64.0	69.7	75.4

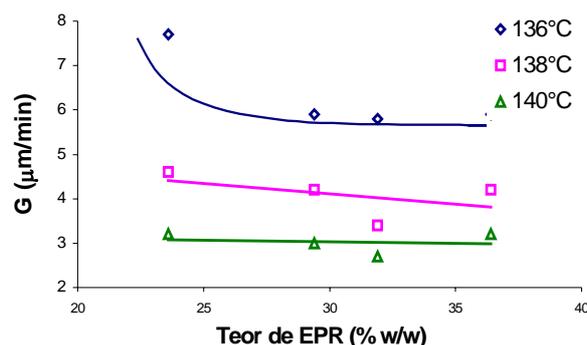
<sup>a</sup> Determinado por FTIR

A determinação das propriedades térmicas de cada fração mostrou que a temperatura de fusão e a composição das frações de PE (2, 3 e 4) foram muito similares em todas as blendas. Também foi observado que o teor de propeno incorporado diminui com aumento da temperatura de eluição das frações. As diferentes quantidades de propeno levam a obtenção de diferentes curvas de fusão, sendo que a fração 2, com maior teor de comonômero, apresentou um pico de fusão bastante largo em relação as demais frações de PE. Além disso, foi observado que o peso molecular dessas frações diminui (menor VI) com o aumento no teor de propeno incorporado. A caracterização da fração de PP mostrou que todas as blendas possuem uma matriz de homopolímero de PP.

### Cinética de Cristalização

A cristalização isotérmica das blendas foi realizada nas temperaturas de 136, 138 e 140°C. A velocidade de cristalização do PP (G) foi determinada pelo

coeficiente angular da curva gerada pela relação do raio do esferulito em função do tempo. Os resultados obtidos mostraram que, nos testes realizados a 136°C, a velocidade de cristalização do PP tende a diminuir com o aumento no teor de borracha presente na blanda. Esse efeito pode ser atribuído à provável influência da viscosidade do meio, a qual dificulta a mobilidade das cadeias de polipropileno diminuindo seu coeficiente de difusão. O mesmo comportamento não foi observado nos testes realizados a 138°C e 140°C, provavelmente pelo efeito diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura (Figura 1).



**Figura 1** – Correlação entre velocidade de cristalização do PP e teor de EPR

### Conclusões

As blendas de reator estudadas são compostas por PP, PE e EPR de diferentes teores e composições. Através da análise de P-TREF foi possível identificar três diferentes frações de PE as quais diferenciam-se entre si pelo teor de propeno incorporado e, conseqüentemente pela diferente  $T_m$  e peso molecular. O estudo da cinética de cristalização do PP presente nas blendas mostrou que a velocidade de crescimento dos esferulitos a 136°C é influenciada pelo teor de EPR presente nas blendas.

### Agradecimentos

Os autores agradecem a Baskem e ao CNPq pelo apoio recebido para realização do trabalho.

### Referências Bibliográficas

1. J.Z Liang; R.Y Li, *J Appl Polym Sci* 2000, 77, 409
2. Y.Yokoyama; T.Ricco, *Polymer* 1998, 39, 3675
3. K.Nitta, T.Kawada; M.Yamahiro; H.Mori; M. Terano, *Polymer* 2000, 41, 6765
4. Y.Yokoyama; T.Ricco, *J Appl Polym Sci* 1997, 66,1007.
5. F.M. Mirabella, *New Advances in Polyolefins* 1993, 225.
6. Yu Long; Z.H. Stachurski, *Polymer International*, 1991, 143.
7. M.Pires; R.S.Mauler; S.A.Liberman; N.S.Cardozo; L.Vignol, Anais do 6º Congresso Brasileiro de Polímeros, Gramado (RS), 2001.