

Determinação da Distribuição de Tempos de Residência em Tempo Real no Processamento Reativo de Blendas Poliméricas

Tomás J. A. de Mélo

Departamento de Engenharia de Materiais, UFPB

Sebastião V. Canevarolo Jr

Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

RESUMO:

Determinou-se por transmissão de luz a distribuição de tempos de residência (DTR) em tempo real em uma extrusora com rosca dupla co-rotativa e autolimpante onde o sinal do detetor é sensível à presença da segunda fase dispersa, usada como traçador. Vários traçadores foram utilizados em diferentes concentrações: dois pigmentos (TiO_2 e ftalocianina) e dois polímeros (poliestireno PS e poliamida-6 PA6) sendo adicionados na forma de um pulso em um fluxo de polipropileno (PP). Os parâmetros temporais (tempos de residência inicial, t_i e médio t_n e a variância normalizada s_q^2) medidos nas mesmas condições de processamento são muito próximos, dentro do erro experimental, indicando que a dispersão axial neste tipo de extrusora é independente do traçador. Por outro lado curvas de DTR medidas usando-se um polímero traçador (PS) disperso em um polímero de fluxo (PP) ficam deslocadas no tempo quando a situação é invertida, ou seja, usando-se PP como traçador em um fluxo de PS. Os parâmetros temporais são dependentes das características reológicas do polímero de fluxo, assim diferentes tipos de um mesmo polímero apresentam DTR com formas diferentes e deslocadas no tempo. A intensidade do sinal produzido pelo detetor é dependente não só da concentração mas também das características ópticas do par polímero/traçador, ou polímero/fase dispersa. Misturas poliméricas reativas (PP/PA6/PP-g-AA) e não reativas (PP/PA6) apresentaram diferenças na intensidade do sinal da DTR, devido à ocorrência da reação de graftização com conseqüente mudança na morfologia e no comportamento reológico. Estes resultados foram corroborados com medidas "off-line" por espectroscopia no infravermelho.

Palavras-chave: *Extrusora dupla rosca, distribuição de tempos de residência, processamento reativo.*

Real-time Determination of the Residence Time Distribution During Reactive Processing of Polymer Blends

ABSTRACT:

The residence time distribution (RTD) was measured on-line using light transmission in a twin-screw extruder with the detector signal being sensitive to the dispersed phase that was used as tracer. Various tracers were used in different concentrations: two pigments (TiO_2 and phthalocyanine) and two polymers (polystyrene PS and polyamide-6 PA6) added as a pulse in a polypropylene PP flow. The time characteristics (delay t_i , average t_n , and normalised variance, s_q^2) measured at the same processing conditions are very close, inside the experimental error, indicating that the axial dispersion in this type of extruder is independent of the tracer. On the other hand, RTD curves measured using a polymer tracer (PS)

dispersed in a polymer flow (PP) are shifted in time when the materials are inverted, i.e. using PP as tracer in a PS flow. The time parameters depend on the rheological characteristics of the flowing polymer, thus different polymer types show RTD curves with changes in shape and shifted in time. The detector signal intensity is dependent not only on the tracer concentration but also on the optical characteristics of the polymer/tracer pair. Reactive (PP/PA6/PP-g-AA) and non-reactive (PP/PA6) polymer blends show differences in the RTD signal intensity due to the grafting reaction and its influence on the morphology and rheological behaviour. These results were corroborated via off-line infrared spectroscopy.

Keywords: *Twin-screw extruder, residence times of distribution, reactive processing.*

Introdução

A pesquisa em novos materiais e o desenvolvimento de tecnologias têm sido uma rotina nos principais centros avançados do mundo e mais recentemente nos emergentes. No campo dos polímeros, o grande destaque são as misturas poliméricas, os compósitos, e principalmente o processamento reativo por extrusão. Logo, é fácil perceber a necessidade de se dominar o conhecimento teórico e o controle dos processos de mistura, pois o desempenho de materiais multifásicos ou aditivados, depende da qualidade da dispersão e da distribuição espacial dos componentes presentes, do aumento da área interfacial, entre outros fatores^[1, 2]. Nas operações de mistura e processamento reativo de polímeros, o uso de extrusoras com dupla rosca tornou-se importante nos últimos anos devido à operação ser contínua e à versatilidade em projetar o barril com posições de alimentação variadas e a rosca com diferentes elementos, com uma configuração específica para cada aplicação. A escolha de cada elemento que compõe a rosca deve estar relacionada com a sua função em promover melhor mistura dispersiva ou distributiva, cisalhamento, degasagem, capacidade de transporte e com o tempo de residência^[1-4]. Uma das maneiras de se conhecer o desempenho de uma extrusora é através da análise do comportamento da curva de Distribuição de Tempos de Residência (DTR)^[5]. Esta curva descreve a "história" de tempos distintos de elementos de fluido polimérico ou partículas dentro da extrusora. Isto significa que se parte do material adianta ou atrasa para sair em relação à média, o grau de mistura ou conversão da reação, por exemplo, são alterados, afetando as propriedades finais. Além da curva de DTR informar quanto tempo uma porção do material foi exposto às condições de temperatura e cisalhamento, informa também as características do fluxo e de mistura axial, que é importante nos processos de mistura e extrusão reativa. O método experimental mais usual em determinar a DTR consiste em introduzir um traçador, na forma de um pulso, em determinada posição de alimentação da extrusora e medir sua concentração na saída em função do tempo^[5-19]. O que determina o tipo de traçador é a técnica que será utilizada na sua detecção, sendo mais difícil quando a técnica envolvida é conduzida em tempo real "in-line". Por isto poucos são os exemplos encontrados na literatura: pigmentos (orgânicos ou inorgânicos) podem ser detectados em sistema ótico com laser^[6] ou luz visível^[7-10], por radioatividade^[11-14] e por ultra-som^[15], moléculas que absorvem ou emitem radiações específicas por análises espectroscópicas^[16-18], e pó de ferro por indução magnética^[19, 20]. Estas técnicas oferecem vantagens sobre as técnicas convencionais "off-line", devido à facilidade na aquisição e na grande quantidade de pontos experimentais obtidos em tempo real, em equipamentos operando no modo contínuo, resultando em curvas de DTR mais representativas. Por outro lado, devem apresentar um rigoroso método de calibração que correlacione a resposta do sinal com a concentração de traçador no tempo real. Infelizmente na maioria dos trabalhos verificados na literatura isto ainda é deficiente. A aplicação das técnicas "in-line" na indústria é importante nos quesitos competitividade, produtividade e eficiência, que exigem cada vez mais respostas e decisões rápidas baseadas em informações precisas e contínuas. Isto só é possível através do controle e monitoramento dos processos em tempo real. Portanto, o objetivo deste trabalho foi determinar a DTR em tempo real de diferentes fases dispersas em um fluxo polimérico, incluindo a possibilidade da ocorrência de reação entre fases, através de um dispositivo ótico operando no modo transmissão, fixado na saída da extrusora.

