

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

Avaliação das Propriedades do Polietileno de Alta Densidade Produzido
com Catalisador Ziegler-Natta Submetido à Extrusão Reativa com
Peróxidos Orgânicos

Paulo Ricardo Sanches

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre

2002

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

Avaliação das Propriedades do Polietileno de Alta Densidade Produzido
com Catalisador Ziegler-Natta Submetido à Extrusão Reativa com
Peróxidos Orgânicos

Paulo Ricardo Sanches
Químico

Trabalho realizado no Departamento de Desenvolvimento de Produto da Ipiranga Petroquímica e 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

Porto Alegre
2002

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.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Maria Madalena de Camargo Forte – DEMAT/EE/UFRGS

Prof. Dr. Nilo Sérgio Medeiros Cardozo – Depto. de Eng. Química/EE/UFRGS

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

Prof. Dr. Jair Carlos Koppe
Coordenador do PPGEM

Dedico este trabalho a minha família e à Márcia.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira, pelo apoio e confiança demonstrados ao longo de toda a realização deste trabalho.

À Ipiranga Petroquímica, pelo investimento no aperfeiçoamento técnico e pessoal de seu quadro funcional e na integração com a universidade possibilitando trabalhos como este e aos que acreditam nessa filosofia e a aplicam na área técnica da empresa, Dr. Hanz Kurtz e Eduardo Tergolina.

À Rosina Coimbra e à Dra. Maria Madalena de Camargo Forte, pelo raciocínio lógico e capacidade de síntese e de aplicação do método científico.

Aos colegas da Ipiranga Petroquímica, pelo incentivo e ao Dr. Moisés Werlang e Paulo César Beloni pelo apoio técnico.

Pelas contribuições dadas ao trabalho, a Marcelo Storch de Oliveira, Marcus Fernando Dal Pizzol, Cristiano Rolla, Klaus Gärgitter e Adilson Recchia.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

V Congresso Brasileiro de Polímeros

Local: Águas de Lindóia, São Paulo

Data: novembro de 1999

Título: Reticulação de Polietileno de Alta Densidade (PEAD) Produzido com catalisador Ziegler-Natta pela Ação de Peróxidos Orgânicos

ÍNDICE GERAL

ÍNDICE DE FIGURAS	IX
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS.....	XIII
RESUMO.....	XV
ABSTRACT	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1 Aplicações dos polietilenos reticulados	3
2.2 Processos de reticulação dos polietilenos.....	5
2.3 Reticulação termoquímica do PEAD	8
2.3.1 Peróxidos utilizados como agentes de reticulação	8
2.3.2 Dispersão e tempo de meia-vida dos peróxidos.....	10
2.3.3 Subprodutos da decomposição dos peróxidos.....	10
2.3.4 Reações envolvidas no processo de reticulação.....	11
2.3.5 Etapas do processo.....	15
2.3.5.1 Mistura.....	16
2.3.5.2 Reação.....	16
2.3.6 Ocorrência de reações laterais.....	17
2.3.7 Grau de reticulação	18
2.4 Estruturas do PEAD e do PEAD reticulado	18
2.4.1 Propriedades químicas do PEAD	21
2.4.2 Relação entre as estruturas do PEAD e do PEAD reticulado e suas propriedades reológicas	22
2.4.3 Relação entre as estruturas do PEAD e do PEAD reticulado e suas propriedades térmicas.....	25
2.4.4 Relação entre as estruturas do PEAD e do PEAD reticulado e suas propriedades mecânicas	25
3 OBJETIVO.....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1 Materiais utilizados.....	28
4.2 Procedimentos experimentais	29

4.3	Técnicas analíticas utilizadas	30
4.3.1	Plastometria.....	30
4.3.2	Reometria Capilar.....	31
4.3.3	Reometria Rotacional de Placas Paralelas (DSR).....	33
4.3.4	Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	34
4.3.5	Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)	35
4.3.6	Determinação da fração gel	36
4.3.7	Propriedades de tração e flexão.....	36
4.3.8	Resistência ao impacto Charpy	38
4.3.9	Resistência ao tensofissuramento (Full Notch Creep Test).....	38
4.3.10	Propriedades organolépticas	38
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	Comportamento reológico dos produtos obtidos por extrusão reativa.....	39
5.1.1	Taxa de fluidez (MFR) e FRR.....	39
5.1.2	Comportamento viscoelástico.....	43
5.1.3	Viscosidade aparente	53
5.1.4	Índices da lei das potências.....	54
5.1.5	Taxa de cisalhamento crítica.....	56
5.2	Propriedades térmicas dos produtos obtidos por extrusão reativa	57
5.3	Propriedades mecânicas dos produtos obtidos por extrusão reativa	58
5.3.1	Módulo de flexão	58
5.3.2	Resistência à tração	60
5.3.3	Resistência ao impacto Charpy	61
5.3.4	Resistência ao tensofissuramento (FNCT).....	61
5.4	Massa molar e distribuição de massas molares dos produtos obtidos por extrusão reativa.....	62
5.5	Fração gel dos produtos obtidos por extrusão reativa.....	64
5.6	Propriedades organolépticas dos produtos obtidos por extrusão reativa ...	65
5.7	Comparação do grau de reticulação entre os tipos de PEAD utilizados.....	66
5.8	Eficiência dos peróxidos utilizados na reticulação do PEAD	66
6	CONCLUSÕES	68
7	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de reticulação por hidrólise do PEAD graftizado com vinil-silano.....	7
Figura 2. Estruturas químicas do (a) 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano e do (b) peróxido de dicumila.....	9
Figura 3. Mecanismo de formação de radicais livres a partir da decomposição térmica do 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano.	12
Figura 4. Mecanismo de formação de radicais livres a partir da decomposição térmica do peróxido de dicumila.	12
Figura 5. Modelo de cristalização da estrutura lamelar proposto por Flory (a) e modelo de cristalização da estrutura lamelar “cadeia dobrada” (b).....	19
Figura 6. Taxa de fluidez das amostras INJ-BMM pura e extrusadas com diferentes teores dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) (○) e B (peróxido de dicumila) (x).....	40
Figura 7. Taxa de fluidez das amostras de SOP-MMM pura e extrusadas com diferentes teores dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) (○) e B (peróxido de dicumila) (x).....	40
Figura 8. Taxa de fluidez das amostras de FIL-AMM pura e extrusadas com diferentes teores dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) (○) e B (peróxido de dicumila) (x).....	41
Figura 9. FRR das amostras INJ-BMM pura e extrusadas com diferentes teores dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) (○) e B (peróxido de dicumila) (x).....	42
Figura 10. FRR das amostras SOP-MMM pura e extrusadas com diferentes teores dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) (○) e B (peróxido de dicumila) (x).....	42
Figura 11. FRR das amostras FIL-AMM pura e extrusadas com diferentes teores dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) (○) e B (peróxido de dicumila) (x).....	43
Figura 12. Viscosidade complexa em função da freqüência das amostras INJ-BMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c), 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	44
Figura 13. Viscosidade complexa em função da freqüência das amostras SOP-MMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c), 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g)	

dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	45
Figura 14. Viscosidade complexa em função da frequência das amostras FIL-AMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c), 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	45
Figura 15. Módulo de armazenamento em função da frequência das amostras INJ-BMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c) , 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	47
Figura 16. Módulo de armazenamento em função da frequência das amostras SOP-MMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c) , 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	48
Figura 17. Módulo de armazenamento em função da frequência das amostras FIL-AMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c) , 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	48
Figura 18. Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência das amostras INJ-BMM pura (a) e extrusadas com 0,001pcp (b,c), 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	50
Figura 19. Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência das amostras SOP-MMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c) , 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	51
Figura 20. Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência das amostras FIL-AMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c), 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	52
Figura 21. Módulos de perda (G'') em função dos módulos de armazenamento (G') das amostras INJ-BMM, SOP-MMM e FIL-AMM puras e extrusadas com 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	53
Figura 22. Viscosidades aparentes em função das taxas de cisalhamento das amostras INJ-BMM, SOP-MMM e FIL-AMM puras e extrusadas com 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Tempo de meia-vida em diferentes temperaturas do 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano e do peróxido de dicumila.....	10
Tabela 2. Características das amostras de PEAD.	28
Tabela 3. Teores de peróxidos utilizados: A = 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano; B = peróxido de dicumila.	29
Tabela 4. Temperaturas usadas nas extrusões reativas.....	30
Tabela 5. Índice de polidispersividade (PI) das amostras de PEAD pura e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	46
Tabela 6. Índices da lei das potências das amostras de PEAD pura e extrusadas 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	55
Tabela 7. Taxas de cisalhamento críticas em função das taxas de cisalhamento das amostras FIL-AMM pura e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	56
Tabela 8. Propriedades térmicas das amostras de PEAD pura e extrusadas 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	58
Tabela 9. Módulo de flexão das amostras de PEAD puras e extrusadas com 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	59
Tabela 10. Tensão de escoamento das amostras INJ-BMM, SOP-MMM e FIL-AMM puras e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	60
Tabela 11. Resistência ao impacto Charpy das amostras INJ-BMM pura e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	61
Tabela 12. Resistência ao tensofissuramento das amostras INJ-BMM pura e extrusadas 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	61
Tabela 13. Valores de \bar{M}_w , \bar{M}_n , \bar{M}_z e \bar{M}_w/\bar{M}_n das amostras de PEAD pura e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	63

Tabela 14. Fração gel das amostras de PEAD pura e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	64
Tabela 15. Propriedades organolépticas das amostras de PEAD pura e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

DBTDL - Dibutil dilaureato de estanho
DCP – Peróxido de dicumila
DSC – Calorimetria Diferencial de Varredura
FRR – Razão da Taxa de Fluidez
G – Módulo de cisalhamento
G' – Módulo de armazenamento
G'' – Módulo de perda
G_c – Módulo de cruzamento
HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Resolução
IR – Espectroscopia no Infravermelho
L/D – Relação entre comprimento e diâmetro da rosca da extrusora
MFR – Melt Flow Rate (taxa de fluidez)
 \bar{M}_c – Massa molar crítica para entrelaçamento de uma cadeia linear
 \bar{M}_n – Massa molar numérica média
 \bar{M}_w – Massa molar ponderal média
MWD – Distribuição de massas molares
 \bar{M}_z – Massa molar média
n – Índice de potências
pcp – Partes por cem partes
Pd – Polidispersividade obtida por SEC
PEAD – Polietileno de Alta Densidade
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
PELBD – Polietileno Linear de Baixa Densidade
PETA - Pentaeritritol triacrilato
PI – Índice de polidispersividade obtido por reometria rotacional
PVC – Poli (cloreto de vinila)
SEC – Cromatografia de Exclusão por Tamanho
TAIC - Trialil isocianurato ou trialil-s-triazina-2,4,6 (1H, 3H, 5H)-triona
T_c – Temperatura de cristalização
T_f – Temperatura de fusão

UV - ultravioleta

X_c - Percentual de cristalinidade

ΔH_f - Calor de fusão

ΔH_f^o - Calor de fusão do padrão de polietileno 100 % cristalino

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

η_o - Viscosidade na taxa de cisalhamento zero

η - Viscosidade

τ - Tensão de cisalhamento

ω_c - Frequência de cruzamento

RESUMO

A extrusão reativa do polietileno de alta densidade (PEAD) em presença de peróxidos orgânicos pode promover sua reticulação, provocando mudanças em suas propriedades. Isto deve-se à capacidade do peróxido orgânico de abstrair hidrogênios secundários e terciários da cadeia, podendo assim formar os radicais livres necessários à ocorrência da reticulação. Neste trabalho, amostras de pó de PEAD produzido com catalisador Ziegler-Natta, para utilização em processamento por injeção, sopro ou extrusão de filmes, foram extrusadas com o peróxido de dicumila e o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano em teores de 0,001 a 0,08 pcp. Os produtos obtidos foram caracterizados quanto a suas taxas de fluidez (MFR), densidades, propriedades reológicas, físicas e mecânicas. Para a avaliação reológica foram analisadas as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento e determinadas as taxas de cisalhamento críticas, ambas no reômetro capilar. O comportamento viscoelástico foi avaliado pelos módulos de armazenamento e de perda e pela viscosidade complexa. A massa molar e sua distribuição foram determinadas por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC). O percentual de reticulação foi verificado pela determinação do teor de material de solúveis em xileno. As propriedades mecânicas analisadas foram resistência à tração, à flexão, ao tensofissuramento e módulo de elasticidade. As propriedades analisadas foram relacionadas às estruturas dos produtos resultantes da extrusão reativa.

Verificou-se que a extrusão reativa do PEAD com peróxidos orgânicos originou resinas com distribuição de massas molares mais larga, caráter mais pseudoplástico e com comportamento do fundido mais elástico do que as resinas não modificadas por peróxido. A reologia, dentre as técnicas analíticas utilizadas, apresentou maior sensibilidade às mudanças estruturais decorrentes da extrusão reativa. A extrusão reativa com peróxidos originou resinas com propriedades mecânicas diferenciadas, havendo incremento na resistência ao impacto Charpy e ao tensofissuramento e diminuição no módulo de elasticidade comparativamente às resinas não modificadas. A resistência à tração não apresentou variações

significativas entre as resinas modificadas e as não modificadas. O peróxido que se mostrou mais eficiente na extrusão reativa foi o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano.

ABSTRACT

Reactive extrusion of the high density polyethylene (HDPE) with organic peroxides may promote crosslinking, and therefore, changing of its properties. This takes place due to the peroxide capacity of abstraction of secondary and tertiary hydrogens of the polymeric chain and, therefore, the yield of the free radicals which are needed to the crosslinking reaction. In this work, HDPE powder samples produced with Ziegler-Natta catalyst for use in injection moulding, blow moulding and film extrusion applications were extruded with dicumyl peroxide and 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxide)-hexane in concentrations from 0,001 phr to 0,08 phr. Obtained products had its melt flow rates (MFR), densities and rheological, physical and mechanical properties determined. For rheological evaluation it were analyzed the viscosities as a function of the shear rates and it were determined the critical shear rates, both in the steady state rheometer. The viscoelastic behaviour was evaluated by the determination of the storage and loss moduli and complex viscosity. Molar weight and molar weight distribution were determined by size exclusion chromatography (SEC). Crosslinking rate was verified by xylene soluble fraction determination. Mechanical properties analyzed were flexural modulus, tensile strength, Charpy impact resistance and stress cracking resistance. All these properties were correlated to the structure of the products obtained from reactive extrusion.

It was verified that the reactive extrusion of the HDPE with organic peroxides yielded resins with broader molar weight distribution, more pseudoplastic character and more elastic behaviour of the melt than the non-modified resins. Rheology, among the analytical methods used, was the one that showed more sensibility to the structural changes resulted from reactive extrusion. Reactive extrusion with organic peroxides yielded differentiated mechanical properties resins, with increasing in the Charpy impact and stress cracking resistance and decreasing in the elasticity modulus, except tensile properties, which had not showed significant variations when comparing modified and non modified resins. The most efficient peroxide in the reactive extrusion was the 2,5-dimethyl-2,5-di(t-butylperoxi)-hexane.

1 INTRODUÇÃO

Os polietilenos têm como atrativos o baixo custo, facilidade de processamento e normalmente boas propriedades físicas e elétricas, características que propiciam a crescente utilização dos mesmos. Novas aplicações têm sido encontradas como resultado de melhorias em propriedades como estabilidade térmica dimensional, resistência ao impacto, à propagação de chamas e às intempéries. Tais melhorias podem ser obtidas através de modificações na estrutura do polietileno, com a utilização de blendas ou pela adição de cargas. Uma importante modificação na estrutura do polietileno é obtida pela reticulação, realizada desde a década de 70 pela indústria de transformação para utilização em uma série de aplicações comerciais, como recobrimento de cabos elétricos, espumas reticuladas, filmes multicamadas para embalagens, artigos termoencolhíveis, roto-moldagem e tubulação para aquecimento de pisos e água quente residencial [1]. Esta modificação estrutural leva a mudanças na processabilidade e nas propriedades mecânicas, térmicas, elétricas e reológicas dos produtos originais.

A reticulação do polietileno consiste na ligação química entre as suas cadeias. Esta ligação ocorre pela combinação de macrorradicais originados pela abstração de hidrogênio da cadeia. A formação dos macrorradicais deve-se à ação de radicais livres provenientes da decomposição termoquímica de peróxidos orgânicos ou da irradiação do polietileno. Os polietilenos normalmente utilizados na obtenção de produtos reticulados são os produzidos com catalisador Phillips que, por possuírem maior teor de grupos vinílicos do que os produzidos com catalisador Ziegler-Natta, apresentam maior rendimento na reticulação.

Na literatura encontram-se vários trabalhos que tratam da extrusão reativa de peróxidos orgânicos com polietilenos produzidos com catalisador Phillips ou Ziegler-Natta [2, 3, 4]. Entretanto, não foi encontrado um estudo comparativo entre as extrusões reativas de peróxidos orgânicos com polietilenos de alta densidade

produzidos com catalisador Ziegler-Natta para processamento por injeção, sopro ou extrusão.

Apesar de atualmente o mercado brasileiro para polietilenos reticulados ser incipiente [5], a perspectiva de desenvolvimento destas aplicações e o consequente interesse das indústrias são fatores determinantes para o estudo da correlação entre estrutura e propriedades destes materiais.

Assim sendo, neste trabalho, foram verificadas as relações entre estrutura e as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas dos produtos obtidos por extrusão reativa de peróxidos orgânicos com polietilenos de alta densidade produzidos com catalisador Ziegler-Natta para processamento por injeção, sopro ou extrusão.

As amostras de PEAD produzidas com catalisador Ziegler-Natta foram selecionadas por abrangerem uma ampla faixa de massa molar (79.000 g/mol a 170.000 g/mol), compreendendo resinas utilizadas para injeção, com baixa massa molar, para sopro, com massa molar média e resinas para filme, com alta massa molar.

