

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-

PPGEM

**Preparação e Avaliação das Propriedades de Misturas de Polietileno de
Baixa Densidade com Polietileno Linear de Baixa Densidade**

Márcia Regina Becker

Química

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

2002

Porto Alegre

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais-
PPGEM

**Preparação e Avaliação das Propriedades de Misturas de Polietileno de
Baixa Densidade com Polietileno Linear de Baixa Densidade**

Márcia Regina Becker
Química

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

2002
Porto Alegre

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre em Engenharia, área de concentração de Ciência dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientadora: Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto – Depto.de Química Orgânica/IQ/UFRGS

Dra. Susana Alcira Liberman – OPP Química – III Pólo Petroquímico

Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira - DEMAT/EE/UFRGS

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe
Coordenador do PPGEM

A Paulo pelo incentivo e apoio.

À Cristina e José por serem meus grandes amigos.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. M Madalena M C Forte pela orientação deste trabalho, por sua amizade e por ser um exemplo de profissional.

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira que me oportunizou estudar nesta universidade.

Aos amigos do Laboratório de Materiais Poliméricos do Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, em especial a Celso Fornari, Fernanda Cunha, Fernanda Schuck e Letícia Socal pela colaboração e amizade.

Aos amigos Paulo Beloni e Carlos Rodolfo Wolf, Tiago Volkmer, Jéferson Luis Moraes Machado e Fabrício Celso pela colaboração no trabalho experimental.

Ao Prof. Dr. Ricardo Baumhardt Neto pela preparação das misturas na extrusora de rosca dupla.

A todos os professores da Escola de Engenharia da UFRGS que me oportunizaram o conhecimento através de suas disciplinas.

À toda a comunidade que, pagando seus impostos, me permitiu estudar em uma universidade pública.

Ao CNPq pela bolsa de Mestrado.

As empresas Petroquímica Triunfo S.A., OPP Química, Politen e Dow Química pela doação das amostras.

Ao Instituto de Química da UFRGS pela colaboração no trabalho experimental.

A todos que colaboraram direta ou indiretamente na elaboração deste trabalho, o meu agradecimento.

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	VIII
ÍNDICE DE TABELAS	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	XI
RESUMO.....	XIII
ABSTRACT.....	XIV
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVO	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1 Poliolefinas: um Mercado Crescente	5
3.2 Processos de Obtenção dos Polietilenos de Baixa Densidade	9
3.2.1 Polietileno de Baixa Densidade	9
3.2.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade	9
3.3 Os Polietilenos e suas Diferentes Estruturas	12
3.3.1 Polietileno Linear de Baixa Densidade	12
3.3.2 Polietileno de Baixa Densidade	14
3.4 Os Polietilenos e suas Propriedades.....	15
3.4.1 Relação entre a Estrutura e Propriedades Térmicas e Mecânicas.....	15
3.4.2 Relação entre a Estrutura e Propriedades Químicas	19
3.4.3 Relação entre a Estrutura e Propriedades Ópticas	19
3.5 Misturas de Polietilenos.....	20
3.6 Processamento dos Polietilenos.....	23
3.6.1 Extrusão	24
3.6.2 Produção de Filmes	26
3.6.2.1 Filmes por sopro do balão	26
3.6.2.2 Filme Plano (<i>Cast film</i>)	27
3.6.2.3 Coextrusão	28
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	30
4.1 Matérias Primas.....	30
4.2 Preparação das Misturas de PEBD e PELBD	30
4.2.1 Preparação das Misturas em Extrusora de Rosca Simples.....	30
4.2.2 Preparação das Misturas em Extrusora de Rosca Dupla	32
4.3 Caracterização dos Polietilenos e suas Misturas	32
4.3.1 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)	32
4.3.2 Plastometria	33

4.3.3	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)	33
4.3.4	Reometria Capilar	34
4.3.5	Reometria Rotacional de Placas Paralelas (DSR)	35
4.3.6	Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	37
5.1	Avaliação do Comportamento Reológico dos Polietilenos.....	38
5.2	Efeito do Tipo de Extrusora na Preparação das Misturas de Polietilenos	41
5.3	Avaliação do Comportamento Reológico das Misturas de Polietilenos .	43
5.3.1	Índice de Fluidéz	43
5.3.2	Viscosidade Aparente	44
5.3.3	Viscosidade Complexa dos Polietilenos e suas Misturas	50
5.4	Avaliação do Comportamento Térmico das Amostras de Polietileno e suas Misturas	57
5.5	Avaliação do Comportamento Mecânico das Amostras de Polietileno e suas Misturas	61
6	CONCLUSÕES.....	63
7	SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Produção de poliolefinas no mundo em 1995 e projeção para 2005.....	6
Figura 2. Produção de poliolefinas no Brasil no ano de 2000.	7
Figura 3: Estrutura molecular de polietilenos lineares obtidos com (a) catalisador Ziegler-Natta heterogêneo – MWD larga e CCD heterogênea e (b) catalisador metalocênico ou Ziegler-Natta homogêneos – MWD estreita e CCD homogênea.....	13
Figura 4: Variação da $\tan \delta$ com a temperatura de misturas de PELBD/PEBD: (a) 100/0, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f)20/80, (g) 0/100 ...	21
Figura 5: Esquema de uma extrusora de rosca simples com suas principais partes	25
Figura 6: Esquema do processo de produção de filmes por sopro.	27
Figura 7: Variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento a 190°C de amostras de PELBD.....	40
Figura 8: Efeito das condições de preparação das misturas de PELBD com PELBD C (C ₄ /ZN/Sol/100) (a), F (C ₈ /Met/Sol/90) (b) e D (C ₆ /ZN/FG/58) (c). Variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento a 190°C.	42
Figura 9: Índice de fluidez das misturas de polietileno em função de sua composição (190°C, 2,16kg).	44
Figura 10: Variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento, a 190°C, das amostras e misturas de PELBD com PELBD C (C ₄ /ZN/Sol/100) (a), D (C ₆ /ZN/FG/58) (b) e G (C ₈ /Met/Sol/111) (c).....	45
Figura 11: Variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento, a 190 °C, das amostras e misturas de PELBD e PELBD H (C ₈ /ZN/Sol/80) (a) e I (C ₈ /ZN/Sol/64) (b).....	47
Figura 12: Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, a 190°C, em função da composição de misturas de PELBD e PELBD E (C ₈ /ZN/Sol/100) (a), H (C ₈ /ZN/Sol/80) (b).....	49
Figura 13: Variação da viscosidade complexa com a frequência, a 200 °C, de amostras de polietilenos.....	52
Figura 14: Efeito da massa molar nos módulos de armazenamento G' e de perda G'' em função da frequência, a 200°C, para os PELBD A (C ₄ /ZN/FG/71) e C (C ₄ /ZN/Sol/100).	53
Figura 15: Efeito da massa molar na relação G'' versus G' do PELBD A (C ₄ /ZN/FG/71) e do C (C ₄ /ZN/Sol/100) , a 200°C.....	53

Figura 16: Efeito do teor de comonômero nos módulos de armazenamento G' e de perda G'' em função da frequência, a 200°C, para os PELBD E (C ₈ /ZN/Sol/100) e H (C ₈ /ZN/Sol/80).	54
Figura 17: Efeito do teor de comonômero na relação G'' versus G' , a 200°C, do PELBD E (C ₈ /ZN/Sol/100) e H (C ₈ /ZN/Sol/80).	55
Figura 18: Variação da viscosidade complexa com a frequência, a 200 °C,.....	55
Figura 19: Módulo de armazenamento G' e de perda G'' em função da frequência, a 200°C, das amostras de PEBD e PELBD H (C ₈ /ZN/Sol/80) e das misturas com 30% de PELBD.....	56
Figura 20: Relação de G'' versus G' , a 200°C, das amostras de PEBD e PELBD H (C ₈ /ZN/Sol/80) e da mistura com 30% de PELBD.....	57
Figura 21: Termograma de DSC da amostra de PELBD G (C ₈ /Met/Sol/111) e H (C ₈ /ZN/Sol/80).	58
Figura 22: Termograma de DSC das amostras de PEBD e PELBD A (C ₄ /ZN/FG/71) e das misturas com 30 e 70 % de PELBD.	59
Figura 23: Termograma de DSC. Curvas de resfriamento das amostras de PEBD (a), PELBD A (C ₄ /ZN/FG/71) (b) e das misturas com 30% (c) e 70% de PELBD A (C ₄ /ZN/FG/71) (d).	60
Figura 24: Termograma de DSC. Curvas de aquecimento (a) e resfriamento (b) dos polietilenos A (C ₄ /ZN/FG/71) e PELBD B (C ₄ /ZN/FG/90).	61

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais aplicações das resinas de polietileno.....	8
Tabela 2: Condições de preparação de misturas de PEBD e PELBD em extrusora de rosca simples.	31
Tabela 3: Polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD). Tipos e teores de comonômeros.....	37
Tabela 4: Índice da lei das potências n da relação $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$ para o PELBD C (C ₄ /ZN/Sol/100), D (C ₆ /ZN/FG/58), G (C ₈ /Met/Sol/111) e suas misturas.	46
Tabela 5: Índices da lei das potências n da relação $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$ para o PELBD H (C ₈ /ZN/Sol/80) e I (C ₈ /ZN/Sol/64) e suas misturas.....	48
Tabela 6: Índice da lei das potências n da relação $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$ para o PELBD E (C ₈ /ZN/Sol/100) e H (C ₈ /ZN/Sol/80) e suas misturas.	50
Tabela 7: Módulo secante a 2% de PELBD A (C ₄ /ZN/FG/71), PELBD D (C ₆ /ZN/FG/58), PELBD G (C ₈ /Met/Sol/111) e PELBD H (C ₈ /ZN/Sol/80) e suas misturas.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CCD – Chemical Composition Distribution - Distribuição composicional

DMA – Análise Dinâmico-Mecânica

DMTA – Análise Térmica Dinâmico-Mecânica

DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura

DSR – Reômetro Rotacional de Placas Paralelas

EPM – Copolímero de etileno-propileno

EVA – Copolímero de Etileno e Acetato de Vinila

G' - Módulo de armazenamento em cisalhamento

G'' – Módulo de perda em cisalhamento

Mc – Massa crítica

IF – Índice de fluidez

\bar{M}_n – Massa molar numérica média

\bar{M}_w – Massa molar ponderal média

\bar{M}_z – Massa molar média

MWD – Molecular Weight Distribution - Distribuição de massas molares

n – Índice da Lei das Potências

PEAD – Polietileno de Alta Densidade

PEBD – Polietileno de Baixa Densidade

PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade

PP – Polipropileno

SEC – Cromatografia de Exclusão por Tamanho

Tan δ - Tangente de perda

T $_{\alpha}$ - Transição alfa

T $_{\beta}$ - Transição beta

T $_{\gamma}$ - Transição gama

Tf – Temperatura de fusão

Tg – Temperatura de transição vítrea

Xc = percentual de cristalinidade

γ - Deformação por cisalhamento

$\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento

η - Viscosidade aparente

η^* - Viscosidade complexa

η_0 – Viscosidade Newtoniana

τ - Tensão de cisalhamento

ΔH_f = calor de fusão

ΔH_f^0 = calor de fusão de um padrão de polietileno 100% cristalino

RESUMO

Misturas de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) com diferentes tipos e proporções de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade (PELBD) foram preparadas em extrusora de rosca simples ou dupla a fim de verificar a influência destes últimos nas propriedades das misturas e a eficiência das extrusoras na preparação das mesmas. Para tanto foram utilizados polietilenos lineares comerciais, com estruturas moleculares diversas devido ao tipo de comonômeros de 1-octeno (C_8), 1-hexeno (C_6) ou 1-buteno (C_4) e diferentes processos de polimerização. Polietilenos lineares de baixa densidade e polietileno de baixa densidade puros foram avaliados a fim de relacionar suas propriedades com suas estruturas. As misturas de PEBD com PELBD foram avaliadas através de reometria capilar e rotacional, calorimetria diferencial de varredura (DSC), plastometria e análise dinâmico-mecânica (DMA). As misturas de PEBD com PELBD com comonômero 1-buteno e 1-octeno, preparadas em extrusora de rosca simples ou dupla, não apresentaram diferenças no perfil das curvas de viscosidade, observando-se, entretanto, diferenças no perfil das mesmas para as misturas de PEBD com o PELBD com comonômero 1-hexeno. Verificou-se que os valores de índice de fluidez não variaram linearmente com a adição do PELBD na mistura. Verificou-se que a adição de PELBD no PEBD modifica significativamente a viscosidade aparente da mistura na faixa de taxa de cisalhamento avaliada. Os polietilenos lineares de baixa densidade apresentaram deformação majoritariamente viscosa quando submetidos a condições cisalhantes e o módulo de perda G'' foi superior ao módulo de armazenamento G' . Verificou-se que com o aumento da massa molar do PELBD e do teor deste na mistura ocorreu um aumento do módulo de perda G'' . O aumento de cerca de 2% no teor de comonômero não modifica o comportamento viscoelástico do PELBD puro. Pela avaliação dos termogramas das misturas, observou-se que o aumento da concentração de PELBD, causa uma variação no comportamento térmico das mesmas com o conseqüente alargamento da faixa de fusão. O aumento na massa molar dos PELBD de 67.200 g/mol a 153.500 g/mol não influencia significativamente o comportamento térmicos dos mesmos.

ABSTRACT

LDPE and LLDPE blends were prepared in a single or twin screw extruder. Different kinds and proportions of the LLDPE were employed in order to evaluate their influence on the blends viscosity, cristalinity and flow. The polyethylenes and its blends were avaluated by capillary rheometry, calorimetry, dynamic stress rheometry and plastometry in order to correlate their properties to their structure. The blends with LLDPE made with 1-butene or 1-octene comonomer, prepared in a twin or single screw mixer, have showed no significant differences in their viscosity versus shear rate curves. The blends with LLDPE made with 1-hexene have shown difference in their viscosity versus shear rate curves. The LLDPE addition into LDPE changes the blend's viscosimetric behavior in all range of shear rate. The blend melt index was more affected by the addition of LLDPE rather than by the LDPE. The linear low density polyethylenes have shown majority viscosity deformation and consequently a higher loss module than storage module. The molecular weight rise in the LLDPE and its blends increase the loss module while a content comonomer increase, about 2%, does not change its viscosity behavior. By Differential Scanning Calorimetry were observed that LLDPE in the blends increasing changes the melting curves behavior due to its different crystallites types.

1 INTRODUÇÃO

Os polietilenos, por apresentarem diversas vantagens em comparação com outros materiais poliméricos, possuem um amplo espectro de aplicação principalmente no segmento de embalagens, ocupando no mercado mundial de plásticos uma posição de destaque. Os polietilenos são obtidos a partir de matérias primas derivadas do petróleo, acessíveis e de baixo custo em processos relativamente econômicos. Após sua utilização, os polietilenos podem ainda ser reciclados ou explorados energeticamente na forma de material combustível. No Brasil, no ano de 2000, o consumo destes materiais em todos os segmentos de mercado, foi cerca de 520 mil toneladas de PEBD, 240 mil toneladas de PELBD e 630 mil toneladas de PEAD^[1].

As diferentes estruturas físicas macromoleculares dos polietilenos, resultantes dos diversos processos de polimerização do etileno conferem uma ampla variedade de propriedades e, conseqüentemente, ampla aplicação destes materiais. Os polietilenos caracterizam-se por apresentarem desde cadeias muito pouco ramificadas até cadeias altamente ramificadas o que implica em propriedades físicas, ópticas e mecânicas diferenciadas. Os polietilenos podem ser classificados como polietilenos de alta densidade (PEAD), muito pouco ou não ramificados, polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD), pouco ramificados e polietilenos de baixa densidade (PEBD), altamente ramificados.

Os PEAD apresentam cadeias lineares com ramificações curtas da ordem de até 7 por 1000 átomos de carbonos. Este baixo grau de ramificação ou alta linearidade nas cadeias permite um empacotamento eficiente das mesmas, obtendo-se polietilenos com alta cristalinidade e, conseqüentemente alta densidade (0,941 – 0,965 g/cm³). As maiores aplicações do PEAD são em sacolas, frascos, bombonas, e tubos. Os PEBD apresentam cadeias altamente ramificadas, com cerca de 60 ramificações por 1000 átomos de carbonos. O empacotamento dessas cadeias é bem menos eficiente que o PEAD obtendo-se polietilenos com cristalinidade e densidade (0,910 – 0,925 g/cm³) inferiores. A maior aplicação do PEBD devido a sua baixa cristalinidade e alta transparência é no segmento de filmes para embalagens.

O PELBD, na realidade um copolímero de etileno com uma alfa-olefina (1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, etc.), apresenta cadeias com ramificações variadas dependendo do tipo e teor da alfa-olefina. Os PELBD apresentam, portanto grau de cristalinidade variável e conseqüentemente uma ampla faixa de densidades (0,900 – 0,960 g/cm³). A grande aplicação do PELBD tem sido no segmento de filmes para embalagens por apresentarem propriedades mecânicas superiores aos PEBD^[2,3].

Misturas de PEBD com PELBD têm sido utilizadas comercialmente com o objetivo de melhorar as propriedades finais dos produtos e condições de processamento, bem como minimizar custos de produção, especialmente no segmento de filmes para embalagens. O consumo de PEBD e PELBD, neste segmento de mercado, no ano de 2000, no Brasil, foi de 390 e 230 mil toneladas, respectivamente, correspondendo a cerca de 75 e 96 % da produção total destes.

O principal motivo para o uso de misturas de PEBD com PELBD é a melhoria das propriedades mecânicas finais como tensão e alongamento na ruptura, resistência ao impacto e soldabilidade^[4], associadas a melhor processabilidade do PEBD. O PEBD na mistura diminui a opacidade do filme, característica esta muito importante no segmento de empacotamento de alimentos, e aumenta a estabilidade do balão durante o processamento deste^[5] enquanto o PELBD melhora as propriedades mecânicas finais do produto.

A disponibilidade no mercado de PELBD com diferentes características estruturais e a utilização destes em misturas com o PEBD permitem a obtenção de uma grande variedade de produtos com propriedades diferenciadas^[6]. O conhecimento destas características permite um melhor controle do processamento das misturas com diminuição da quantidade de produtos fora de especificação. Possibilita também um maior controle na adição de auxiliares de processamento como lubrificantes, auxiliares de fluxo e antioxidantes primários e secundários, viabilizando o desenvolvimento de novos produtos e a melhoria das propriedades dos já existentes.

Com um mercado de poliolefinas crescente, torna-se interessante ter-se um pleno conhecimento da correlação entre a estrutura destes polímeros e suas

propriedades, a fim de se maximizar a aplicação e o desempenho destes materiais, bem como desenvolver novos produtos ou melhorar os já existentes.

Na literatura, existem inúmeros trabalhos sobre misturas de polietilenos lineares de baixa densidade com polietilenos de baixa densidade^[7, 8, 9]. Entretanto não encontrou-se nenhum estudo sistemático sobre a estrutura destes e sua implicação no comportamento térmico e reológico das suas misturas, visando a aplicação das mesmas na produção de filmes. Uma das propriedades exigidas normalmente em filmes é a sua transparência que é uma consequência da maior ou menor cristalinidade do polímero que, por sua vez, depende da estrutura do mesmo. A obtenção de filmes com boa transparência depende da escolha do polietileno e no controle do resfriamento do mesmo durante seu processamento. Como os filmes sofrem estiramento durante seu processamento, seja por sopro do balão ou por filme plano, as propriedades reológicas do material no estado amorfo viscoso são determinantes nas propriedades finais dos mesmos.

Assim, neste trabalho, foram estudados diferentes polietilenos e suas misturas quanto às suas características e propriedades térmicas e reológicas, visando um maior entendimento e elucidação dos parâmetros envolvidos.

2 OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar as propriedades dos diferentes tipos de PELBD e das misturas destes com PEBD, utilizadas na produção de filmes para embalagens, relacionando-as com suas estruturas. As propriedades selecionadas para este estudo foram viscosidade aparente e complexa, índice de fluidez, módulo de perda e de armazenamento, módulo elástico, cristalinidade, temperatura de fusão e cristalização.

As misturas de PEBD com diferentes PELBD foram preparadas, em extrusoras de rosca simples e dupla, com o objetivo de avaliar também a influência destes equipamentos na eficiência da mistura. A eficiência destas misturas foi avaliada através de suas curvas viscosidade aparente.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 POLIOLEFINAS: UM MERCADO CRESCENTE

O primeiro polietileno foi produzido comercialmente pela empresa inglesa ICI (Imperial Chemical Industrial Ltd.) cuja patente foi depositada em 1937. Até a metade da década de 50 todo o polietileno era produzido pelo processo da ICI, pela polimerização de etileno a alta pressão, sendo obtido um polímero altamente ramificado com massa molar moderada, geralmente menor que 50.000 g/mol, denominado, posteriormente, de polietileno de baixa densidade (PEBD). Em 1954, houve dois grandes avanços na produção de polietilenos, um devido a utilização de catalisadores de óxido metálico (processo Phillips) e outro devido a utilização de catalisadores de metal de transição (processo Ziegler-Natta). Com estes processos, foi possível a obtenção de polietilenos com estrutura linear em condições de baixas pressões e temperaturas. Estes polietilenos foram denominados polietileno de alta densidade (PEAD). No final dos anos 70 houve um interesse considerável por polímeros olefínicos com estruturas e propriedades intermediárias ao PEBD e o PEAD. Estes foram desenvolvidos e comercializados como polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD), obtidos por processo Ziegler-Natta a partir da copolimerização de etileno com uma alfa-olefina^[10]. No final dos anos 80, a utilização de catalisadores metalocênicos permitiu um maior controle sobre o processo e a produção de polietilenos com distribuição de massa molar mais estreita. Em 1993, a Dow Chemical introduziu os catalisadores homogêneos de geometria restrita para produzir polietilenos com alfa-olefina do tipo 1-octeno.