Experimental

Materials

Os materiais utilizados neste trabalho dividem-se em duas categorias: materiais de fluxo e materiais utilizados como traçadores (pigmentos e polímeros). Os primeiros são utilizados como o fluxo principal e são alimentados continuamente no funil da extrusora e os demais como traçadores ou fase dispersa alimentados na forma de um pulso.

Materiais de fluxo

Três tipos de polipropileno: (PP) RP 347*, IF = 10g/10min, RP 141*, IF = 40 g/10min e H503**, IF = 3,4 g/10min, todos em grânulos e fornecidos pela OPP Petroquímica S. A. Um Poliestireno (PS) 168- M., IF = 1,5 g/10min, em grânulos da Basf S.A. (*copolímero aleatório com etileno; **homopolímero).

Materiais utilizados como traçadores

Pigmentos

Inorgânico: dióxido de titânio (TiO₂) na forma de pó. Densidade 4,2 g/cm³. E. Merk.

Orgânico: ftalocianina na forma de pó. Densidade 1,42 g/cm³. CIBA Especialidades S/A.

Polímeros

Foram utilizados seis polímeros como traçadores, sendo os quatro citados anteriormente (materiais de fluxo) e mais dois outros: Poliamida 6 (PA6) Ultramid B3, Índice de viscosidade = 140,2 ml/g em grânulos da Basf S.A.; polipropileno enxertado com 6 % em peso de ácido acrílico (PP-g-AA) Polybond 1001, IF = 40 g/10min, da Uniroyal Chemical, usado como compatibilizante.

Métodos

As medidas de DTR foram realizadas em uma extrusora com dupla rosca co-rotativa e filetes duplos totalmente interpenetrantes e autolimpantes, da Werner-Pfleiderer (W&P), modelo ZSK-30. As condições de operação do processo foram: 2 e 5 kg/h e 60 e 100 rpm. O perfil de temperatura do barril até a matriz foi: 190/210/210/210/210/210 °C nas várias zonas. Para as medidas realizadas com a Poliamida 6 (PA6) como fase dispersa (traçador), o perfil foi aumentado para 220/240/240/240/240/240 °C. A configuração de rosca mantida constante em todas as medidas está mostrada na Figura 1, denominada de 2KB45.



Figura 1. Configuração da rosca 2KB45.

Os detalhes do dispositivo óptico usado neste trabalho para monitorar por transmissão de luz a DTR em tempo real durante a extrusão está descrito em outros trabalhos^[10, 21, 22, 36]. Na Figura 2 está apresentado um diagrama esquemático de todo sistema de medidas de DTR.

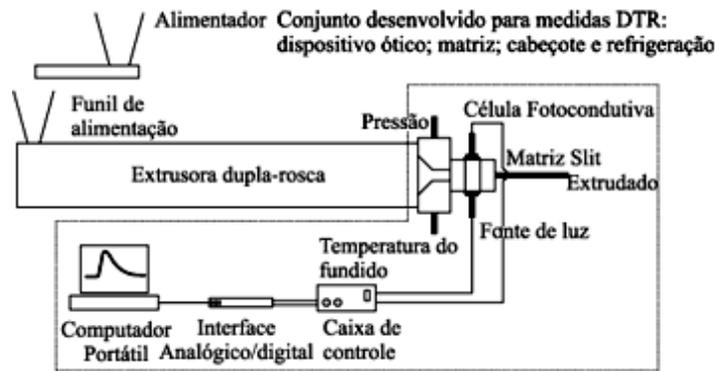


Figura 2. Diagrama esquemático do sistema de medidas "in-line" de DTR, da matriz e cabeçote montados na extrusora.

Correlação entre o sinal do detector e a Concentração de traçador

O funcionamento do sistema óptico consiste em medir o aumento de voltagem (V) para uma redução na intensidade de luz transmitida (T) quando o traçador passa entre o detector e a fonte de luz. Em outros trabalhos^[21, 22]

foi demonstrado que a relação logarítmica obtida no sistema é proporcional a concentração de traçador ou fase dispersa:

$$\log\left(\frac{V_s - V_0}{V_s - V}\right) \propto \text{concentração} \quad (1)$$

onde: V_s - é a voltagem de saturação ou máxima; V_0 - da linha de base; e V - voltagem lida.

Concentração utilizada de traçador

Os traçadores foram compostos pela mistura de 16,7 % em peso de pigmentos de ftalocianina ou de TiO_2 com um veículo formado pelo polímero de fluxo PP RP 347 obtidos por solução em xileno a quente^[21-24]. O peso do traçador foi ajustado para produzir quantidades pré-determinadas variando entre 0,003 a 1 g de pigmento por pulso. Os demais traçadores são poliméricos (PP, PA6, PS e PP-g-AA) não necessitando de nenhum preparo. Neste caso o peso de polímero usado por pulso foi de 0,02 a 0,6 g.

Medidas realizadas em tempo real ("in-line") com o dispositivo óptico

Consistiu em introduzir o traçador na forma de grânulos no funil de alimentação principal da extrusora por meio de um tubo de aço fixado dentro do funil^[21]. Esta operação é realizada sem interromper o fluxo do material sólido alimentado no funil principal com um alimentador gravimétrico. O traçador é mantido dentro do tubo apoiado em uma lâmina que pode ser retirada manualmente após a extrusora entrar em regime estacionário, provocando a queda dos grânulos, no mesmo instante em que o sistema de aquisição de dados é acionado. Os grânulos de traçador são introduzidos próximos da zona intermediária das roscas numa pequena área para evitar espalhamento entre os filetes das roscas.