Os peróxidos foram selecionados por serem os mais comumente utilizados para a reticulação de PEAD. Para evitar riscos de danos ao equipamento no qual foi realizada a extrusão reativa, o teor máximo de peróxido foi de 0,08 pcp. Uma comparação entre os peróxidos utilizados também foi realizada a fim de verificar qual deles é o mais eficiente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O primeiro polietileno produzido comercialmente foi o polietileno de baixa densidade (PEBD), fabricado pela ICI, Inglaterra, em 1937, através da polimerização de etileno na presença de oxigênio, combinando altas pressões e temperaturas [6,7]. O PEBD, produzido até hoje, apresenta densidades típicas entre 0,915 e 0,930 g/cm³, as quais refletem a presença de ramificações na cadeia polimérica. Na década de 50, a Phillips Petroleum, nos Estados Unidos, utilizando catalisador de óxido de cromo suportado em sílica, e a Hoechst, na Alemanha, utilizando sistema catalítico de compostos derivados de metais de transição, como o TiCl₄, combinados com organometálicos, como o trietilalumínio, produziram o polietileno de alta densidade (PEAD), com pouca ou nenhuma ramificação, com densidades entre 0,945 e 0,960 g/cm³ [6,7]. Na década de 70 surge também o polietileno linear de baixa densidade (PELBD), produzido pela Union Carbide [8], com densidade próxima a do PEBD mas com poucas ramificações, pois trata-se de um copolímero do etileno com uma α -olefina [6,7].

2.1 APLICAÇÕES DOS POLIETILENOS RETICULADOS

Os polietilenos são excelentes isolantes elétricos possuindo constante dielétrica 2,3, valor baixo em comparação a outros materiais utilizados para esta aplicação, como por exemplo borracha butílica e PVC, que apresentam constantes dielétricas de 4,0 e 5,0 respectivamente. Além disso, o polietileno é leve, tem boas propriedades mecânicas e apresenta resistência química e à umidade. Porém, sua utilização no revestimento e isolamento de cabos é limitada devido à perda de suas propriedades mecânicas quando utilizado em temperaturas iguais ou superiores a 110°C, temperaturas atingidas em caso de curto-circuito. Essa limitação impede seu uso no isolamento de cabos de alta voltagem (1 kV e acima), a menos que haja no sistema uma proteção contra curto-circuito e sobrecarga, de modo a eliminar qualquer possibilidade de elevação excessiva da temperatura do condutor. A

reticulação dos polietilenos permite que os mesmos sejam utilizados nessas temperaturas, sem que haja interferência em suas propriedades elétricas, mecânicas e químicas, não exigindo nesse caso proteção contra curto-circuito e sobrecarga. Para esta aplicação são utilizados tanto os polietilenos de cadeia ramificada quanto os de cadeia linear [9]. O uso dos polietilenos reticulados em embalagens é restrito a filmes multicamadas, nos quais a reticulação por radiação de uma ou mais camadas, pode promover aumento da sua resistência à temperatura, da resistência da solda, da resistência ao impacto e ao rasgo e um controle na retração das camadas. A reticulação em termoencolhíveis promove estabilidade na forma tanto na expansão quanto na retração, também fazendo o material mais elástico e com taxa de retração aumentada. Na produção de espumas reticuladas, o polietileno é reticulado anteriormente à expansão, pelo uso de peróxido ou radiação, sendo que a espuma é produzida pela ação de um agente de expansão ou por impregnação de gás nitrogênio. Entre as vantagens de reticulação antes da expansão podem ser citadas a uniformização da estrutura da célula fechada produzida, fazendo com que melhorem as propriedades mecânicas, aumente a resistividade térmica e seja reduzida a taxa de transporte de líquidos e vapores [7].

Os principais parâmetros para o projeto de tubos plásticos são temperatura e pressão de operação, fator de segurança, fluido ou gás a ser contido nos tubos e as características do ambiente onde será disposto. As principais áreas de aplicação para tubos produzidos com polietilenos reticulados são o aquecimento de ambientes com a utilização de tubulação de água quente sob o piso e tubulação de água quente residencial, cujas temperaturas e pressões de trabalho variam de 50 a 95°C e de 2 a 3 bar respectivamente. A grande limitação dos polietilenos nesta aplicação é a fluência destes a temperaturas elevadas, o que reduz a resistência à pressão interna. A resistência à fluência (creep) pode ser aumentada com a reticulação, o que retarda a diminuição da espessura das paredes e, conseqüentemente, aumenta a resistência à pressão interna dos tubos em temperaturas elevadas [9].

2.2 PROCESSOS DE RETICULAÇÃO DOS POLIETILENOS

A reticulação dos polietilenos pode ser radioquímica, fotoquímica, por hidrólise do polímero graftizado com grupos funcionais reativos ou termoquímica [10].

A reticulação radioquímica acontece quando o polietileno em estado sólido é exposto a radiações ionizantes, sendo mais utilizada a radiação γ . Este tipo de reticulação acontece principalmente nas regiões amorfas. O processo de irradiação pode ser realizado sob duas condições distintas: em presença ou em ausência de oxigênio (a vácuo). No processo em presença de oxigênio o polietileno torna-se heterogêneo como resultado da cinética de oxidação por difusão não controlada e das taxas de dosagem de radiação. Neste caso, a oxidação promove quebra de cadeia em uma camada superficial do produto acabado, cuja profundidade depende diretamente da taxa de dosagem da radiação e tem ação crítica na formação de trincas e na propagação destas. Além da quebra de cadeia há ocorrência de reticulação, porém em uma região interna da amostra.

Já no processo em ausência de oxigênio ou irradiação anaeróbica, verifica-se somente a ocorrência de reticulação. A reticulação do PEAD em estado sólido por irradiação ionizante (radiação γ) produz mudanças morfológicas, como destruição do cristalito, que influenciam no seu comportamento mecânico.

A reticulação fotoquímica do PEAD ocorre quando o mesmo é exposto à radiação ultravioleta (UV) em presença de fotoiniciadores e agentes de reticulação. Vários fatores afetam o processo de reticulação, como tipo e teor do fotoiniciador, temperatura e tempo de irradiação e intensidade da radiação.

Os fotoiniciadores formam radicais e podem ser divididos em dois grupos: os que sofrem fotofragmentação (hexaclorobenzeno, 4-acetilbifenil, Sandoray®, etc) e aqueles que abstraem hidrogênio estando em estado excitado (benzofenona e seus derivados, derivados da antraquinona, etc).

Para que ocorra a reticulação do PEAD é essencial que os radicais formados na cisão homolítica da cadeia do polietileno ou por abstração do hidrogênio sejam capazes de abstrair o hidrogênio de outras cadeias do polietileno com eficiência suficiente para produzir macrorradicais. A solubilidade e a miscibilidade do fotoiniciador no polímero também são fatores que devem ser considerados.

Quando o PEAD é irradiado em temperaturas próximas a sua temperatura de fusão, o grau de reticulação aumenta porque nestas temperaturas a mobilidade das cadeias é maior e o PEAD é transparente, o que facilita a penetração da radiação UV. Quando a intensidade da radiação UV é alta, a concentração de radicais é tão alta que ocorrem reações laterais, como quebra de cadeia, o que diminui a eficiência da reticulação [10].

A reticulação por hidrólise do polímero graftizado com grupos funcionais reativos envolve três etapas [9,11] e pode ser visualizada na Figura 1. A primeira etapa consiste em incorporar grupos funcionais reativos à cadeia do PEAD por copolimerização ou por graftização química. Os compostos químicos mais utilizados comercialmente na graftização das poliolefinas são os que possuem o grupamento vinil-silano, como por exemplo o vinil-trimetoxi-silano e a reação é conduzida no estado fundido. Na segunda etapa o PEAD graftizado com vinil-silano é exposto ao contato com umidade, a qual hidrolisa os grupos silano. Na terceira etapa, os grupos silano hidrolisados nas moléculas adjacentes condensam para formar ligações intermoleculares.

Este processo assemelha-se à reticulação termoquímica pois os grupos silano são convertidos em pontos de reticulação. A taxa de reticulação é determinada pela umidade do sistema e pela concentração do catalisador (dibutil dilaurato de estanho - DBTDL), incorporado na terceira etapa do processo para acelerar a reticulação [9].

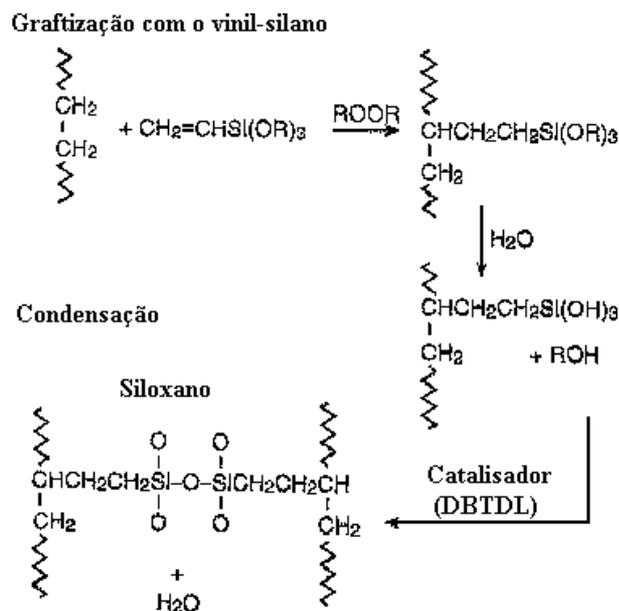


Figura 1. Mecanismo de reticulação por hidrólise do PEAD graftizado com vinil-silano.

Entre os processos de reticulação, a termoquímica, envolvendo formação de radicais livres a partir de peróxidos orgânicos é a que apresenta maior aplicação industrial e comercial. A reticulação termoquímica na presença de peróxidos orgânicos é obtida através de reação em estado fundido. Os peróxidos usados no processo sofrem cisão homolítica na faixa de temperatura de fusão do PEAD, gerando radicais livres que atuam como iniciadores. Os radicais livres formados abstraem hidrogênios secundários ou terciários da cadeia do PEAD, formando assim macrorradicais poliméricos. A reticulação ocorre pela combinação dos macrorradicais [10].

A reação pode ser conduzida em extrusoras (extrusão reativa), câmaras de misturas (*melt mixing*) e em prensas hidráulicas sob ação de calor e pressão, sendo a extrusão reativa o método mais comumente utilizado. Durante o processo reativo, reações de degradação como cisão de cadeia e desproporcionamento ocorrem em função da temperatura. Estas reações competem com a reação de combinação que produz a reticulação.

Além dos peróxidos, compostos químicos chamados de coagentes também podem ser adicionados, com a finalidade de aumentar a eficiência da reação de reticulação, pois previnem a formação das reações de degradação do polietileno. Podem ser utilizados como coagentes de reticulação ácidos e ésteres acrílicos, acrilonitrila, dienos, dialilftalatos, trialilcianurato e outros.

2.3 RETICULAÇÃO TERMOQUÍMICA DO PEAD

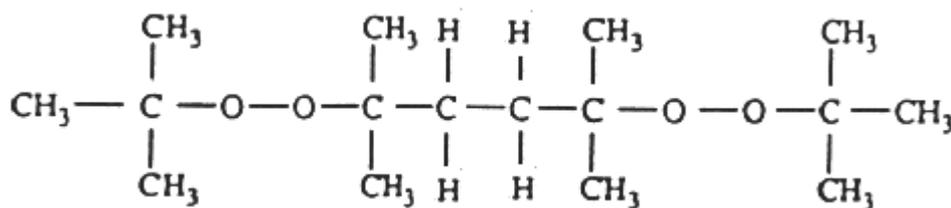
Inúmeros trabalhos sobre reticulação dos polietilenos (PEAD, PEBD e PELBD) nas mais variadas condições foram desenvolvidos ao longo dos tempos [1,2,3,4,]. A maioria desses procura identificar a reticulação e verificar sua influência sobre as propriedades dos polietilenos. Fatores que influenciam a reticulação termoquímica do PEAD, como tipos de peróxidos, dispersão e tempo de meia-vida, sub-produtos da decomposição destes, grau de reticulação, reações envolvidas, ocorrência de reações laterais e etapas do processo serão abordados neste capítulo.

2.3.1 Peróxidos utilizados como agentes de reticulação

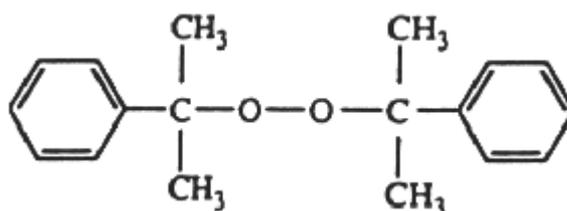
As diferentes temperaturas de decomposição dos peróxidos são fatores determinantes na escolha do peróxido para determinada aplicação. A faixa de temperatura de decomposição dos peróxidos inicia em torno de 0°C e pode se estender a aproximadamente 200°C. Outros fatores importantes que devem ser considerados na escolha do peróxido a ser utilizado são o polímero a ser reticulado e as condições do processo.

Dentre os principais peróxidos utilizados na reticulação termoquímica do PEAD estão o 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano-3, o peróxido di-t-butil, o bis-(t-butil-peroxiisopropil)benzeno, o 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano (Figura 2. a.) e o peróxido de dicumila (DCP, Figura 2. b). O DCP é o mais utilizado pois sofre cisão homolítica a uma taxa de decomposição razoável sem se decompor na

temperatura de trabalho normalmente usada nos processos de transformação de polietilenos ^[12].



(a)



(b)

Figura 2. Estruturas químicas do (a) 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano e do (b) peróxido de dicumila.

A eficiência da reticulação entre peróxidos foi investigada por Bremner e Rudin [13], que compararam o peróxido de dicumila, o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano-3 e o α - α -bis(t-butilperoxi)-p-diisopropilbenzeno, analisando o módulo de armazenamento dos produtos obtidos na extrusão reativa destes com o PELBD. Os autores verificaram que o peróxido de dicumila e o α - α -bis(t-butilperoxi)-p-diisopropilbenzeno apresentaram praticamente a mesma eficiência, tendo ambos ocasionado aumento similar no módulo de armazenamento. O pior desempenho foi obtido pelo 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano-3.

Callais e Kazmierczak [14] compararam a eficiência do 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano e do peróxido de dicumila (DCP) baseando-se na influência destes na taxa de fluidez e no percentual de graftização do anidrido maleico nos produtos obtidos por extrusão reativa, observando uma maior eficiência do primeiro.

2.3.2 Dispersão e tempo de meia-vida dos peróxidos

Um importante fator no processo de modificação do polietileno com peróxidos é a dispersão uniforme destes no polímero a ser modificado. Como pequenas quantidades de peróxidos originam mudanças significativas nas características finais do polímero, normalmente na extrusão reativa são usados compostos com 20 % a 40 % de peróxidos em carbonato de cálcio ou outra carga mineral, a fim de se obter resultados consistentes. Além disso, uma mudança consistente na estrutura do polímero requer que todo o peróxido adicionado seja decomposto. O melhor modo de assegurar-se a completa decomposição do peróxido é utilizar um tempo de residência do material na extrusora equivalente a seis tempos de meia-vida de decomposição do primeiro. O tempo de meia-vida de um peróxido a uma dada temperatura é o tempo necessário nesta temperatura para que a concentração de oxigênio ativo do peróxido seja reduzida à metade [15].

Na Tabela 1 estão mostrados os tempos de meia-vida dos peróxidos utilizados neste trabalho a várias temperaturas e o tempo de residência necessário para assegurar que o peróxido sofra decomposição [16].

Tabela 1. Tempo de meia-vida em diferentes temperaturas do 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano e do peróxido de dicumila.

Temperatura °C	Peróxido	Tempo de meia-vida s	Tempo de residência (meia-vida x 6) s
180	2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano	68	408
190		28	168
200		12	72
210		5	30
220		2	12
180	Peróxido de dicumila	50	300
190		20	120
200		9	54
210		4	24
220		2	12

2.3.3 Subprodutos da decomposição dos peróxidos

Os subprodutos gerados a partir da decomposição dos peróxidos são voláteis e um acúmulo destes na extrusora e suas proximidades é potencialmente perigoso. Os produtos da decomposição do peróxido de dicumila a 170°C são o metano

(1,09 mmol/mol), o fenil-isopropanol(0,90 mmol/mol), a acetofenona (1,08 mmol/mol) e a água ($\pm 0,01$ mmol/mol). São também subprodutos da sua decomposição alfa-metil-estireno, dimetil-benzil-álcool, etano, dióxido de carbono, t-butanol, benzeno, ácido benzóico, trimetil ciclohexanona e diacetil benzeno. Os subprodutos do 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano são o metano, etano, eteno, acetona e t-butil-álcool [12].

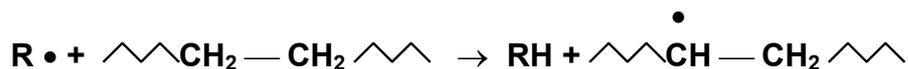
2.3.4 Reações envolvidas no processo de reticulação

De modo geral, uma vez que os reagentes estão misturados e a temperatura é suficiente para que a reação de reticulação ocorra, esta irá ocorrer por vários mecanismos dependendo da natureza química do sistema. Primeiramente, haverá um aumento nas ramificações com correspondente aumento na massa molar e viscosidade. Ramificações unindo duas moléculas do polímero tornam-se pontos de reticulação, estabelecendo uma rede tri-dimensional ou gel. O ponto em que isso ocorre é chamado de ponto de gelificação. O gel é um material borrachoso, mas normalmente ainda contém polímero solúvel. Um maior grau de reticulação dificulta a formação dos cristalitos, levando este material à vitrificação, isto é, a conversão a um material vítreo rígido [17].

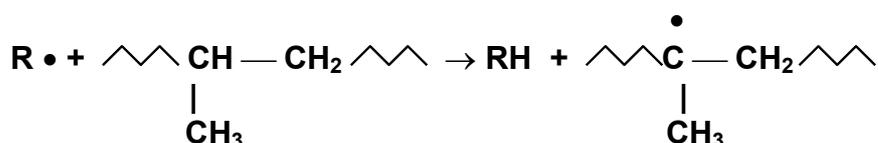
O processo de reticulação envolve as etapas de formação de radicais livres (iniciação), de cisão de cadeia e abstração intra e intermolecular (propagação) e de ramificação ou reticulação (terminação) [18].