A produção e o consumo de plásticos poliolefínicos no mundo está estimado em cerca de 50 milhões de toneladas/ano e está previsto que até o ano de 2005 chegue a 100 milhões de toneladas/ano. A Figura 1 mostra a produção, em milhões de toneladas/ano, dos diferentes tipos de poliolefinas, PEBD, PELBD, PEAD, polipropileno (PP), e copolímero de etileno-propileno (EPM) no ano de 1995 e uma previsão para o ano de 2005^[11].

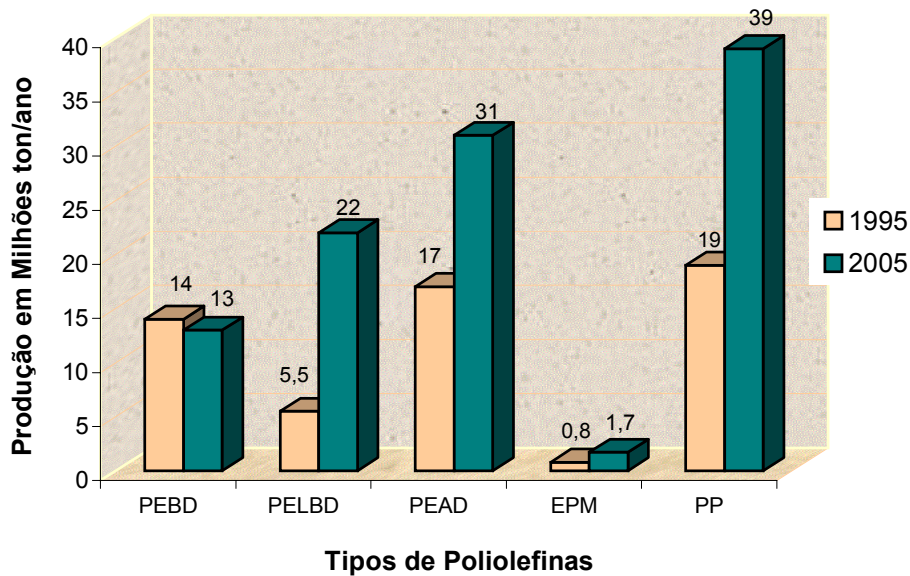


Figura 1. Produção de poliolefinas no mundo em 1995 e projeção para 2005.

Estes materiais poliolefinicos representavam no ano de 1960, 20% do consumo de termoplásticos; no ano de 1990, 60% do consumo e no ano de 2001 já representaram cerca de 70%. A tendência de substituição dos diversos tipos de termoplásticos por poliolefinas tem sido um fato^[11, 12]. No Brasil o volume da produção de algumas poliolefinas relativo ao ano 2000 pode ser visto na Figura 2^[1].

A excepcional expansão na utilização destes materiais poliolefinicos se deve a diversos fatores como: matérias primas (monômeros) acessíveis e de baixo custo; baixo custo de produção devido à obtenção destes em plantas modernas e versáteis de grande produtividade; baixo consumo de energia e processos não poluentes. A grande versatilidade dos polietilenos com relação a suas propriedades permite que estes materiais tenham diversas aplicações. Finalmente um aspecto muito importante é que os produtos poliolefinicos são absolutamente não tóxicos^[12,13]. Outro aspecto, igualmente importante, na expansão do mercado de poliolefinas, é com relação ao descarte destes produtos no ambiente. Apesar de representar menos de 10% dos resíduos totais produzidos no mundo, os termoplásticos causam um impacto considerável no ambiente havendo a necessidade de se planejar a produção destes, desde a sua concepção até o seu descarte. As opções, hoje, de tratamento dos resíduos de poliolefinas são a incineração, a pirólise e a reciclagem para reaproveitamento destes materiais^[14]. A incineração é um processo com

formação de produtos de combustão e a pirólise um processo de conversão dos polímeros em hidrocarbonetos que podem ser utilizados como óleos, novos materiais ou monômeros. Neste ponto, as poliolefinas levam vantagem sobre os demais polímeros, pois, em caso de incineração, produzem gases menos tóxicos. Já a reciclagem, tanto das poliolefinas como de outros termoplásticos, ainda apresenta uma relação entre o custo e benefício desfavorável. Nos próximos anos, aspectos ambientais terão uma grande influência na produção de termoplásticos e, a melhor forma que as indústrias terão para manter o seu crescimento será minimizar o impacto ambiental destes pela utilização de produtos ecologicamente corretos a baixo custo^[12].

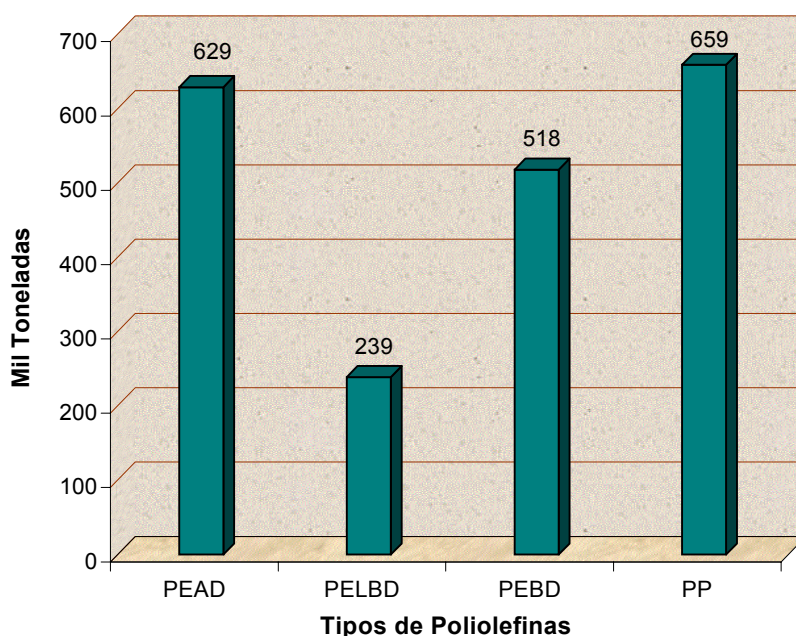


Figura 2. Produção de poliolefinas no Brasil no ano de 2000.

Os polietilenos de alta densidade (PEAD), lineares (PELBD) e de baixa densidade (PEBD) são utilizados nos segmentos de filmes, extrusados, laminados, injetados, prensados, soprados, rotomoldados, rafia e moagem dependendo do produto a ser produzido. A Tabela 1 indica as principais aplicações das resinas de polietileno no mercado de transformação de plástico por segmento.

Tabela 1: Principais aplicações das resinas de polietileno.

Segmento									
	Filme	Extrusão	Injeção	Laminação	Sopro	Prensagem	Moagem	Rotomoldagem	Ráfia
PEBD	Bobinas técnicas para empacotamento de alimentos, de higiene e limpeza; coextrusão para sacaria animal; capa de fardos de tecidos, colchões, móveis, higiene e limpeza; laminados; <i>liners</i> ; lonas agrícolas e construção civil; polibolha para proteção de móveis; rótulos alimentícios; sacaria industrial; termoencolhíveis e esticáveis.	Expandidos na construção civil, eletrodomésticos, fios e cabos, tubos e mangueiras agrícolas.	Brinquedos, materiais escolares e utilidades domésticas; tampas e batoques para recipientes industriais, alimentícios, agrícolas, higiene e limpeza.	Laminados com alumínio/papel/poliéster/PP/PE para alimentos, cosméticos e medicamentos.	Frascos para alimentos, cosméticos, higiene e limpeza e brinquedos e utilidades domésticas.	Placas expandidas com EVA para solados e sandálias.	Fundos de carpetes residenciais e automotivos.		
PELBD			Brinquedos, materiais escolares e utilidades doméstica; tampas e batoques para recipientes alimentícios.		Frascos alimentícios e para higiene e limpeza.				
PEAD	Sacolas para supermercado, bobinas picotadas, capas para fardos de diversos produtos e sacos para lixo.	Chapas e perfis na construção civil e fios, tubos e cabos.	Baldes industriais, caixaria para produtos alimentícios e agrícolas, caixas d'água, tampas, potes, utilidades domésticas, brinquedos e paletes industriais.		Bombonas e frascos (inclusive coextrusados) para produtos químicos, tampas e caixas d'água para sanitários e peças técnicas para automóveis.			Caixas d'água, tanques para combustível, lixeiras e containers.	Lonas, sacaria agrícola e tecidos técnicos para construção civil.

3.2 PROCESSOS DE OBTENÇÃO DOS POLIETILENOS DE BAIXA DENSIDADE

3.2.1 Polietileno de Baixa Densidade

O PEBD é obtido por processo em massa, via radical livre, com iniciador de peróxido em temperatura e pressão elevadas. Esse polietileno apresenta uma estrutura altamente ramificada e distribuição de massa molar (MWD) larga o que confere boa processabilidade, boas propriedades ópticas e estabilidade do balão no processamento de filmes^[15]. No Brasil, estes polietilenos têm sido produzidos pela Petroquímica Triunfo S.A. (tecnologia CDS Chemie), pela Politeño Indústria e Comércio (tecnologia Sumitomo Mitsui), pela OPP Polietilenos e Polietilenos União (tecnologia Equistar).

3.2.2 Polietileno Linear de Baixa Densidade

O PELBD pode ser obtido por processo em fase gasosa, solução ou suspensão dependendo do tipo de catalisador empregado, que pode ser Ziegler-Natta (heterogêneo ou homogêneo) ou metalocênico (homogêneo).

Nos processos de polimerização em fase gasosa, o catalisador heterogêneo é adicionado ao monômero em um leito fluidizado, produzindo polímeros com distribuição de massa molar (MWD) larga, comparativamente a outros processos. São utilizados catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos à base de titânio, os quais polimerizam com boa reatividade alfa-olefinas de baixa massa molar, como propeno e 1-buteno, sendo estes gasosos e adequados ao tipo de processo. Apesar da menor reatividade do 1-hexeno este ainda pode ser utilizado em processo de fase gasosa na forma condensada^[16]. Este processo não é adequado para produção de PELBD com alfa-olefinas superiores, do tipo 1-octeno e 1-deceno e outros, pois estas apresentam altos pontos de ebulição, não vaporizando no reator. O teor de incorporação das alfa-olefinas, no processo em fase gasosa, que em média é de 9%, é limitado pela mobilidade destas através do polímero até os centros ativos de polimerização^[17]. O primeiro processo utilizando um reator com leito fluidizado foi desenvolvido pela Union Carbide e licenciado como processo Unipol. Neste

processo, o leito fluidizado inclui o etileno, uma alfa-olefina, nitrogênio e hidrogênio. Durante a polimerização os gases não reagidos são comprimidos e resfriados retornando ao reator. A fim de otimizar o processo em fase gasosa a British Petroleum fez algumas modificações no reator de leito fluidizado operando este, também, de um modo condensado. A Montell desenvolveu um processo em fase gasosa denominado processo Spherilene. A versatilidade do processo em fase gasosa permitiu a produção de polietilenos lineares diferenciados como ligas poliolefínicas, ou seja, polietilenos com diferentes comonômeros. Outras empresas que detém tecnologias de processo em fase gasosa com catalisadores Ziegler-Natta e/ou metalocênicos são a Mobil, Exxon e Union Carbide nos Estados Unidos; a British Petroleum Chemicals na Inglaterra e Ube Chemical Company e Mitsubishi Petrochemical Company no Japão^[18].

Nos processo de polimerizações em solução, o catalisador e o polímero são solúveis no meio. Este processo, geralmente, é feito a temperaturas acima da temperatura de fusão do polímero e resinas com alfa-olefinas superiores e teores de comonômeros acima de 9% podem ser obtidas, tanto com catalisadores Ziegler-Natta como com metalocênico. Os processos em solução permitem a incorporação destes teores mais elevados destas alfa-olefina superiores pois o solvente facilita a difusão do comonômero no meio reacional^[17]. Este tipo de processo pode produzir resinas com MWD mais estreita que as produzidas em processos de fase gasosa. Comercialmente processos em solução foram desenvolvidos pela Du Pont, Exxon, Stamicarbon/DSM, Enichem e Dow Chemical. O processo Du Pont utiliza ciclohexano como solvente enquanto o processo Dow Chemical utiliza uma mistura de hidrocarbonetos saturados C₈-C₁₀. Este último produz dois grupos de polietilenos lineares. O primeiro grupo (resinas Dowlex) são resinas composicionalmente não uniformes produzidas com catalisadores pseudo-homogêneos Ziegler-Natta. O segundo grupo (resinas Engage e Affinity) são resinas uniformemente ramificadas, de baixa a muito baixa densidade produzidas com catalisador metalocênico. A Basf também sintetiza copolímeros de etileno 1-buteno e etileno 1-hexeno com MWD estreita e com a distribuição uniforme de comonômero ao longo das cadeias, ou seja, a distribuição composicional (CCD) homogênea^[18].

No processo de polimerização em suspensão, polímero e catalisador são insolúveis no solvente. O teor de incorporação de alfa-olefinas é, normalmente, inferior a 9% uma vez que, teores superiores podem levar a um inchamento do polímero. Os solventes empregados neste processo são hidrocarbonetos alifáticos de baixo ponto de ebulição e o grau de inchamento do polímero depende do tipo de solvente empregado. Uma das tecnologias desenvolvida para este processo é a da Phillips Petroleum Company. Neste tipo de processo, a utilização de reatores em série é comum. Outra tecnologia disponível é a desenvolvida pela Borealis, tecnologia Borstar, e tem permitido a produção de polietilenos com distribuição de massa molar bimodal ou larga, modificando sensivelmente as características da resina^[18].

O tipo de catalisador utilizado na obtenção do polímero influi nas características finais do produto. As resinas de PELBD obtidas com catalisadores metalocênicos, em função da semelhança dos sítios ativos de polimerização, apresentam MWD mais estreita e CCD mais homogênea que aquelas obtidas com catalisadores Ziegler-Natta apresentando assim, propriedades térmicas, físicas, ópticas e reológicas diferenciadas ^[19, 20]. As resinas de PELBD obtidas com catalisadores Ziegler-Natta, devido à diversidade dos sítios ativos nestes, apresentam CCD heterogênea, MWD mais larga e uma fração significativa de moléculas de baixa e alta massa molar. Essas moléculas de baixas massas molares contribuem para uma melhor processabilidade da resina nas indústrias de transformação, uma vez que atuam como plastificante ^[21] enquanto as de alta massas molares fornecem maior resistência do fundido.

No Brasil as empresas que produzem polietilenos lineares de baixa densidade são a OPP Polietilenos, tecnologias Spherilene e Union Carbide com processo em fase gasosa e catalisador Ziegler-Natta heterogêneo e a Ipiranga Petroquímica, também com tecnologia Spherilene. Já a Politéno Indústria e Comércio utiliza tecnologia Du Pont, processo em solução e catalisador Ziegler-Natta homogêneo.

3.3 Os POLIETILENOS E SUAS DIFERENTES ESTRUTURAS

Polietilenos produzidos via radical livre em processos de alta temperatura e pressão apresentam ramificações longas. Estas ramificações inibem a cristalização do polímero e baixam a sua densidade influenciando assim as propriedades térmicas, mecânicas e ópticas do polietileno. Estes materiais são conhecidos como polietileno de baixa densidade (PEBD)^[17].

A descoberta dos catalisadores Phillips e Ziegler-Natta permitiu a produção de polietilenos de alta densidade (PEAD) que são polímeros com pouca ou nenhuma ramificação na sua cadeia polimérica, isto é, cerca de uma metila a cada mil átomos de carbonos. Estes têm alta cristalinidade e suas características lhes conferem ótimas propriedades mecânicas e alta rigidez. O catalisador Ziegler-Natta também permitiu a produção de polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD), através da copolimerização do eteno com alfa-olefinas do tipo 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno.

O PEBD possui cadeias com ramificações longas que não se distinguem do esqueleto principal e, sua densidade é inferior a do PELBD. Estes, por sua vez, apresentam cadeias laterais com comprimento menor, sendo o tamanho e o número destas variáveis. A densidade dos polietilenos lineares varia desde aquela do PEBD até valores da ordem do PEAD.

Os polietilenos lineares de baixa densidade podem apresentar diferentes estruturas e propriedades dependendo do tipo de catalisador e processo empregado na obtenção dos mesmos.

3.3.1 Polietileno Linear de Baixa Densidade

Os polietilenos lineares de baixa densidade têm adquirido uma grande importância comercial devido ao seu comportamento mecânico superior aos polietilenos de baixa densidade. Embora as densidades destes polietilenos sejam, em alguns *grades* ou tipos, semelhantes, suas estruturas são bastante diferentes já que os polietilenos lineares de baixa densidade se caracterizam por apresentarem

ramificações curtas ao longo de sua cadeia principal, ao contrário dos polietilenos de baixa densidade^[22].

O tipo de processo, o catalisador, o teor e tipo de comonômero utilizados na obtenção do polietileno linear têm influência na sua distribuição de massa molar e CCD. A Figura 3 mostra esquematicamente as características estruturais de resinas obtidas com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos e catalisadores Ziegler-Natta homogêneos ou metalocênico. Para igual teor e tipo de comonômero as resinas de PELBD obtidas com catalisador Ziegler-Natta heterogêneos e processo em suspensão ou fase gasosa apresentam MWD mais larga e CCD menos uniforme que as obtidas com catalisador metalocênico^[23, 24]. Essas resinas contêm macromoléculas de alta massa molar com baixa incorporação de comonômero e moléculas de baixa massa molar com alta incorporação de comonômero.

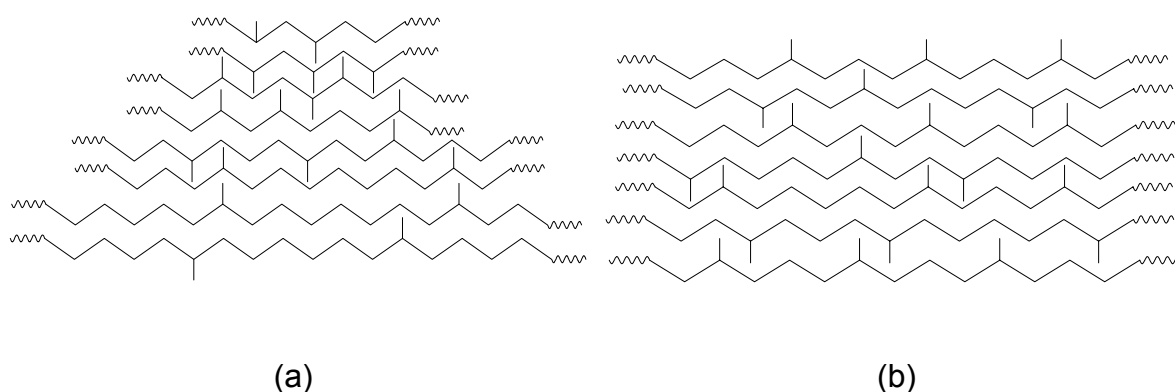


Figura 3: Estrutura molecular de polietilenos lineares obtidos com (a) catalisador Ziegler-Natta heterogêneo – MWD larga e CCD heterogênea e (b) catalisador metalocênico ou Ziegler-Natta homogêneos – MWD estreita e CCD homogênea.

A fração de maior massa molar nos polietilenos lineares produzidos com catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos tende a nuclear mais rapidamente do que aquelas de menor massa molar durante a cristalização, formando cristaltos mais espessos que os dos polietilenos lineares produzidos com catalisadores homogêneos. Os polietilenos lineares produzidos com catalisadores homogêneos, apresentam uma redução mais acentuada da temperatura de fusão, à medida que a densidade diminui, em relação aos produzidos com catalisadores heterogêneos. A densidade que depende do teor de alfa-olefina incorporada apresenta-se diferente nos polietilenos produzidos com diferentes tipos de catalisadores. Para uma mesma

densidade, verifica-se que polietilenos lineares produzidos com catalisadores homogêneos apresentam menor teor de alfa-olefina incorporada^[25].

A natureza e o teor do comonômero incorporado nas resinas de PELBD influenciam na cristalinidade e na densidade dos mesmos. O aumento do teor e comprimento das ramificações ao longo da cadeia principal diminui a simetria ou regularidade da macromolécula, o que leva a uma redução da cristalinidade com conseqüente abaixamento da densidade, do módulo elástico e da temperatura de fusão do polímero^[26]. Uma diminuição na cristalinidade do polímero favorece a estabilidade do balão já que as cadeias da fração amorfa têm maior mobilidade e flexibilização durante a expansão do filme por sopro do balão. Tanto a densidade como a cristalinidade dos polietilenos são parâmetros importantes a serem considerados nas resinas e suas misturas, pois além de determinarem as propriedades ópticas e mecânicas dos filmes influenciam na estabilidade do balão no processo de obtenção dos mesmos^[27].

3.3.2 Polietileno de Baixa Densidade

Os polietilenos de baixa densidade (PEBD) caracterizam-se por apresentarem estruturas altamente ramificadas com distribuições de pesos moleculares variadas. Normalmente o aumento do teor de ramificações longas é acompanhado de um aumento na distribuição de massa molar, o que dificulta a avaliação isolada destes parâmetros sobre as propriedades do produto final. Uma ramificação é considerada longa quando for maior que a massa molar crítica para entrelaçamento, a qual corresponde a cerca de 2100 g/mol (175 carbonos)^[32]. Estes polietilenos, utilizados principalmente no segmento de filmes, podem ser processados em temperaturas mais baixas que os lineares e possuem excelentes propriedades ópticas e estabilidade do balão durante o seu processamento. Devido ao maior entrelaçamento de suas cadeias do que as do PELBD, o PEBD apresenta memória elástica maior, ou seja, após as cadeias serem submetidas a uma tensão, estas conseguem retornar à posição inicial. Esta propriedade é muito importante quando estes polietilenos são utilizados, por exemplo, na produção de filmes termoencolhíveis.