Medidas de DTR pelo método convencional "offline" de coleta de amostras

Para as medidas "off-line" (manual) foram utilizados como traçadores um pulso de grânulos de poliamida-6 (0,2 g) em um caso e em outro uma mistura de grânulos de poliamida-6 (0,2 g) com o compatibilizante PP-g-AA (0,8 g). As medidas foram realizadas coletando-se com uma espátula de madeira, uma pequena porção do polímero fundido na saída da extrusora, em intervalos fixos de tempos de 10s. Estas amostras foram moldadas em filmes com espessura aproximada de 150 μ m. A moldagem foi realizada em prensa hidráulica com as placas inferior e superior mantidas em 180 °C. As amostras foram pré-aquecidas entre

filmes e espaçador de poliimidas durante 10s sem pressão e por mais 10s com pressão de cinco toneladas. Os filmes foram analisados através de espectroscopia no infravermelho em equipamento de FTIR modelo Spectrum 1000 da Perkin Elmer. Esta técnica foi utilizada para estimar a concentração da poliamida em função do tempo, seguindo a absorbância dos picos característicos do grupo amida a 3300, 1640 e 1550 cm^{-1} [25]. Para eliminar o efeito da variação na espessura do filme os dados foram normalizados com a absorção a 2722 cm^{-1} característico do polipropileno[26].

Caracterização reológica

As medidas reológicas foram realizadas num reômetro capilar marca Instron, modelo 4467, acoplado a um microcomputador. O capilar utilizado possui uma razão L/D=34 e a faixa da taxa de cisalhamento utilizada foi de 50 a 10000 s^{-1} , com temperatura do barril de 240 °C.

Resultados e Discussão

Relação entre a concentração de traçador adicionado e a intensidade do sinal

Mediu-se a DTR de traçadores com características distintas: pigmento orgânico (ftalocianina) e inorgânico (TiO_2) com veículo de PP PR 347 e traçadores poliméricos de poliestireno (PS) e poliamida 6 (PA6), todos alimentados na forma de um pulso. As Figuras 3 a 6 apresentam as DTR calculadas segundo a equação 1 de todos os traçadores para uma mesma condição de operação de processo (60 rpm e 2 kg/h). Os pontos apresentados em todas as curvas, representam os dados filtrados em intervalos de 150 pontos e estão ligados por linhas para ajudar na visualização das curvas. Originalmente o número de pontos registrados para estas curvas variam em torno de 8000 a 12000 pontos. Observase na escala de tempo um comportamento similar para todos os traçadores, exceto na intensidade onde os traçadores apresentaram respostas no sinal de acordo com as características de atenuação da luz inerentes a cada um. Os cálculos obtidos para os tempos de residência inicial e médio e para a variância adimensional[21-24], apresentaram valores muito próximos em torno de uma média, conforme podem ser observados na Figura 7. Estes valores são independentes do tipo de traçador, dentro da reprodutibilidade das curvas experimentais[10, 21, 35].

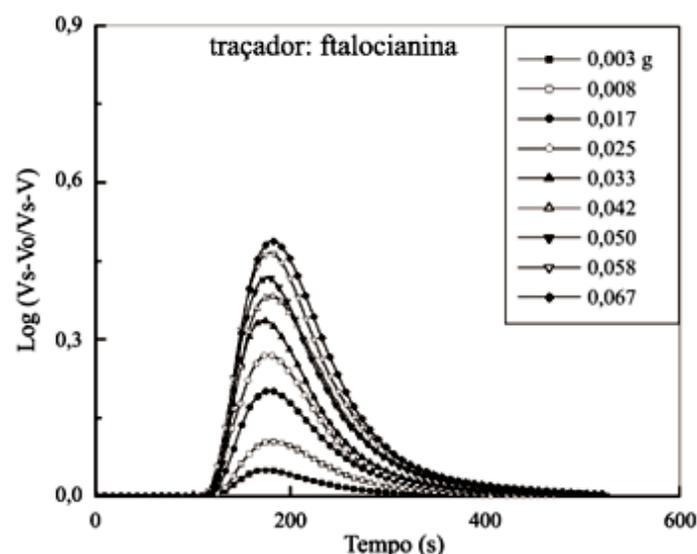


Figura 3. DTR medida com pulso de pigmento orgânico azul de ftalocianina.

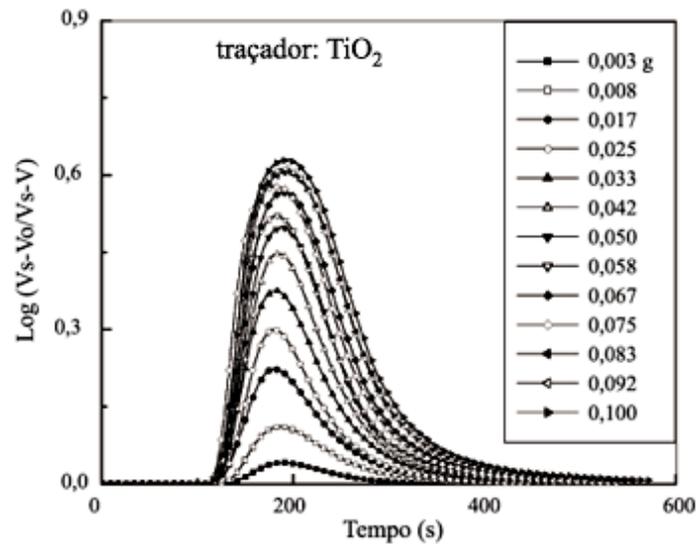


Figura 4. DTR medido com pulso de pigmento inorgânico de dióxido de titânio (TiO₂).