Na primeira etapa (iniciação) ocorrem as reações de formação de radicais livres e abstração de átomos de hidrogênio para a formação de radicais poliméricos. Os radicais livres são formados pela decomposição térmica dos peróxidos. O 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano decompõe-se originando quatro radicais livres $\text{CH}_3 \bullet$ (Figura 3) enquanto o peróxido de dicumila (Figura 4) origina dois radicais livres $\text{CH}_3 \bullet$ [13]:

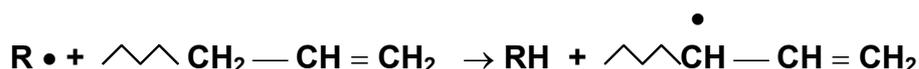
A abstração de hidrogênio da cadeia polimérica pelos radicais formados na decomposição térmica dos peróxidos (radicais $\text{CH}_3 \bullet$, identificados nas reações de iniciação como $\text{R} \bullet$) origina radicais poliméricos secundários (Equação 1). Quando a abstração ocorre no carbono ramificado há a formação de radicais poliméricos terciários (Equação 2). A abstração do hidrogênio alílico pode ocorrer na extremidade da cadeia (Equação 3), ou no meio desta (Equações 4 e 5).



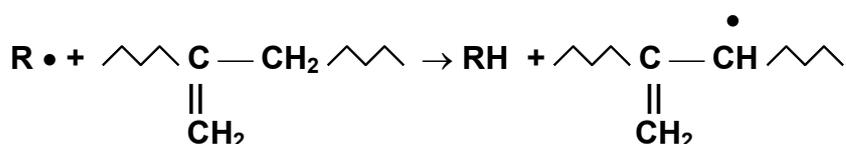
Equação 1 - Formação de radicais poliméricos secundários.



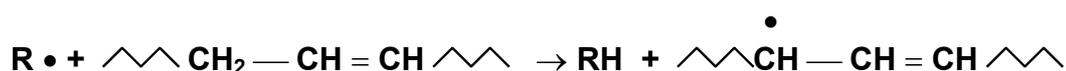
Equação 2 - Formação de radicais poliméricos terciários.



Equação 3 - Abstração do hidrogênio alílico na posição terminal.

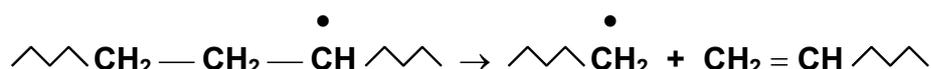


Equação 4 - Abstração do hidrogênio alílico no meio da cadeia.

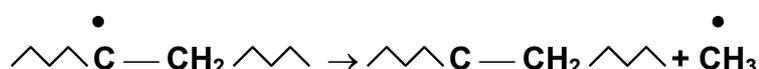


Equação 5 - Abstração do hidrogênio no meio da cadeia.

A segunda etapa (propagação) envolve as reações de cisão de cadeia (Equações 6), cisão da ramificação (Equação 7) e abstração intra (Equação 8) e intermolecular (Equação 9).

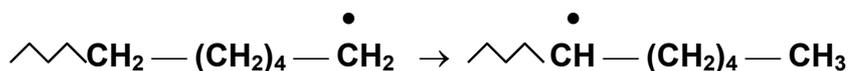


Equação 6 - Cisão da cadeia no carbono beta relativamente ao radical livre.

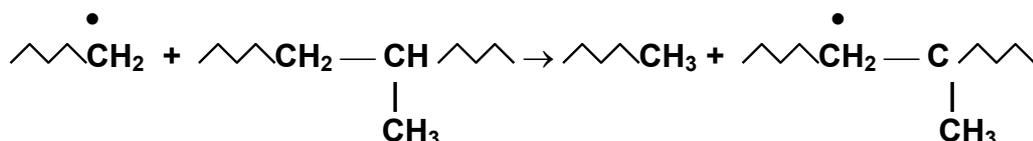




Equação 7 - Cisão da ramificação no carbono beta relativo ao ponto ramificado.

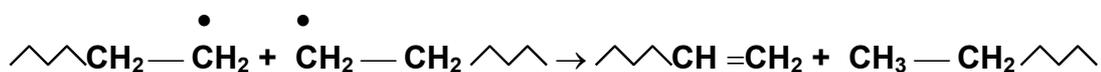


Equação 8 - Abstração intramolecular.

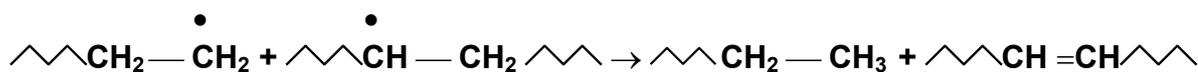


Equação 9 - Abstração intermolecular.

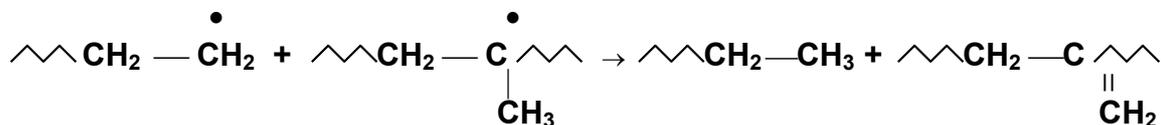
A terceira etapa (terminação) envolve reações de desproporcionamento e de combinação, que levam à reticulação do polímero. As reações de terminação por desproporcionamento podem ocorrer entre radicais primários (Equação 10), entre primários e secundários (Equação 11) e entre primários e terciários (Equação 12).



Equação 10 - Reações de desproporcionamento entre radicais primários.

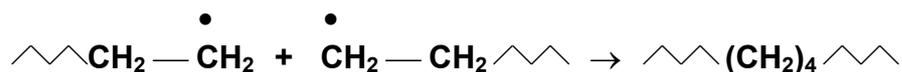


Equação 11 - Reações de desproporcionamento entre radicais primários e secundários.

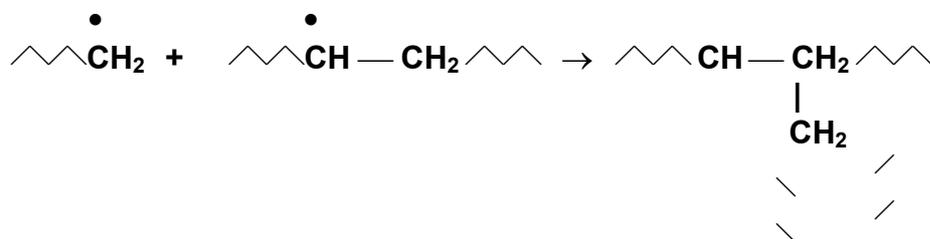


Equação 12 - Reações de desproporcionamento entre radicais primários e terciários.

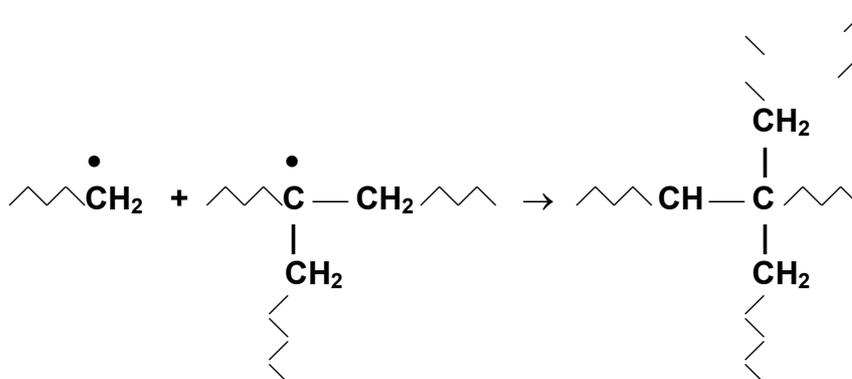
As reações de terminação por combinação podem ocorrer entre radicais primários com conseqüente extensão de cadeia (Equação 13), entre radicais primários e secundários (Equação 14), primários e terciários (Equação 15) e alílicos e primários (Equação 16) originando ramificação ou reticulação.



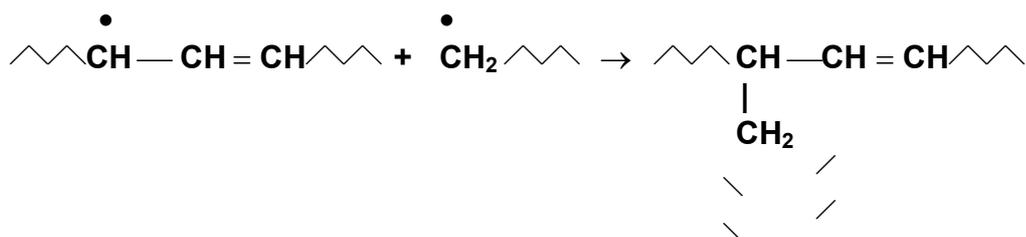
Equação 13 - Reações de combinação entre radicais primários originando extensão de cadeia.



Equação 14 - Reações de combinação entre radicais primários e secundários originando ramificação ou reticulação.



Equação 15 - Reações de combinação entre radicais primários e terciários originando ramificação ou reticulação.



Equação 16 - Reações de combinação entre radicais alílicos e primários originando ramificação ou reticulação.

2.3.5 Etapas do processo

O processo de reticulação termoquímica do PEAD é dividido em duas etapas básicas: a mistura e a reação.

2.3.5.1 Mistura

A mistura pode ser efetuada de duas maneiras, conforme descrito a seguir:

a) Mistura seca: o PEAD, preferencialmente em pó, o peróxido e o coagente (se for utilizado) encontram-se em fase sólida. Normalmente é realizada em tambores misturadores rotativos, em tempos que variam de 10 a 20 minutos.

b) Mistura úmida: utiliza-se o peróxido líquido ou dissolvido em solventes como metanol ou ciclohexano. Também é realizada em tambores misturadores rotativos. O tempo de mistura quando se utiliza peróxidos líquidos é igual ao utilizado para peróxidos sólidos. Misturas que utilizam o peróxido dissolvido em solventes têm um tempo de mistura que varia de 24 a 48 horas, pois depende da evaporação total do solvente. Embora o tempo de mistura seja muito maior quando comparado à mistura seca, a mistura úmida apresenta a vantagem de possibilitar uma distribuição mais uniforme do peróxido na resina.

Andreopoulos e Kampouris [19], diferentemente dos processos citados acima, efetuaram a mistura do polímero e do peróxido em uma câmara de mistura em condições que não permitiam a reticulação (120°C por 5 minutos). A reação de reticulação foi posteriormente conduzida em moldagem por compressão a 160°C.

2.3.5.2 Reação

A reação pode ser realizada das seguintes maneiras, descritas a seguir:

a) Extrusão reativa: as reações podem ser conduzidas tanto em extrusora com rosca simples quanto em extrusora com rosca dupla. As temperaturas de reação variam de 200°C a 230°C e o máximo teor de peróxido utilizado não passa de 1% em massa.

A grande vantagem da extrusão reativa é sua maior aplicação industrial quando comparada aos demais processos.

b) Mistura fundida (*melt mixing*): as reações são conduzidas em câmaras de misturas, por exemplo, Plasticorder PVL 151 Brabender, Plasticorder PL 3S Brabender e Rheomix Haake. As temperaturas de reação variam entre 160 e 200°C e os teores de peróxido variam de 0,25 a 3,0 pcp.

As reações de reticulação por "*melt mixing*" apresentam como vantagens o menor volume de material necessário do que na extrusão reativa, o que restringe seu uso a laboratórios, e a possibilidade de acompanhamento do torque da mistura fundida (PEAD + peróxido) durante a reação, o que permite verificar algum indício de reticulação.

c) Moldagem por compressão: As reações são conduzidas em molde sob ação de calor e pressão, fornecidos por prensa hidráulica, na faixa de temperatura de 170°C a 210°C sob pressão na faixa de 2000 a 2400 psi e o máximo teor de peróxido utilizado não passa de 1,2% em peso. Normalmente este método é utilizado em laboratórios para a confecção de corpos de prova.

Este processo apresenta como vantagens a necessidade de menor volume de material do que na extrusão reativa, a ausência de ação cisalhante, a qual colaboraria na degradação do material, além do produto já encontrar-se moldado ao término da reação, facilitando seu uso em ensaios posteriores.

2.3.6 Ocorrência de reações laterais

Segundo Harlin e Heino [4], que estudaram a extrusão reativa do 2,5-dimetil-2,5-di-t-butil-peroxi-hexano com resinas de PEAD produzidas com catalisador Phillips e com catalisador Ziegler-Natta, as reações termoquímicas durante o processo de reticulação envolvem a competição entre reações de cisão de cadeia e de combinação. Ambas são controladas pela temperatura e iniciadas pela formação de radicais livres, podendo ser classificadas em três categorias: adição por extensão de cadeia ou reticulação, cisão de cadeia e oxidação.

Segundo os autores, nas condições de teste por eles utilizadas, adição e cisão são reações que competem em temperaturas abaixo de 260°C, mas acima de 280°C a degradação por desproporcionamento é dominante e a cisão é mais rápida do que a adição. A 180°C, ocorre uma reticulação lenta, porém temperaturas de 220°C aceleram o processo. Um aumento adicional para 240°C incrementa reações de cisão, que ocorrem em alta velocidade. Os autores afirmam que o oxigênio tem efeito catalítico na degradação e cisão, pela formação de oxirradicais de fim de cadeia e de produtos oxidados, fazendo com que a massa molar e a possibilidade de adição por extensão de cadeia decresçam.

2.3.7 Grau de reticulação

O grau de reticulação do PEAD é diretamente proporcional à fração gel do PEAD reticulado, logo, a determinação da concentração de gel nos produtos das reações é de extrema importância na análise do rendimento da reação de reticulação. A análise da concentração de gel consiste na determinação da fração insolúvel (%) presente no PEAD reticulado. O método de determinação varia no que diz respeito às formas de solubilização, porém o mais comum é o método de Kampouris e Andreopoulos [20] que utiliza extração com xileno à temperatura de ebulição por 8 horas. Ensaio de taxa de fluidez, SEC (\bar{M}_n , \bar{M}_w e \bar{M}_w / \bar{M}_n) e reologia também contribuem para determinação indireta do grau de reticulação do PEAD.

2.4 ESTRUTURAS DO PEAD E DO PEAD RETICULADO

A estrutura mais simples que o polietileno pode apresentar é a de uma cadeia completamente linear de unidades $-\text{CH}_2-$. Os polietilenos produzidos por processos de baixa pressão tem estruturas moleculares muito próximas a cadeias completamente lineares. Isso leva a um empacotamento quase total das moléculas, permitindo um aumento considerável de densidade e uma maior rigidez do que no caso das moléculas ramificadas do polietileno obtido por processo de alta pressão. Devido ao seu comprimento, as moléculas do polímero se enrolam e se entrelaçam

umas às outras e isso impede a sua cristalização, havendo, portanto, áreas desordenadas entre os cristalitos. A Figura 5 mostra as estruturas lamelares de polietilenos discutidas por Hendra, Peacock e Willis [21]. Esses autores concluíram ser mais adequado o modelo proposto por Flory (Figura 5 - a).

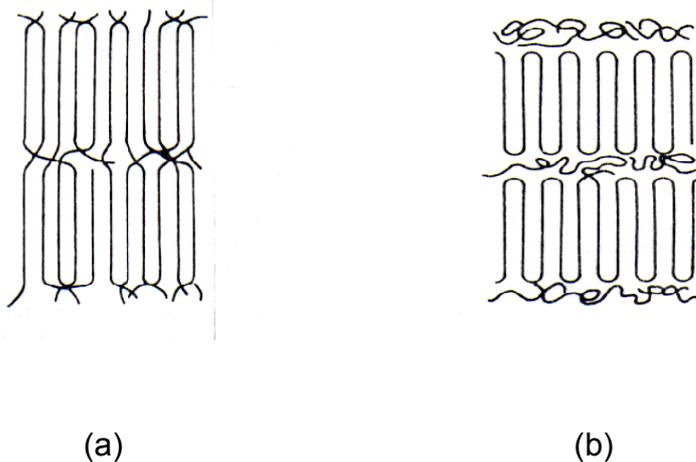


Figura 5. Modelo de cristalização da estrutura lamelar proposto por Flory (a) e modelo de cristalização da estrutura lamelar "cadeia dobrada" (b).

As regiões onde as cadeias estão arranjadas em forma paralela são cristalinas, enquanto que as regiões desordenadas são amorfas. A presença de ramificação inibe a cristalização. Dessa forma, os polietilenos de baixa densidade apresentam cristalinidade em torno de 30 a 40 % e os de alta densidade em torno de 75 a 95 %.

Sajkiewicz e Phillips [22], ao estudarem a reação de polietilenos lineares de baixa densidade com o peróxido de dicumila, concluíram que para polietilenos lineares com até 16 grupos metila / 1000 C, os carbonos terciários são prováveis pontos para a ocorrência de acoplamentos de reticulação e que quanto maior o tamanho da cadeia, maior a possibilidade de reticulação.

O PEAD obtido com catalisadores tipo Phillips tem maior possibilidade de reticulação que o PEAD obtido com catalisadores tipo Ziegler-Natta, pois contém maior número de grupos vinílicos [23]. O PEAD obtido com catalisador Ziegler-Natta

tem tendência a sofrer cisão de cadeia. Hulse, Kersting e Warfel [12] demonstraram que polietilenos lineares com grupos vinílicos terminais consomem mais peróxido do que os que não possuem esses grupos e relacionaram este consumo a uma maior eficiência na reticulação.

Lachtermacher e Rudin [24], ao estudarem a extrusão reativa de polietilenos lineares de baixa densidade em extrusora de rosca dupla, também concluíram que os polietilenos com maiores teores de grupos vinílicos terminais são mais reativos do que aqueles que não possuem estes grupos.

Chirinos-Padrón e colaboradores [25], estudando a degradação oxidativa de polietilenos de alta densidade, concluíram que uma diferença de 20 % no grau de insaturação destes influencia fortemente o grau de reticulação. Além dos grupos vinílicos terminais ($RCH=CH_2$), ainda podem existir nos polietilenos outros dois tipos de grupos insaturados: o vinilideno ($R_1R_2C=CH_2$) e o trans-vinilideno ($R_1CH=CHR_2$) [26].