3.4 OS POLIETILENOS E SUAS PROPRIEDADES

3.4.1 Relação entre a Estrutura e Propriedades Térmicas e Mecânicas

As temperaturas de transição vítrea e de fusão, a cristalinidade, a densidade, a viscosidade do fundido, a resistência ao impacto, a resistência à tração e o módulo de armazenamento são propriedades que estão relacionadas às estruturas dos polietilenos^[10].

A temperatura de transição vítrea (T_g), que é a temperatura na qual os segmentos de cadeia da região amorfa começam a apresentar movimentos rotacionais em torno das ligações covalentes, é influenciada pela massa molar dos polietilenos. Polímeros de baixa massa molar apresentam um maior número de terminações de cadeias por unidade de massa, as quais são mais flexíveis que os segmentos internos da macromolécula necessitando menos energia térmica para flexibilização. Assim, a diminuição na massa molar diminui a T_g dos polietilenos. O aumento do comprimento da ramificação também diminui a T_g dos polietilenos, pela flexibilização desta.

A ordem de grandeza da temperatura de fusão (T_f) dos polietilenos está relacionada com o tamanho e perfeição dos cristalitos. Polietilenos com cristais maiores ou mais perfeitos apresentam T_f mais elevada do que os que possuem cristais menores ou menos perfeitos. Polietilenos com massa molar elevada, MWD larga e CCD heterogênea formam cristais menores e menos perfeitos.

A cristalinidade dos polietilenos é determinada pela simetria e regularidade de suas estruturas moleculares. Os polietilenos podem apresentar diferentes graus de cristalinidade uma vez que a presença de alfa-olefinas ou ramificações nas cadeias reduz a regularidade da estrutura e a capacidade destas de formarem cristalitos perfeitos diminuindo assim a cristalinidade.

A densidade dos polietilenos aumenta com o aumento da cristalinidade do polímero, que por sua vez, é uma consequência da estrutura do mesmo. A eficiência

no empacotamento molecular dos polietilenos e a conformação adotada, planar zig-zag, pela molécula na estrutura cristalina afetam a densidade destes. A densidade dos polietilenos aumenta à medida que este empacotamento é mais eficiente.

A viscosidade do fundido, que expressa a facilidade ou não das cadeias dos polímeros se moverem umas com relação às outras num fluxo viscoso, a uma dada temperatura, está relacionada com a ordem de grandeza da massa molar dos polietilenos. O aumento na massa molar aumenta o número de entrelaçamentos das cadeias, aumentando assim a viscosidade do fundido. O comprimento das ramificações nas cadeias e a MWD também afetam a viscosidade do fundido. Para polietilenos de mesma massa molar o aumento do teor de ramificações com tamanho superior a massa molar crítica (M_c) dos polietilenos ou o estreitamento da MWD aumentam a viscosidade zero (η_0). Por outro lado ramificações com tamanho menor que a M_c dos polietilenos tende a diminuir a viscosidade dos mesmos, pois dificultam o entrelaçamento das cadeias principais^[28].

As propriedades mecânicas dos polietilenos são dependentes da sua massa molar e grau de ramificação. A resistência à tração e o módulo de elasticidade variam significativamente com o teor de cristalinidade do polímero. Estas propriedades são dependentes da massa molar, do tamanho e quantidade de estruturas cristalinas dos polietilenos. A resistência ao impacto nos polietilenos é influenciada pelo teor e tamanho dos cristalitos, aumentando à medida que ambos diminuem o que favorece o aumento da fração amorfa e maior reticulação física destas pelos cristalitos^[10, 29].

As propriedades dinâmico-mecânicas dos polietilenos variam com a massa molar, com o tipo e o teor de comonômero e com a simetria e regularidade de suas estruturas moleculares, ou seja, com sua cristalinidade. Os métodos dinâmico-mecânicos são muito sensíveis aos movimentos moleculares sendo capazes de detectar não somente movimentos significativos, relaxações primárias representadas pela letra α , como é o caso da T_g e da T_m , mas também movimentos mais discretos conhecidos como relaxações secundárias representadas pelas letras β , γ e δ . As relaxações secundárias β , γ e δ estão relacionadas com a parte amorfa do material, ocorrem a temperaturas inferiores à T_g e devem-se a movimentos de grupos ou

partes de grupos laterais da cadeia principal, nas quais esta não apresenta movimento^[30]. Polietilenos com lamelas espessas apresentam transição α em temperaturas mais elevadas do que os polietilenos com lamelas menos espessas. O tipo de comonômero influencia na transição β deslocando-a para temperaturas inferiores quanto maior for aquele. Lee e colaboradores^[31] concluíram valores de transição γ por DMTA muito próximos aos valores de Tg obtidos por DSC; por isso acreditam que estes valores estejam relacionados.

Wadud e Baird^[32] estudaram a influência do teor e tipo de ramificação, de polietilenos lineares comerciais, na energia de ativação do fluxo, na viscosidade zero e no comportamento pseudoplástico destes. Os autores observaram um aumento significativo da energia de ativação do fluxo nas resinas contendo ramificações longas comparativamente à resina contendo ramificações curtas. Não observaram diferença nos valores de energia de ativação do fluxo em polietilenos com diferentes teores de ramificações longas. Foi visto que o aumento do teor de ramificações longas nas resinas aumenta a viscosidade zero destas. Os polietilenos com ramificações longas apresentaram o início do decaimento das curvas de viscosidade em taxa de cisalhamento mais baixa do que o polietileno com ramificação curta. A inclinação das curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento foi mais acentuada nas resinas com ramificações longas indicando um aumento na pseudoplasticidade destas em função do comprimento da ramificação.

Wood-Adams^[33], em estudo sobre o comportamento viscoelástico de polietilenos com diversos teores de ramificações longas e um com etila, verificou que tanto a viscosidade complexa como a primeira diferença de tensões normais são influenciadas pelas ramificações. Foi observado que existe uma relação entre estas duas variáveis sendo que a última é mais sensível aos diferentes teores de ramificação dos polietilenos.

Wood-Adams e colaboradores^[34] avaliaram o efeito isolado da massa molar, da distribuição de massas molares e das ramificações nas propriedades viscoelásticas de polietilenos. O aumento da massa molar causa um aumento da viscosidade zero. Avaliando a variação do ângulo de perda em função da frequência e viscosidade zero observaram que com o aumento da massa molar do polietileno o

decaimento deste ocorre em freqüências menores. Quanto maior o ângulo de perda maior a $\tan \delta$ (G''/G'). Polietilenos com massa molar maior apresentam ângulo de perda menor e conseqüentemente uma deformação mais elástica do que viscosa. Para polietilenos com teores até 21,2% de 1-buteno, não observaram variação da viscosidade complexa ou do ângulo de perda destes polietilenos. O aumento no teor de ramificações longas aumentou a viscosidade zero e a pseudoplasticidade destes polietilenos. Para os polietilenos estudados os autores verificaram que estes seguem a regra de Cox-Merz^[33]. Esta regra é uma relação empírica que relaciona as propriedades viscoelásticas na região linear, sendo que $\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*(\omega)|$ e $(\omega = \dot{\gamma})$ onde η é a viscosidade aparente; $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento; η^* é a viscosidade complexa e ω é a freqüência. Foi observado, a baixas freqüências, o aumento do módulo de perda e a diminuição do ângulo de perda com o aumento do teor de ramificações longas. Foi observado também um decaimento mais acentuado na curva de viscosidade complexa/viscosidade zero pela freqüência/viscosidade zero com o aumento da distribuição de massa molar do polietileno.

Goyal^[35] estudou a influência das diferentes estruturas do PELBD na resistência do fundido a várias temperaturas. A resistência do fundido foi medida com um acessório adaptado ao reômetro capilar capaz de tracionar, à temperatura ambiente, o fundido e medir a tensão exigida. Foi verificado que o aumento do índice de fluidez de polietilenos lineares com comonômeros 1-hexeno e 1-buteno, com iguais MWD, CCD e densidade causa um decréscimo na resistência do fundido para todas as temperaturas estudadas. A densidade ou o teor de comonômero não mostrou influência significativa na resistência do fundido, entretanto para o PEBD a resistência do fundido aumenta com o decréscimo da densidade. O tipo de comonômero também mostrou ter influência na resistência do fundido sendo que ocorre um aumento desta com o aumento do tamanho do comonômero. A MWD dos polietilenos lineares não apresentou influência significativa na resistência do fundido entretanto uma MWD bimodal pode apresentar um maior efeito nesta propriedade.

3.4.2 Relação entre a Estrutura e Propriedades Químicas

Os polietilenos são inertes à maioria dos produtos químicos comuns devido à sua natureza parafínica, alto peso molecular e estrutura parcialmente cristalina. Em temperaturas abaixo de 60°C, os polietilenos são praticamente insolúveis em todos os solventes. Entretanto a interação destes com solventes pode produzir inchamento, dissolução parcial, amarelecimento ou, com o tempo, completa degradação do material^[36]. A interação com agentes tensoativos pode, também, ocasionar a redução da resistência mecânica do material por efeito de tenso-fissuramento superficial. Polietilenos de baixa densidade e conseqüentemente baixa cristalinidade são solúveis em hidrocarbonetos aromáticos em temperaturas em torno de 60°C e os polietilenos de alta densidade, por serem mais cristalinos, em temperaturas próximas a temperatura de fusão. Geralmente, os polietilenos possuem altíssima resistência a ácidos fracos, a bases fracas e fortes e são resistentes a ácidos fortes, exceto ácidos oxidantes.

Sob luz ultravioleta, à temperatura ambiente, os polietilenos podem sofrer oxidação. Reações de oxidação também podem ocorrer durante o processamento dos polietilenos. Esta oxidação pode causar redução na viscosidade do fundido e amarelecimento dos mesmos. Por isso, se faz necessário a incorporação de agentes antioxidantes. Polietilenos de alta densidade (PEAD), por apresentarem quantidades menores de carbonos terciários, são materiais mais resistentes a oxidação que os polietilenos mais ramificados.

Os filmes de polietileno apresentam permeabilidade aos gases. Esta permeabilidade ocorre na região amorfa onde o volume livre e os movimentos de segmento de cadeia permitem a passagem de moléculas pequenas. Assim polietilenos menos cristalinos são mais permeáveis a gases^[10].

3.4.3 Relação entre a Estrutura e Propriedades Ópticas

Polímeros amorfos, livres de cargas e impurezas, são transparentes, não apresentando opacidade. Polímeros cristalinos podem ser mais ou menos transparentes dependendo do grau de cristalinidade. Se os cristalitos dos polietilenos

forem de diâmetro menor que o comprimento de onda da luz incidente, o material será transparente. Esta propriedade é dependente do grau de cristalinidade dos polietilenos. Assim, quanto mais ramificado o polímero, menor a sua cristalinidade e maior sua transparência^[10].

3.5 MISTURAS DE POLIETILENOS

Misturas de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) com Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) são utilizadas comercialmente para produção de filmes para diversas aplicações como sacaria industrial, empacotamento automático de alimentos, termoencolhíveis, esticáveis e outros. Os percentuais de cada resina podem variar desde misturas ricas em PELBD, utilizadas em filmes destinados ao empacotamento automático de alimentos, até misturas ricas em PEBD como é o caso de filmes termoencolhíveis. Ambas as resinas, PEBD e PELBD, apresentam propriedades físicas e características de processamento particulares devido a diferenças em suas estruturas moleculares, principalmente quanto ao grau e comprimento das ramificações e distribuição das massas molares^[37].

As misturas destas resinas têm sido feitas com o objetivo de melhorar as propriedades finais do produto bem como o processamento e minimizar custos de produção dos filmes ^[38]. As propriedades avaliadas em filmes são principalmente tensão de ruptura na direção do processamento (DM) e na direção transversal a este (DT), alongamento na ruptura, resistência ao impacto, opacidade e brilho. Na indústria de filmes, as resinas de PEBD e PELBD são previamente misturadas e após extrusadas em extrusora de rosca simples.

Müller e colaboradores^[39], utilizando DSC como método indireto, verificaram que misturas de PEBD com PELBD com alfa-olefina 1-octeno preparadas em extrusora, em percentuais de até 25% de PELBD, são parcialmente miscíveis. Essa miscibilidade parcial foi observada indiretamente comparando-se os termogramas de DSC, com dois picos de fusão de forma pouco definida, das misturas preparadas em extrusora, com aqueles, com dois picos de fusão de forma bem definida, dos mesmos polietilenos apenas colocados em contato no porta amostras do calorímetro. A existência de dois picos de fusão de forma pouco definida, no

termograma de DSC das misturas preparadas no estado fundido foi um indicativo de que estas seriam apenas parcialmente miscíveis. Os autores ressaltam que cuidados devem ser tomados na extrapolação destes resultados para misturas de PEBD com PELBD com alfa-olefinas do tipo 1-buteno e 1-hexeno ou na utilização de PEBD com estruturas diferentes, já que os resultados podem não ser idênticos.

Lee e colaboradores^[31], em estudos com PEBD, PELBD e suas misturas, por DSC e análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA), verificaram que o PEBD e o PELBD apresentam endotermas de fusão e exotermas de cristalização em temperaturas diferentes correspondendo a mais elevada ao PELBD e a mais baixa ao PEBD. Observaram que o aumento do teor de PEBD nas misturas com PELBD, causa um decréscimo das temperaturas de fusão e de cristalização do PELBD. Isto ocorre, segundo eles, porque durante a fusão do PELBD, o PEBD já se encontra no estado fundido, sendo a fusão dos cristais do PELBD influenciada pela região amorfa do PEBD. Já durante o resfriamento das misturas, quando o PELBD cristaliza, o PEBD ainda se encontra no estado fundido e baixa ligeiramente a temperatura de cristalização do PELBD devido a maior dificuldade de formação de núcleos estáveis. Os autores observaram também, nas misturas estudadas, o aparecimento de dois picos na região de fusão do PELBD, atribuídos a formação de diferentes tipos de cristalitos, indicando que o sistema é imiscível na fase cristalina.

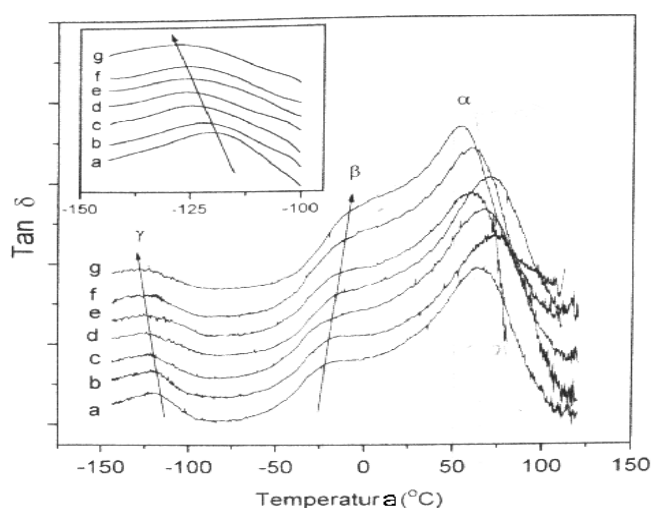


Figura 4: Variação da $\tan \delta$ com a temperatura de misturas de PELBD/PEBD: (a) 100/0, (b) 80/20, (c) 60/40, (d) 50/50, (e) 40/60, (f) 20/80, (g) 0/100^[31].

Pela análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) foi verificado, conforme mostra a Figura 4, que a transição α (T_α), relativa à fase cristalina dos polietilenos, ocorreu em temperaturas diferentes conforme a mistura. O PEBD apresenta T_α inferior a do PELBD, e as misturas destes, valores dispersos intermediários, indicando imiscibilidade na fase cristalina. A adição de PEBD na mistura aumenta os valores da transição β (T_β). Pela transição γ (T_γ) relativa a região amorfa dos polietilenos, ratificando os estudos prévios feitos no DSC, verificaram que, pela baixa variação dos valores de T_γ entre as misturas, estas formam sistemas miscíveis. A linearidade na variação das transições γ com o aumento de PEBD na mistura indica a miscibilidade entre PEBD e PELBD na fase amorfa.

Yamaguchi e Abe^[40] avaliaram, por reometria rotacional de cone-prato (DSR), DSC e em uma máquina de ensaio universal, as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas de PEBD e do PELBD com alfa-olefina 1-hexeno ($0,900 \text{ g/cm}^3$) e suas misturas. Por reometria, concluíram que o PEBD e o PELBD são miscíveis no estado fundido já que suas misturas apresentaram viscosidades intermediárias aos polietilenos puros podendo ser empiricamente previstas utilizando-se reômetro rotacional. Por DSC, verificaram que o PEBD apresenta temperaturas de fusão e cristalização maiores que as observadas para as amostras de PELBD. As misturas apresentaram uma endoterma de fusão e uma de cristalização. Nas misturas com alto teor de PELBD, o PEBD atua como agente de nucleação para o linear, incrementando o teor e a temperatura de cristalização destas misturas. Os autores verificaram um aumento da dureza, uma diminuição na tensão de ruptura e um aumento na tensão de escoamento das misturas de polietilenos com a diminuição do teor de PELBD nas mesmas.

Wong e Sy^[41] avaliaram a influência da temperatura e da carga na determinação do índice de fluidez (IF) de polietilenos e suas misturas verificando que a temperatura têm influência direta sobre seus valores de IF. Para as misturas verificaram que o IF depende da sensibilidade dos polietilenos à temperatura. Foi visto que o IF do PEBD, PELBD e suas misturas varia linearmente com o aumento da carga utilizado no teste.

Xu^[29] estudou as propriedades mecânicas de filmes de misturas de PEBD e PELBD, obtidos por sopro, e verificou que a adição de PELBD nestas, melhora a resistência à tração e ao impacto (tensão na ruptura, alongação e módulo) dos mesmos. A melhoria destas propriedades foi mais significativa para PELBD com alfa-olefina 1-hexeno do que 1-buteno, sendo que uma maior transparência foi observada para filmes de misturas com baixos teores de PELBD. Foi verificado também que não é preciso, necessariamente, fazer modificações em extrusoras utilizadas para processar resinas de PEBD quando estas resinas são misturadas com PELBD. O percentual de PELBD, nas misturas, adequado ao processamento foi dependente do tipo de PELBD utilizado, do torque da extrusora, da pressão e da capacidade de controle da temperatura da extrusão. A adição de PELBD na mistura melhorou parâmetros de processo como *drawdown* (razão entre a abertura da matriz e a espessura do filme obtido) permitindo filmes menos espessos e um maior controle sobre a formação de géis. Por outro lado, um pequeno percentual de PEBD nas misturas melhorou a estabilidade do balão fato este atribuído ao aumento da resistência do fundido. Pela formação de múltiplos picos endotérmicos relativos a fusão dos cristalitos e picos exotérmicos relativos a cristalização, observados no termograma de DSC, foi atribuído a estes existir uma incompatibilidade entre os polietilenos. Foi verificado, também, uma resposta não linear das propriedades como coeficiente de rasgo Elmendorf e resistência ao impacto com relação aos diferentes percentuais de PEBD e PELBD nas misturas.

3.6 PROCESSAMENTO DOS POLIETILENOS

Misturas de PEBD com PELBD têm sido utilizadas especialmente na produção de filmes para diversas aplicações como em empacotamento automático de alimentos, termoencolhíveis, esticáveis, sacaria industrial e outros. Estas misturas são extrusadas, geralmente, em extrusoras de rosca simples, para que ocorra a sua homogeneização e plastificação. Os filmes são obtidos em processo de extrusão com matriz anelar seguido de sopro do balão, por processo de extrusão com matriz plana (*cast film*) e por coextrusão.

3.6.1 Extrusão [42, 43,44]

A extrusão é um dos processos mais versáteis utilizado nas transformações dos polietilenos. A extrusora tem a função de converter o polímero sólido em fundido, plastificar e homogeneizar o material amorfo e finalmente gerar pressão suficiente para forçá-lo através de uma matriz. Além destas funções, a extrusora tem sido utilizada para misturar diferentes polietilenos. Estes são quimicamente idênticos, entretanto podem possuir diferenças estruturais consideráveis. A extrusora representa o eixo do processo de fabricação de filme por sopro. Ela é composta por um motor, um cilindro com zonas de aquecimento/resfriamento, uma rosca giratória que conduz o polímero fundido e, exerce uma pressão necessária para empurrá-lo através da matriz. As dimensões e geometria das roscas da extrusora variam dependendo do tipo de polímero processado. De uma maneira geral uma extrusora de rosca simples, mostrada na Figura 5, apresenta três zonas de trabalho:

Zona de alimentação: esta primeira zona tem a função de pré aquecer o polímero e transportá-lo para a zona seguinte. Geralmente, os canais da rosca são profundos e o material nesta região encontra-se, praticamente, no estado sólido.

Zona de compressão: nesta segunda zona há um decréscimo na profundidade dos canais da rosca onde ocorre a fusão e conseqüentemente plastificação e pressurização do polímero. A temperatura do cilindro nesta zona é, geralmente, maior que na zona de alimentação.

Zona de alta pressão ou dosagem: nesta zona, o polietileno no estado amorfo viscoso é homogeneizado e mantido à temperatura e pressão constantes.