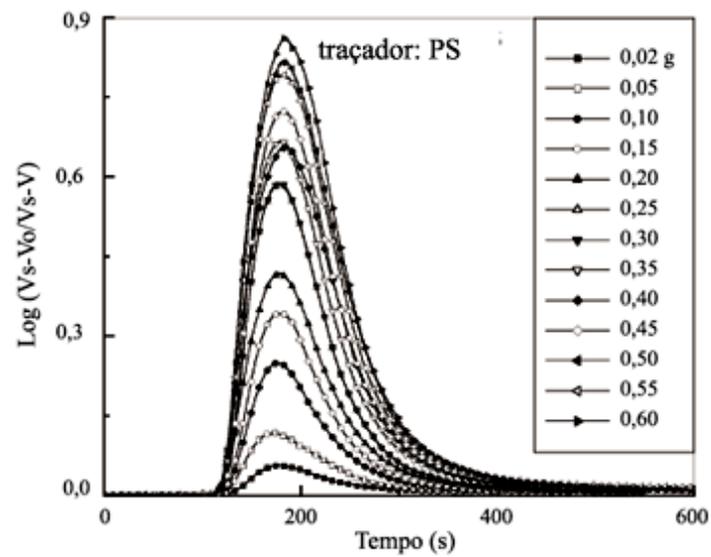


Figura 5. DTR medida com pulso de poliestireno (PS).

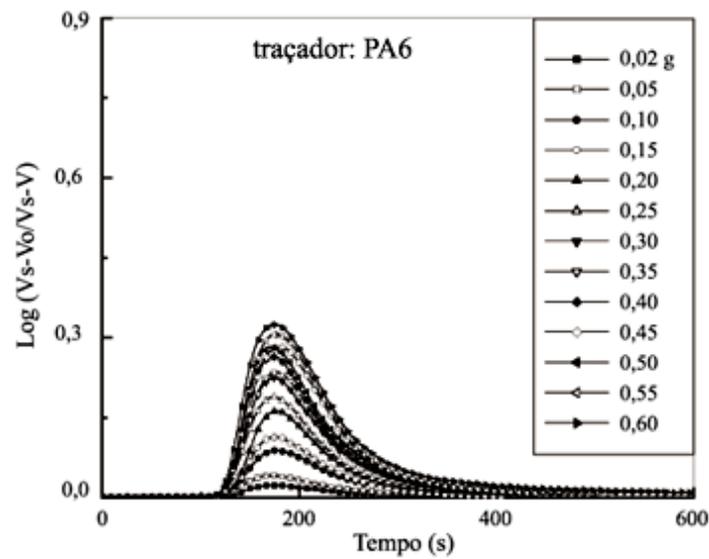


Figura 6. DTR medida com pulso de poliamida 6 (PA6).

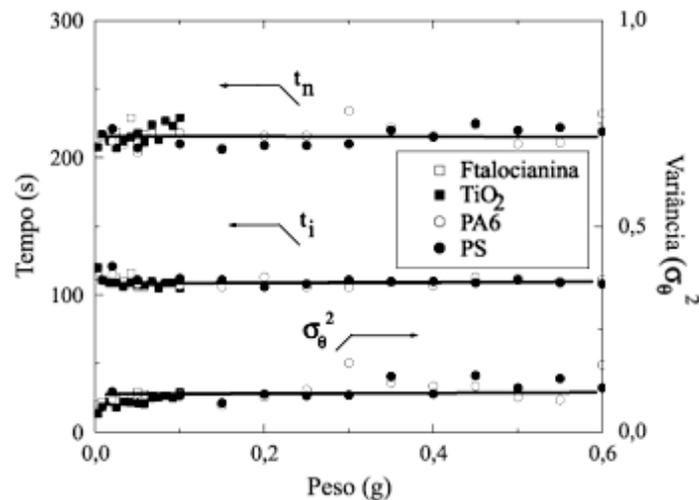


Figura 7. Parâmetros temporais característicos das curvas de DTR medidas utilizando vários traçadores: ftalocianina, TiO_2 , PA6 e PS.

Usualmente a função do traçador ao ser introduzido em um sistema, é seguir os mesmos caminhos do fluido e representar o seu comportamento quanto à dispersão axial em função do tempo. É claro que quanto maior a semelhança do traçador com o fluido, mais fiel é sua representação do comportamento do fluxo.

Entretanto, do ponto de vista experimental nem sempre é fácil conseguir tal aproximação. Alguns trabalhos buscaram evidenciar diferenças no comportamento da curva de DTR utilizando traçadores diferentes.

Potente e Lappe^[27] utilizaram corantes, pigmentos e esferas de vidro em fluxo de PEBD. Weiss e Stamato^[28]

um iônomo a base de PS sulfonado, negro de fumo e esferas de vidro em fluxo de PS. Em ambos os trabalhos utilizou-se o método convencional de coleta de amostras na saída da extrusora, no caso mono rosca. Os resultados mostraram pequenas diferenças no valor do tempo de residência médio e da variância, observáveis apenas quando a extrusora estava operando em baixas velocidades de rotação da rosca (10 a 20 rpm).

A coleta dos dados no momento em que a fase de traçador passa através do sistema de detecção, representa o comportamento da dispersão desta segunda fase, observado no estado transiente. Isto porque o sistema não está no estado estacionário com relação à distribuição do traçador, pois a sua concentração varia com a

posição e com o tempo. Destes resultados, onde foram utilizados como traçadores os mais variados materiais, leva-nos a concluir que qualquer material (aditivo, pigmento, carga, segunda fase, etc.) poderia ser usado como traçador, bastando unicamente que ele possa ser identificado pelo detetor.