Em poliolefinas reticuladas, as moléculas são unidas através de ligações entre as cadeias principais, denominadas ligações cruzadas, ou por grupos laterais de cadeia em uma estrutura tri-dimensional. A cristalinidade característica do PEAD tem grande influência nas suas propriedades abaixo do ponto de fusão (T_f), fornecendo resistência mecânica ao material. Quando aquecido acima da T_f , os cristalitos são desfeitos, mas a matriz polimérica é ainda mantida coesa pelas ligações intermoleculares e o material se comporta como gel. Qualquer força aplicada ao sistema tri-dimensional faz com que este se deforme de maneira elástica. Devido à resistência à fluidez e à deformação permanente no estado fundido dos polietilenos reticulados estes são bastante utilizados para isolamento de cabos e artigos e embalagens termoencolhíveis. Além da estabilidade térmica, outras propriedades podem ser significativamente alteradas pela reticulação, tais como fluência, tenacidade, resistência a ácidos e bases e a solventes e resistência ao impacto, às intempéries, à abrasão e à propagação de chamas [9, 2].

2.4.1 Propriedades químicas do PEAD

Em geral, os polietilenos são resistentes à maioria dos produtos químicos, com exceção dos ácidos fortes, halogênios livres e certas cetonas. Em temperatura ambiente, o polietileno é insolúvel em todos os solventes. Em temperaturas elevadas, a solubilidade do polietileno em hidrocarbonetos e hidrocarbonetos clorados aumenta rapidamente. A solubilidade num dado solvente depende da densidade do polímero, sendo que os de alta densidade têm a menor solubilidade. Embora insolúveis à temperatura ambiente, os polietilenos absorvem lentamente os hidrocarbonetos e os hidrocarbonetos halogenados com inchamento. Aqui, novamente o efeito é menor para os materiais de elevada densidade.

Os polietilenos são extremamente resistentes à água, sendo desprezível a absorção em temperatura ambiente. A permeabilidade ao vapor d'água do PEAD é cerca de sete vezes menor que a do PEBD. Esta propriedade é afetada diretamente pela cristalinidade, que depende da estrutura da cadeia, a qual pode ser modificada pelas condições de extrusão. Quanto maior a cristalinidade, menor a permeabilidade, embora essa relação não seja linear.

Um importante fenômeno que deve ser levado em conta quando se estuda a resistência química do polietileno, em condições de esforço, é a resistência ao tensofissuramento. Quando o polietileno é submetido a esforço, poliaxialmente, em contato com certos líquidos ou vapores polares, pode ocorrer fratura ou fragilização.

Os polietilenos são suscetíveis à oxidação, principalmente na presença da radiação ultravioleta. Uma prolongada exposição ao calor acelera também a oxidação, com conseqüente deterioração da aparência e das propriedades elétricas e mecânicas. A adição de antioxidantes, como fenóis substituídos e aminas aromáticas supera a oxidação em temperaturas elevadas, mas a proteção à fotooxidação normalmente é feita pela adição de absorvedores de radiação ultravioleta [27].

2.4.2 Relação entre as estruturas do PEAD e do PEAD reticulado e suas propriedades reológicas

A reologia do polietileno no estado fundido tem sido importante por duas razões fundamentais. Primeiramente, tem auxiliado na solução de muitos problemas de processamento de polímeros tais como variações na espessura de filmes, propriedades óticas pobres em filmes e placas, instabilidade de dimensões, baixas produtividades durante os processos de transformação e propriedades mecânicas ruins [17]. Em segundo lugar, pode ser utilizada indiretamente na avaliação de estruturas moleculares, emaranhamentos e densidade de reticulação.

Considerando que polímeros fundidos são viscoelásticos, ambas, viscosidade e elasticidade devem ser medidas. Curvas típicas, como a de viscosidade em função da taxa de cisalhamento podem ser obtidas tanto em reômetros capilares quanto rotacionais. Medidas dinâmico-mecânicas determinam a viscosidade e a elasticidade em função da frequência.

Uma curva típica de viscosidade em função da taxa de cisalhamento tem duas regiões distintas, a região newtoniana e região da lei das potências. A região newtoniana está a baixas taxas de cisalhamento, onde a viscosidade é independente da taxa de cisalhamento. A região da lei das potências é onde a viscosidade decresce com o aumento da taxa de cisalhamento [28].

O estudo do comportamento reológico das reações de reticulação é de interesse em muitos contextos. Técnicas reológicas são usadas freqüentemente para monitorar a extensão da reação de reticulação pois são as mais sensíveis à mudança do PEAD do estado fundido para o estado gel, comparativamente a outras técnicas como calorimetria diferencial de varredura (DSC), cromatografia líquida de alta resolução (HPLC) ou espectroscopia no infravermelho (IR). É crucial que a gelificação não ocorra até que todo o processo de transformação tenha sido completado. Em vista disso, as propriedades reológicas são usadas na avaliação do material, no projeto do tipo de processamento a ser utilizado e em simulações do mesmo [17].

Kurian, George e Francis [2], estudando o efeito da adição de peróxido de dicumila, em teores de 0,5 pcp e 1,0 pcp, nas propriedades mecânicas e reológicas de misturas de PEAD produzido com catalisador Ziegler-Natta e PELBD, observaram um aumento do índice da lei das potências (n) com o aumento do teor do peróxido na mistura, o que mostrou que o material fundido tendia a apresentar comportamento mais próximo do newtoniano. Afirmaram que este efeito poderia ser ocasionado pela menor liberdade das moléculas no estado reticulado em se orientarem na direção do cisalhamento e com isso exibir o usual comportamento não newtoniano.

Lachtermacher e Rudin [24], ao avaliarem a viscosidade complexa de polietilenos lineares de baixa densidade modificados com peróxidos verificaram um comportamento inverso ao anteriormente mencionado [2], observando um aumento da pseudoplasticidade das amostras modificadas com peróxidos.

Kim e Yang [29] estudaram o efeito da adição do peróxido de dicumila em PELBD e observaram considerável retardo do aparecimento de fratura do fundido nas amostras modificadas com peróxidos, comparativamente às não modificadas, atribuindo este fato ao aumento da porção de alta massa molar devido à produção de ramificações longas e à reticulação.

Kim e colaboradores [3], em 1992, estudaram os efeitos da reticulação de PEAD produzido com catalisador Ziegler-Natta em extrusora de rosca dupla a 230°C com o 1,3-bis(t-butil-peroxi-isopropil)benzeno e os coagentes pentaeritritol triacrilato (PETA) e trialil isocianurato (TAIC) nas propriedades reológicas dos produtos obtidos. Através da reometria rotacional cone-prato, verificaram aumento na viscosidade complexa com a adição de peróxido na extrusão, indicando aumento da massa molar pela formação de ramificações, por extensão de cadeia e, mais significativamente, por reticulação. A reticulação foi evidenciada principalmente pela análise do decaimento da viscosidade complexa em função das frequências dos produtos modificados com peróxido, que apresentaram comportamento semelhante ao apresentado pelos elastômeros, exibindo uma linha quase reta.

Kim e Kim, [30], em 1993, em trabalho posterior sobre a extrusão reativa de PEAD produzido com catalisador Ziegler-Natta com somente o 1,3-bis(t-butilperoxi-isopropil)benzeno, chegaram à mesma conclusão também baseados na forma praticamente linear apresentada pelo gráfico de decaimento das viscosidades complexas em função das frequências dos produtos modificados com este peróxido.

Bersted, Slee e Richter [31] desenvolveram um modelo matemático para o comportamento reológico do polietileno, com o qual verificaram que a níveis extremamente baixos de ramificação, a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento aumenta com o teor de ramificações devido a uma elevação na concentração do componente ramificado mais viscoso. Porém, com o aumento das ramificações, o raio de giração das moléculas diminui, a viscosidade a baixas taxas de cisalhamento chega a um valor máximo e começa a decrescer.

Dealy [17] e Harlin e Heino [4] afirmam que, fisicamente, a introdução de ramificações longas tem dois efeitos opostos. Primeiramente, o raio de giração é diminuído comparativamente à cadeia linear de mesma massa molar. Este raio de giração menor resulta em menos entrelaçamentos e numa menor viscosidade. O segundo efeito ocorre quando o comprimento da ramificação é suficientemente longo para ser entrelaçado, isto é, quando a massa molar da ramificação se torna comparável ao \overline{M}_c , massa molar crítica mínima necessária para a ocorrência de entrelaçamentos, que, para polietilenos, corresponde a aproximadamente 2100 g/mol, ou 175 átomos de carbono [32]. A matriz polimérica que contém entrelaçamentos tende a apresentar um maior tempo de relaxação em relação a uma sem entrelaçamentos e este comportamento é consistente com o modelo de reptação, no qual uma cadeia linear relaxa difundindo-se através de um “tubo” de entrelaçamentos. Uma cadeia ramificada é segura por suas ramificações a no mínimo duas outras cadeias, cada uma em seus próprios tubos.

2.4.3 Relação entre as estruturas do PEAD e do PEAD reticulado e suas propriedades térmicas

Dentre os fatores que afetam a cristalinidade e a temperatura de fusão (T_f) podem ser citados a simetria da cadeia, ligações intermoleculares, a configuração, as ramificações e a massa molar. Se a cadeia é substancialmente ramificada, a eficiência de empacotamento e, conseqüentemente, o percentual de cristalinidade diminuem. O polietileno é um bom exemplo disso, pois as ramificações diminuem a densidade e a T_f [33] .

O calor de fusão (H_f) de um polímero cristalino depende de sua cristalinidade e da perfeição de seus cristalitos. Uma diminuição no calor de fusão de sistemas reticulados indica uma redução na cristalinidade [34]. Nos estudos realizados por Kim e colaboradores [3], os valores de calor de fusão obtidos por Calorimetria Diferencial de varredura (DSC) foram reduzidos significativamente com a adição de peróxidos e os valores de T_f e T_c (temperatura de cristalização) apresentaram tendência de aumento devido à reticulação restringir a mobilidade das cadeias.

Lachtermacher e Rudin [35], investigando o comportamento de PELBD produzido com comonômero octeno e catalisador Ziegler-Natta, quando submetido à extrusão reativa com o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano, verificaram por DSC, que a intensidade do pico pertencente à fração linear do polímero diminuía com o aumento do teor de peróxido, enquanto que o pico a mais baixa temperatura, indicativo de ramificação, tornava-se mais largo.

2.4.4 Relação entre as estruturas do PEAD e do PEAD reticulado e suas propriedades mecânicas

Kim e colaboradores [3] verificaram aumento da tensão de escoamento e diminuição do alongamento na ruptura e mais significativamente um incremento da resistência ao impacto de amostras de PEAD produzido com catalisador Ziegler-Natta, para processamento por injeção, após extrusão reativa com peróxidos.

Os autores verificaram em trabalho posterior [30] pequeno aumento do módulo de flexão e na resistência ao impacto em PEAD produzido com catalisador Ziegler-Natta para processamento por injeção, submetido à extrusão reativa com 0,1 pcp de 1,3-bis(t-butilperoxi-isopropil)benzeno, comparativamente ao produto extrusado sem peróxido. Os autores afirmaram que o aumento na resistência ao impacto explica-se pelo aumento da região amorfa, o qual proporcionou resistência à propagação de fissuras.

Kurian, George e Francis [2], analisando amostras de PEAD produzido com catalisador Ziegler-Natta para processamento por injeção, extrusadas com 1,0 % de peróxido de dicumila, verificaram aumento no módulo de elasticidade obtido por tração.

3 OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo verificar o efeito da extrusão reativa de resinas de PEAD produzidas com catalisador Ziegler-Natta (com diferentes massas molares e polidispersividades, para utilização em processamento por injeção ou sopro ou extrusão de filmes, com os peróxidos de dicumila e 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) nas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e reológicas das mesmas e correlacionar estas propriedades às estruturas dos produtos resultantes deste processo. Para tanto foram utilizadas resinas de PEAD com diferentes massas molares e polidispersividades, processadas normalmente pela indústria de transformação por injeção, sopro ou extrusão para a produção de filmes. Os peróxidos utilizados foram o peróxido de dicumila e o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Foram utilizadas resinas de PEAD com diferentes massas molares e polidispersividades, processadas normalmente na indústria de transformação por injeção ou sopro ou ainda extrusadas para a produção de filmes. Suas propriedades encontram-se especificadas na Tabela 2. As amostras de PEAD para injeção, com a menor massa molar, foram identificadas como INJ-BMM; as amostras de PEAD para sopro, com massa molar intermediária, como SOP-MMM e as amostras de PEAD para filme, com a mais alta massa molar, como FIL-AMM.

Tabela 2. Características das amostras de PEAD.

Amostras de PEAD	Aplicação	Densidade	MFR 190/2,16	MFR 190/5,0	Mn (10 ³) g/mol	Mw (10 ³) g/mol	Mz (10 ³) g/mol	Mw/Mn
		g/cm ³	g/10 min	g/10 min				
INJ-BMM	Injeção	0,959	7,6	-	15,2	79	272	5
SOP-MMM	Sopro	0,955	-	1,2	12,8	130	470	10
FIL-AMM	Filme	0,951	-	0,41	10,6	170	650	16

Os agentes promotores da reticulação do PEAD utilizados foram o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano e o peróxido de dicumila, ambos em forma de pó, fornecidos pela Elf Atochem. O primeiro, aqui denominado peróxido A, conhecido comercialmente como Luperox 101-XL, é diluído a 46,5 % em CaCO₃, com 5,13 % de oxigênio ativo. O segundo, aqui denominado peróxido B, conhecido comercialmente como Luperox 500-40C, é diluído a 40 % em CaCO₃, com teores de 2,31 a 2,43 % de oxigênio ativo.

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Às amostras de PEAD foram adicionados os agentes de reticulação em teores de 0,001 a 0,08 pcp, conforme especificado na Tabela 3.

Tabela 3. Teores de peróxidos utilizados: A = 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano; B = peróxido de dicumila.

Amostra	Peróxido Utilizado	Teor de Peróxido pcp
INJ-BMM	nenhum	0
INJ-BMM (0,001/A)		0,001
INJ-BMM (0,01/A)	A	0,01
INJ-BMM (0,08/A)		0,08
INJ-BMM (0,001/B)		0,001
INJ-BMM (0,01/B)	B	0,01
INJ-BMM (0,08/B)		0,08
SOP-MMM	nenhum	0
SOP-MMM (0,001/A)		0,001
SOP-MMM (0,01/A)	A	0,01
SOP-MMM (0,08/A)		0,08
SOP-MMM (0,001/B)		0,001
SOP-MMM (0,01/B)	B	0,01
SOP-MMM (0,08/B)		0,08
FIL-AMM	nenhum	0
FIL-AMM (0,001/A)		0,001
FIL-AMM (0,01/A)	A	0,01
FIL-AMM (0,08/A)		0,08
FIL-AMM (0,001/B)		0,001
FIL-AMM (0,01/B)	B	0,01
FIL-AMM (0,08/B)		0,08

As quantidades de peróxidos foram escolhidas com base no trabalho de Suwanda e Balke [36], que estudaram a modificação de polietilenos com baixos teores de radicais livres, otimizando assim as propriedades reológicas e óticas do PEAD e do PELBD. Tang e colaboradores [37], na extrusão reativa de PELBD com o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano, em extrusora de rosca simples, também utilizaram teores de até 0,08 pcp. Baixos teores de peróxidos evitam pressões extremamente altas na extrusora decorrentes de altos graus de reticulação do material no cilindro e no cabeçote.

As adituações das amostras de PEAD com os peróxidos, conforme indicado na Tabela 3, foram realizadas em um misturador de pás Mecanoplast ML-40 VAR, com 15 HP de potência e capacidade útil de 30 L, utilizando 400 rpm por 30 s. Após misturadas, as amostras foram extrusadas para reticulação das mesmas em extrusora Reifenhäuser EH 160.1.45/20D, rosca simples de diâmetro 45 mm e L/D de 20/1, a 60 rpm, com os perfis de temperatura conforme a Tabela 4. As amostras de PEAD sem adição de peróxidos foram extrusadas nas mesmas condições que as demais. Após a extrusão todas as amostras foram granuladas.

Tabela 4. Temperaturas usadas nas extrusões reativas.

Tipo de Amostra	Perfil de Temperatura (°C)			Temperatura de Massa (°C)
	Cilindro	Adaptador	Cabeçote	
INJ-BMM	140/160/170	170	180	174
SOP-MMM	140/160/180	190	210	207
FIL-AMM	170/190/210	230	250	243

O tempo de residência na extrusora foi de aproximadamente 70 segundos para todas as amostras.

4.3 TÉCNICAS ANALÍTICAS UTILIZADAS

As amostras extrusadas sem peróxidos e as extrusadas em presença destes foram caracterizadas por diversas técnicas conforme descrito a seguir. As densidades foram determinadas conforme a norma ASTM D 792/98, a partir de corpos de prova prensados conforme a norma ASTM D 1928/93, procedimento C.

4.3.1 Plastometria

A taxa de fluidez é o parâmetro comumente utilizado para o controle da ordem de grandeza da massa molar durante o processo de produção do PEAD. Os valores de taxa de fluidez apresentam tendência a serem inversamente proporcionais à massa molar. A taxa de fluidez não fornece informações sobre distribuição de massas molares, ramificações ou reticulação, entretanto é afetada pelas mesmas

[3]. A taxa de fluidez (MFR ou Melt Flow Rate) foi determinada em um plastômetro da marca Göttfert, modelo MP-E. A análise consiste em determinar a quantidade de massa polimérica fundida que escoar num determinado tempo por um orifício de 2,1 mm ao ser submetida à pressão gerada por uma massa de 2,16 kg, 5 kg ou 21,6 kg, a 190°C. O resultado é expresso em g/10 min. Os ensaios foram executados conforme a norma ASTM D 1238/99.

A razão da taxa de fluidez (FRR ou Flow Rate Ratio) é a razão do MFR obtido com a massa maior pelo obtido com a massa menor. Exemplificando, para amostras INJ-BMM, o FRR foi obtido pela divisão do MFR obtido com 5,0 kg pelo MFR obtido com 2,16 kg e para amostras SOP-MMM e FIL-AMM, os valores de FRR foram obtidos pela divisão do MFR obtido com 21,6 kg pelo MFR obtido com 5,0 kg. O FRR fornece uma noção da distribuição de massas molares, que deve ser confirmada por técnicas mais sensíveis, por exemplo, o índice de polidispersividade (PI), obtido por reologia rotacional, ou a razão $\overline{M}_w / \overline{M}_n$ obtida por SEC (cromatografia de exclusão por tamanho). Quanto maior o valor de FRR, mais larga é a distribuição de massas molares (MWD).