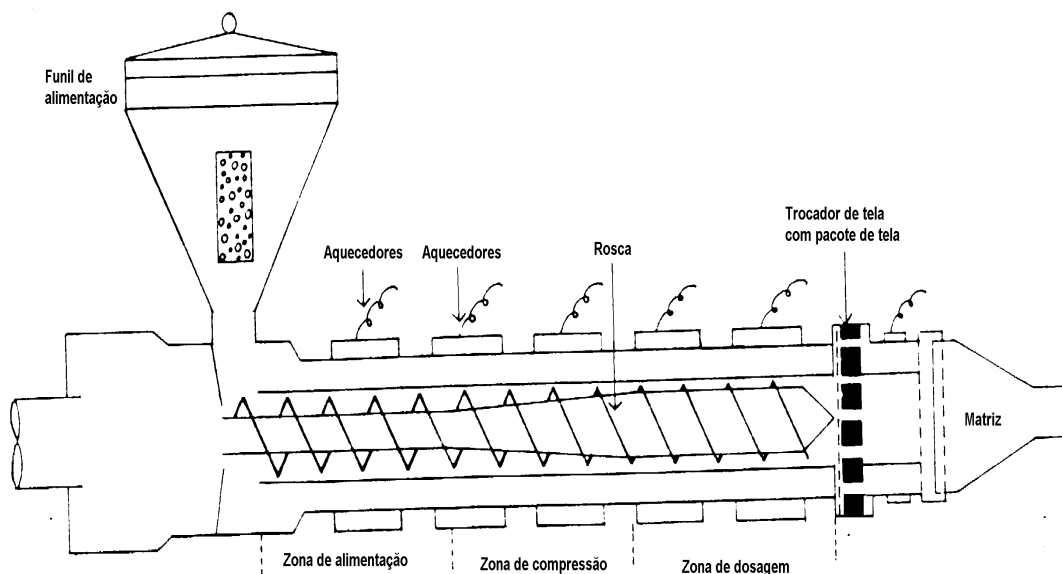


Figura 5: Esquema de uma extrusora de rosca simples com suas principais partes^[43].

Antes de entrar na matriz o polímero passa através de uma tela que tem a função de fornecer uma contrapressão adequada ao fluxo do material. Essa permite maior grau de homogeneização do fundido, a obtenção de linhas de fluxo estáveis, e a eliminação da memória do fundido, além de reter impurezas que possam vir a causar pontos frágeis ou fraturas no balão. Da mesma forma que a rosca é importante nas funções de plastificação e homogeneização, o cabeçote tem importância na distribuição do fluxo da massa fundida para obter homogeneidade no produto final.

O tipo de extrusora mais comumente usado é a de rosca simples. Seu diâmetro pode variar de $\frac{3}{4}$ " com produção de alguns quilos por hora até 20 polegadas com produção de cerca de 10 toneladas por hora. As características principais exigidas de uma extrusora são possibilitar alta produtividade; promover temperatura da massa baixa e constante com o decorrer do tempo, e uniforme em todos os pontos; homogeneizar a massa fundida; garantir produtividade constante no decorrer do tempo e possibilitar que o nível de qualidade seja mantido mesmo que haja variação na compressão do material.

A extrusão de PEBD requer o uso de roscas longas com L/D de 24:1 ou maior para que a fusão do polímero seja completa e o extrusado pressurizado. A utilização de PEBD em misturas com PELBD, em uma extrusora convencional, resulta em uma viscosidade do fundido maior. O motor e a matriz são, geralmente, os fatores que determinam o limite de adição de PELBD na mistura em extrusora convencional para PEBD^[29].

3.6.2 Produção de Filmes

Os filmes correspondem a 75% da produção de PEBD e 96% da produção de PELBD e são obtidos por processo de extrusão com matriz anelar seguida de sopro do filme produzido, filme plano (*cast film*) ou coextrusão.

3.6.2.1 Filmes por sopro do balão

A obtenção de filme por sopro é um dos dois principais processos utilizados na fabricação de filmes. Os filmes geralmente têm menos de 0,254 mm de espessura, embora possam chegar ao máximo de 0,5 mm. Na produção de filmes por sopro, os grânulos da mistura de polietilenos, com massa molar suficientemente alta (índice de fluidez <1) são extrusados e o fundido é empurrado através de uma matriz circular, de diâmetro entre 100 e 120 cm, posicionada horizontalmente e com abertura menor que 1mm. Enquanto o PEBD requer uma abertura na matriz estreita para evitar a formação de tensões na superfície do balão, o PELBD é comumente extrusado com abertura da matriz larga para evitar instabilidade e fratura do fundido. O tubo com paredes finas produzido na matriz é puxado na direção vertical e inflado com ar para expandir. O polímero fundido se estende pela expansão da bolha com pressão de ar em seu interior e este é puxado pelos rolos de tração (*nip rolls*) até que o filme adquira a espessura desejada. Geralmente a taxa de expansão (diâmetro final do tubo do filme pelo diâmetro da matriz) é entre 2:1 e 4:1. Filmes com até 4 m de diâmetro podem ser obtidos. Esta fase do processo de produção dos filmes é muito rápido e requer grande resistência mecânica do material. Polietilenos lineares com cadeia longa apresentam vantagens nesta fase, pois a viscosidade do fundido, devido ao entrelaçamento das cadeias, tende a aumentar deixando o fundido mais resistente.

A Figura 6 mostra um esquema do processo de produção de filmes por sopro com destaque para a etapa de sopro do balão. Os filmes produzidos por sopro, usualmente com espessura de 0,007 a 0,125 mm, cristalizam rapidamente. A zona de cristalização do polímero pode ser facilmente identificada como sendo a região onde o filme de polímero fundido é transparente até onde o filme é semitransparente. Esta região é chamada também de zona de resfriamento. O filme é resfriado por um ventilador próximo à matriz. A distância entre a matriz e a zona de resfriamento depende da velocidade de saída do extrusado e da taxa de resfriamento. Após a formação do balão sua forma cilíndrica é desfeita e um filme tubular é formado sendo em seguida bobinado.

Após a transformação do material em filme plano, podem ser realizados processos auxiliares, como por exemplo, selagem ou impressão. O filme acabado pode ser comercializado em rolos utilizando uma bobinadeira ou pode ser conectado a uma máquina em linha para produção de sacos.

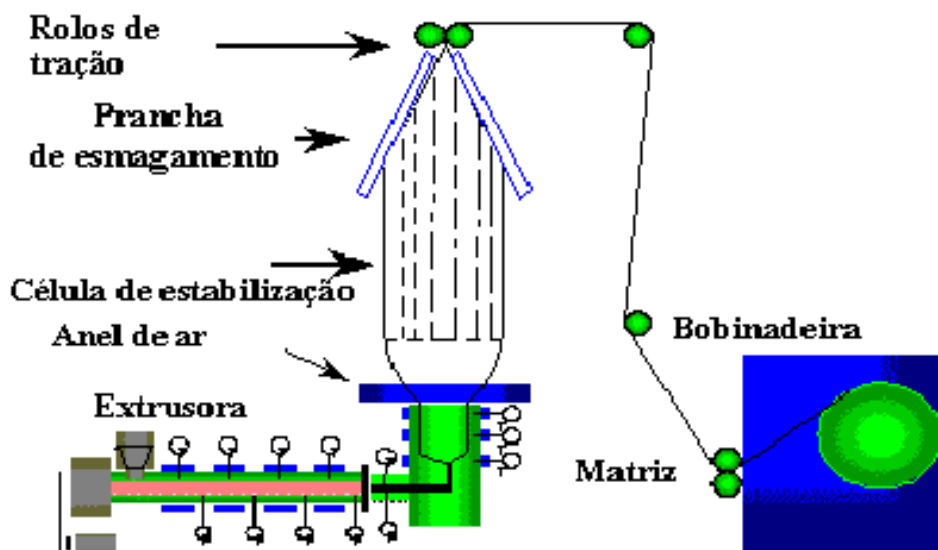


Figura 6: Esquema do processo de produção de filmes por sopro.

3.6.2.2 Filme Plano (*Cast film*)

No processo de filme plano, o fundido é extrusado através de uma matriz com abertura retangular na forma de fenda com até 3 m de largura, para formar um filme ou folha fina fundida, que cai sobre a superfície de um rolo de resfriamento em aço

(geralmente revestido de cromo ou esfriado com água). O rolo controla o estiramento do filme, bem como seu resfriamento. Os rolos têm a superfície externa muito bem polida e a sua temperatura é controlada pela circulação de água no seu interior. O polietileno, em contato com os cilindros, cristaliza, sendo imediatamente bobinado. Em geral, o filme plano tem maior transparência que o de sopro e pode ser produzido com velocidades mais elevadas. No entanto, apresenta maior índice de resíduos por contaminantes. As extrusoras para produção de filme plano operam em velocidades superiores a 2 m/s.

Os filmes planos ou produzidos por sopro podem ainda ser laminados. Na laminação, a resina funde e se transforma em um filme fino e quente que pode ser usado como revestimento de um substrato fino, flexível e em movimento, como por exemplo, papel, papelão, polipropileno biorientado, nailon biorientado, poliéster e outros filmes plásticos, chapas metálicas, malhas e moldes de fibra de vidro. A seguir, o substrato revestido passa por um conjunto de rolos giratórios que pressionam o revestimento contra o substrato para assegurar o contato e adesão completa. O laminado produzido pode então ser bobinado para armazenamento.

3.6.2.3 Coextrusão

A coextrusão é a combinação de duas ou mais camadas de polímero fundido em um filme, e visa a obtenção de propriedades funcionais, protetoras e decorativas. O desenvolvimento de novos polímeros, de novas tecnologias de processamento, e o surgimento de novas aplicações foram fatores que impulsionaram o crescimento da coextrusão de modo significativo. A maioria dos novos equipamentos instalados para a extrusão de filme fundido e soprados pode realizar também a coextrusão. A adoção da coextrusão deve-se ao fato de que esta técnica pode satisfazer uma grande variedade de necessidades entre as quais se incluem propriedades específicas de rendimento e redução de custos, do número de processos e fontes de resíduos. Um filme coextrusado é formado de várias camadas. Normalmente cada camada, que pode ser de polímeros diferentes, vem de uma extrusora. Os polímeros fundidos vindos das diversas extrusoras encontram-se em uma matriz. As diferentes camadas unem-se neste cabeçote onde formarão uma lâmina com multicamadas. Esta técnica permite produzir, por exemplo, filmes com selagem a baixa

temperatura, com barreira ao oxigênio e vapor d'água e com maior resistência ao impacto.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIAS PRIMAS

Os polietilenos lineares de baixa densidade utilizados foram gentilmente fornecidos pela OPP Polietilenos, Politeno Indústria e Comércio e Dow Química sendo amostras selecionadas de maneira a se ter polietilenos com diferentes teores e tipos de comonômeros.

O PEBD utilizado foi fornecido pela empresa Petroquímica Triunfo S.A., com densidade de $0,924 \text{ g/cm}^3$ e IF de $2,6\text{g}/10 \text{ min}$ (190°C ; $2,16 \text{ kg}$).

4.2 PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE PEBD E PELBD

Na preparação de misturas de PEBD e PELBD, utiliza-se, na maioria das vezes, extrusoras de rosca simples, pois estes equipamentos representam menor custo de investimento para os processadores de filme. Nesse trabalho, as misturas de PEBD e PELBD foram preparadas tanto em extrusoras de rosca simples como dupla a fim de se avaliar a eficiência desses equipamentos na mistura dos polietilenos.

4.2.1 Preparação das Misturas em Extrusora de Rosca Simples

A preparação das misturas de PEBD com PELBD foram feitas em uma extrusora de rosca simples CIOLA modelo MEP-18 com diâmetro de rosca de 18mm, L/D 22 com duas zonas de aquecimento. As misturas extrusadas foram granuladas em picotador automático SEIBT com conversor de frequência ACS 300.

As composições das misturas processadas em rosca simples foram de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90% de PELBD. A temperatura do cilindro da extrusora variou conforme o tipo e percentual de PELBD utilizado, sendo modificada de mistura para mistura visando uma maior produtividade e homogeneização da massa fundida. A

velocidade da rosca foi selecionada, considerando que a mesma deve cisalhar o material fundido moderadamente e fornecer uma massa homogênea, sendo esta da ordem de 70 rpm. As condições de preparação das misturas em rosca simples estão apresentadas na Tabela 2. Devido às diferenças nas estruturas entre os polietilenos e, conseqüentemente, à diferença na cristalinidade destes, as temperaturas da 1ª e 2ª zonas do cilindro foram modificadas de maneira a se obter uma massa fundida e homogênea. Todas as amostras de PELBD foram processadas puras nas mesmas condições das misturas com 90% de PELBD para avaliação e comparação das propriedades. O PEBD puro foi processado com temperatura de 170°C e 190°C para a primeira e segunda zona do cilindro, respectivamente, a partir da zona de alimentação.

Tabela 2: Condições de preparação de misturas de PEBD e PELBD em extrusora de rosca simples.

PELBD		Temperatura do cilindro (°C)	
Amostras	Percentual na mistura em massa (Δ 10)	1ª zona	2ª zona
A (C ₄ /ZN/FG/71)	10 a 50	180	190
	60 a 90	220	230
B (C ₄ /ZN/FG/90)	10 a 90	180	190
C (C ₄ /ZN/Sol/100)	10 a 90	200	220
D (C ₆ /ZN/FG/58)	10 a 90	180	190
E (C ₈ /ZN/Sol/100)	10 a 90	180	200
F (C ₈ /Met/Sol/90)	10 a 40	150	190
	50 a 70	170	230
	80 a 90	200	200
G (C ₈ /Met/Sol/111)	10 a 90	170	190
H (C ₈ /ZN/Sol/80)	10 a 90	150	190
I (C ₈ /ZN/Sol/64)	10 a 40	150	190
	50 a 90	170	230

C₄: comonômero 1-buteno; C₆: comonômero 1-hexeno; C₈: comonômero 1-octeno; ZN: catalisador Ziegler-Natta; Met: catalisador metalocênico; FG: processo em fase gasosa; Sol: processo em solução; 58: IF igual a 0,58 g/10 min; 64: IF igual a 0,64 g/10 min; 71: IF igual a 0,71 g/10 min; 80: IF igual a 0,80 g/10 min; 90: IF igual a 0,9 g/10 min; 100: IF igual a 1,00 g/10 min; 111: IF igual a 1,11 g/10 min.

4.2.2 Preparação das Misturas em Extrusora de Rosca Dupla

Algumas das misturas também foram preparadas em uma extrusora de rosca dupla Rheomex CTW 100 com roscas de diâmetro de 31,8 até 20mm e comprimento de 300 mm e quatro zonas de aquecimento. As misturas extrusadas foram granuladas em picotador automático SEIBT com conversor de frequência ACS 300.

As misturas processadas em rosca dupla foram misturas de PEBD com 70, 80 e 90% de PELBD, utilizando-se somente as amostras de polietilenos lineares C (C₄/ZN/Sol/100), D (C₆/ZN/FG/58) e F (C₈/Met/Sol/90). Estes percentuais correspondem aos utilizados, normalmente, em alguns segmentos, na indústria de filmes. As temperaturas das zonas de aquecimento do cilindro da extrusora foram de 150°C, 165°C, 180°C, e 190°C, respectivamente, a partir da zona de alimentação. A velocidade das roscas foi de 40 rpm.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS POLIETILENOS E SUAS MISTURAS

Os polietilenos puros foram caracterizados quanto as suas massas molares por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). As misturas de polietilenos bem como as amostras puras foram caracterizadas quanto a sua fluidez em plastômetro, ao seu comportamento térmico por calorimetria diferencial de varredura (DSC), ao seu comportamento reológico por reometria capilar, ao seu comportamento viscoelástico por reometria rotacional de placas paralelas (DSR) e ao seu comportamento mecânico por análise dinâmico-mecânica (DMA).

4.3.1 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

As resinas de PEBD e PELBD foram analisadas por cromatografia de exclusão por tamanho em um equipamento Waters, modelo 150 CV plus, equipado com um detector de índice de refração. As amostras foram dissolvidas em 1, 3, 5 – triclorobenzeno a 140°C, e analisadas em 3 colunas de poliestireno reticulado da Water tipo Styragel HT (HT3, HT4 e HT6). As massas molares foram determinadas

utilizando-se uma curva de calibração universal obtida com padrões de poliestireno, polipropileno e polietileno.

Através da técnica de cromatografia de exclusão por tamanho é possível avaliar a distribuição da massa molar dos polímeros. Esta técnica consiste em fazer passar o polímero, em solução, através de uma coluna cromatográfica. Esta coluna, recheada com gel poroso de diversos tamanhos, irá separar as macromoléculas por exclusão de tamanho. Moléculas menores ficam por mais tempo retidas no material poroso da coluna do que moléculas de maior massa molar, apresentando um tempo de retenção maior.

Os valores determinados por esta técnica foram massa molar média (\bar{M}_z), massa molar ponderal média (\bar{M}_w), massa molar numérica média (\bar{M}_n) e distribuição de massa molar (MWD) através da relação \bar{M}_w / \bar{M}_n .

4.3.2 Plastometria

O índice de fluidez (IF) das amostras foi determinado em plastômetro Microtest 4105 com capilar L/D 4, a 190°C e utilizando-se carga de 2,16 kg conforme ASTM D 1238-95. O índice de fluidez corresponde à quantidade de polímero fundido, em gramas, que é forçado com uma carga padrão, a fluir através de um capilar, com dimensões padronizadas, durante 10 minutos. Foram realizadas três análises de cada amostra e a reprodutibilidade do método é de 95%.

4.3.3 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A cristalinidade e temperatura de fusão dos polietilenos e suas misturas foram determinadas em um calorímetro da TA Instruments DSC modelo 2920. As amostras de polietilenos e as misturas, cerca de 10,0 mg, foram aquecidas a taxa de 10°C/min até 190°C e, mantidas por 5 minutos nesta temperatura. Após, estas foram resfriadas a uma taxa de 10°C/min até 25°C e, a seguir, novamente aquecidas à taxa de 10°C/min até 190°C. Foi utilizada, sempre, a segunda varredura para

obtenção dos valores de calor e temperatura de fusão. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras.

Os dados obtidos com esta técnica foram temperatura de fusão e cristalização, calor de fusão e percentual de cristalinidade das amostras e suas misturas. As temperaturas de fusão e cristalização correspondem aos valores máximos dos picos relativos as respectivas transições térmicas no termograma. O percentual de cristalinidade (X_c) foi obtido a partir do calor de fusão da amostra, utilizando-se como calor de referência o calor de fusão para um polietileno 100% cristalino igual a 286,6 J/g^[45] conforme expressa a equação seguinte:

$$X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \cdot 100$$

Onde:

X_c = percentual de cristalinidade

ΔH_f = calor de fusão

ΔH_f^0 = calor de fusão de um padrão de polietileno 100% cristalino

O calor de fusão das amostras foi calculado a partir da integração da área dos picos de fusão com início em 60°C e buscou-se, sempre que possível, reproduzir os limites de integração na linha de base.

4.3.4 Reometria Capilar

As resinas de PEBD, PELBD e suas misturas foram caracterizadas quanto ao seu comportamento reológico, utilizando-se um reômetro capilar modelo Galaxi III com capilar L/D 20, a 190°C e taxas de cisalhamento de 20 a 1000 s⁻¹. Os dados obtidos com esta técnica foram a viscosidade aparente em várias taxas de cisalhamento e os índices de potência dos polietilenos e suas misturas.

A reometria capilar permite avaliar propriedades reológicas, como a viscosidade aparente e correlacionar o tipo de estrutura molecular dos polietilenos, isto é, massa molar, distribuição das massas molares e tamanho das ramificações.

No reômetro capilar, os polietilenos no estado fundido são forçados a passar através de um capilar, com dimensões padronizadas. O pistão, que empurra a amostra através do capilar, imprime uma taxa de cisalhamento crescentes aos polietilenos. Através das Equações de Poiseuille, para fluxo em capilar, determina-se as tensões e taxas de cisalhamento (viscosidade \equiv tensão/taxa de cisalhamento).

4.3.5 Reometria Rotacional de Placas Paralelas (DSR)

Os polietilenos puros e algumas misturas foram analisadas em um reômetro rotacional de placas paralelas SR Rheometrics modelo SR 5000. Foram utilizados como acessório do equipamento, discos paralelos com diâmetro de 25 mm. A distância entre os discos foi de aproximadamente 1,5 mm. As amostras, com cerca de 15 g, foram previamente prensadas, em um molde, em uma prensa modelo Luxor tipo LPR 50-E com sistema de resfriamento com circulação de água, a 180°C por 4 minutos, e pressão de 110 kg/cm², a fim de se obter corpos de prova com espessura aproximada de 1,5 mm e foram resfriadas por 20 minutos com pressão de 180 kg/cm². Estes corpos de prova foram então cortados com um vazador a fim de obter-se uma amostra com dimensões de 25 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura.

Para a obtenção das curvas de viscosidade complexa, módulo de armazenamento G' e módulo de perda G'' as amostras foram mantidas a 200°C, submetidas a tensões de 500 Pa e a uma faixa de frequências de 10⁻¹ a 10³ rad/s.

Os dados obtidos com essa técnica foram viscosidade complexa, viscosidade Newtoniana η_0 , módulo de armazenamento G' e módulo de perda G''.

4.3.6 Análise Dinâmico-Mecânica (DMA)

As amostras de PELBD e suas misturas, na forma de filmes, foram caracterizadas quanto ao seu comportamento mecânico, utilizando-se um analisador dinâmico-mecânico da TA Instruments modelo 2980. O módulo de elasticidade foi obtido tracionando-se o filme com uma garra específica para filme de até 2 mm de

espessura à taxa de 2 N/min até 18 N à temperatura de 30°C e o valores de módulo secante a 2% foi calculado conforme ASTM D882-91.