DTR de Fases Poliméricas Dispersas em Fluxos de Polímeros Diferentes

O uso de um polímero como traçador alimentado na forma de pulso em um fluxo de outro polímero pode representar a dispersão axial do primeiro como componente numa mistura (blenda) com o segundo, observado no estado transiente. Ao se utilizar o dispositivo ótico no modo transmissão monitorando a passagem da segunda fase através da matriz, podese obter uma grande quantidade de informações. A escala de tempo que representa as variáveis temporais características (t_i , t_n e s^2) dá informações sobre o tempo de residência e a dispersão axial da fase dispersa. A escala de intensidade, por outro lado, depende do nível de absorção e retrodispersão da luz pelas partículas da fase dispersa espalhadas no fluxo do polímero fundido. A Figura 8 mostra um conjunto de curvas DTR para PP RP-347 e PS 168-M, medidas usando-se de forma alternada um deles como polímero de fluxo e o outro como traçador. Observase que quando o PS é usado como traçador (fase dispersa) no fluxo de PP, os valores de tempos t_i e t_n são menores, conforme podem ser verificados na Tabela 1. Estas diferenças devem ser analisadas á luz das características reológicas de cada componente, no estado fundido. A Figura 9 apresenta o comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento de um PS e três PP. O PS apresenta viscosidade maior em toda a faixa de cisalhamento. A mudança na escala de tempo entre polímeros de fluxos diferentes, foi justificada por Polance e Jayaraman^[29]

principalmente pelas diferenças nas viscosidades elongacionais de cada componente. Isto se deve à grande contribuição da componente elongacional em regiões convergentes. Outra justificativa para estas diferenças na DTR poderia ser a maior aderência de um polímero em relação ao outro nas superfícies metálicas do sistema, segundo Pallas et al.^[14]. Assim dependendo das características reológicas individuais que cada componente da blenda, tem-se diferentes tempos de residência da mistura. Portanto, na composição de uma blenda, a DTR da fase dispersa pode ser deslocada no tempo, dependendo do tipo da fase matriz.

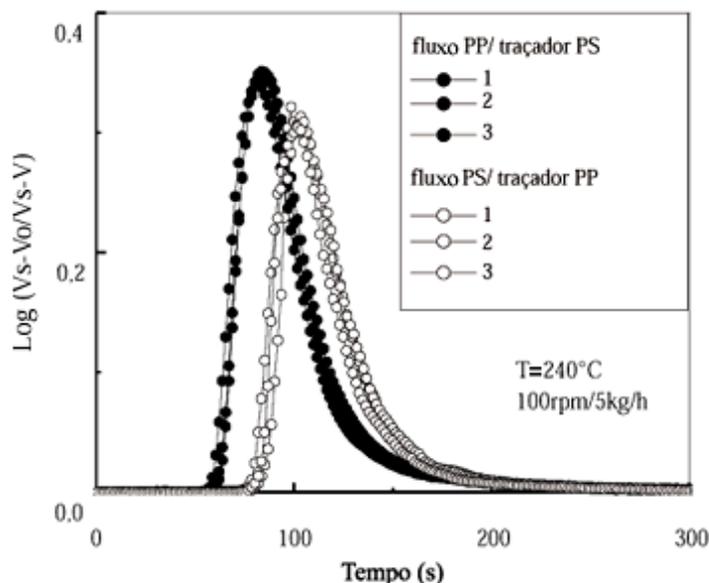
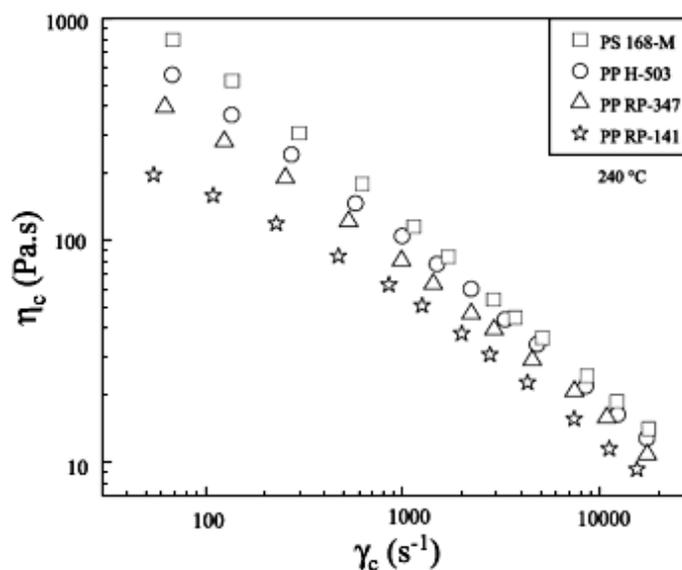


Figura 8. Curvas de DTR obtidas usando um polímero como traçador e outro como fluxo.

Tabela 1. Parâmetros temporais das curvas de DTR de fluxos de PP e PS

Fluxo	IF (g/10 min)	Fase dispersa (traçador)	t_i (s)	t_n (s)	s^2 (s ²)	Área sob a curva (v.s)
PS 168-M	1,5	PP RP-347	71 ± 1	123 ± 2	1363 ± 145	110 ± 5
PP RP-141	40	PS 168-M	50 ± 1	97 ± 1	1914 ± 84	99 ± 1
PP RP-347	10	PS 168-M	58 ± 1	105 ± 1	1299 ± 102	124 ± 2
PP H-503	3,4	PS 168-M	53 ± 1	93 ± 1	2072 ± 33	74 ± 2

**Figura 9.** Viscosidade cisalhante em função da taxa de cisalhamento corrigida dos polímeros poliestireno 168-M, e três tipos de polipropileno: RP347, RP141 e H503.

A dispersão axial na forma adimensional nos dois casos é próxima, sendo preferencialmente influenciada pelas condições de mistura [21] (configuração da rosca e barril, rotação da rosca, taxa de alimentação e perfil de temperatura do barril). Também foram observadas pequenas diferenças nos valores das áreas sob as curvas, dependentes das características de dispersão da segunda fase no polímero de fluxo usado.

As características reológicas dos componentes de uma blenda PP/PS foram analisadas medindo-se a DTR de três polímeros de fluxos com índices de fluidez diferentes, sendo dois copolímeros (PP RP141 com IF=40 g/10min e o PP RP347 com IF=10) e um homopolímero o PP H503 com IF=3,4 g/10min. As curvas de DTR apresentadas na Figura 10 foram determinadas em duplicata para cada polímero de fluxo nas mesmas condições de operação de processo: 100 rpm; 5 kg/h; temperatura no barril de 240 oC. O traçador utilizado, pulso de 0,2 g de PS, foi o mesmo para todas as medidas.