4.3.2 Reometria Capilar

Reologia é a ciência que estuda a deformação e fluidez dos materiais, quer no estado líquido, fundido ou na forma sólida, em termos da viscosidade e elasticidade do material. Existem dois principais aspectos a serem considerados na reologia. O primeiro envolve o desenvolvimento de relações quantitativas entre deformação e força para um determinado material. Um segundo aspecto aborda as relações que mostram como o comportamento reológico é influenciado pela estrutura e composição do material, além da temperatura e pressão de trabalho.

Newton desenvolveu uma relação similar à lei de Hooke para fluídos viscosos ideais, linearmente relacionando a tensão à taxa de cisalhamento, Então $\sigma = \eta \dot{\gamma}$, onde σ é a tensão de cisalhamento, o fator de proporcionalidade η é o coeficiente

de viscosidade e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento. Um fluido é newtoniano se a viscosidade não variar com a taxa de cisalhamento.

A viscosidade é definida como a resistência de um material em fluir. A viscosidade de um fluido não newtoniano varia com a taxa de cisalhamento. Soluções poliméricas e polímeros fundidos são usualmente não newtonianos. Suas viscosidades diminuem quando a taxa de cisalhamento aumenta, o que é chamado pseudoplasticidade. Menos comuns são os materiais dilatantes, nos quais a viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento [17,38].

Para polímeros fundidos, a relação entre a tensão de cisalhamento (σ) e a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) pode ser expressa pela Equação $\sigma = \eta \dot{\gamma}$, onde $\eta = m \dot{\gamma}^{n-1}$ é a viscosidade aparente, dependente da taxa de cisalhamento, m é a consistência e n é o índice de potências. O valor de n é a medida da pseudoplasticidade do polímero. Quando $n=1$, o polímero é newtoniano, já que a viscosidade é uma constante. Quando $n<1$, o polímero é pseudoplástico e quando $n>1$ é dilatante [39].

Taxa de cisalhamento crítica é a taxa de cisalhamento correspondente à tensão de cisalhamento crítica, que é o valor da tensão de cisalhamento no qual há uma descontinuidade na inclinação do gráfico do log da tensão de cisalhamento em função do log da taxa de cisalhamento ou no qual ocorrem enrugamentos periódicos no extrudado tão logo ele sai do capilar do reômetro, fenômeno denominado fratura de fundido.

Os ensaios foram realizados em reômetro capilar Instron modelo 3211 com cilindro reto e polido com 9,525 mm de diâmetro interno e capilar de comprimento 25,3 mm e diâmetro interno de 0,0513 mm. Foram medidas as viscosidades aparentes dos polímeros obtidos a taxas de cisalhamento de até 1200 s^{-1} , originando gráficos de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento, construídos em escala logarítmica pois em escala linear a queda da viscosidade é muito acentuada e dificulta a visualização de diferenças entre as amostras [40]. Também

foram obtidas as taxas de cisalhamento críticas a partir do gráfico de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.

4.3.3 Reometria Rotacional de Placas Paralelas (DSR)

Para os ensaios de reologia rotacional foi utilizado um reômetro de placas paralelas SR Rheometrics modelo SR 5000. Foram utilizadas frequências de 0,1 a 300 rad/s para as amostras INJ-BMM e SOP-MMM e de 0,01 a 500 rad/s para as amostras FIL-AMM. A temperatura utilizada foi de 200°C e tensão 500 Pa.

Os corpos de prova, com aproximadamente 1,5 mm de espessura e 25 mm de diâmetro, foram obtidos através de prensagem do granulado obtido da extrusão reativa. A prensagem foi realizada em prensas Luxor tipo LPR 50-E com sistema de resfriamento e circulação de água desmineralizada, utilizando ciclo inicial de 4 minutos a 180°C e pressão de 110 kg/cm², seguido por ciclo de resfriamento de 20 minutos com pressão de 180 kg/cm².

Os dados obtidos com esta técnica foram a viscosidade complexa, os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') e o índice de polidispersividade (PI). A incerteza de medição para a viscosidade complexa e os módulos de armazenamento e de perda foi de $\pm 0,018$ Pa.s.

Na análise dos resultados, considerou-se que quanto maior a massa molar do polímero, menor a frequência de cruzamento (ω_c) entre os módulos de armazenamento e de perda e que quanto mais larga a distribuição de massa molar do mesmo, menor o valor de equivalência entre os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') do mesmo [39].

A polidispersividade ou índice de polidispersividade (PI) foi descrita por Zeichner e Patel [41] pela Equação $PI = 10^6 / G_c$ (dinas/cm²) = $10^5 / G_c$ (Pa), onde G_c , denominado módulo de cruzamento (*crossover modulus*) é o valor de G' ou G'' na

frequência de cruzamento (ω_c), onde ambos possuem o mesmo valor, ou seja, no ponto de cruzamento entre as duas curvas.

4.3.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Quando uma substância passa por uma mudança física ou química, uma correspondente mudança na entalpia é observada. Esta é a base da técnica de calorimetria diferencial de varredura, na qual a mudança ocorrida é detectada pela medida da diferença de calor absorvido ou não entre o material que está sendo estudado e um material de referência. Esta técnica mede o calor necessário para manter a temperatura da amostra igual ao material de referência. Os termogramas obtidos representam a quantidade de energia fornecida ao sistema, sendo que as áreas sob os picos são proporcionais à entalpia. A fusão de uma substância perfeitamente cristalina é um processo de equilíbrio caracterizado por uma mudança de volume e uma temperatura de fusão bem definidas.

Os principais dados fornecidos pela técnica de DSC foram as temperaturas de fusão (T_f) e de cristalização (T_c) e o calor de fusão (ΔH_f), o qual relaciona-se com a cristalinidade da amostra. Foram tomadas como temperaturas de fusão e cristalização aquelas correspondentes aos máximos (temperatura de cristalização) ou mínimos (temperatura de fusão) das curvas dos termogramas [42].

Os percentuais de cristalinidade (X_c) das amostras foram calculados relacionando-se as entalpias por unidade de massa da amostra e de um padrão de polietileno 100 % cristalino conforme a Equação $X_c = (\Delta H_f / \Delta H_f^0) \cdot 100$ [43], onde ΔH_f é o calor de fusão e ΔH_f^0 é o calor de fusão do padrão de polietileno 100 % cristalino, geralmente aceito como aproximadamente 290 J/g [34].

Para as amostras estudadas, as seguintes incertezas de medição foram encontradas: 0,5°C na determinação das temperaturas e 4 % na determinação dos valores de entalpias.

Foi utilizado o calorímetro diferencial modelo 2920 TA Instruments, com acessório de resfriamento controlado. Foram analisadas as amostras de granulado obtidas de extrusões sem peróxido e com os vários teores dos dois peróxidos utilizados. As amostras, pesando aproximadamente 5 mg, foram aquecidas sob atmosfera de nitrogênio, a 10°C/min até 190°C e mantidas por 5 minutos nesta temperatura. Após, 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, sendo considerada, sempre, a segunda varredura para obtenção dos valores de calor e temperatura de fusão. As condições de análise foram idênticas para todas as amostras e o percentual de cristalinidade foi obtido a partir do calor de fusão da amostra.

4.3.5 Cromatografia de Exclusão por Tamanho (SEC)

A cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) é uma técnica utilizada para a determinação das massas molares médias de polímeros e a sua distribuição. A amostra é solubilizada e injetada em coluna cromatográfica preenchida com partículas de géis porosos, de tamanhos variados, da mesma ordem das dimensões das cadeias poliméricas em solução. As moléculas, impulsionadas pelo solvente, fluem através dos poros ou são excluídas conforme as suas dimensões. Este processo determina que as moléculas menores, por terem maior facilidade de entrar nos poros, sejam retardadas em relação às maiores, de tal forma que estas últimas chegam primeiro ao detector.

Foram analisadas as amostras extrusadas sem e com peróxidos visando acompanhar a variação da massa molar com as variações de viscosidade e de fluidez dos produtos obtidos.

Os parâmetros determinados por SEC foram \overline{M}_n (massa molar numérica média), \overline{M}_w (massa molar ponderal média), \overline{M}_z (massa molar média) e a relação $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ (distribuição de massas molares ou polidispersividade).

Foi utilizado um cromatógrafo modelo Waters 150-C ALC/GPC, com conjunto de colunas modelo Toso Haas, tamanho de partícula 13 μm , com 7,8 mm de diâmetro e 30 cm de comprimento, com pré-coluna de 6,0 mm x 4,0 cm e tamanho de partícula 13 μm , a uma temperatura de trabalho de 140°C. A curva de calibração universal foi gerada com 18 padrões monodispersos de poliestireno. A calibração visa transformar uma curva de índice de refração versus tempo de eluição na curva característica, de fração mássica versus massa molar. Com o método da calibração universal pode-se avaliar diferentes polímeros com uma única curva de calibração. Em suma, consiste na obtenção do gráfico de $\log([\eta] \times \overline{M}_w)$ em função do tempo de retenção, onde $[\eta]$ é o número de viscosidade limite e \overline{M}_w é a média ponderal da massa molar. As amostras foram dissolvidas em 1,2,4 triclorobenzeno por 1 hora em estufa a $\pm 170^\circ\text{C}$. Após passarem por filtros com porosidade de 45 μm , foram injetados volumes de 250 μL das soluções a 0,089 % (massa/volume).

4.3.6 Determinação da fração gel

Um gel pode ser definido como um composto polimérico que possui a habilidade de se expandir em alguns solventes retendo uma fração significativa dos mesmos dentro de sua estrutura sem se dissolver no mesmo [44]. O método utilizado para determinar a fração insolúvel (fração gel) dos produtos resultantes da extrusão reativa com peróxidos foi a extração com xileno, baseado na norma ASTM D 2765-95. As amostras foram moídas com nitrogênio líquido e da fração de granulometria entre mesh 18 (0,910 mm) e 60 (0,263 mm) foram pesadas $0,300 \pm 0,005$ g. Esta porção foi colocada em gaiola de tela mesh 120 (0,151 mm) e submetida à extração por refluxo em Soxhlet com 200 mL de xileno aditivado com 1 % de Irganox 1010 (8 gotas/ min caindo do condensador) por 7 horas. A seguir, a gaiola contendo a fração restante foi colocada em estufa com pressão de 710 mm de Hg por 2 horas a 150°C.

4.3.7 Propriedades de tração e flexão

As amostras dos produtos obtidos foram prensadas por 4 minutos a 190°C e pressão de aproximadamente 110 kg/cm^2 e após resfriadas por 20 minutos à taxa de

15°C/min e pressão de aproximadamente 180 kg/cm², conforme ASTM D 1928. A temperatura da água de refrigeração utilizada foi de 30 ± 2°C.

Das placas resultantes das prensagens foram obtidos corpos de prova com dimensões conforme ASTM D 638 para análise de tração e ASTM D 790 para análise de flexão.

No ensaio de tração, foi avaliada a tensão de escoamento, conforme estudado por Narkis e colaboradores [45]. Os ensaios foram realizados na máquina universal de ensaios Instron 4404, com velocidade de tração de 50 mm/min conforme ASTM D 638.

No ensaio de flexão com três pontos foi avaliado o módulo de elasticidade ou de Young com base nos estudos realizados por Kurian, George e Francis [2] e por Kim e Kim [30]. Os ensaios foram realizados na máquina universal de ensaios Instron 4404, com velocidade de 17 mm/min e distância entre apoios de 64 mm conforme ASTM D 790.

A tensão de escoamento é a tensão na qual ocorre a primeira inflexão acentuada na curva tensão x deformação. Quando ocorre algum aumento na deformação sem acréscimo na tensão considera-se esse ponto como tensão de escoamento.

A resistência mecânica é expressa como o valor de tensão de escoamento ou de ruptura, o que apresentar maior valor.

O módulo de elasticidade ou de Young está relacionado à rigidez do material e é a razão entre a tensão e a deformação dentro da faixa de deformação elástica linear.

4.3.8 Resistência ao impacto Charpy

A resistência ao impacto de um corpo de prova com entalhe é dada pela razão entre a energia absorvida no momento do choque de um martelo de pêndulo e a área remanescente na região do entalhe do corpo de prova. Os corpos de prova foram obtidos de placas prensadas conforme a norma ASTM 1928 e as análises realizadas conforme a norma ISO 179/1A-1982.

4.3.9 Resistência ao tensofissuramento (Full Notch Creep Test)

A resistência ao tensofissuramento, determinada pelo teste de fluência com entalhe em todo o perímetro do corpo de prova ou FNCT (Full notch creep test), é uma propriedade importante para resinas processadas por sopro. Os corpos de prova, mergulhados em monoetilenoglicol concentrado a 80°C, foram submetidos a tensões de tração de 4×10^{-5} Pa (4 kgf/mm²) para as amostras SOP-MMM e de 5×10^{-5} (5 kgf/mm²) para as amostras FIL-AMM.

4.3.10 Propriedades organolépticas

Observou-se que os produtos resultantes da extrusão reativa com peróxidos apresentaram odor característico e que este odor variava conforme o tipo e teor de peróxido utilizado. Esta propriedade foi avaliada conceituando-se os níveis de odor como normal, correspondente ao odor característico do PEAD sem peróxidos e, acima deste, os níveis leve, médio, forte e muito forte.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A caracterização das amostras de PEAD extrusadas sem peróxidos e as extrusadas com o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano e peróxido de dicumila permitiu a avaliação do efeito do processo de reticulação nas propriedades e, conseqüentemente, na estrutura dos produtos obtidos. Os polietilenos extrusados sem e com peróxidos serão avaliados e discutidos de acordo com os seus comportamentos reológico, térmico e mecânico, através da variação das propriedades correspondentes em função do maior ou menor grau de reticulação dos mesmos. O maior ou menor grau de reticulação não foi determinado diretamente, sendo adotado como maior ou menor em função da quantidade de peróxido utilizada na extrusão reativa.

5.1 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS PRODUTOS OBTIDOS POR EXTRUSÃO REATIVA

O comportamento reológico dos polietilenos reticulados ou não foi avaliado através da taxa de fluidez e FRR, viscosidade complexa e aparente, plasticidade (índice da lei das potências) e taxa de cisalhamento crítica dos mesmos.

5.1.1 Taxa de fluidez (MFR) e FRR

As taxas de fluidez das amostras INJ-BMM (Figura 6), SOP-MMM (Figura 7) e FIL-AMM (Figura 8) diminuíram com o aumento do teor de ambos os peróxidos utilizados na extrusão reativa. Este comportamento pode ser considerado como conseqüência do aumento de massa molar destes polietilenos ou estreitamento da distribuição de massa molar. Nas amostras INJ-BMM observou-se uma maior redução da taxa de fluidez na extrusão reativa com o peróxido A. Nas amostras FIL-AMM, uma maior redução do MFR foi observada na extrusão reativa com o peróxido B. Ambos os peróxidos tiveram o mesmo efeito sobre a taxa de fluidez das amostras SOP-MMM. A diminuição da taxa de fluidez com o aumento do teor de peróxido utilizado também foi observada por Harlin e Heino [4] e Tang e colaboradores [37], que a relacionaram ao aumento da massa molar.

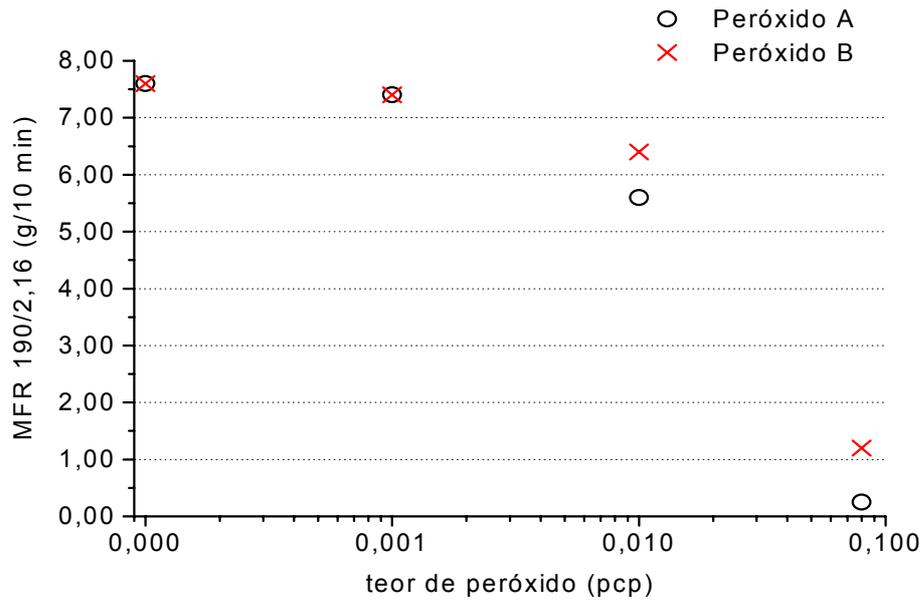


Figura 6. Taxa de fluidez das amostras INJ-BMM pura e extrusadas com diferentes teores dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) (○) e B (peróxido de dicumila) (×).

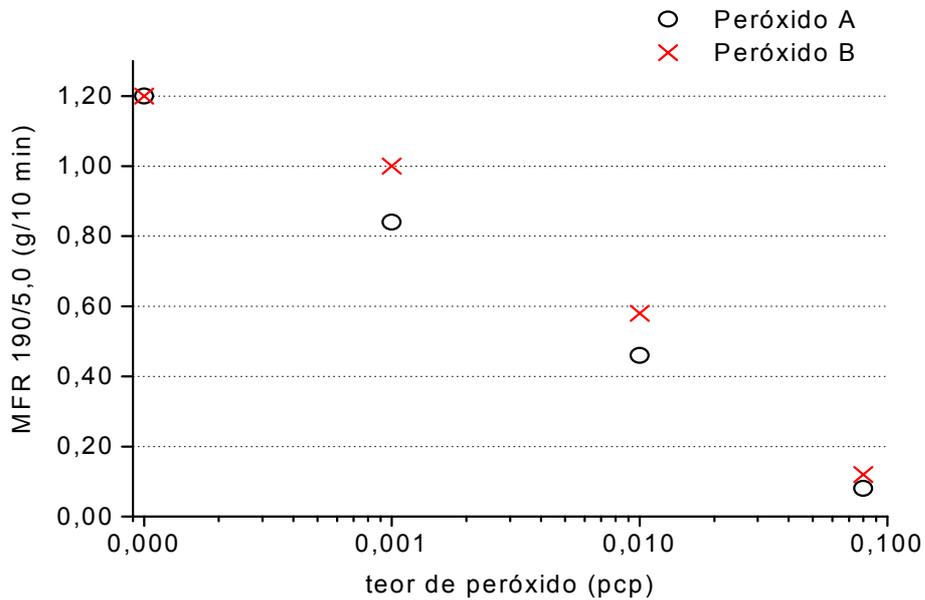


Figura 7. Taxa de fluidez das amostras de SOP-MMM pura e extrusadas com diferentes teores dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) (○) e B (peróxido de dicumila) (×).