Os filmes dos polietilenos puros e suas misturas foram obtidos a partir da fusão de 1,65 g de amostra em prensa Carver modelo C à temperatura de 180°C e pressão de 1400 psi por 3 min. Após, os filmes foram imediatamente resfriados em banho de água a 29°C. Os filmes obtidos foram recortados para a obtenção de corpos de prova com dimensões de cerca de 11,98 mm x 7,16 mm x 0,35 mm. Todos os filmes foram preparados nas mesmas condições.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As resinas de PELBD utilizadas nesse trabalho diferem entre si pelo tipo e teor de comonômero (1-buteno (C₄) ou 1-hexeno (C₆) ou 1-octeno (C₈)), pela massa molar, pela MWD, pelo índice de fluidez (IF) e pela densidade conforme especificado na Tabela 3. Foram utilizadas 03 amostras com comonômero 1-buteno: A (C₄/ZN/FG/71), B (C₄/ZN/F/G90) e C (C₄/ZN/Sol/100); 01 amostra com comonômero 1-hexeno: D (C₆/ZN/FG/58) e 05 amostras com comonômero 1-octeno: E (C₈/ZN/Sol/100), F (C₈/Met/Sol/90), G (C₈/Met/Sol/111), H (C₈/ZN/Sol/80) e I (C₈/ZN/Sol/64). As amostras de PELBD A (C₄/ZN/FG/71), B (C₄/ZN/FG/90) e D (C₆/ZN/FG/58), obtidas por processos em fase gasosa com catalisador do tipo Ziegler-Natta heterogêneo e apresentam CCD não uniforme. As amostras C (C₄/ZN/Sol/100), E (C₈/ZN/Sol/100), F (C₈/Met/Sol/90), G (C₈/Met/Sol/111), H (C₈/ZN/Sol/80) e I (C₈/ZN/Sol/64) foram obtidas em processos em solução com catalisadores homogêneos e apresentam CCD menos uniforme que as amostras F (C₈/Met/Sol/90) e G (C₈/Met/Sol/111) obtidas com catalisador metalocênico, as quais apresentam CCD uniforme ou mais homogênea. O PELBD G (C₈/Met/Sol/111) devido a sua densidade ser menor que 0,900 g/cm³ é classificado como polietileno linear de densidade muito baixa apresentando assim características elastoméricas.

Tabela 3: Polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD). Tipos e teores de comonômeros.

Amostra de PELBD	Tipo de Processo de Polimerização	Catalisador	Comonômero	Teor de Comonômero (% massa)	Mn x10 ⁻³ (g/mol)	Mw x10 ⁻³ (g/mol)	Mz x10 ⁻³ (g/mol)	Mw/Mn	IF (g/10min)	Densidade (g/cm ³)
A (C ₄ /ZN/FG/71)	Fase Gasosa - FG	Ziegler-Natta	1-Buteno	7,6	43,3	153,5	459,0	3,5	0,71	0,922
B (C ₄ /ZN/FG90)	Fase Gasosa - FG	Ziegler-Natta	1-Buteno	9,0	32,8	67,2	124,8	2,0	0,90	0,919
C (C ₄ /ZN/Sol/100)	Solução - Sol	Ziegler-Natta	1-Buteno	7,4	17,9	55,3	134,9	3,1	1,00	0,919
D (C ₆ /ZN/FG/58)	Fase Gasosa - FG	Ziegler-Natta	1-Hexeno	8,0	45,1	112,2	270,8	2,5	0,58	0,924
E (C ₈ /ZN/Sol/100)	Solução - Sol	Ziegler-Natta	1-Octeno	9,6	18,6	344,0	3277,0	18,4	1,00	0,922
F (C ₈ /Met/Sol/90)	Solução - Sol	Metaloceno	1-Octeno	10,2	35,7	85,9	182,6	2,4	0,90	0,920
G (C ₈ /Met/Sol/111)	Solução - Sol	Metaloceno	1-Octeno	24,0	47,7	81,3	127,1	1,7	1,11	0,870
H (C ₈ /ZN/Sol/80)	Solução - Sol	Ziegler-Natta	1-Octeno	12,0	18,0	313,0	2568,5	17,3	0,80	0,918
I (C ₈ /ZN/Sol/64)	Solução - Sol	Ziegler-Natta	1-Octeno	11,4	16,4	467,4	4922,7	28,4	0,64	0,919

Como já referido, o tipo de catalisador, Ziegler-Natta ou metallocênico, utilizado na obtenção do PELBD tem influência na MWD e CCD do mesmo. Para igual teor e tipo de comonômero, as resinas de PELBD com MWD mais larga e CCD menos uniforme contêm macromoléculas de alta massa molar com baixa incorporação de comonômero e moléculas de baixa massa molar com alta incorporação de comonômero. O tipo de comonômero influencia no comprimento da ramificação do PELBD, sendo uma etila, butila ou hexila quando este for 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, respectivamente. O tipo de processo, além de limitar o tipo de comonômero a ser utilizado, influencia na MWD do PELBD.

As diferenças estruturais dos polietilenos lineares são uma consequência da rota sintética, as quais já são bem conhecidas, e não foram experimentalmente determinadas neste trabalho. As discussões e comparações sobre tipo e teor de comonômero ou teor e comprimento de ramificação e distribuição de comonômero foram feitas segundo características já conhecidas para os polietilenos, conforme tipo de processo e catalisador utilizado na sua produção.

Os polietilenos lineares e suas misturas com PEBD foram avaliados por reometria capilar e rotacional, análise dinâmico-mecânica e análise térmica, uma vez que a viscosidade, o módulo e a cristalinidade são fortemente influenciados pela estrutura física da cadeia polimérica, se linear ou ramificada, se simétrica ou estereorregular, etc..

5.1 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS POLIETILENOS

Quando os polímeros fundidos são submetidos a tensões cisalhantes(τ), durante o processamento, estes se deformam. Esta deformação de cisalhamento(γ) é suscetível a taxa de deformação ($\dot{\gamma}$). Dependendo do tipo de processamento os polímeros podem deformar mais ou menos em taxas de cisalhamento($\dot{\gamma}$) variáveis. A resistência que o polímero oferece à tensão de cisalhamento em uma determinada taxa de cisalhamento corresponde à viscosidade aparente. A relação entre estas variáveis é conhecida como Equação Reológica de Estado ou Equação Constitutiva sendo: $\tau = \eta \dot{\gamma}$.

A Figura 7 mostra comparativamente as curvas reológicas, obtidas em reômetro capilar, das diferentes amostras de PELBD obtidas a 190°C em taxas de cisalhamento de 20 a 1000 s⁻¹ e, conforme já esperado, apresentaram decaimento na viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento. Verificou-se que para taxas de cisalhamento inferiores a 100 s⁻¹, a ordem de grandeza do decaimento das viscosidades dos polietilenos variou em função do índice de fluidez. Quanto menor IF do polietileno maior a viscosidade na seguinte ordem: D (C₆/ZN/FG/58) > I (C₈/ZN/Sol/64) > A (C₄/ZN/FG/71) > F (C₈/Met/Sol/90) > H (C₈/ZN/Sol/80) = B (C₄/ZN/FG90) > G (C₈/Met/Sol/111) = E (C₈/ZN/Sol/100) > C (C₄/ZN/Sol/100). Para taxas superiores a 100 s⁻¹ observa-se que as curvas de viscosidade aparente das amostras decaem de duas maneiras distintas sendo uma mais acentuada que a outra. As curvas dos polietilenos B (C₄/ZN/FG/90), E (C₈/ZN/Sol/100) e I (C₈/ZN/Sol/64) apresentam um perfil muito semelhante, com um decaimento menos acentuado que os outros polietilenos e independente dos seus índices de fluidez. As diferenças estruturais, como comprimento e teor das ramificações, CCD, MWD e massa molar, passam a ter influência e efeitos sinérgicos diferenciados. O decaimento das viscosidades dos polietilenos E (C₈/ZN/Sol/100) e I (C₈/ZN/Sol/64) ambos com comonômero 1-octeno é menor que os demais pois estes apresentam \bar{M}_w maiores, 344.000 g/mol e 467.000g/mol respectivamente, e portanto um maior entrelaçamento de suas cadeias. O decaimento da viscosidade do PELBD B (C₄/ZN/FG/90) com comonômero 1-buteno e menor \bar{M}_w , 67.000g/mol, apresentou mesma curva de decaimento que os polietilenos E (C₈/ZN/Sol/100) e I (C₈/ZN/Sol/64) devido a MWD mais estreita (2,0), o que dificulta o escoamento do polímero pela falta de moléculas lubrificantes de baixa massa molar. Para estes 3 polietilenos verifica-se que a maior \bar{M}_w e comprimento da ramificação de E (C₈/ZN/Sol/100) e I (C₈/ZN/Sol/64) são contrabalançados pela MWD mais larga o que faz com que estes apresentem igual comportamento ao do PELBD B (C₄/ZN/FG/90).

As curvas de viscosidade dos polietilenos A (C₄/ZN/FG/71), C (C₄/ZN/Sol/100), D (C₆/ZN/FG/58), F (C₈/Met/Sol/90), G (C₈/Met/Sol/111) e H (C₈/ZN/Sol/80) apresentaram decaimento semelhante devido a suas massas molares inferiores. A semelhança nestas curvas de viscosidade para amostras com diferentes índices de fluidez e \bar{M}_w pode ser atribuída a influência que cada

parâmetro estrutural exerce na viscosidade do fundido para que na média estas apresentem o mesmo comportamento. O maior teor de comonômero, comparando-se o PELBD G (C₈/Met/Sol/111) com o H (C₈/ZN/Sol/80), o maior ou menor comprimento da ramificação, comparando-se o PELBD A (C₄/ZN/FG/71), D (C₆/ZN/FG/58) e G (C₈/Met/Sol/111), a maior ou menor distribuição de massa molar, comparando-se o PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) com F (C₈/Met/Sol/90) e o PELBD A (C₄/ZN/FG/71) com C (C₄/ZN/Sol/100) são diferenças que se contrabalançam para que os polietilenos lineares apresentem curvas de viscosidade semelhantes ou diferenciadas.

De uma maneira geral, verifica-se pelas curvas de viscosidade que devido as diferenças estruturais nos polietilenos lineares estes apresentarão comportamentos reológicos diferentes durante seus processos de transformação.

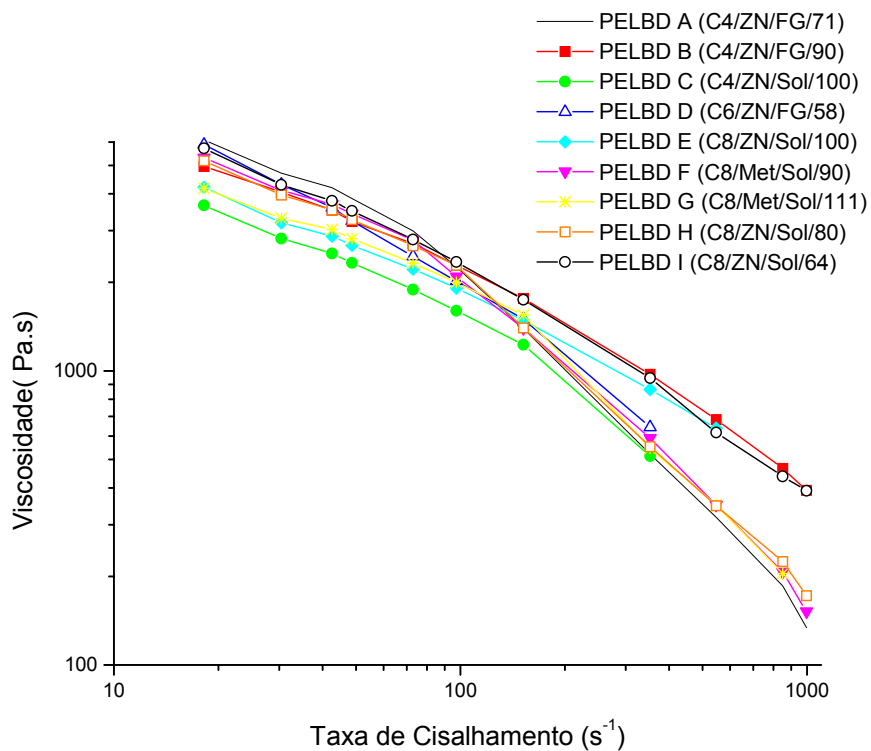


Figura 7: Variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento a 190°C de amostras de PELBD.

5.2 EFEITO DO TIPO DE EXTRUSORA NA PREPARAÇÃO DAS MISTURAS DE POLIETILENOS

As Figuras 8 (a) e (b) apresentam o comportamento reológico, avaliado por reometria capilar, das misturas de PEBD com percentuais de 70, 80 e 90% dos PELBD C ($C_4/ZN/Sol/100$) e F ($C_8/Met/Sol/90$), preparadas tanto em extrusora de rosca simples como em extrusora de rosca dupla. Não houve variação nos valores das viscosidades aparente das misturas no intervalo de taxas de cisalhamento avaliado preparadas em rosca simples ou dupla. Verificou-se que as misturas PEBD, com os percentuais de PELBD acima citados, podem ser preparadas com igual eficiência tanto em extrusora de rosca simples como naquela de rosca dupla.

No entanto, as misturas de PEBD com PELBD D ($C_8/ZN/FG/58$), (Figura 8 (c)), apresentaram diferenças perceptíveis nos valores de viscosidade aparente. Observou-se que para taxas de cisalhamento inferiores a 60 s^{-1} , as misturas preparadas em extrusora de rosca simples apresentaram, proporcionalmente, valores de viscosidade aparente inferiores àqueles observados para as misturas preparadas em extrusora de rosca dupla. Para taxas de cisalhamento superiores a 60 s^{-1} observa-se um comportamento contrário. Esta variação no perfil das curvas reológicas dessas misturas pode ser atribuída ao maior cisalhamento ou condição de extrusão mais destrutiva na extrusora de rosca simples em relação a de rosca dupla, com conseqüente quebra das cadeias do PELBD com 1-hexeno com modificação da viscosidade das misturas.

O efeito das diferenças nas condições de preparação sobre o perfil das curvas reológicas das misturas de PEBD com o PELBD D ($C_8/ZN/FG/58$) comparativamente à aquelas com PELBD C ($C_4/ZN/Sol/100$) e F ($C_8/Met/Sol/90$), pode ser atribuído ao fato do PELBD com 1-hexeno possuir maior massa molar (112.200 g/mol) e CCD menos uniforme. Uma vez que o PELBD D ($C_8/ZN/FG/58$) não apresenta CCD uniforme, este apresenta uma fração de alta massa molar com baixo teor de ramificação, a qual preferencialmente degrada nas condições de mistura mais cisalhante na rosca simples. Tal observação é reforçada pela queda mais acentuada nas curvas de viscosidade das misturas preparadas em extrusora

de rosca dupla devido ao maior número de entrelaçamento, existente entre as cadeias de maior massa molar. Estas cadeias, que não sofreram degradação, ao se desentrelaçarem, em taxa de cisalhamento a partir de 100 s^{-1} fazem com que a viscosidade tenha uma queda brusca já que as tensões necessárias para fazer elas fluírem será reduzida.

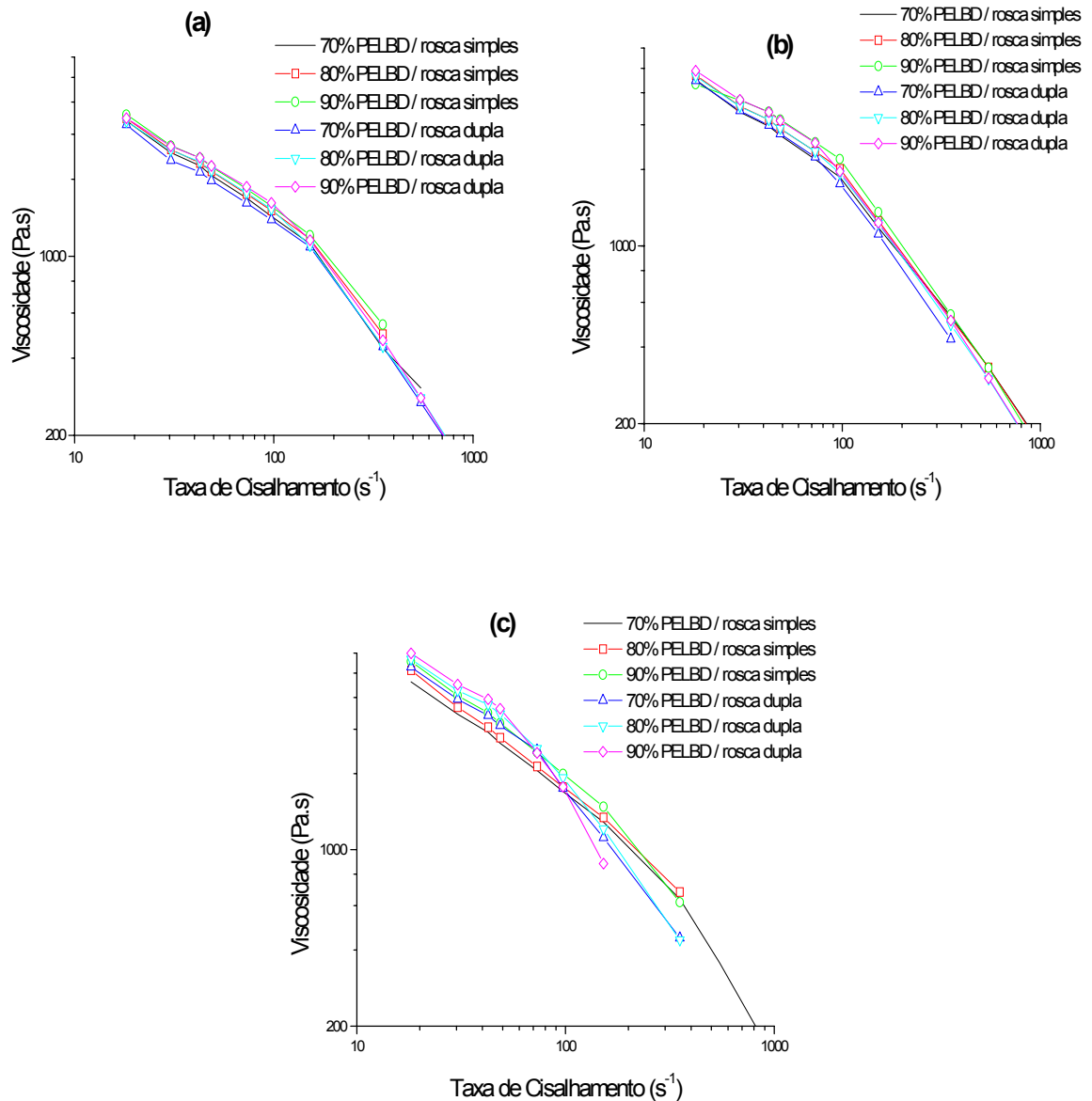


Figura 8: Efeito das condições de preparação das misturas de PEBD com PELBD C (C₄/ZN/Sol/100) (a), F (C₈/Met/Sol/90) (b) e D (C₆/ZN/FG/58) (c). Variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento a 190°C.

5.3 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DAS MISTURAS DE POLIETILENOS

5.3.1 Índice de Fluidez

As amostras de polietilenos e suas misturas preparadas em rosca simples foram avaliadas quanto ao seu índice de fluidez. O índice de fluidez, que é um parâmetro relacionado com a facilidade do material fluir em um capilar, depende da estrutura, da massa molar e da MWD do polímero. A avaliação desta propriedade, bastante simples de ser medida, representa um parâmetro importante na indústria de transformação para seleção de condições de processamento já que os transformadores, muitas vezes, não dispõem de outros equipamentos como reômetro capilar. A Figura 9 mostra o índice de fluidez dos polietilenos puros e suas misturas em função do percentual de PELBD nas mesmas. Apesar do índice de fluidez estar relacionado inversamente com a massa molar do polímero, ou seja, quanto maior a massa molar menor o índice de fluidez, verifica-se que para os polietilenos em estudo, esta relação não se aplica devido às suas diferenças estruturais. Conforme esperado, observa-se um decaimento do valor do IF da mistura com o aumento do percentual de PELBD nestas, uma vez que estes possuem IF menor. O perfil das curvas foi semelhante para todas as misturas. O PEBD utilizado possui IF igual a 2,6 g/10 min e os polietilenos lineares valores de IF inferiores a 1,2 g/10 min e sendo que o decréscimo do IF das misturas entre estes dois valores variou de maneira exponencial. Para misturas de PEBD com percentuais de 60 a 90% de PELBD praticamente não houve variação do IF das mesmas. Verifica-se então, que nas indústrias de transformação pode-se, por exemplo, trabalhar com misturas com percentuais superiores a 60% de PELBD sem que as mesmas apresentem variações significativas na sua fluidez. Ainda no segmento de filmes, tem-se utilizado na fabricação de alguns produtos que exijam tenacidade, no empacotamento automático de leite, por exemplo, a adição de até 30% de PELBD sem prejuízo da processabilidade do primeiro^[41].

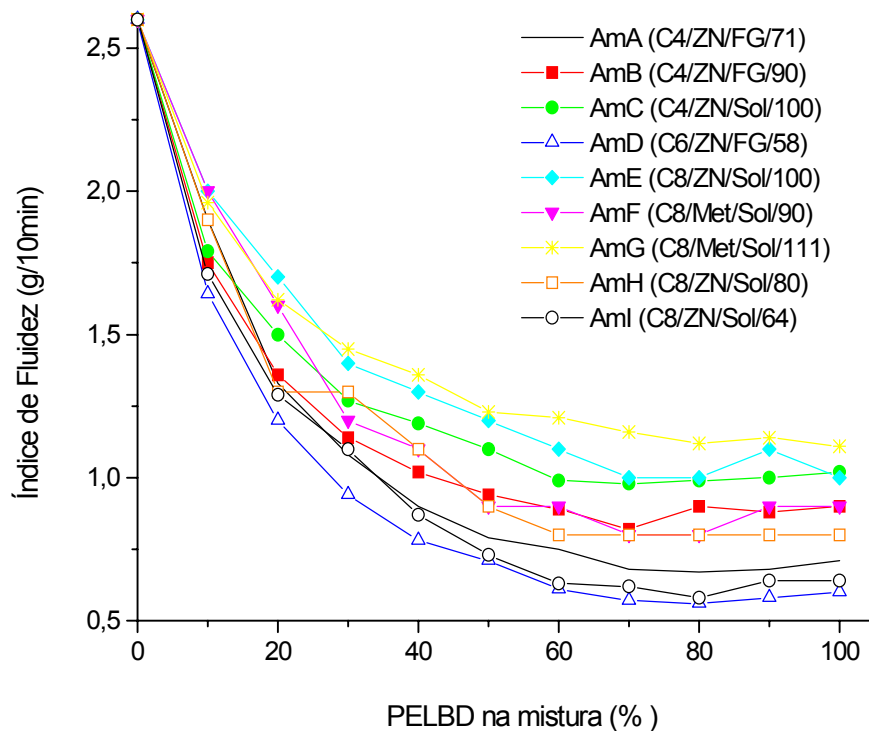


Figura 9: Índice de fluidez das misturas de polietileno em função de sua composição (190°C, 2,16kg).