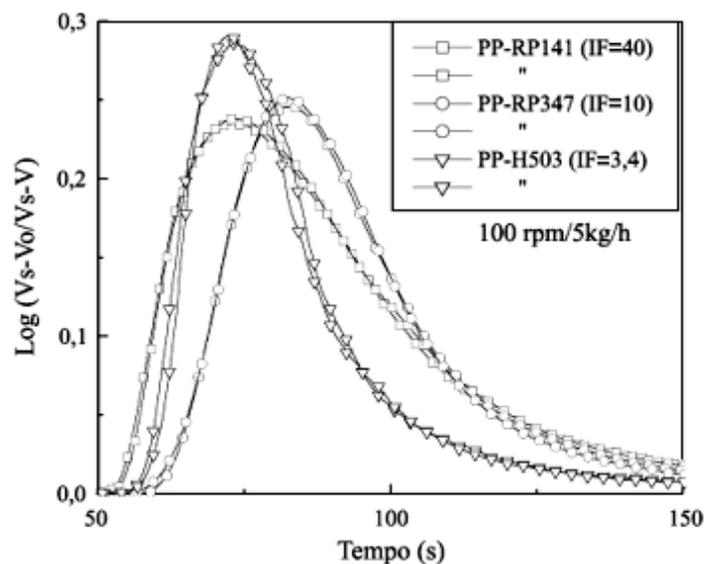


Figura 10. Curvas de DTR em duplicata de três polipropilenos com IF diferentes.

Observa-se que as curvas de DTR apresentaram comportamentos distintos com valores de t_i , t_n e variância diferentes, conforme dados apresentados na Tabela 1. Como já dito anteriormente, o comportamento reológico de cada material pode ser o principal responsável por estas diferenças. Na Figura 9 observa-se que as curvas reológicas de cada polímero correspondem ao valor indicado pelos índices de fluidez, ou seja, menor índice de fluidez maior a viscosidade.

Entretanto, as curvas de DTR não apresentaram uma relação simples e direta com relação à viscosidade do polímero de fluxo, como verificado anteriormente nos casos do PP e PS. A dispersão da segunda fase (PS) nos diferentes fluxos de PP é dependente não só da relação de viscosidade cisalhante mas de outros fatores tais como a viscosidade elongacional, variações na temperatura devido à dissipação viscosa, campos de cisalhamento diferentes, características de adesão nas superfícies metálicas, distribuição de massa molecular, deformação das fases, etc.

Os resultados deste trabalho utilizando o dispositivo ótico montado na saída da extrusora, mostraram que a DTR é deslocada na escala de tempo e apresenta dispersão axial diferenciada conforme a relação de viscosidades entre polímero de fluxo e segunda fase (traçador). Os valores de t_n do PP com índices de fluidez de 3,4 e 10 mostraram a mesma tendência dos valores obtidos por Chen et al.^[6], Tzoganakis et al.^[30] e Cassagnau et al.^[31], ou seja, para viscosidade menor o t_n aumenta. Entretanto, o PP com índice de fluidez de 40 não seguiu o mesmo comportamento. Na discussão anterior o PS com viscosidade maior que o PP também mostrou comportamento contrário. Nos trabalhos de Gao et al.^[7] e no de Poulesquen et al.^[32], não foi verificado nenhuma diferença na DTR para polímeros de fluxo com viscosidades diferentes. Isto indica que o estudo da influência da viscosidade na DTR foi ainda pouco explorada experimentalmente e os poucos trabalhos encontrados apresentam limitações e contradições. A metodologia proposta neste trabalho poderia ser outra forma de análise do comportamento de blendas poliméricas, medidas no transiente e com a vantagem de serem obtidas em tempo real.

DTR de Polímeros em Extrusão Reativa

O mesmo princípio usado na seção anterior foi aplicado no processamento reativo de polímeros, neste caso na extrusão de uma mistura polimérica com uma reação particular entre grupos funcionais. Para fazer este estudo foi escolhido um sistema polimérico reativo já conhecido PP/PA6 compatibilizado com PPg-AA. O grupo reativo de ácido acrílico enxertado na cadeia do PP reage com os grupos aminas terminais da poliamida PA6, formando ligações covalente entre o PP e as cadeias de PA6, segundo o mecanismo da

reação proposto por Dagli et al. [33]. Estas cadeias são formadas por copolímeros diblocos que tendem a ser excluídas das fases de PP e PA6, localizando-se na interface. Este posicionamento reduz a tensão interfacial, estabilizando e reduzindo o tamanho de partícula da fase dispersa de PA6 [33].

A Figura 11 mostra as curvas de DTR "in-line" no estado transiente da blenda não reativa PP/PA6, da blenda reativa PP/PA6/PP-g-AA e do compatibilizante PP-g-AA usando o perfil de rosca 2KB45 a 60 rpm e 2 kg/h. O polipropileno presente na composição das blendas acima, é o polímero de fluxo alimentado a 2kg/h no funil principal da extrusora. Estas blendas foram estudadas através de seu estado transiente onde o segundo componente foi adicionado como um pulso. Assim o primeiro pulso foi formado somente de grânulos de PP-g-AA com peso de 0,8 g; o segundo grânulos de PA6 com peso de 0,2 g e por último uma mistura de grânulos de PA6 (0,2 g) com PP-g-AA (0,8 g). Todos os pulsos foram introduzidos na posição 1 da extrusora ZSK-30, no fluxo de PP. No primeiro caso a curva DTR do PP-g-AA (0,8 g) puro foi visível mas apresentou um sinal relativamente fraco. Este componente, por se tratar de um material muito parecido com o polímero de fluxo, não era esperado ser detectado. Sua detecção se deve principalmente à característica amarelada deste polímero enxertado com ácido acrílico, que altera a intensidade de luz transmitida. A adição da poliamida PA6 (0,2 g) pura no fluxo de PP revelou um sinal mais forte para uma curva DTR. Quando o pulso foi composto por grânulos misturados de PA6 (0,2 g) com PP-g-AA (0,8 g), adicionados no funil da extrusora, a curva de DTR foi obtida com as mesmas características de tempo do pulso de PA6 puro, mas com a escala de intensidade maior. Na região da cauda este efeito é mais difícil de ser distinguido. A redução do tamanho de partícula da fase dispersa de PA6 pode ter contribuído para aumentar a retrodispersão, reduzindo a intensidade de luz total transmitida e aumentando o sinal do detector.