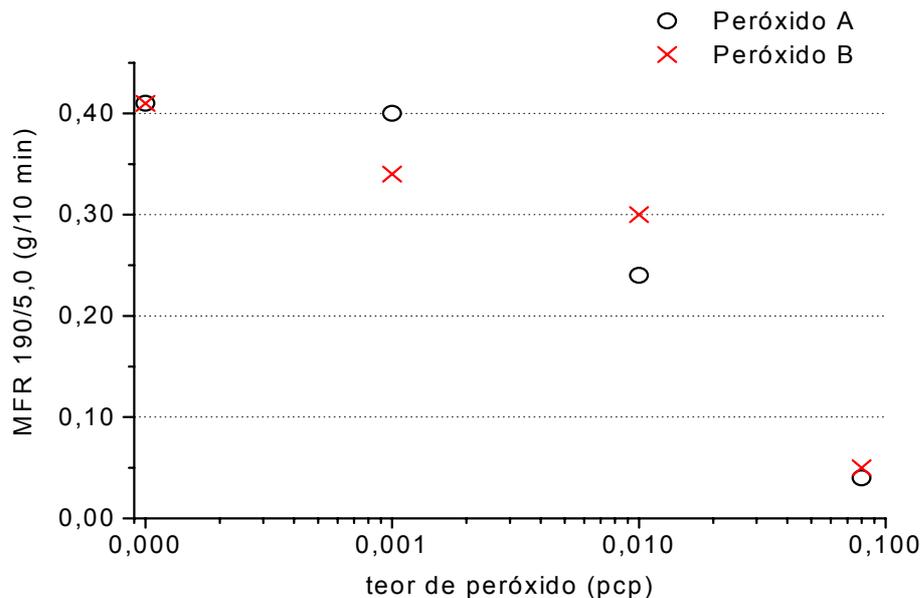


Figura 8. Taxa de fluidez das amostras de FIL-AMM pura e extrusadas com diferentes teores dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) (○) e B (peróxido de dicumila) (×).

Os valores de FRR das amostras INJ-BMM (Figura 9), SOP-MMM (Figura 10) e FIL-AMM (Figura 11) aumentam gradativamente com o aumento do teor de ambos os peróxidos utilizados na extrusão reativa, indicando que houve um alargamento da distribuição de massas molares. Com baixos teores de peróxido, até 0,02 pcp, a variação de FRR foi pequena para as resinas testadas e, para valores superiores, de 0,02 a 0,08 pcp, este incremento foi mais pronunciado. Este aumento de FRR com a elevação do teor de peróxido também foi observado por Lachtermacher e Rudin [24], que o relacionaram à formação de ramificações na cadeia polimérica e conseqüentemente à formação de diferentes frações de macromoléculas com ramificações longas. Estas novas frações de macromoléculas são responsáveis pelo alargamento da distribuição de massa molar.

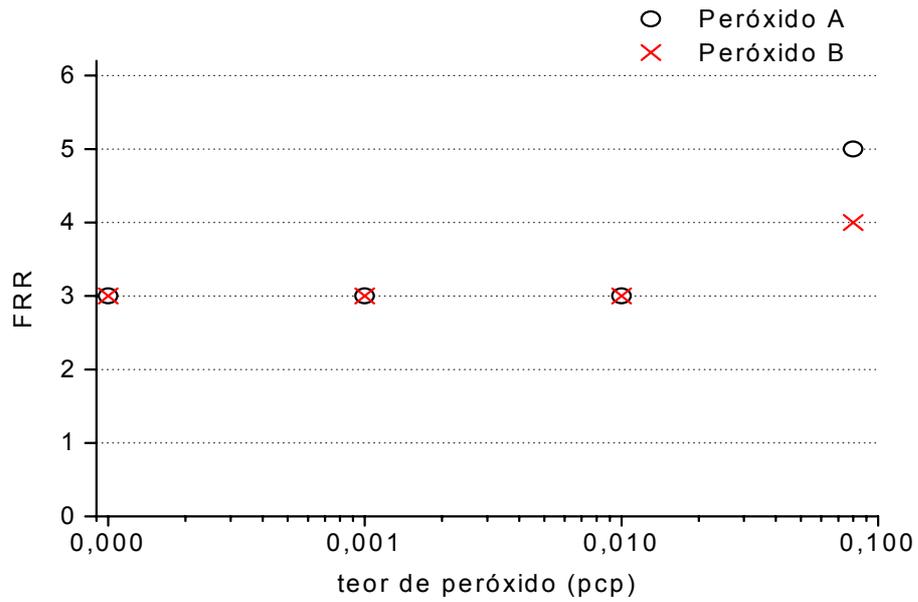


Figura 9. FRR das amostras INJ-BMM pura e extrusadas com diferentes teores dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) (○) e B (peróxido de dicumila) (×).

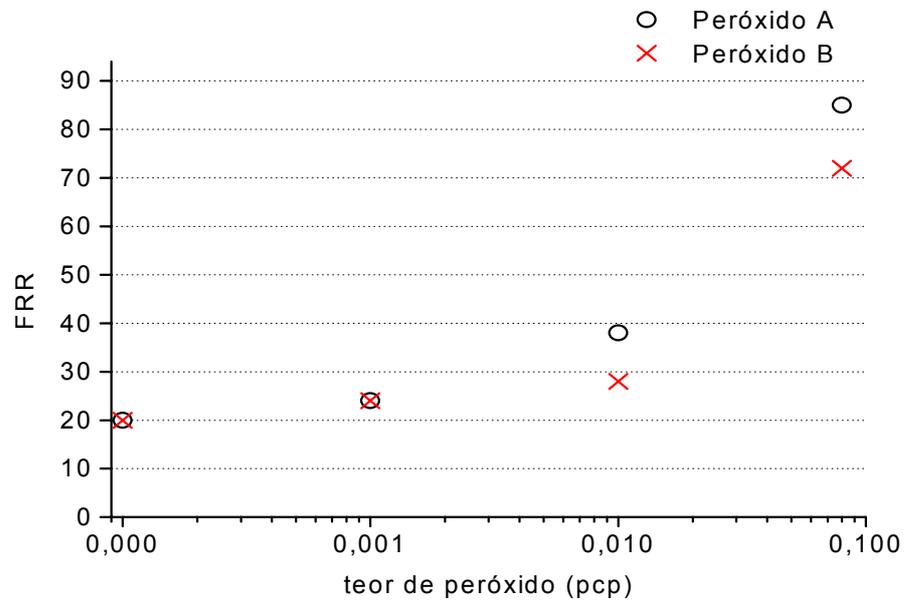


Figura 10. FRR das amostras SOP-MMM pura e extrusadas com diferentes teores dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) (○) e B (peróxido de dicumila) (×).

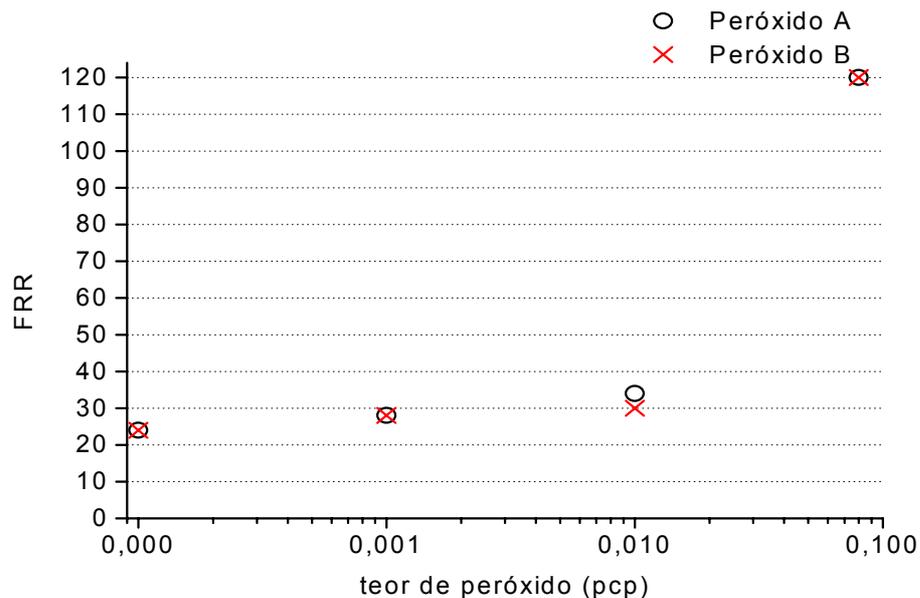


Figura 11. FRR das amostras FIL-AMM pura e extrusadas com diferentes teores dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) (○) e B (peróxido de dicumila) (×).

5.1.2 Comportamento viscoelástico

O comportamento viscoelástico das amostras de PEAD puras e reticuladas com os peróxidos A e B em diversos percentuais foi avaliado por reologia rotacional de placas paralelas, tomando-se como base os resultados obtidos de viscosidade complexa e módulos de armazenamento e de perda. As curvas de viscosidade complexa em função da frequência das amostras INJ-BMM (Figura 12), SOP-MMM (Figura 13) e FIL-AMM (Figura 14) extrusadas puras e com peróxidos, a 200^oC, em frequências de 0,1 a 250 rad/s, mostram um decaimento da viscosidade complexa com o aumento da frequência. Este decaimento acentua-se com o aumento do teor de peróxido utilizado na extrusão reativa, indicando um alargamento da distribuição de massas molares. O maior decaimento da viscosidade complexa das amostras submetidas à extrusão reativa com peróxidos também pode ser atribuído ao aumento do número de cadeias de alta massa molar ou formação ou incorporação de ramificações longas nas cadeias ou à reticulação destas [46].

As curvas de viscosidade das amostras extrusadas com 0,001 e 0,01 pcp de ambos os peróxidos apresentaram praticamente o mesmo decaimento, independentemente do tipo de PEAD utilizado. Com teor de 0,08 pcp de peróxido as

curvas das amostras extrusadas com o peróxido A apresentaram maior decaimento do que as curvas das amostras extrusadas com o peróxido B em todos os tipos de PEAD estudados. A altas frequências, correspondentes a altas taxas de cisalhamento, mais próximas às utilizadas normalmente em extrusoras, as diferenças de viscosidades entre a resina extrusada sem peróxido e as extrusadas com teores crescentes de ambos os peróxidos são menores em todos os tipos de PEAD estudados. Isto mostra que todas podem ser processadas nas mesmas condições.

O aumento da viscosidade é resultado direto do aumento da massa molar, que pode ser devido à formação de ramificações de cadeia, extensão da cadeia e mais significativamente, reticulação. Com o aumento de cadeia resultante da reticulação, a curva da viscosidade complexa em função da frequência tende a se tornar uma linha reta, como nos materiais elastoméricos [3]. Resultados semelhantes foram encontrados por Kim e Kim [30] ao estudarem a extrusão reativa de PEAD produzido com catalisador Ziegler-Natta com peróxidos e coagentes e por Polance e Jayaraman [47] ao estudarem a reticulação de PELBD e PEBD pela graftização de anidrido maleico.

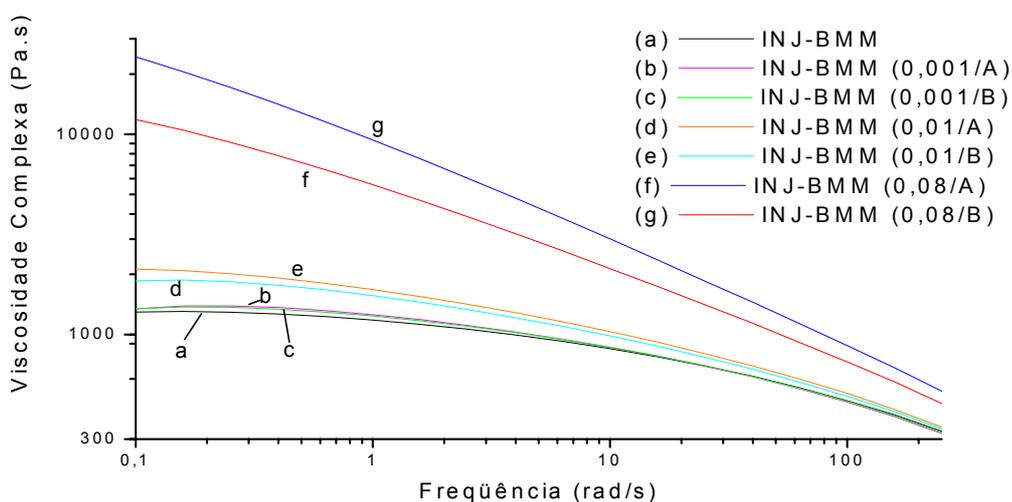


Figura 12. Viscosidade complexa em função da frequência das amostras INJ-BMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c), 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

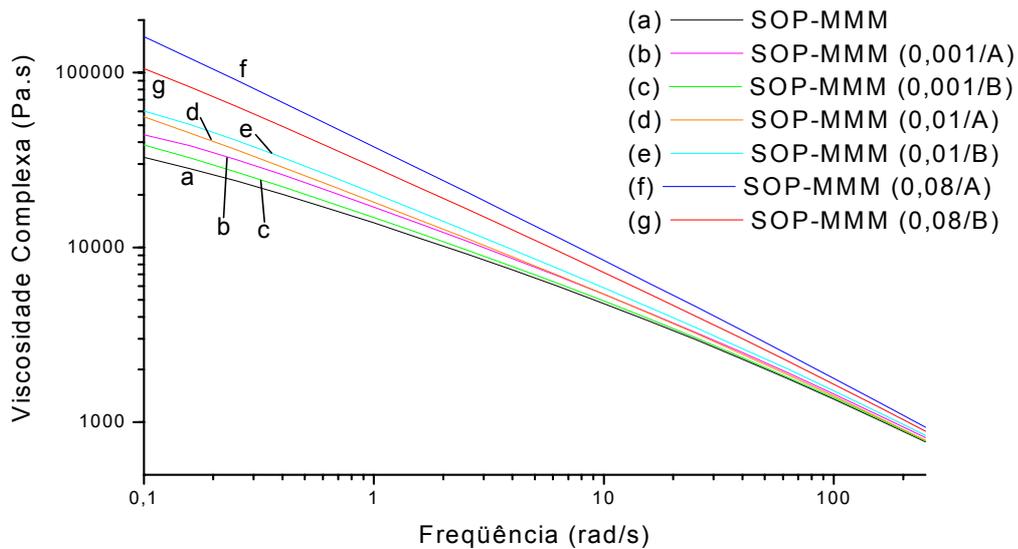


Figura 13. Viscosidade complexa em função da frequência das amostras SOP-MMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c), 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

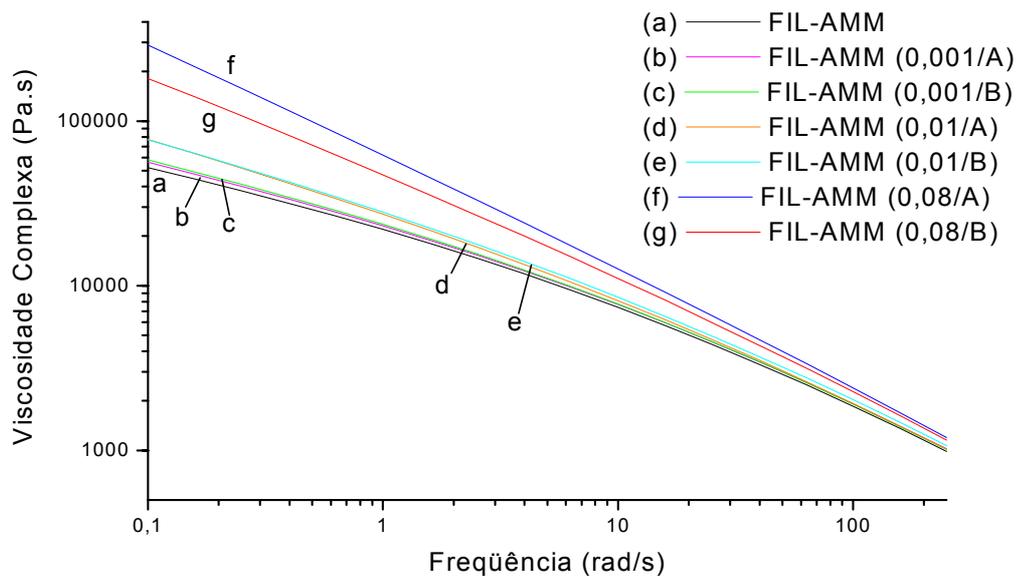


Figura 14. Viscosidade complexa em função da frequência das amostras FIL-AMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c), 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

O índice de polidispersividade (PI) é um parâmetro indicativo da distribuição de massas molares de um polímero, aumentando com o alargamento desta. A Tabela 5 disponibiliza os valores de PI determinados por reometria rotacional. A ausência de valores de PI deve-se ao cruzamento entre as curvas de módulos de

armazenamento e de perda não ocorrer na frequência utilizada para os testes. Confirmando os valores de FRR e o comportamento viscoelástico das amostras verifica-se aqui também alargamento da distribuição de massas molares com a utilização de peróxido na extrusão reativa dos tipos de PEAD testados. Também pode-se verificar que o peróxido A origina maior alargamento que o peróxido B em todos os tipos de PEAD testados.