5.3.2 Viscosidade Aparente

As Figuras 10 (a), (b) e (c) mostram a variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento, obtidas por reometria capilar, dos polietilenos puros C (C₄/ZN/Sol/100), D (C₆/ZN/FG/58) e G (C₈/Met/Sol/111) com diferentes tipos de comonômeros (1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno) e de suas misturas com o PELBD.

Nas baixas taxas de cisalhamento, observa-se que o aumento do percentual de PELBD na mistura, eleva a viscosidade desta, uma vez que todos os polietilenos lineares utilizados possuem menor IF que o PELBD. Já foi verificado que o aumento da massa molar de polietilenos lineares eleva o valor da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento^[2, 34]. Diferenças na inclinação destas curvas, a altas taxas de cisalhamento foram observadas para misturas com teores de PELBD superiores a 20% o que mostra a influência destes no comportamento da viscosidade do fundido.

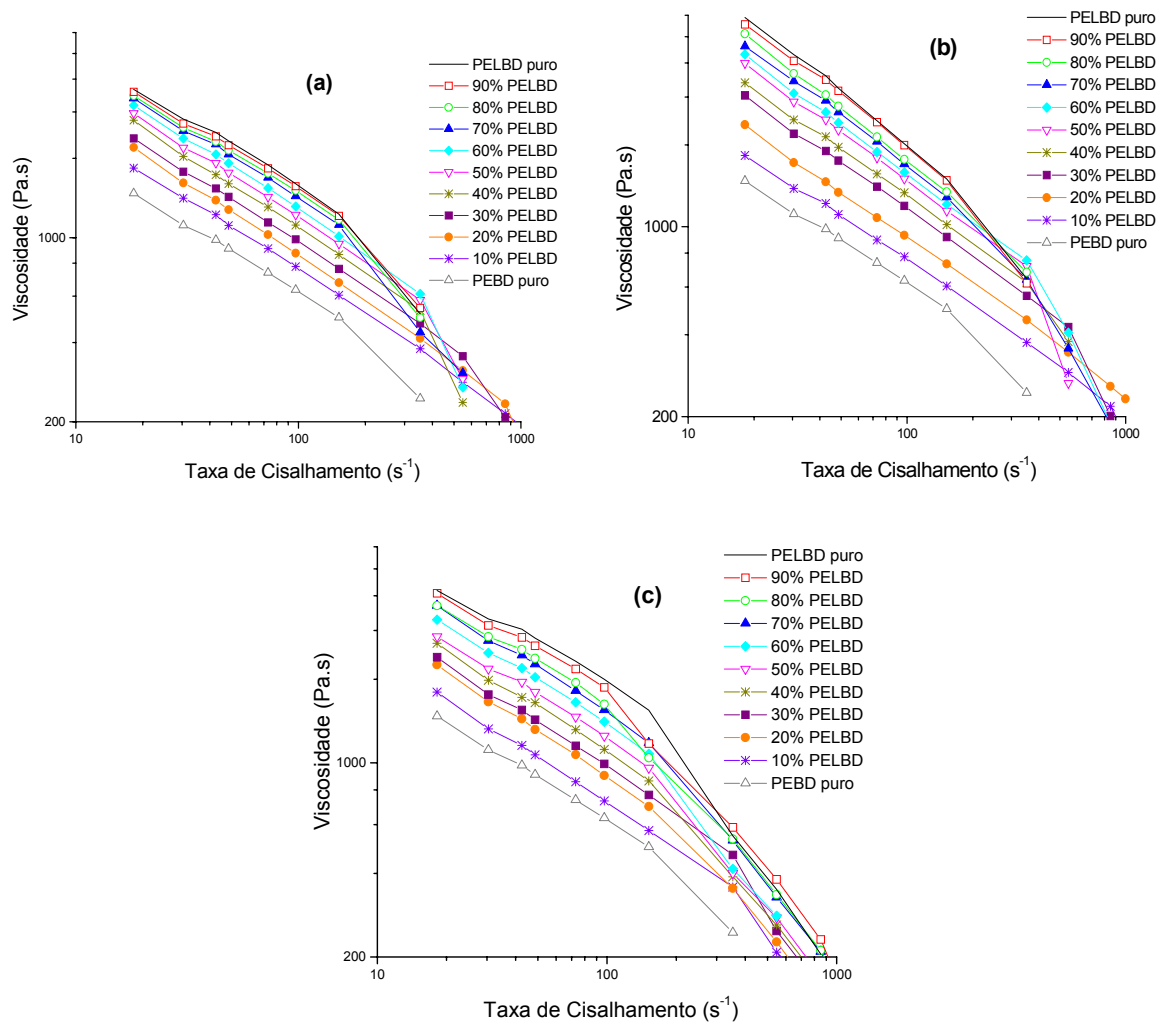


Figura 10: Variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento, a 190°C, das amostras e misturas de PEBD com PELBD C (C₄/ZN/Sol/100) (a), D (C₆/ZN/FG/58) (b) e G (C₈/Met/Sol/111) (c).

O comportamento pseudoplástico dessas misturas foi diferente entre si^[32]. A relação entre viscosidade aparente e taxa de cisalhamento pode ser expressa segundo a equação $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$, conhecida como Lei das Potências. Na qual η é a viscosidade aparente e depende da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$), k é uma constante correspondente ao coeficiente linear quando a reta corta o eixo da viscosidade em taxa de cisalhamento de 1 s⁻¹, $n-1$ é o coeficiente angular e n é o índice da lei das potências. O valor de n está relacionado com a pseudoplasticidade do polímero e indica o quanto a viscosidade deste é suscetível a variações da taxa de cisalhamento, podendo ser uma medida desta. Quando n é igual a 1 ($n=1$), o polímero apresenta um comportamento Newtoniano, e a viscosidade independe da taxa de cisalhamento, sendo uma constante. Quando n é menor que 1 ($n < 1$), o polímero apresenta comportamento pseudoplástico. Quando n é maior que 1 ($n > 1$)

o polímero apresenta um comportamento dilatante. O índice da lei das potências n indica o quanto o comportamento do polímero se afasta daquele com comportamento Newtoniano. Quanto menor que 1 for o valor de n , mais pseudoplástico será o material, isto é, a viscosidade será suscetível às variações das taxas de cisalhamento durante o seu processamento.

A Tabela 4 mostra os valores do índice da lei das potências, obtidos através dos dados das curvas de viscosidade aparente (Figura 10), do PELBD C (C₄/ZN/Sol/100), D (C₆/ZN/FG/58), G (C₈/Met/Sol/111) e de suas misturas.

Tabela 4: Índice da lei das potências n da relação $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$ para o PELBD C (C₄/ZN/Sol/100), D (C₆/ZN/FG/58), G (C₈/Met/Sol/111) e suas misturas.

Percentual em massa de PELBD na mistura	n		
	PELBD C (C ₄ /ZN/Sol/100)	PELBD D (C ₆ /ZN/FG/58)	PELBD G (C ₈ /Met/Sol/111)
10	0,43	0,41	0,31
20	0,38	0,43	0,26
30	0,38	0,35	0,29
40	0,38	0,35	0,24
50	0,37	0,33	0,26
60	0,37	0,27	0,21
70	0,32	0,21	0,22
80	0,41	0,32	0,21
90	0,42	0,32	0,20
Puro	0,40	0,29	0,23

Os valores do índice da lei das potências decrescem na seguinte ordem: PELBD C (C₄/ZN/Sol/100) e misturas > PELBD D (C₆/ZN/FG/58) e misturas > PELBD G (C₈/Met/Sol/111) e misturas, o que reflete o efeito das características do PELBD, como teor de comonômero de 7,4%, 8,0% e 24% e tipo de ramificação, sendo etila, butila e hexila, respectivamente, no comportamento pseudoplástico dos polietilenos e suas mistura. A diminuição dos valores do índice da lei das potências das misturas de polietilenos indica uma maior suscetibilidade a variações nas suas viscosidades, quando submetidos a diferentes taxas de cisalhamento. Comparando-se os valores do índice da lei das potências das misturas de um mesmo PELBD, observou-se uma tendência à diminuição destes valores com o aumento do teor de

PELBD sendo esta mais acentuada para os polietilenos G (C₈/Met/Sol/111) e D (C₆/ZN/FG/58) do que para o C (C₄/ZN/Sol/100). Esse comportamento indica que o aumento do percentual de polietilenos lineares nas misturas, aumenta seu caráter pseudoplástico.

As Figuras 11 (a) e (b) mostram o efeito da \bar{M}_w e MWD na viscosidade aparente, obtida por reometria capilar, dos polietilenos e nas misturas de PEBD com PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) e com I (C₈/ZN/Sol/64). O PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) apresenta menor valor de \bar{M}_w e MWD (313.000 g/mol e 17,3) do que o PELBD I (C₈/ZN/Sol/64) (467.000 g/mol e 28), tendo estes, igual percentual de comonômero e igual tipo de ramificação. Para as misturas com percentuais iguais ou superiores a 60% de PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) observou-se um decaimento mais acentuado das curvas reológicas em taxas de cisalhamento em torno de 60 s⁻¹, devido principalmente a menor MWD e portanto menor fração de moléculas de alta massa molar, responsáveis pelo entrelaçamento entre cadeias.

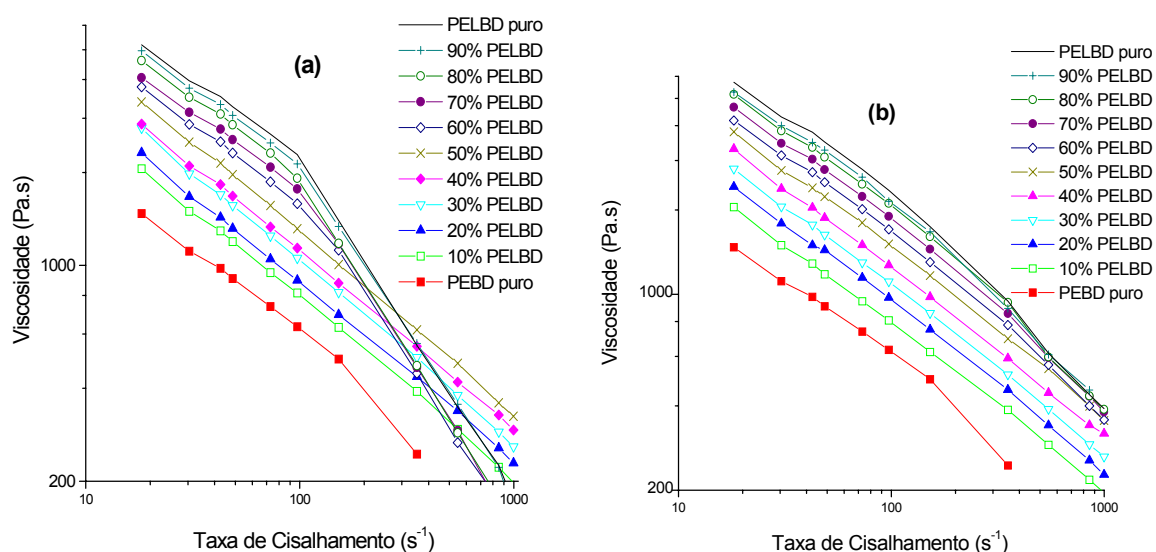


Figura 11: Variação da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento, a 190 °C, das amostras e misturas de PEBD e PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) (a) e I (C₈/ZN/Sol/64) (b).

O efeito da distribuição da massa molar no comportamento pseudoplástico também pode ser avaliado através dos valores do índice da lei das potências. A Tabela 5 mostra os valores do índice da lei das potências, obtidos através das curvas de viscosidade aparente (Figura 11), do PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) e I (C₈/ZN/Sol/64) e suas misturas.

Tabela 5: Índices da lei das potências n da relação $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$ para o PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) e I (C₈/ZN/Sol/64) e suas misturas.

Percentual em massa de PELBD na mistura	n	
	PELBD H (C ₈ /ZN/Sol/80)	PELBD I (C ₈ /ZN/Sol/64)
10	0,42	0,42
20	0,43	0,41
30	0,42	0,41
40	0,43	0,41
50	0,41	0,41
60	0,18	0,38
70	0,13	0,37
80	0,09	0,35
90	0,12	0,35
Puro	0,11	0,31

O PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) e suas misturas com percentuais superior a 50% apresentaram valores de índice da lei de potências inferiores ao PELBD I (C₈/ZN/Sol/64) e suas correspondentes misturas indicando um aumento da pseudoplasticidade dos primeiros. Como já visto nas curvas de viscosidade destas amostras, esse comportamento é atribuído, principalmente, ao fato do PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) apresentar uma MWD mais estreita (17,3) em relação ao PELBD I (C₈/ZN/Sol/64) (28,4) o que faz com que a viscosidade destes polietilenos e suas misturas sejam mais suscetíveis a variações nas taxa de cisalhamento. Para os percentuais de mistura entre 10 e 50%, diferenças como \bar{M}_w e MWD destes polietilenos lineares não influenciam no comportamento pseudoplástico das misturas, sendo este determinado pelas características do PEBD.

As Figuras 12 (a) e (b) mostram as curvas de viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento, obtidas por reometria capilar, das misturas de PEBD com PELBD E e H (C₈/ZN/Sol/80). Os polietilenos lineares apresentam \bar{M}_w e MWD da mesma ordem de grandeza, mesmo tipo de ramificação (hexila) e diferem entre si somente pelo teor de comonômero sendo, 9,6% e 12%, respectivamente.

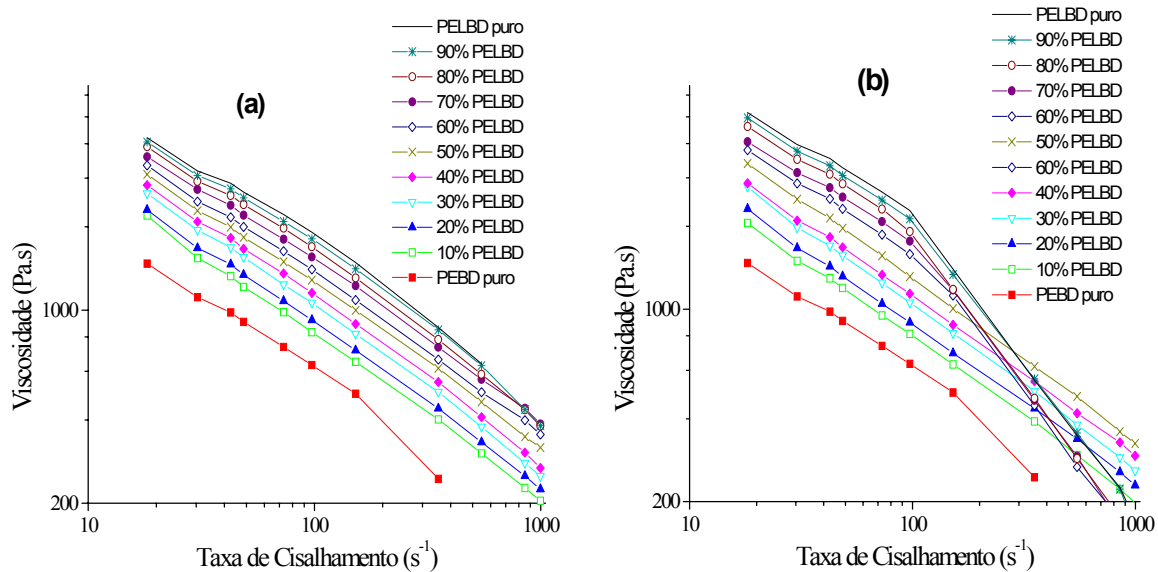


Figura 12: Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, a 190°C, em função da composição de misturas de PEBD e PELBD E (C₈/ZN/Sol/100) (a), H (C₈/ZN/Sol/80) (b).

Para o PELBD E (C₈/ZN/Sol/100) e suas misturas (Figura 12 (a)) verificou-se que a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento foi semelhante para todas as amostras, apresentando estas o mesmo perfil. No entanto, observou-se que a viscosidade do PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) e suas misturas com percentuais superiores a 60% (Figura 12 (b)) decai mais acentuadamente em taxa de cisalhamento superiores a 90s⁻¹. Este comportamento pode ser atribuído ao maior número de ramificações na cadeia (maior teor de comonômero) o que dificulta a formação dos entrelaçamentos das cadeias favorecendo sua fluidez.

A Tabela 6 mostra os valores do índice da lei das potências, obtidos através dos dados de viscosidade aparente (Figura 12), do PELBD E (C₈/ZN/Sol/100) e H (C₈/ZN/Sol/80) e suas misturas obtidos através das suas curvas de viscosidade. O PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) e suas misturas com percentuais igual e superiores a 60 % apresentaram valores de índice da lei das potências inferiores aos valores das respectivas misturas do PELBD E (C₈/ZN/Sol/100). Este valores confirmam um comportamento mais pseudoplástico, para o PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) e suas misturas, em relação ao PELBD E (C₈/ZN/Sol/100), atribuído ao seu maior teor de comonômero. Para misturas de PEBD com percentuais iguais e inferiores a 50% de PELBD E (C₈/ZN/Sol/100) e H (C₈/ZN/Sol/80), os valores de índice da lei das potências foram semelhantes. Nesses percentuais de misturas as diferenças de teor

de comonômero entre o PELBD E (C₈/ZN/Sol/100) e o H (C₈/ZN/Sol/80) não influenciaram no comportamento pseudoplástico das mesmas.

Tabela 6: Índice da lei das potências n da relação $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$ para o PELBD E (C₈/ZN/Sol/100) e H (C₈/ZN/Sol/80) e suas misturas.

Percentual em massa de PELBD na mistura	n	
	PELBD E (C ₈ /ZN/Sol/100)	PELBD H (C ₈ /ZN/Sol/80)
10	0,41	0,42
20	0,42	0,43
30	0,42	0,42
40	0,42	0,43
50	0,43	0,41
60	0,44	0,18
70	0,44	0,13
80	0,42	0,09
90	0,41	0,12
Puro	0,44	0,11

5.3.3 Viscosidade Complexa dos Polietilenos e suas Misturas

A reometria rotacional permite avaliar as propriedades viscoelásticas dos polímeros e correlacioná-las com suas estruturas. A viscosidade complexa η^* é uma propriedade reológica dependente do tempo em que o material é submetido a campos deformacionais em regime não permanente. Neste caso, o polímero, sujeito a uma deformação em cisalhamento oscilatória, apresentará uma viscosidade complexa com duas componentes. Uma, devido à contribuição viscosa; e outra, a contribuição elástica. Esta propriedade depende da temperatura, da massa molar, da distribuição de massa molar e do teor e tamanho da ramificação da cadeia macromolecular.

A Figura 13 mostra comparativamente as curvas de viscosidade complexa das diferentes amostras de PELBD e do PEBD, utilizadas neste trabalho, obtidas a 200°C em frequências de 0,1 a 250 rad/s. Para os polietilenos lineares, verificou-se que quanto menor o seus valores de IF, maior o decaimento da viscosidade

complexa com o aumento da frequência. Para frequências superiores a 100 rad/s, observou-se uma convergência da viscosidade complexa dos polietilenos lineares para valores da ordem de 1000 Pa.s. Esse mesmo comportamento foi observado por reometria capilar. Para o PEBD, com IF igual a 2,6 g/10min, foi observado um decaimento menos acentuado da curva de viscosidade complexa, comparativamente aos polietilenos lineares. Observa-se que a ordem de grandeza na variação ou no decaimento da viscosidade complexa dos polietilenos está relacionada com a ordem de grandeza dos seus valores de IF, sendo que estes são determinados por um balanço entre grandezas de \bar{M}_w , MWD, tipo e teor de ramificação. Como exemplo, tem-se o PELBD E (C₈/ZN/Sol/100) que, apesar de possuir \bar{M}_w elevada (344.000 g/mol), comparativamente aos outros polietilenos, apresentou elevado valor de IF (1,0 g/10min) devido a sua larga MWD (18). Esse sinergismo de grandezas, \bar{M}_w e MWD, fez com que este polietileno apresentasse valores intermediários de viscosidade complexa comparativamente aos outros.

Por outro lado, verificou-se que o teor de ramificação pode afetar o comportamento reológico do polímero. Como por exemplo, o PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) que apesar de apresentar \bar{M}_w inferior (313.000 g/mol) ao PELBD E (C₈/ZN/Sol/100) (344.000 g/mol), apresentou valor de IF ligeiramente menor (0,8 g/10 min) e conseqüentemente valores de viscosidade complexa mais elevados, isso devido ao efeito da maior quantidade de ramificações na cadeia, em torno de 12%.

A influência isolada da \bar{M}_w na viscosidade dos polietilenos também pode ser estudada. Os polietilenos lineares A (C₄/ZN/FG/71), B (C₄/ZN/FG90) e C (C₄/ZN/Sol/100) diferem entre si especialmente pelos seus valores de \bar{M}_w sendo estes 153.500 g/mol, 67.200 g/mol e 55.300 g/mol, respectivamente. As viscosidades Newtonianas (η_0) destes polietilenos, ou seja, as viscosidades à taxa de cisalhamento zero (ω_0), foram estimadas, extrapolando a curva de viscosidade complexa, como sendo 10.699 Pa.s, 7.600 Pa.s e 7.266 Pa.s, respectivamente. Observa-se que o aumento da \bar{M}_w corresponde a um aumento na viscosidade Newtoniana (η_0). Este comportamento está de acordo com as viscosidades aparentes obtidas, a baixas taxa de cisalhamento no reômetro capilar e com outros estudos realizados por outros pesquisadores^[2, 34].