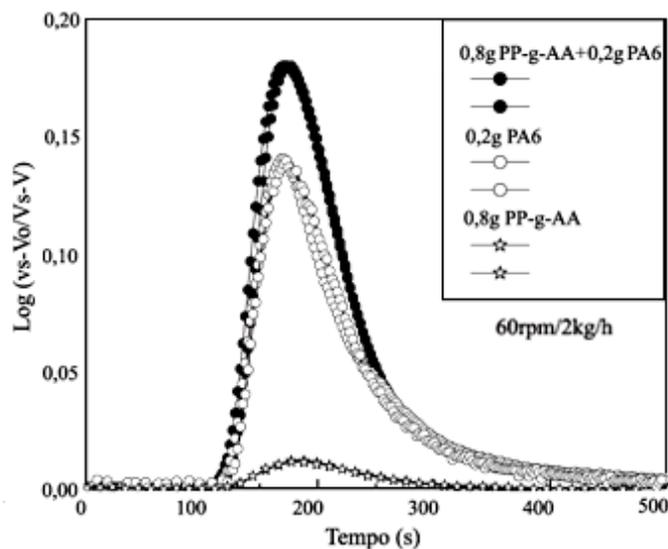


Figura 11. Curvas de DTR das blendas reativas (PP/PA6/PP-g-AA) e não reativas (PP/PA6 e PP/PP-g-AA) no estado transiente, obtidas "in-line" para pulso constante de 0,2g de PA6.

Para confirmar o aumento da intensidade do sinal obtido através das medidas "in-line" da DTR da blenda não reativa em comparação à blenda reativa em fluxo de polipropileno, foram coletadas amostras na saída da extrusora a cada dez segundos. Preparouse filmes que foram analisados quantitativamente por espectroscopia no infravermelho. A intensidade de absorção do grupo amida da poliamida-6 normalizado pelo do polipropileno estão apresentados na Figura 12, medidos em duplicata. Nesta figura a DTR das blendas reativas e não reativas obtidas pelo método "off-line" corroboram as diferenças na intensidade do sinal obtidas com o método "in-line". O aumento na intensidade da absorbância normalizada da blenda PP/PA6/PP-g-AA comparada ao da blenda PP/PA6 se deveu à reação entre os grupos funcionais amina e ácido que resultou num aumento da concentração de grupos amidas no estado transiente. A medida foi feita

em termos de absorvância de três ligações características deste grupo, C=O a 1550 cm^{-1} ; N-H a 3300 cm^{-1} e CO-NH a 1620 cm^{-1} [25]

normalizadas com a do polipropileno a 2722 cm^{-1} [26]. Como o efeito é parecido entre estas três bandas apenas a primeira delas está mostrada. Apesar de se ter alguma dispersão nos resultados pode-se dizer que, da mesma forma que o método "in-line", existe um aumento consistente na intensidade da curva de DTR.

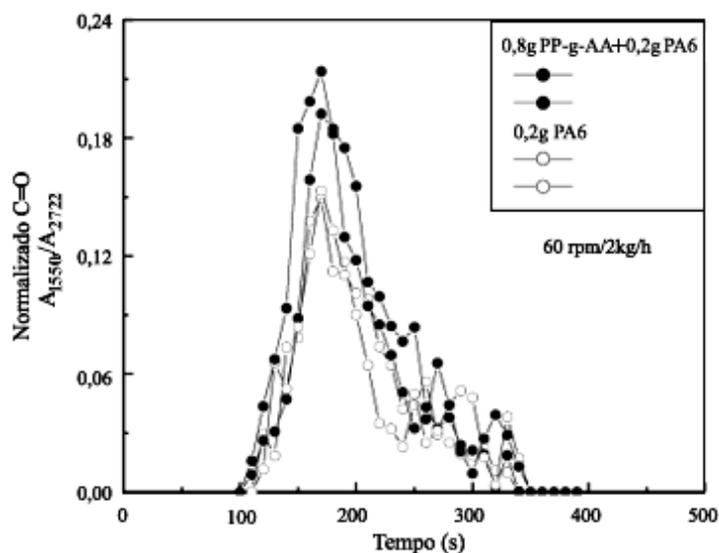


Figura 12. DTR das blendas PP/PA6 compatibilizadas ou não com PP-g-AA obtidas "off-line" acompanhando-se a variação da absorção da carbonila do grupo amida.

A ocorrência da reação entre os grupos amina e ácidos também foi verificada através de blendas não reativas de PP/PA6 e reativas de PP/PA6/PP-g-AA preparadas em um misturador interno HAAKE na temperatura de $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ e velocidade nominal dos rotores de 60 rpm, durante 10 minutos. Estas condições foram escolhidas por serem similares às utilizadas na extrusora ZSK-30. Na composição de ambas foi mantido constante o peso da poliamida-6 para que a concentração dos grupos amida fosse a mesma. Não foram observadas diferenças significativas no torque mesmo durante a ocorrência da reação, devido provavelmente à grande diluição no polipropileno. Filmes foram prensados e analisados por espectroscopia no infravermelho seguindo o mesmo procedimento anterior. Observou-se através do pico de absorção da ligação carbonila C=O do grupo amida um aumento na concentração deste grupo de $A_{1550}/A_{2722} = 4,1 \pm 0,2$ para $A_{1550}/A_{2722} = 7,1 \pm 0,4$ como resultado da reação entre os grupos terminais amina com os grupos ácidos do compatibilizante, confirmando a reação de PA6 com PP-g-AA[34].

Conclusões

O uso de um dispositivo ótico utilizando transmissão de luz fixado no cabeçote de uma extrusora pode dar uma grande quantidade de informações relativas ao fluxo de polímeros na extrusora em tempo real.

Em extrusoras com dupla rosca auto-limpante e com grande capacidade de bombeamento, a DTR do polímero de fluxo parece ser independente do tipo de traçador.

Medidas quantitativas "in-line" usando o método de transmissão de luz em fluxo do polímero fundido podem dar importantes informações das características de dispersão da segunda fase, observada no estado transiente. O uso desta metodologia pode ajudar a compreender a extrusão de blendas (incluindo aquelas com reações) e compósitos em tempo real.