Tabela 5. Índice de polidispersividade (PI) das amostras de PEAD pura e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

Amostra	PI
INJ-BMM	ND
INJ-BMM (0,001/A)	ND
INJ-BMM (0,01/A)	ND
INJ-BMM (0,08/A)	6,5
INJ-BMM (0,001/B)	ND
INJ-BMM (0,01/B)	ND
INJ-BMM (0,08/B)	1,7
SOP-MMM	3,1
SOP-MMM (0,001/A)	5,7
SOP-MMM (0,01/A)	19,9
SOP-MMM (0,08/A)	ND
SOP-MMM (0,001/B)	3,7
SOP-MMM (0,01/B)	ND
SOP-MMM (0,08/B)	ND
FIL-AMM	2,6
FIL-AMM (0,001/A)	2,8
FIL-AMM (0,01/A)	5,0
FIL-AMM (0,08/A)	ND
FIL-AMM (0,001/B)	2,8
FIL-AMM (0,01/B)	3,6
FIL-AMM (0,08/B)	ND

ND - ausência de cruzamento entre G' e G'' nas frequências utilizadas.

Os valores de módulo de armazenamento (G') para as amostras INJ-BMM (Figura 15), SOP-MMM (Figura 16) e FIL-AMM (Figura 17) a baixas frequências aumentam com o teor de peróxido utilizado. Este comportamento também foi observado para os valores de módulo de perda (G''). Este aumento dos módulos de armazenamento e de perda está relacionado com o aumento da massa molar do polímero. A altas frequências as diferenças de ambos os módulos são menos

acentuadas. Comparando-se os tipos de peróxidos utilizados, observa-se que para teores iguais de ambos os peróxidos os módulos de armazenamento e de perda são praticamente similares quando utilizados baixos teores desses peróxidos. Com teores de 0,08 pcp, entretanto, os valores de G' e de G'' são maiores para amostras extrusadas com o peróxido A para todos os tipos de PEAD testados e em toda a faixa de frequência estudada. Essa melhor eficiência do peróxido A pode ser atribuída ao seu maior teor de oxigênio ativo comparativamente ao peróxido B (5,13 % para o peróxido A e 2,31 a 2,43 % para o peróxido B).

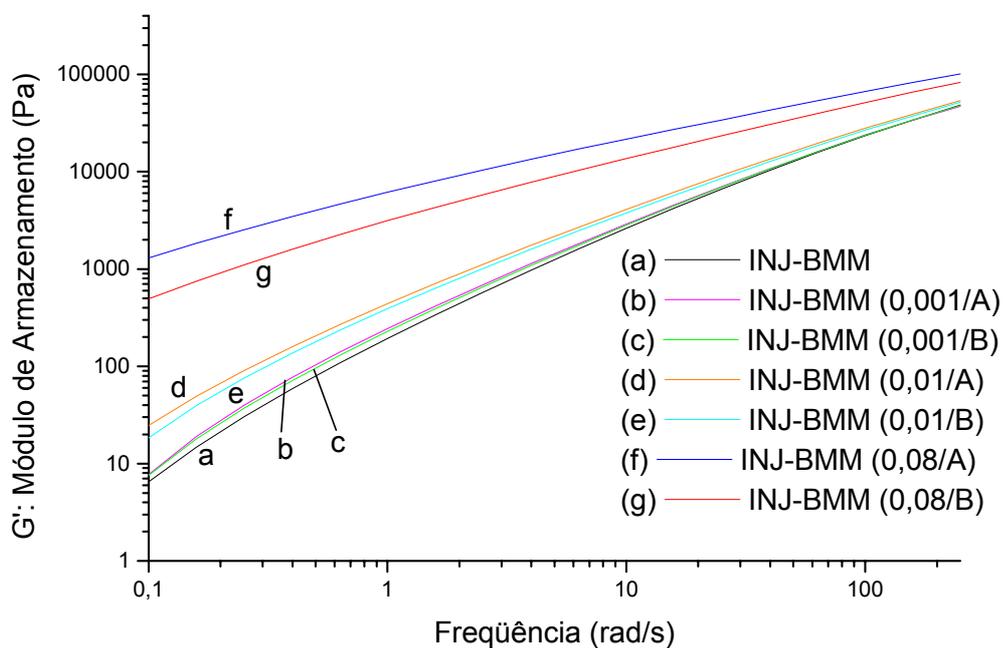


Figura 15. Módulo de armazenamento em função da frequência das amostras INJ-BMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c) , 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

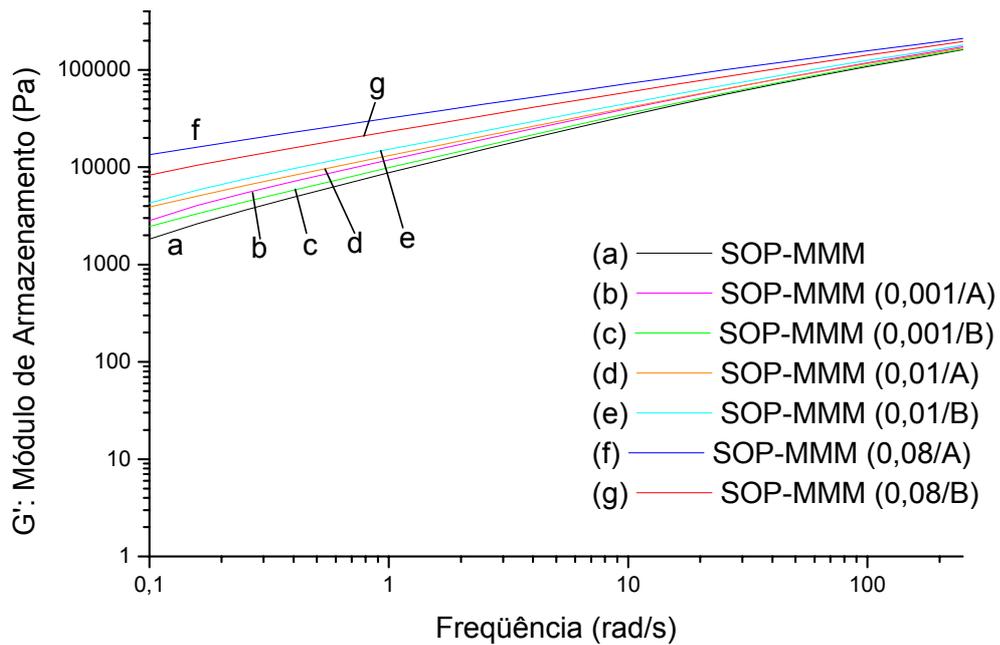


Figura 16. Módulo de armazenamento em função da frequência das amostras SOP-MMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c) , 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

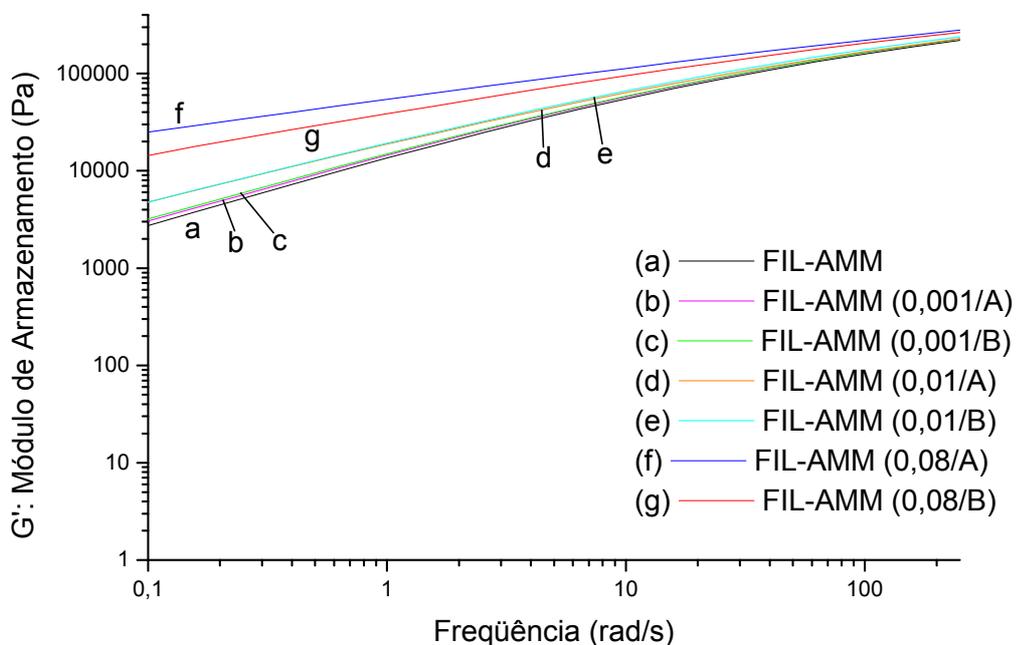


Figura 17. Módulo de armazenamento em função da frequência das amostras FIL-AMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c) , 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

A natureza elástica das amostras tratadas com peróxidos pode ser observada quando os módulos de armazenamento e de perda são analisados simultaneamente em função da frequência para INJ-BMM (Figura 18), SOP-MMM (Figura 19) e FIL-AMM (Figura 20). Para PEAD não reticulado, a baixas frequências, a deformação é majoritariamente viscosa e conseqüentemente o módulo de perda é maior que o módulo de armazenamento.

Em PEAD com fração significativa de estrutura reticulada, o módulo de armazenamento tende a ser maior que o de perda [3] pois a deformação tende a ser de natureza mais elástica do que viscosa. Em todos os tipos de PEAD testados o módulo de armazenamento apresentou crescimento mais acentuado comparativamente ao módulo de perda com o aumento do teor de ambos os peróxidos utilizados, indicando comportamento majoritariamente elástico decorrente da reticulação dos mesmos. O aumento dos módulos de armazenamento e de perda a baixas frequências, juntamente com a diminuição da frequência na qual ocorreu o cruzamento entre estes, indica aumento da massa molar com o aumento do teor de ambos os peróxidos utilizados [39]. A diminuição do valor do módulo de cruzamento (G_c), obtido pelo cruzamento entre as curvas dos módulos de armazenamento e de perda, indica alargamento da distribuição de massas molares. Este comportamento foi observado em todos os tipos de PEAD testados com a adição de ambos os peróxidos utilizados no presente trabalho [39].

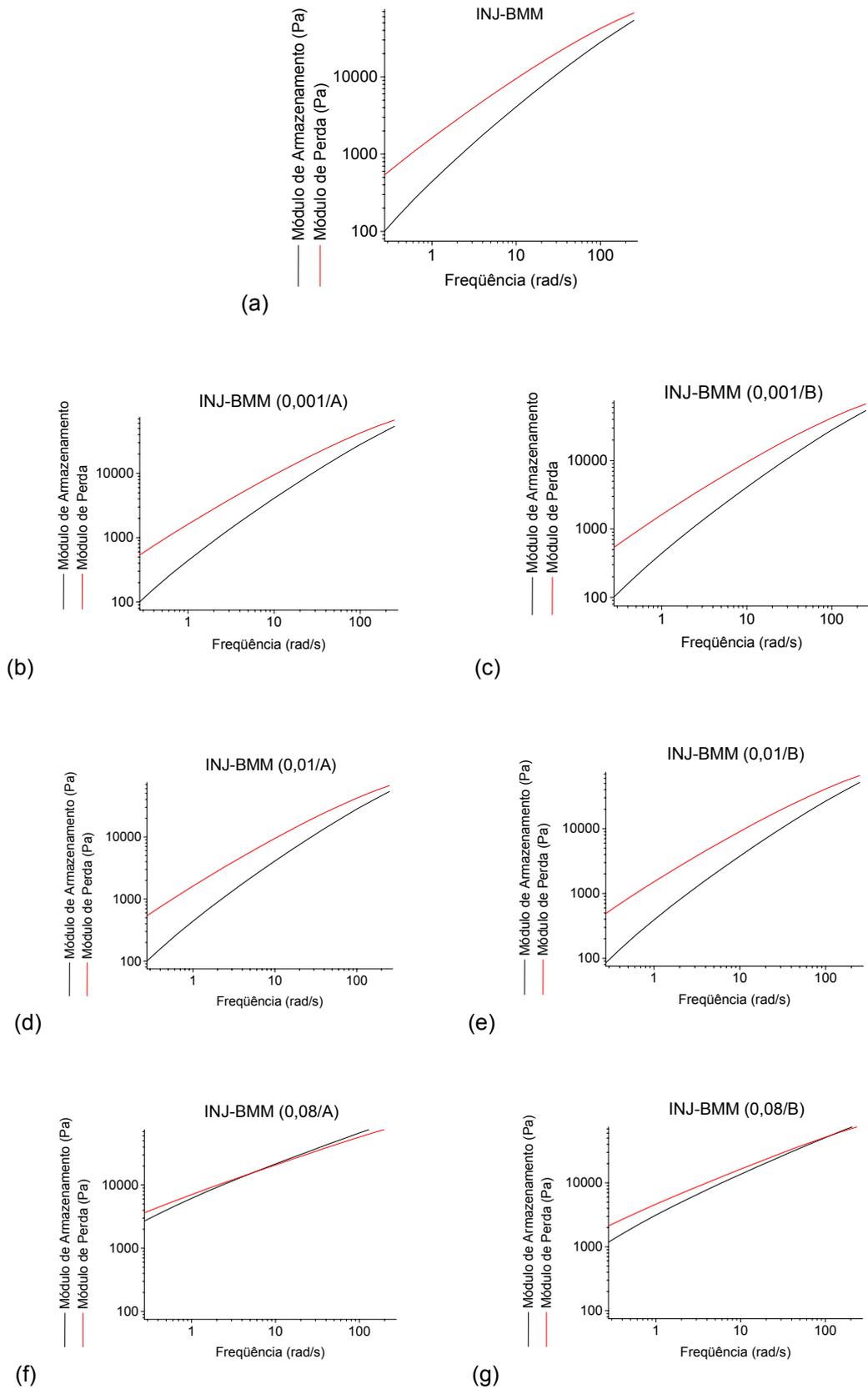


Figura 18. Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência das amostras INJ-BMM pura (a) e extrusadas com 0,001pcp (b,c), 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

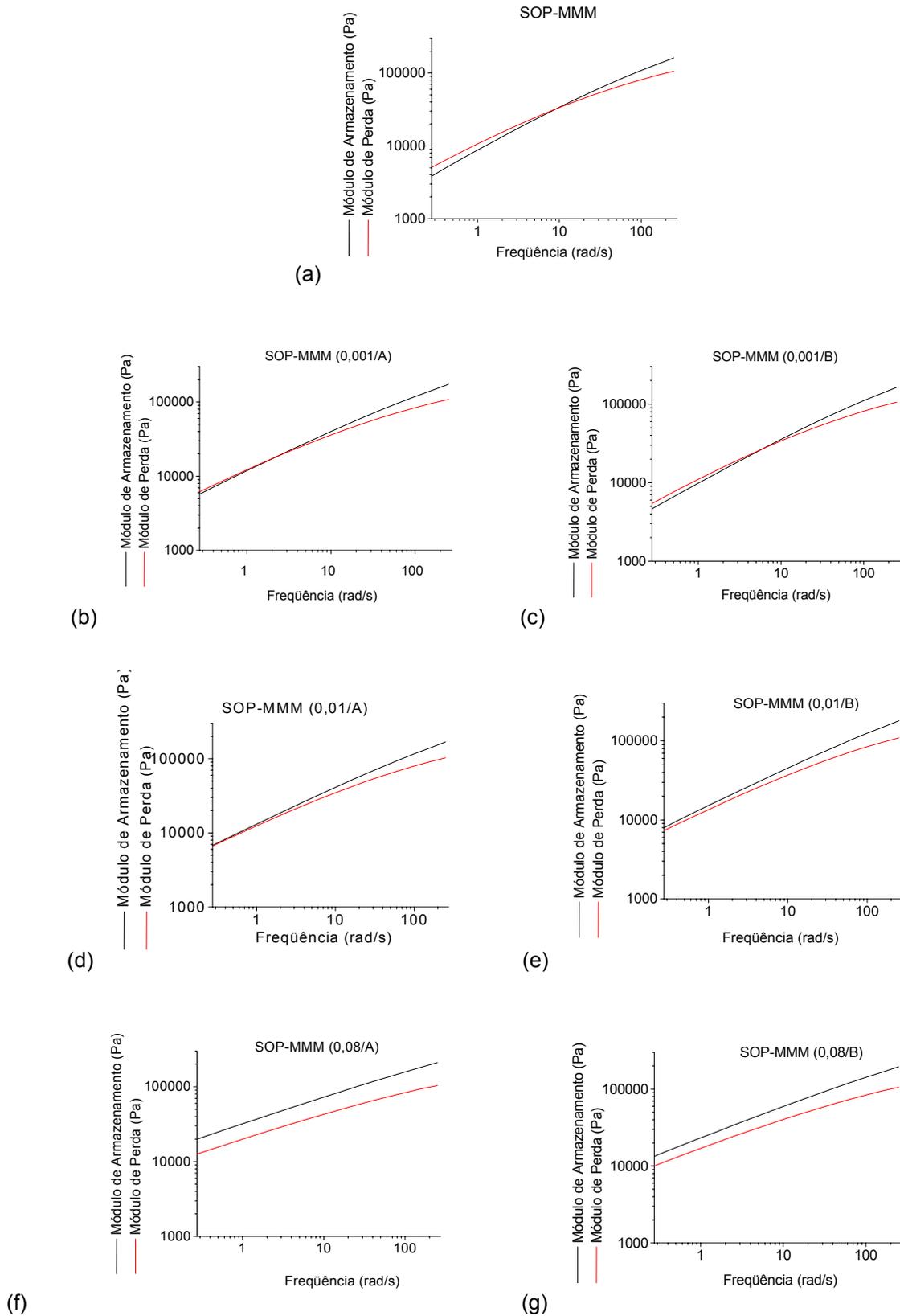


Figura 19. Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência das amostras SOP-MMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c), 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