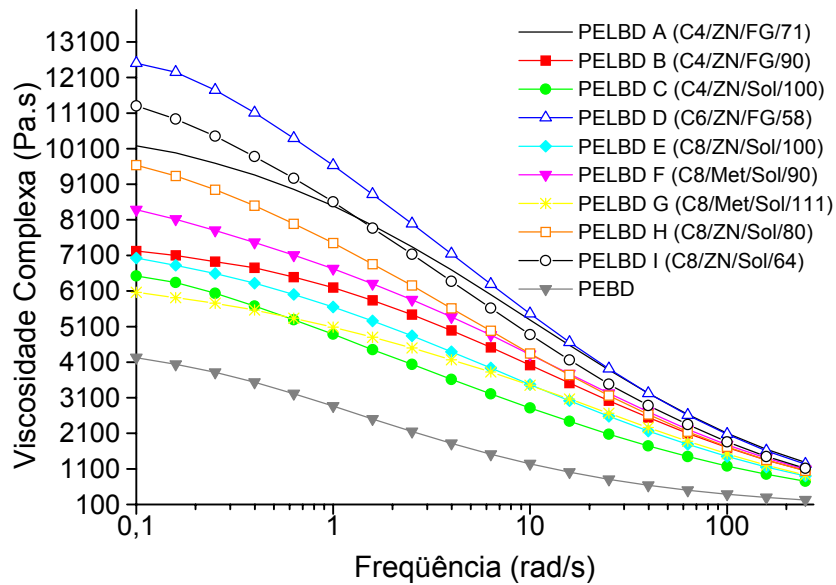


Figura 13: Variação da viscosidade complexa com a frequência, a 200 °C, de amostras de polietilenos.

Os polietilenos puros foram avaliados e comparados entre si quanto ao módulo de armazenamento G' e o módulo de perda G'' . A comparação entre polietilenos com MWD, tipo e teor de comonômero semelhantes, permitiu avaliar a influência da massa molar no módulo de armazenamento G' e de perda G'' destes polietilenos puros. A Figura 14 mostra a variação do módulo de armazenamento G' e de perda G'' em função da frequência dos polietilenos A ($C_4/ZN/FG/71$) e C ($C_4/ZN/Sol/100$) com \bar{M}_w igual a 153.500 g/mol e 55.300 g/mol, respectivamente. Observou-se que a baixas frequências, a deformação produzida é majoritariamente viscosa para ambos os polietilenos e conseqüentemente o módulo de perda G'' é maior que o módulo de armazenamento G' . Foi verificado, em toda a faixa de frequência, que o PELBD A ($C_4/ZN/FG/71$), devido a maior massa molar, apresentou módulo de perda G'' maior que o PEBD C ($C_4/ZN/Sol/100$) indicando que este primeiro tende a apresentar uma menor deformação viscosa. Já foi verificado que este é um comportamento típico para termoplásticos do tipo polietileno^[46]. Observou-se que a altas frequências, que correspondem a taxas de cisalhamento elevadas, o PELBD A ($C_4/ZN/FG/71$) apresenta módulo de armazenamento G' maior que o PELBD C ($C_4/ZN/Sol/100$) como conseqüência da sua maior massa molar, indicando uma menor deformação elástica dos filmes durante o processamento.

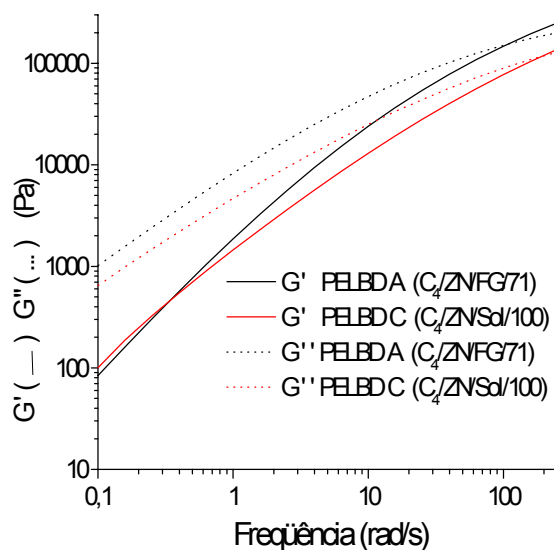


Figura 14: Efeito da massa molar nos módulos de armazenamento G' e de perda G'' em função da frequência, a 200°C , para os PELBD A ($\text{C}_4/\text{ZN}/\text{FG}/71$) e C ($\text{C}_4/\text{ZN}/\text{Sol}/100$).

A Figura 15 mostra a relação G'' versus G' para os polietilenos A ($\text{C}_4/\text{ZN}/\text{FG}/71$) e C ($\text{C}_4/\text{ZN}/\text{Sol}/100$) na faixa de frequência de 0,1 a 250 rad/s. Através das curvas do módulos de perda G'' , versus o de armazenamento G' verificou-se que a deformação é majoritariamente viscosa e que esse comportamento é mais acentuado no PELBD A ($\text{C}_4/\text{ZN}/\text{FG}/71$) de maior \bar{M}_w .

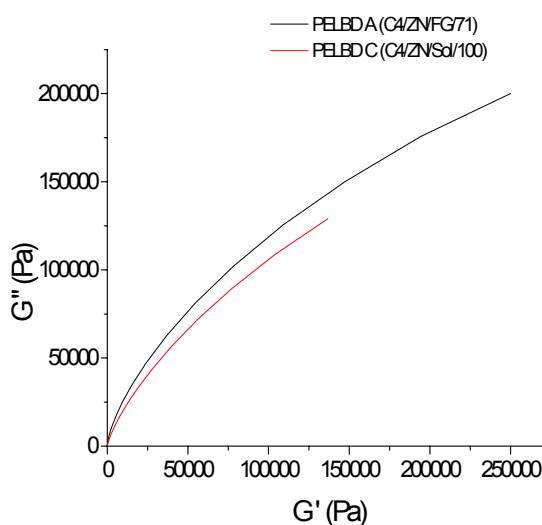


Figura 15: Efeito da massa molar na relação G'' versus G' do PELBD A ($\text{C}_4/\text{ZN}/\text{FG}/71$) e do C ($\text{C}_4/\text{ZN}/\text{Sol}/100$), a 200°C .

A comparação entre polietilenos com igual \overline{M}_w , MWD e comonômero de mesma ordem de grandeza permitiu avaliar a influência do teor de comonômero no módulo elástico destes polietilenos puros. A Figura 16 mostra a variação do módulo de armazenamento e de perda em função da frequência para os polietilenos E ($C_8/ZN/Sol/100$) e H ($C_8/ZN/Sol/80$) com 9,6% e 12% de comonômero, respectivamente. Como previsto^[47] anteriormente, a baixas frequências, a deformação é majoritariamente viscosa e conseqüentemente o módulo de perda G'' é maior que o módulo de armazenamento G' . Observa-se que para toda a faixa de frequência analisada, o PELBD H ($C_8/ZN/Sol/80$) apresenta módulo elástico maior que o PELBD E ($C_8/ZN/Sol/100$), indicando uma menor deformação elástica deste no processamento de filmes devido ao seu maior teor de comonômero incorporado.

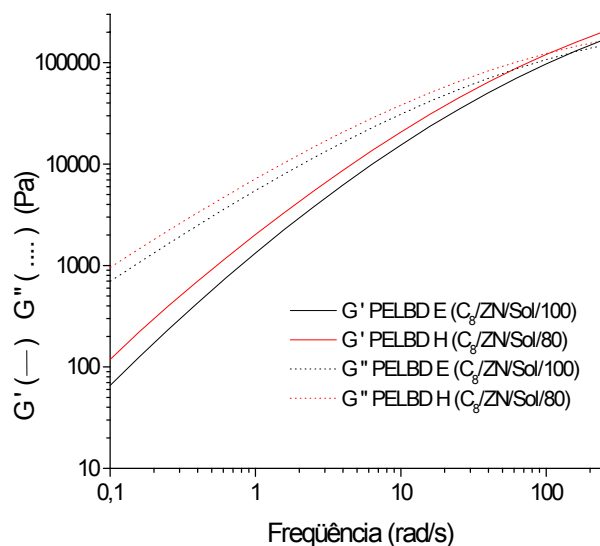


Figura 16: Efeito do teor de comonômero nos módulos de armazenamento G' e de perda G'' em função da frequência, a 200°C, para os PELBD E ($C_8/ZN/Sol/100$) e H ($C_8/ZN/Sol/80$).

A Figura 17 mostra a relação G'' versus G' para os polietilenos E ($C_8/ZN/Sol/100$) e H ($C_8/ZN/Sol/80$) na faixa de frequência de 0,1 a 250 rad/s. Através das curvas dos módulos de perda versus dos de armazenamento, verificou-se que a deformação é majoritariamente viscosa e que a diferença de cerca de 2% no teor de comonômero não modifica esse comportamento.

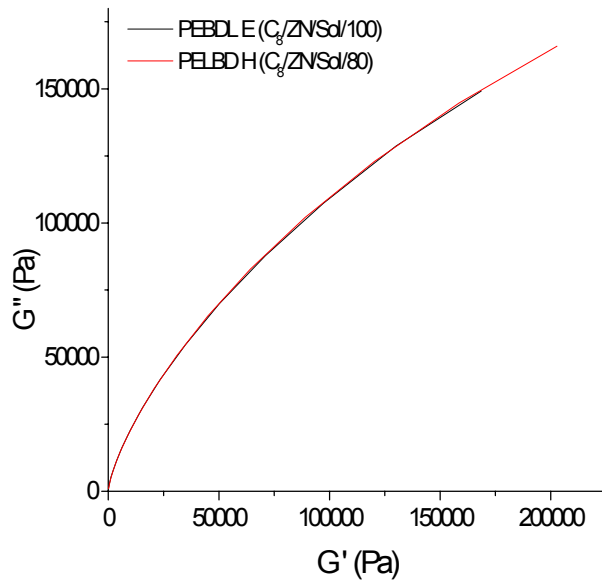


Figura 17: Efeito do teor de comonômero na relação G'' versus G' , a 200°C , do PELBD E ($\text{C}_8/\text{ZN}/\text{Sol}/100$) e H ($\text{C}_8/\text{ZN}/\text{Sol}/80$).

A Figura 18 mostra a variação da viscosidade complexa em função da frequência das amostras de PEBD e PELBD H ($\text{C}_8/\text{ZN}/\text{Sol}/80$) e da mistura com 30% de PELBD.

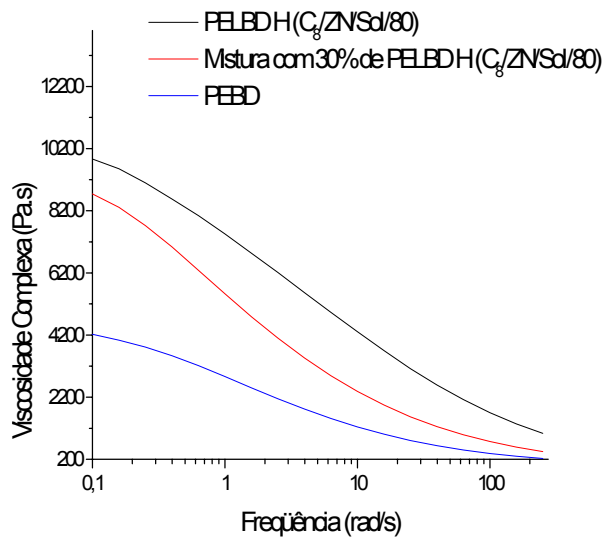


Figura 18: Variação da viscosidade complexa com a frequência, a 200°C .

Observou-se que as curvas de viscosidade complexa apresentaram perfis diferenciados havendo um decaimento mais acentuado na viscosidade do PELBD H ($C_8/ZN/Sol/80$). Isso se deve ao fato de o PELBD H ($C_8/ZN/Sol/80$) apresentar valor de IF inferior (0,8 g/10 min) ao PEBD (2,6 g/10 min). A viscosidade da mistura, a baixas taxas de cisalhamento (baixas freqüências) é majoritariamente influenciada pelo PELBD, conforme já visto anteriormente na avaliação dos valores de índice de fluidez das misturas. A altas freqüências diferenças significativas nas viscosidades deixam de existir.

A Figura 19 mostra os módulos de armazenamento G' e de perda G'' das amostras de PEBD e PELBD H ($C_8/ZN/Sol/80$) e das mistura com 30% de PELBD. Como já se esperava, a baixas freqüências todas as amostras, apresentaram deformação majoritariamente viscosa sendo o módulo de perda G'' maior que o de armazenamento G' . Em freqüências superiores a 2 rad/s, a mistura com 30% de PELBD H ($C_8/ZN/Sol/80$) apresentou valores de módulo de armazenamento G' intermediários aos polietilenos puros. No entanto, em baixas freqüências, o módulo de armazenamento G' da mistura foi maior que o módulo de armazenamento G' dos polietilenos puros. Esse comportamento pode ser atribuído a um processo de relaxação do PELBD H ($C_8/ZN/Sol/80$) na mistura, quando este é levemente deformado.

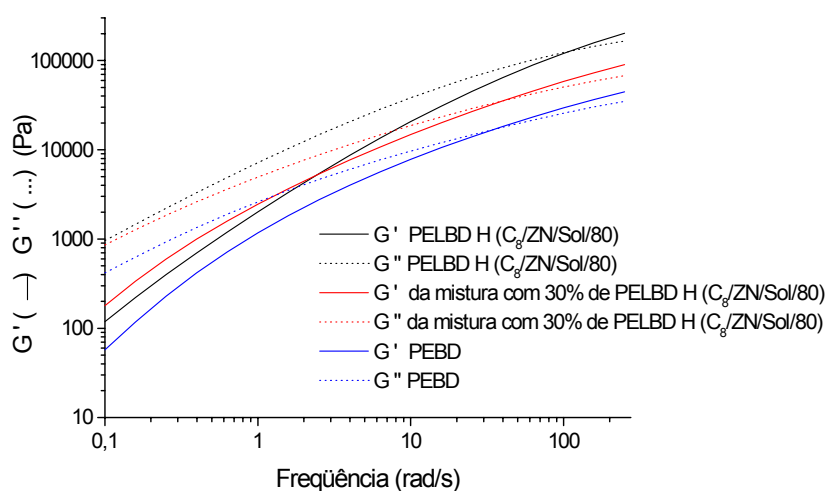


Figura 19: Módulo de armazenamento G' e de perda G'' em função da freqüência, a 200°C, das amostras de PEBD e PELBD H ($C_8/ZN/Sol/80$) e das misturas com 30% de PELBD.

A Figura 20 mostra a relação G'' versus G' para as amostras de PEBD e PELBD H (C8/ZN/Sol/80) e da mistura com 30% de PELBD na faixa de frequência de 0,1 a 250 rad/s. Através das curvas de módulo e perda G'' versus armazenamento G' , verificou-se que a deformação é majoritariamente viscosa para todas as amostras sendo que no caso do PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) esta relação maior pode ser atribuída ao maior entrelaçamento de suas cadeias comparativamente ao PEBD.

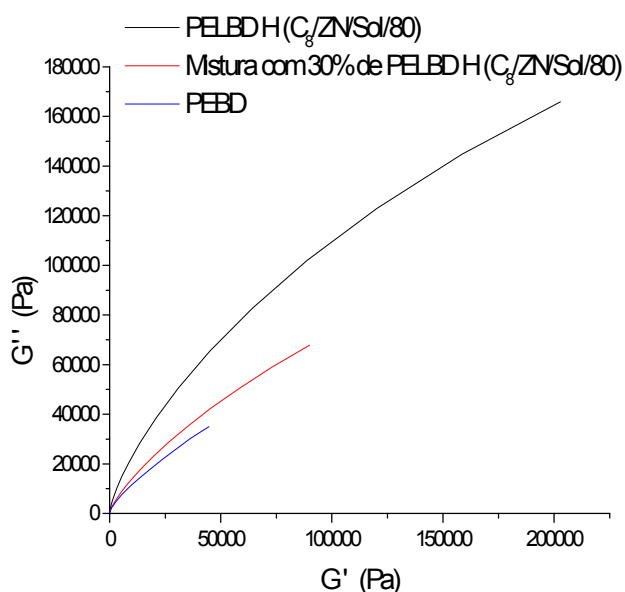


Figura 20: Relação de G'' versus G' , a 200°C, das amostras de PEBD e PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) e da mistura com 30% de PELBD.

5.4 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO DAS AMOSTRAS DE POLIETILENO E SUAS MISTURAS

A adição de PELBD ao PEBD modifica sensivelmente o comportamento térmico da mistura final devido, principalmente, a diferenças na cristalinidade dos mesmos. Estas diferenças são uma conseqüência da variação na estrutura e na massa molar, as quais influenciam diretamente na formação dos cristalitos. A variação do comportamento térmico dos polietilenos lineares em função dessas características pode ser vista na Figura 21 que mostra o termograma de DSC dos

polietilenos G (C₈/Met/Sol/111) com 24% de 1-octeno e H (C₈/ZN/Sol/80) com 12% de 1-octeno.

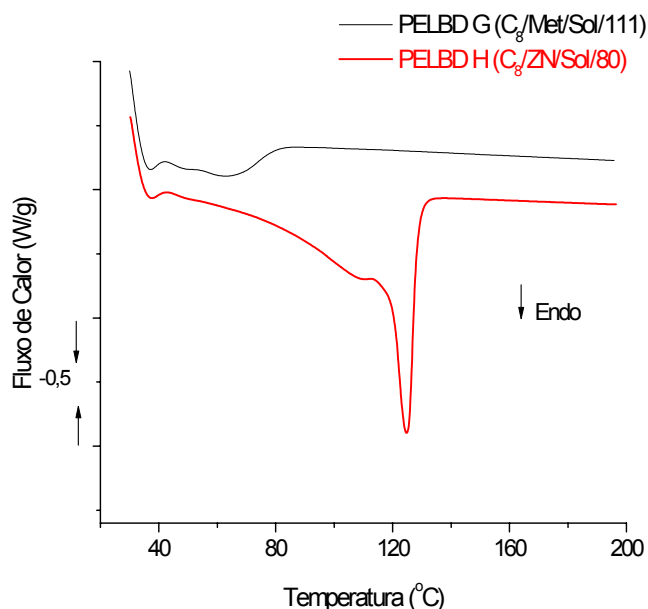


Figura 21: Termograma de DSC da amostra de PELBD G (C₈/Met/Sol/111) e H (C₈/ZN/Sol/80).

O efeito da diferença do teor de comonômero na cristalinidade do polímero pode ser observado na curva do PELBD G (C₈/Met/Sol/111), a qual não apresenta uma endoterma de fusão definida, caracterizando-se como um PELBD amorfo. As ramificações provenientes da incorporação da alfa-olefina nas cadeias do PELBD impedem a formação de lamelas e, conseqüentemente, de uma estrutura cristalina. Assim, quanto maior o número de ramificações, menos espessos e uniformes serão os cristalitos, o que leva a um abaixamento ou mesmo à ausência de uma temperatura de fusão. O PELBD H (C₈/ZN/Solução) apresentou uma curva endotérmica com pico de fusão definido a 125°C e percentual de cristalinidade de aproximadamente 34%, o que demonstra que, apesar dos polietilenos lineares serem feitos com o mesmo tipo de comonômero, são produtos totalmente diferentes devido ao percentual de comonômero, sendo o PELBD G (C₈/Met/Sol/111) um elastômero, enquanto o PELBD H (C₈/ZN/Solução) um polímero semicristalino.

A Figura 22 mostra o termograma de DSC do PEBD e do PELBD A (C₄/ZN/FG/71) e misturas destes contendo 30 e 70% de PELBD. Observa-se que o

PEBD apresenta um pico de fusão com máximo em 112°C e 35% de cristalinidade, enquanto o PELBD A (C₄/ZN/FG/71) apresenta curva de fusão bimodal, devido à heterogeneidade de cristalitos presentes, com picos de fusão com máximos em 112°C e 123°C e 35 % de cristalinidade. As curvas de fusão das misturas, também bimodais, são caracterizadas por dois picos com máximos a 112°C, atribuído a cristalitos menores, formados por cadeias mais ramificadas, e a 123°C, atribuído a cristalitos maiores e mais perfeitos, formados por cadeias menos ramificadas^[48].

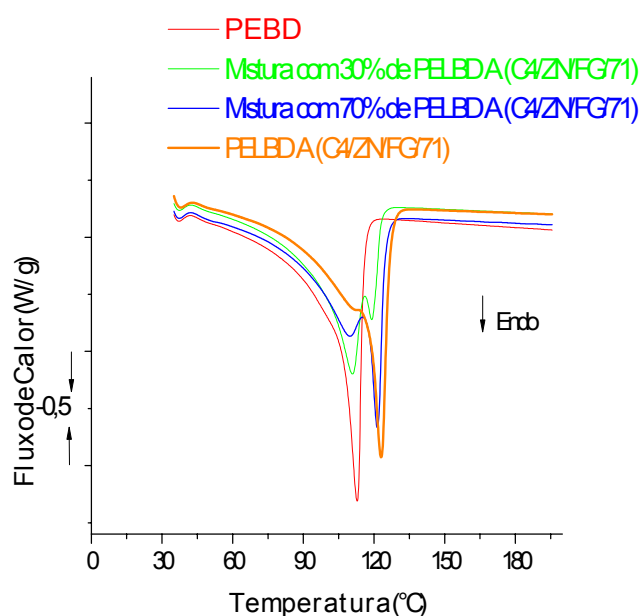


Figura 22: Termograma de DSC das amostras de PEBD e PELBD A (C₄/ZN/FG/71) e das misturas com 30 e 70 % de PELBD.