Agradecimentos

Agradecemos o suporte financeiro do MCT/ FINEP/CNPq/PRONEX e um de nós (T.J.A. Mélo) agradece à CAPES/PICDT pelo apoio financeiro. À Ricardo B. R. Calumby pelo auxílio durante as medidas de DTR.

Referências Bibliográficas

1. Zloczower, I. M. & Tadmor, Z.-*"Mixing and Compounding of Polymers: Theory and Practice"*, Hanser, New York (1994).
2. Rauwendaal, C.-*"Mixing in Polymer Processing"*, Marcel Dekker, Inc., New York (1991).
3. White, J. L.-*"Twin Screw Extrusion: Technology and Principles"*, Hanser, New York, (1990).
4. Xanthos, M.-*"Reactive Extrusion: Principles and Practice"*, Oxford University Press, New York, (1992).
5. Todd, D. B. & Irving, H. F.- Chem. Eng. Prog., 65, p.84 (1969).
6. Chen, T.; Patterson, W.I.& Dealy, J.M.- Int. Polym. Proc.,10, p.3 (1995).
7. Gao, J.; Walsh, G. C.; Bigio, D.; Briber, M. B. & Wetzel, M.D.- AIChE J., 45, p. 2541 (1999).
8. Glenn, E. G.; Bigio, D. & Marks, C.- Polym. Eng. Sci., 39, p.286 (1999).
9. Gao, J.; Walsh, G. C.; Bigio, D.; Briber, M. B. & Wetzel, M.D.- Polym. Eng. Sci., 40, p. 227 (2000).
10. Mélo, T. J. A & Canevarolo, S. V.- Polym. Eng. Sci., 42, p.170 (2002).
11. Wolf, D. & White, D. H.- AIChE J., 22, p.122 (1976).
12. Wolf, D.; Holin, N. & White, D. H.- Polym. Eng. Sci., 26, p. 640 (1986).
13. Thompson, M.; Puaux, J.P.; Hrymak, A.N. & Hamielec, A.E.- Int. Polym. Proc.,10, p.111 (1995).
14. Pallas, R.; Batz, H.; Franzhein, O.; Stephan, M. & Zeuner, A.-*"Different Flow (RTD) of Separate Radionuclide Labelled Blend Components During Reactive Melt Mixing on a TSE ZSK 40"*, in: PPS, p.3:1, Secaucus, (1997).
15. Gendron, R.; Daigneaut, L.E.; Tatibouet, J. & Dumoulin, M.- Adv. Polym. Tech.,15, p. 111 (1996).
16. Bur, A.J.& Gallant, F. M.- Polym. Eng. Sci., 31, p.1365 (1991).
17. Hu, G.H. & Kadri, I.- Polym. Eng. Sci., 39, p. 299 (1999).
18. Hu, G.H. & Kadri, I.- Polym. Eng. Sci., 39, p. 930 (1999).
19. Schule, H.; Meder,S. & Stuttgart, C. M.- Kunst. Germ. Plast., 78, p.26 (1988).
20. Puaux, J.P.; Bozga, G. & Ainsler, A.- Chem. Eng. Sci., 55, p.1641 (2000).
21. Mélo, T. J. A.- *"Determinação por Transmissão de Luz da Distribuição de Tempos de Residência em*

Tempo Real na Extrusão", Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, Brasil (2002).

22. Mélo, T. J. A. & Canevarolo, S. V.- submetido para Polym. Eng. Sci. (2002).

23. Mélo, T. J. A.; Calumby, R.B.R. & Canevarolo, S. V.- "*Uso de traçadores com Diferentes Comportamentos Óticos na Determinação da DTR*", in: Anais do 6^o Congresso Brasileiro de Polímeros, CD-ROM, Gramado - RS, nov (2001).

24. Mélo, T. J. A. & Canevarolo, S.V.- "*Comparação entre Traçadores Orgânico e Inorgânico na Medida da Distribuição de Tempos de Residência Durante a Extrusão*", in: Anais do 14^o Congresso Brasileiro de Ciências e Engenharia de Materiais, CD-ROM, São Pedro - SP, Dez (2000).

25. Song, Z. & Baker, W. E.- J. Appl. Polym. Sci.. Part A: Polym. Chem.,30, p.1589 (1992).

26. Tobin, M.C.- J. Phys. Chem., 64, p.1 (1960).

27. Potente, H. & Lappe, H.- Plast. Rub. and Proc. Appls., 6, p.135 (1986).

28. Weiss, R. A. & Stamato, H.- Polym. Eng. Sci., 29, p.134 (1989).

29. Polance, R. & Jayaraman, K.- Polym. Eng. Sci., 35, p.1535 (1995).

30. Tzoganakis, C.; Tang, Y.; Vlachopoulos, J. & Hamielec, A.E.- J. of Appl. Polym. Sci., 37, p. 681 (1989).

31. Cassagnau, P.; Mijangos, C. & Michel, A.- Polym. Eng. Sci., 31, p. 772 (1991).

32. Poulesquen, A.; Vergnes, B.; Cassagnau, Ph. & Michel, A.- "*Modelling of Residence Time Distribution in a Co-rotating Twin Screw Extruder*", in: PPS, p.1, Montreal, (2001).

33. Dagli, S. S.; Xanthos, M. & Biesenberger, J.A.- Polym. Eng. Sci., 34, p.1720 (1994).

34. Wang, X.C., Tzoganakis, C. & Rempel, G.L. "Reactive Extrusion of PP-g-AA with Alkyl Amines". in: ANTEC, p.1449, (1994).

35. Canevarolo, S. V.; Calumby, R. B. R. & Mélo, T. J. A.- "*Following Reactive Blending Extrusion Using an Optical Detector*". in: PPS-18, Guimarães - Portugal (2002).

36. Canevarolo, S.V.; Mélo, T. J. A. ; Covas, J. A. & Carneiro, O.S.- Int. Polym. Proc., 16, p. 334 (2001).

Recebido:04/04/02
Aprovado: 10/09/02

Autor para Correspondência: Sebastião V. Canevarolo Jr., Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, Caixa Postal 676, CEP:13565-905, São Carlos, SP. E-mail: caneva@power.ufscar.br