O percentual de cristalinidade das misturas de PEBD com 30% e 70% de PELBD A (C₄/ZN/FG/71) não sofreu variação, sendo em torno de 35% a 37%. A utilização de diferente percentual de PELBD nas misturas, apesar de não interferir no teor de cristalinidade das mesmas, influencia na formação de diferentes tipos de cristalitos, causando um alargamento no pico de fusão. Esta diversidade de tamanhos de cristalitos, observada na mistura com 30% de PELBD A (C₄/ZN/FG/71) em comparação com o PELBD A (C₄/ZN/FG/71) puro e sua mistura a 70%, melhora a estabilidade do balão, favorece a transparência e aumenta a resistência a tração dos filmes.

A Figura 23 apresenta as curvas de cristalização das amostras de PEBD, PELBD A (C₄/ZN/FG/71) e suas misturas com 30% e 70% deste último.

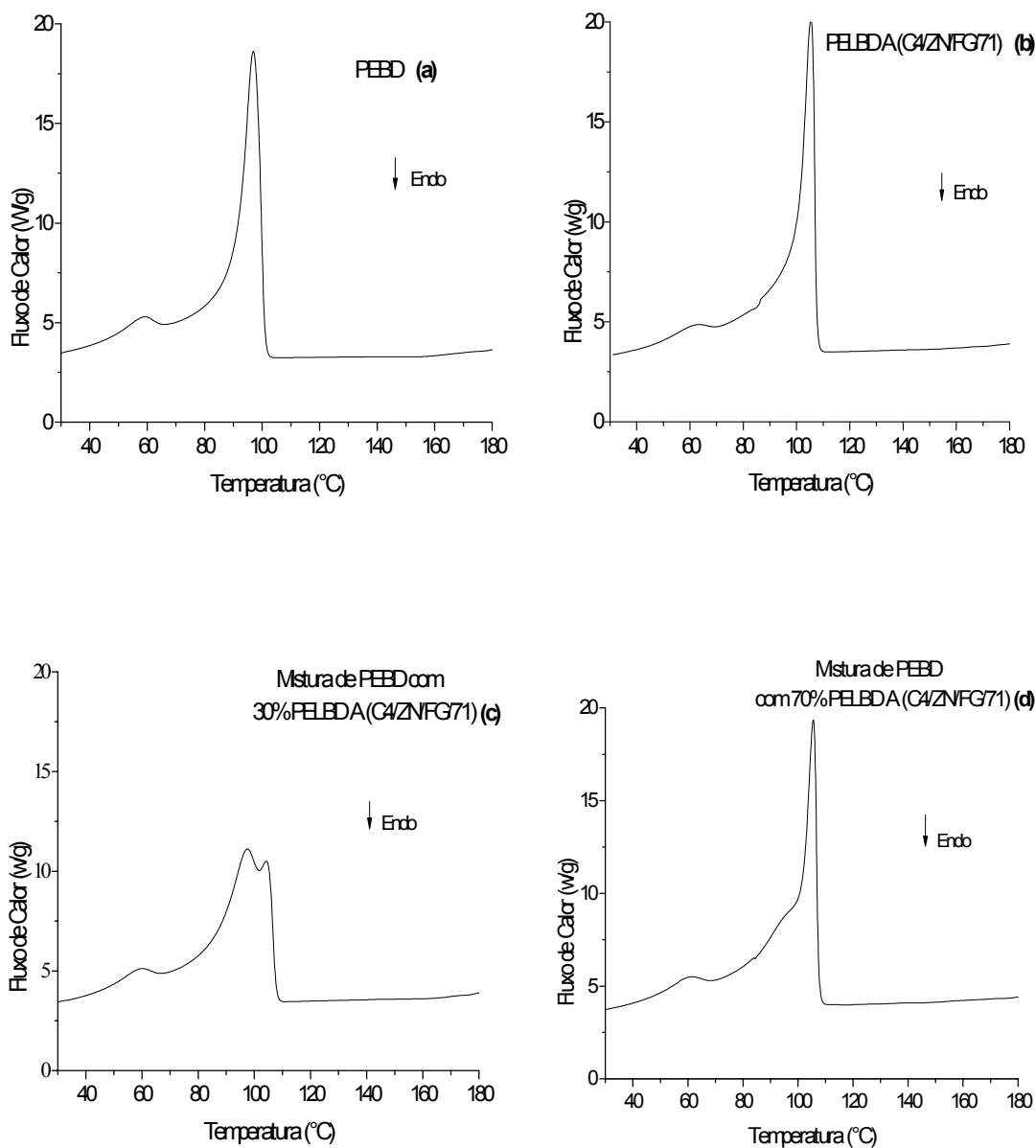


Figura 23: Termograma de DSC. Curvas de resfriamento das amostras de PEBD (a), PELBD A (C₄/ZN/FG/71) (b) e das misturas com 30% (c) e 70% de PELBD A (C₄/ZN/FG/71) (d).

Verifica-se que, para todas as amostras, a faixa de temperatura de cristalização fica em torno de 110°C a 50°C, com modificação no perfil da curva somente para a mistura de PEBD com 30% de PELBD A (C₄/ZN/FG/71). Assim, misturas de PEBD com PELBD não implicam em variações na faixa de temperatura de formação dos cristalitos, faixa esta muito importante na formação do filme, na

chamada zona de congelamento. Nessa faixa de temperatura, ocorre a formação dos cristalitos que influenciam diretamente na estabilização do balão durante a formação do filme. A diminuição de PELBD na mistura favorece a formação de cristais em quantidade maior e tamanho menor, favorecendo a estabilidade do balão pelo aumento da elasticidade deste^[10].

As Figuras 24 (a) e (b) mostram respectivamente as curvas de fusão e cristalização dos polietilenos A (C₄/ZN/FG/71) e B (C₄/ZN/FG/90). Verifica-se que esses polietilenos, que diferem basicamente pelas suas massas molares, sendo 153.500 g/mol e 67.200 g/mol, respectivamente, não apresentaram diferenças significativas nas suas endotermas de fusão e exoterma de cristalização nem nos teores de cristalinidade, sendo estes em torno de 35%. Já é conhecido^[27] que polietilenos lineares com diferenças de massas molares significativas podem apresentar variações perceptíveis nas curvas de fusão e cristalização.

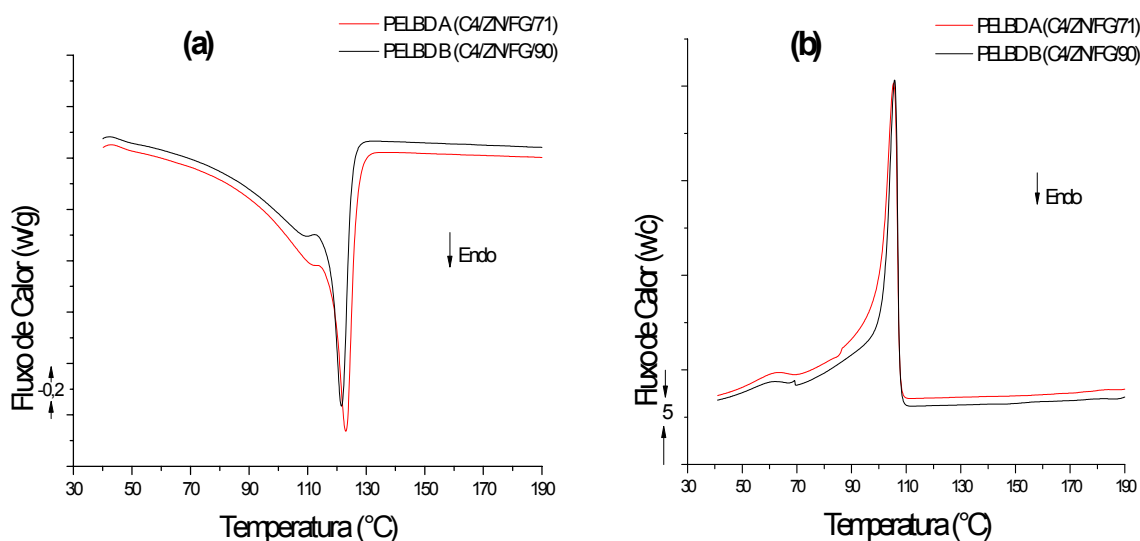


Figura 24: Termograma de DSC. Curvas de aquecimento (a) e resfriamento (b) dos polietilenos A (C₄/ZN/FG/71) e PELBD B (C₄/ZN/FG/90).

5.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DAS AMOSTRAS DE POLIETILENO E SUAS MISTURAS

O comportamento mecânico dos polietilenos e suas misturas foi avaliado por meio dos seus valores de módulo de elasticidade. O módulo de elasticidade é

fortemente influenciado pela densidade e conseqüentemente pela cristalinidade dos polietilenos. A Tabela 7 mostra os valores do módulo secante a 2% das amostras de PELBD A (C₄/ZN/FG/71), D (C₆/ZN/FG/58), H (C₈/ZN/Sol/80) e G (C₈/Met/Sol/111); e de suas misturas com PEBD.

As amostras de PELBD A (C₄/ZN/FG/71), D (C₆/ZN/FG/58) e H (C₈/ZN/Sol/80), apresentam estruturas, massas molares e tipos de comonômeros diferentes e densidades de 0,922 g/cm³, 0,924 g/cm³ e 0,918 g/cm³, respectivamente. O PEBD apresenta densidade igual a 0,924 g/cm³. Observou-se que estes polietilenos puro e suas misturas não apresentaram diferenças significativas nos valores de módulo secante a 2%. Isso indica que os valores de módulo dos polietilenos e de suas misturas não são influenciados pela diversidade de tipos dos cristalitos formados durante o resfriamento dos seus filmes e sim pelo seu percentual de cristalinidade, ou seja, pela sua densidade. Por sua vez, o PELBD G (C₈/Met/Sol/111) com densidade de 0,870 g/m³, um polietileno linear de densidade muito baixa e suas misturas apresentaram valores de módulo crescente com a diminuição do percentual deste na mistura, indicando um aumento nos valores de módulo com o aumento da densidade.

Tabela 7: Módulo secante a 2% de PELBD A (C₄/ZN/FG/71), PELBD D (C₆/ZN/FG/58), PELBD G (C₈/Met/Sol/111) e PELBD H (C₈/ZN/Sol/80) e suas misturas.

Percentual em massa de PELBD na mistura	Módulo secante a 2% (MPa/%)			
	PELBD A (C ₄ /ZN/FG/71)	PELBD D (C ₆ /ZN/FG/58)	PELBD G (C ₈ /Met/Sol/111)	PELBD H (C ₈ /ZN/Sol/80)
30%	5	6	3	5
70%	5	6	2	5
Puro	5	6	1	5

Módulo secante a 2 % do PEBD puro igual a 5 MPa/%.

6 CONCLUSÕES

A viscosidade aparente e complexa dos polietilenos lineares e de baixa densidade, a baixas taxas de cisalhamento, foi dependente do índice de fluidez dos mesmos e, a altas taxas foi dependente das características estruturais como massa molar, distribuição da massa molar, teor e tipo de comonômero verificado através do diferente perfil de cada curva de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento.

As misturas de PEBD com PELBD preparadas em extrusora de rosca simples ou em rosca dupla não apresentaram variação da viscosidade do fundido em função da taxa de cisalhamento com exceção daquelas preparadas com PELBD D (C6/ZN/FG/58) devido a diferença na massa molar e na CCD destas.

O índice de fluidez da mistura de PEBD com PELBD varia em função do teor de cada polietileno sendo esta medida mais sensível ao PELBD do que ao PEBD.

O tamanho e teor da ramificação do PELBD aumenta sua pseudoplasticidade e de suas misturas com o PEBD, sendo verificado através do decaimento de suas curvas de viscosidade e de seus valores de índice de potência.

As diferenças no IF e na massa molar dos polietilenos tiveram influência significativa na viscosidade do fundido somente a baixas taxas de cisalhamento.

As misturas de PEBD com percentuais iguais ou superiores a 60% de PELBD, com igual tipo e teor de comonômero e diferente massa molar e MWD, apresentaram decaimento diferenciados na viscosidade do fundido.

Os polietilenos lineares de baixa densidade apresentam deformação majoritariamente viscosa e conseqüentemente o módulo de perda G'' maior que o módulo de armazenamento G' . O aumento da massa molar nos polietilenos lineares e o aumento do teor deste nas misturas com PEBD aumenta o módulo de perda G'' ,

enquanto que o aumento de cerca de 2% no teor de comonômero não modifica o comportamento viscoelástico dos mesmos.

O aumento da proporção de PELBD nas misturas de PEBD com PELBD não altera significativamente o percentual de cristalinidade das misturas, mas aumenta a quantidade de cristalitos que se formam ou fundem em temperaturas mais altas, alterando assim as características do processamento, tais como estabilidade do balão, propriedades ópticas e físicas dos filmes obtidos.

A formação de cristalitos com temperatura de fusão mais elevada não influencia nos valores de módulo. O módulo de elasticidade é influenciado pela densidade dos polietilenos.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

Preparação de filmes das misturas de PEBD e PELBD e avaliação de propriedades mecânicas como resistência a tração, resistência a perfuração, resistência ao impacto pela queda do dardo e resistência a propagação do rasgo.

Avaliar a variação dos parâmetros moleculares como \overline{M}_n , \overline{M}_w , MWD após extrusão e misturas dos polietilenos em extrusora de rosca simples e dupla.

Verificar a influência da temperatura na viscosidade aparente das misturas através da reometria capilar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Associação Brasileira da Indústria Química. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. São Paulo, 2001.
- [2] COWIE, J. M. G. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**. Blackie Academic & Professional. 1991.
- [3] ROSS, James F. Density – Branching Relationships for LLDPE. **J.M.S.-Pure Appl. Chem.**, A29(1),1992.
- [4] INOUE, Isaack et al. **Influências da Incorporação PEBDL em PEBD Industrial**. Boletim Técnico nº 1, OPP Petroquímica.
- [5] HILL, M. J. and PUIG C. C. Liquid-Liquid Phase Separation in Blends of a Linear Low Density Polyethylene with a Low Density Polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, vol. 65, 10, 1997.
- [6] Catálogo de Produtos da Politeño Indústria de Comércio S. A.
- [7] MÜLLER, A. J. Et al. Shear and Elongational Behavior of Linear Low-Density and Low-Density Polyethylene Blends from Capillary Rheometry. **Polymer Engineering and Science**, vol. 34, 19, 1994.
- [8] LIANG, J. Z.; NESS, J. N. Studies on melt flow properties of low density and linear low density polyethylene blends in capillary extrusion. **Polymer Testing**, Vol.16, 173-184, 1997.
- [9] JOSKOWICZ, P. L.; MUÑOZ, A.; BARRERA, J. Calorimetric study of blends of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE) temperature rising elution fractionation (TREF) fraction. **Macromol. Chem. Phys.**, 196, 385-398, 1995.
- [10] BRYDSON, J. A. **Plastics Materials**. Butterworth-Heinemann, 6ed., Boston, 1995.
- [11] BÖHN, L. & FLEIBNER, M. Quando é vantajoso usar as poliolefinas metalocênicas. **Plástico Industrial**, p 104 – 110, julho, 2000.

-
- [12] ALBIZZATI, ENRICO; GALIMBERTI, MAURIZIO. Catalysts for olefins polymerization. **Catalysis Today**, 41, 159 –168, 1998.
- [13] BÖHM, L. L. Et al. Polyethylene: Polymer with Future. **Makromol. Chem.** 244, 93, 1997.
- [14] KIRAN, N.; EKINCI, E. and SNAPE, C. E.. Recycling of Plastic Wastes Via Pyrolysis. **Resource Conservation & Recycling**, 29, 273-283, 2000.
- [15] GOYAL, S. K.; BOHNET, N. & AUBBE, N. LLDPE/LDPE Blends: Effect of Composition on the Rheological and Physical Properties. ANTEC 95, 3221, 1995.
- [16] FORTE, Maria Madalena e MIRANDA, Márcia S Lacerda. Metalocenos preparam revolução nos plásticos. **Química e Derivados**, março, 1995.
- [17] HAMIELEC, Archie E. and SOARES, João B. P. Polymerization Reaction Engineering – Metallocene Catalysts. **Prog. Polym. Sci.**, V. 21, 651-706, 1996.
- [18] KRENTSEL, B. A. Et al. **Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins**. Carl Hanser Verlag, 1997.
- [19] CHILDRESS, B. C. Characterization of Conventional Low Density/ Linear Low Density Polyethylene Blends. MetCon'94, May 25-27, Houston, Tx, USA, 1994.
- [20] HARRISON, Daryll et al. Olefin Polymerization Using Supported Metallocene Catalysts: Development of High Activity Catalysts for Use in Slurry and Gas Phase Ethylene Polymerizations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 128, 65-77, 1998.
- [21] SASAKI, Toshio; EBARA, Takeshi and JOHOJI, Hirofumi. KKNNew Materials from New Catalysts. **Polymers for Advanced Technologies**, vol. 4, 406-414, 1992.
- [22] ABRAHAM, Daniel; GEORGE, K. E. and FRANCIS, D. J. Rheological Characterization of Blends of Low Density with Linear Low Density Polyethylene Using a Torque Rheometer. **Eur. Polym. J.**, Vol.26, N°2, p 197-200, 1990.

-
- [23] CUNHA, F. O. V. **Preparação e Caracterização de Catalisadores Mistos Ziegler-Natta/Metaloceno para a Produção de Polietilenos.** Dissertação de Mestrado, UFRGS, Brasil, 2000.
- [24] HARRISON et al. Olefin Polymerization Using Supported Metallocene Catalysts: Development of High Activity Catalysts for Use in Slurry and Gas Phase Ethylene Polymerizations. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** 128, 65-67, 1998.
- [25] TODO, Akira and KASHIWA, Norio. Structure and Properties of New Olefin Polymers. *Macromol. Symp.* 101, 301-308, 1996.
- [26] PIZZOL, M. F. D. **Estudos das Estruturas de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade Obtidos com Catalisadores Ziegler-Natta e Metaloceno.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil, 1997.
- [27] GUNDERSON, J. J. e PARIKH, D. R. Characterization of Conventional Low Density/Linear Low Density Polyethylene Blends. *Abstract of the American Chemical Society*, 198:201 – Poly, 10 de setembro, 1989.
- [28] DEALY, J. M. and WISSBRUN, K. F. **Melt Rheology and its Role in Plastics Processing.** Chapman & Hall. 1995.
- [29] XU, X., L. **Union Carbide Corporation.** Bound Brook Technical Center, 9p, 1996.
- [30] LUCAS, Elizabete; SOARES, B. G. e MONTEIRO, E. **Caracterização de Polímeros – Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica.** Rio de Janeiro: e-papers, 366p., 2001.
- [31] LEE, Hoseok et al. Solid-State Relaxations in Linear Low-Density (1-Octene Comonomer), Low-Density, and High-Density Polyethylene Blends. **J Polym Sci, Polym Phys Ed**, 35, 1633-1642, 1997.
- [32] WADUD, S. B. e BAIRD, D. G. **Shear and Extensional Rheology of Sparsely Branched Metallocene-Catalyzed Polyethylenes.** *J. Rheol.* 44 (5), Setembro/Outubro, 2000.

-
- [33] WOOD-ADAMS, Paula. **The Effect of Long Branches on the Shear Flow Behavior of Polyethylene.** J. Rheol. 45, 203 – 210, 2001.
- [34] WOOD-ADAMS, P. Et al. **Effect of Molecular Structure on the Linear Viscoelastic Behavior of Polyethylene.** Macromolecules, 33, 7489-7499, 2000.
- [35] GOYAL, S. K. Influence of Polymer Structure on the Strength Behavior of Polyethylene Resins. In:ANTEC, 1994. **Proceedings of the 52nd Annual Technical Conference.** Soc. Of Plastic Engineers, p. 1232-1238, 1994.
- [36] NEVES, Cláudio J. A. **Resistência Química de Polietilenos a Vários Reagentes Químicos.** Boletim Técnico nº 13, OPP Petroquímica S.A.
- [37] DOBRESCU, V. et al. Some Properties of Linear Low Density Polyethylene and Branched Low Density Polyethylene. **Revue Roumaine de Chimie**, 33, 4, 399 – 403 1988.
- [38] HUIZENGA, Darin; CHORNOBY, Kurt and ENGELMANN, Paul V. Optimezed LLDPE/LDPE Films Properties Through Correlation of Blends Analyses. **Journal of Plastic Film & Sheeting**, vol. 6,1990.
- [39] MÜLLER, A. J., BALSAMO V. and ROSALES, C. M. On the Miscibility and Mechanical Compatibility of Low Density and Linear Low Density Polyethylene Blends. **Poly. Networks Blends**, 2 (4), 215-223, 1992.
- [40] YAMAGUCHI, Masayuki and ABE, Shigehiko. LLDPE/LDPE Blends. I. Rheological, Thermal, and Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, Vol. 74, 3153-3159, 1999.
- [41] WONG, A. C-Y; SY, A. D. E. Effects of Temperature and Load on the Melt Index of LDPE/LLDPE blends of different blend ratios. **Journal of Materials Science**,V. 30, p. 5672-5680, 1995.
- [42] BRETAS, Rosário E. S. **Reologia de Polímeros.** Associação Brasileira de Polímeros, 1995.
- [43] MORTON-JONES, D-H. **Polymer Processing.** Chapman & Hall, 1989.

-
- [44] Manual de Extrusão de Filme da Ipiranga Petroquímica. Maio, 1999.
- [45] WENDLANDT, W. W. **Thermal Analysis**. John-Willey, New York, 1986.
- [46] KIM, K. J.; OK, Y. S.; KIM, B. K. Crosslinking of Polyethylene with Peroxide and Multifunctional Monomers During Extrusion. **Eur. Polym. J.**, v. 28, n. 12, p. 1487-1491, 1992.
- [47] KIM, K. J.; OK, Y. S.; KIM, B. K. Crosslinking of Polyethylene with Peroxide and Multifunctional Monomers During Extrusion. **Eur. Polym. J.**, v. 28, n. 12, p. 1487-1491, 1992.
- [48] PRASAD, A. and MOWERI, D. A Quantitative Analysis of LDPE/LLDPE Blend Using DSC and FTIR Methods. Antec'97, 987, 1997.