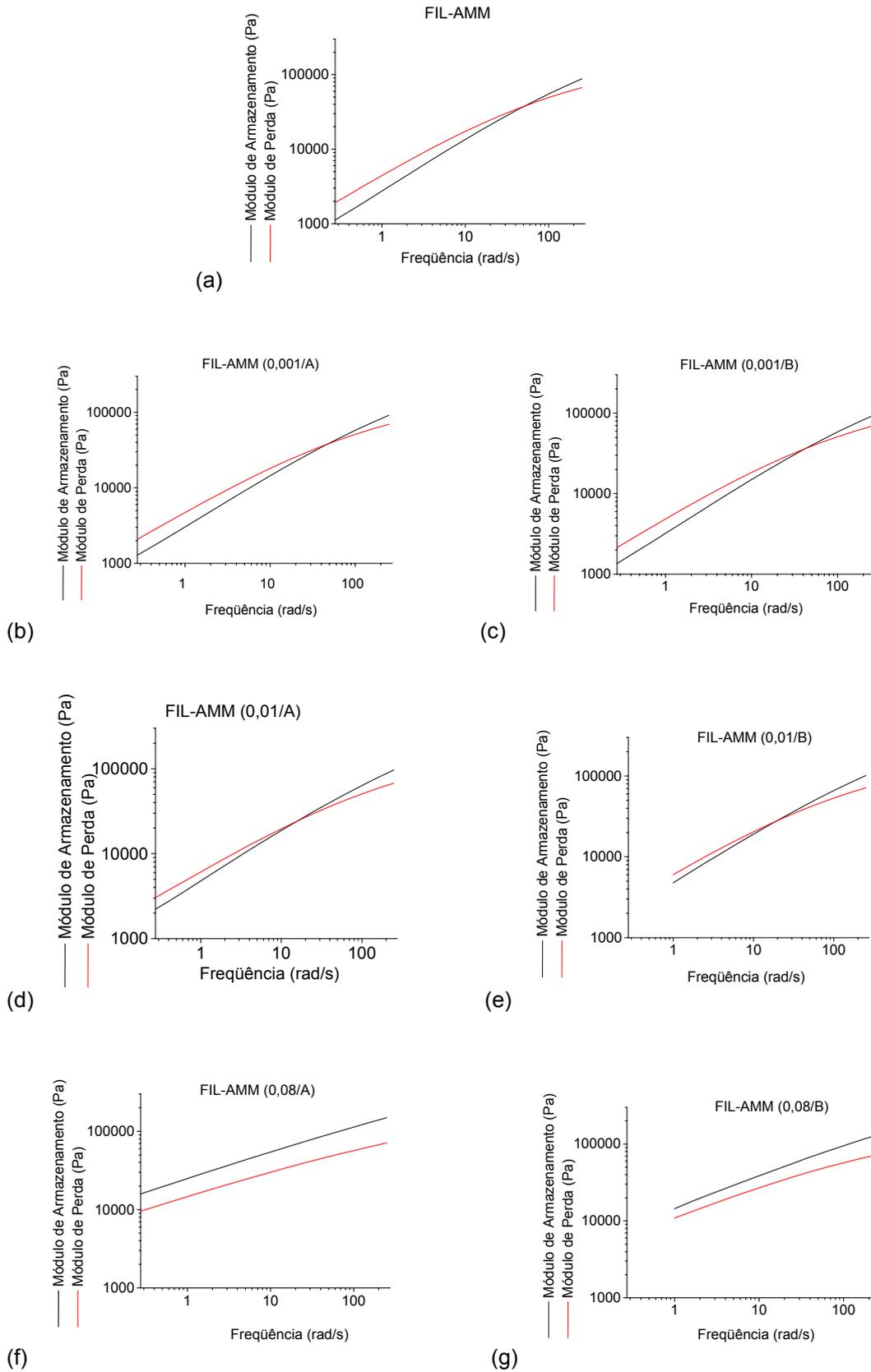


Figura 20. Módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') em função da frequência das amostras FIL-AMM pura (a) e extrusadas com 0,001 pcp (b,c), 0,01 pcp (d,e) e 0,08 pcp (f,g) dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

A natureza elástica das amostras modificadas com peróxidos pode ser melhor visualizada na Figura 21 que relaciona a contribuição das componentes elástica (G') e viscosa (G'') no comportamento viscoelástico dos produtos obtidos por extrusão reativa sem e com 0,08 pcp de peróxidos. Observa-se que, independentemente do tipo de PEAD utilizado, as amostras modificadas com peróxidos tendem a apresentar aumento mais acentuado do módulo de armazenamento em relação ao módulo de perda em todas as frequências utilizadas e que o peróxido A contribui mais para o aumento da componente elástica do que o peróxido B. A faixa de frequências não é mostrada no gráfico da Figura 21 mas é a mesma utilizada na determinação dos módulos de armazenamento (Figura 15, Figura 16 e Figura 17). Resultados semelhantes foram encontrados por Lachtermacher e Rudin [24] ao estudarem a extrusão reativa de polietilenos lineares de baixa densidade com 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil-peroxi)-hexano.

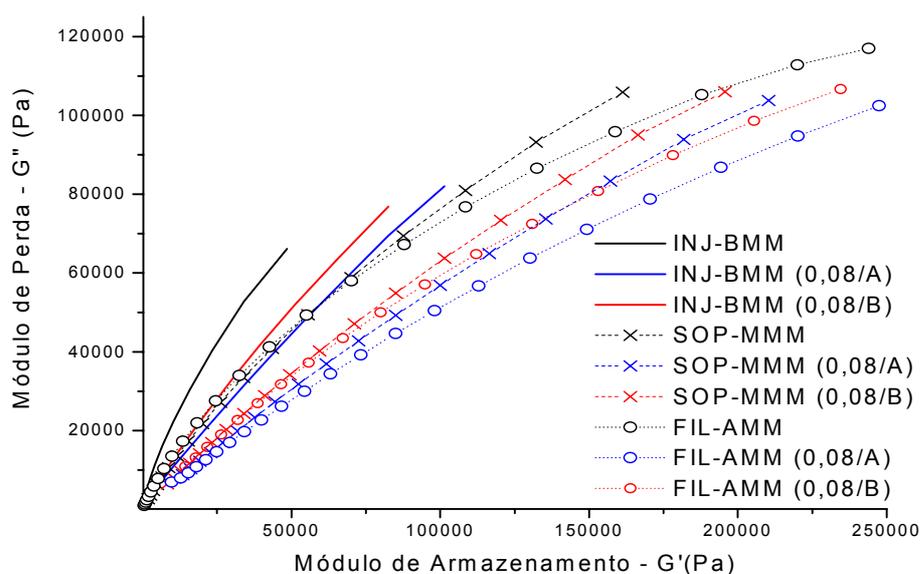


Figura 21. Módulos de perda (G'') em função dos módulos de armazenamento (G') das amostras INJ-BMM, SOP-MMM e FIL-AMM puras e extrusadas com 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

5.1.3 Viscosidade aparente

A viscosidade aparente a baixas taxas de cisalhamento aumenta com a utilização de ambos os peróxidos, independentemente do tipo de PEAD submetido à

extrusão reativa, como pode ser observado na Figura 22. O aumento na viscosidade aparente a baixas taxas de cisalhamento confirma o aumento da fração de alta massa molar dos tipos de PEAD estudados com o aumento da quantidade adicionada de ambos os peróxidos durante o processamento, confirmando os resultados encontrados nas determinações de taxa de fluidez, viscosidade complexa e módulos de armazenamento e de perda. Resultados similares foram encontrados por Kurian, George e Francis [2], Lem e Han [1] e Tang e colaboradores [37]. O peróxido A ocasionou maior aumento na viscosidade aparente comparativamente ao peróxido B em todos os tipos de PEAD testados, mas isso foi mais evidente nas amostras INJ-BMM e SOP-MMM. O decaimento da viscosidade aparente com o aumento da taxa de cisalhamento também é mais pronunciado nas amostras modificadas com peróxido, indicando que a extrusão reativa com estes peróxidos aumentou o caráter pseudoplástico das amostras de PEAD.

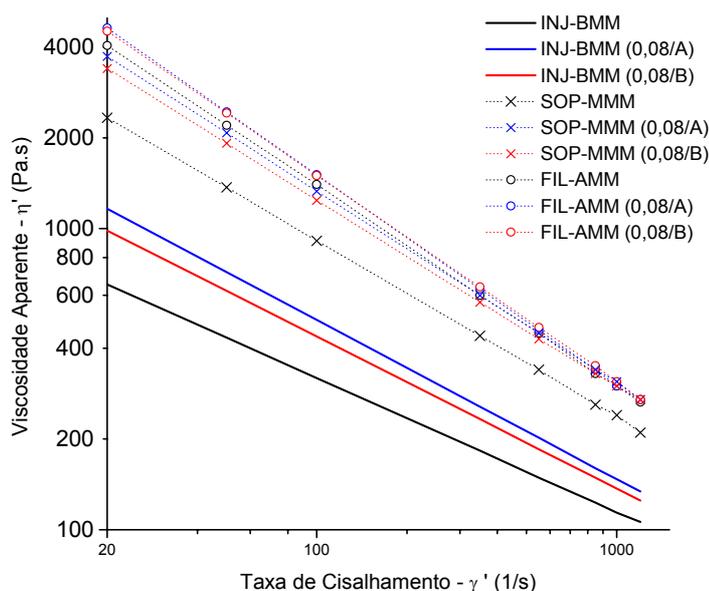


Figura 22. Viscosidades aparentes em função das taxas de cisalhamento das amostras INJ-BMM, SOP-MMM e FIL-AMM puras e extrusadas com 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

5.1.4 Índices da lei das potências

Uma melhor visualização do aumento da pseudoplasticidade das amostras modificadas com os peróxidos utilizados pode ser feita observando-se os dados da Tabela 6. A diminuição dos índices da lei das potências (n) dos produtos obtidos por

extrusão reativa com ambos os peróxidos indica que as amostras modificadas com peróxidos apresentam caráter mais não-newtoniano que as amostras não modificadas. Isto deve-se ao alargamento da distribuição de massas molares e à presença de ramificações longas na cadeia dos polietilenos modificados com peróxidos. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Lachtermacher e Rudin [24], que utilizaram teores de 0,01 e 0,03 pcp de peróxidos em seus trabalhos, e Tang e colaboradores [37], que, utilizando concentrações de peróxidos de até 0,08 pcp, também relacionaram a diminuição do índice de potências ao crescimento da natureza não-newtoniana do fundido. Estes resultados porém não estão de acordo com os resultados encontrados por Kurian, George e Francis [2], que, utilizando teores maiores de peróxidos, entre 0,5 e 1,0 pcp, verificaram aumento do n em misturas de PEAD e PELBD modificadas com peróxidos comparativamente às amostras sem modificação.

Há dois fatores que influenciam o valor de n no caso da extrusão reativa de polietilenos lineares com peróxidos: a distribuição de massas molares e o aumento do caráter elástico do polímero. Conforme verificado na avaliação dos valores de viscosidade complexa e módulos de armazenamento e de perda, seria esperado um aumento no valor de n , devido ao aumento do caráter elástico, decorrente da reticulação, como verificado por Kurian, George e Francis [2]. Porém, sobrepondo-se a isso, há a influência do aumento da polidispersividade dos produtos resultantes da extrusão reativa com os peróxidos, que contribui para uma diminuição dos valores de n , o que foi verificado por Lachtermacher e Rudin [24] e Tang e colaboradores [37].

Tabela 6. Índices da lei das potências das amostras de PEAD pura e extrusadas 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

Amostra	Peróxido Utilizado	Índice da Lei das Potências n
INJ-BMM	sem peróxido	0,56
INJ-BMM (0,001/A)		0,56
INJ-BMM (0,01/A)	A	0,55
INJ-BMM (0,08/A)		0,47
INJ-BMM (0,001/B)		0,55
INJ-BMM (0,01/B)	B	0,54
INJ-BMM (0,08/B)		0,50
SOP-MMM	sem peróxido	0,41
SOP-MMM (0,001/A)		0,39
SOP-MMM (0,01/A)	A	0,40
SOP-MMM (0,08/A)		0,33
SOP-MMM (0,001/B)		0,40
SOP-MMM (0,01/B)	B	0,39
SOP-MMM (0,08/B)		0,38
FIL-AMM	sem peróxido	0,33
FIL-AMM (0,001/A)		0,33
FIL-AMM (0,01/A)	A	0,30
FIL-AMM (0,08/A)		0,30
FIL-AMM (0,001/B)		0,33
FIL-AMM (0,01/B)	B	0,33
FIL-AMM (0,08/B)		0,32

5.1.5 Taxa de cisalhamento crítica

Nas amostras FIL-AMM submetidas à extrusão reativa com ambos os peróxidos houve aumento da taxa de cisalhamento crítico com o aumento do teor de ambos os peróxidos utilizados, conforme pode ser visualizado na Tabela 7. Isto faz com que os produtos obtidos sejam menos suscetíveis ao aparecimento da fratura de fundido. Estes resultados estão de acordo com o observado por Kim e Yang [29] em amostras de PELBD extrusadas com peróxido de dicumila. As amostras INJ-BMM e SOP-MMM não apresentaram fratura de fundido nas taxas de cisalhamento utilizadas.

Tabela 7. Taxas de cisalhamento críticas em função das taxas de cisalhamento das amostras FIL-AMM pura e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

Amostra	Peróxido Utilizado	Taxa de Cisalhamento Crítica s^{-1}
INJ-BMM	-	Não Determinada
SOP-MMM	-	Não Determinada
FIL-AMM	sem peróxido	1274
FIL-AMM (0,001/A)	peróxido	1340
FIL-AMM (0,01/A)		1622
FIL-AMM (0,08/A)	A	2114
FIL-AMM (0,001/B)	peróxido	1148
FIL-AMM (0,01/B)		1279
FIL-AMM (0,08/B)	B	1588

5.2 PROPRIEDADES TÉRMICAS DOS PRODUTOS OBTIDOS POR EXTRUSÃO REATIVA

Os pontos de fusão e cristalização, os valores de calor de fusão e conseqüentemente os percentuais de cristalinidade (X_c) apresentaram variações inferiores ao coeficientes de variação das análises independentemente dos tipos de PEAD, dos peróxidos e respectivos teores destes utilizados nos testes, conforme visualizado na Tabela 8.

Lambert e Phillips [34], ao efetuarem a reação de PEAD produzido com catalisador Ziegler-Natta com o bis(t-butil peroxi-isopropil)benzeno por moldagem por compressão, verificaram que o aumento do teor de peróxido determinava uma diminuição no calor de fusão dos produtos obtidos. Eles utilizaram percentuais de peróxidos de até 3,2 %. Com a adição de 3,2 % de peróxido, o calor de fusão, que nas amostras moldadas sem peróxido era de 160 J/g, baixava para 120 J/g. Contudo, em teores de peróxido de até 0,1 %, similares às utilizadas no presente trabalho, também não foram verificadas variações significativas nos calores de fusão.

Resultados semelhantes foram encontrados por Hendra, Peacock e Willis [21] que, ao estudarem a reação de um polietileno linear produzido com catalisador

Phillips com o peróxido de dicumila por moldagem por compressão, utilizando valores de até 10 % de peróxidos, verificaram que o aumento no teor de peróxido ocasionava diminuição no calor e na temperatura de fusão. Porém, em valores de 0,1 % e menores, também não houve modificação nestas propriedades.

Tabela 8. Propriedades térmicas das amostras de PEAD pura e extrusadas 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

Amostra	Tf °C	Tc °C	Cristalinidade Xc (%)
INJ-BMM	135	115	75
INJ-BMM (0,001/A)	135	115	76
INJ-BMM (0,01/A)	135	115	76
INJ-BMM (0,08/A)	134	116	73
INJ-BMM (0,001/B)	134	116	77
INJ-BMM (0,01/B)	134	115	77
INJ-BMM (0,08/B)	134	117	77
SOP-MMM	133	118	75
SOP-MMM (0,001/A)	134	117	74
SOP-MMM (0,01/A)	133	117	73
SOP-MMM (0,08/A)	133	117	72
SOP-MMM (0,001/B)	134	117	71
SOP-MMM (0,01/B)	134	117	74
SOP-MMM (0,08/B)	134	117	72
FIL-AMM	133	116	65
FIL-AMM (0,001/A)	133	115	-
FIL-AMM (0,01/A)	133	116	-
FIL-AMM (0,08/A)	132	115	65
FIL-AMM (0,001/B)	133	115	-
FIL-AMM (0,01/B)	133	115	-
FIL-AMM (0,08/B)	133	115	66

5.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DOS PRODUTOS OBTIDOS POR EXTRUSÃO REATIVA

5.3.1 Módulo de flexão

Conforme observado na Tabela 9, as resinas INJ-BMM, SOP-MMM e FIL-AMM extrusadas com teor de 0,08 pcp do peróxido A apresentaram valores de módulo de flexão respectivamente 8 %, 10 % e 4 % menores que extrusadas sem peróxido. As mesmas resinas extrusadas com 0,08 pcp do peróxido B apresentaram

valores de módulo de flexão respectivamente 8 %, 7 % e 20 % menores que extrusadas sem peróxido, sendo que o coeficiente de variação desta análise é de 2,0 % para os valores nesta faixa. Esta diminuição do módulo de flexão com a utilização dos peróxidos não está de acordo com os trabalhos de Kurian, George e Francis [2], que submeteram amostras de PEAD produzidas com catalisador Ziegler-Natta à extrusão reativa com 1,0 pcp de peróxido de dicumila e verificaram aumento no módulo de elasticidade medido por tração. Kim e Kim [30], ao submeterem PEAD produzido com catalisador Ziegler-Natta para processamento por injeção com MFR 190/2,16 de 4,8 g/10 min à extrusão reativa com teores de até 0,3 pcp de 1,3-bis(t-butilperoxi-isopropil)benzeno verificaram aumento no módulo de elasticidade medido por flexão.

Andreopoulos e Kampouris [48], ao estudarem a reticulação de PEBD com teores de 0,25 pcp a 3,0 pcp de peróxido de dicumila, verificaram diminuição do módulo de elasticidade medido por tração com o aumento do teor de peróxido.

O calor de fusão (H_f) de um polímero cristalino depende de sua cristalinidade e da perfeição de seus cristais. Uma diminuição no calor de fusão de sistemas reticulados indica uma redução na cristalinidade e presumivelmente uma diminuição na perfeição de seus cristais. Como não houve variações significativas na cristalinidade dos produtos resultantes da extrusão reativa, a diminuição do módulo de flexão nas amostras INJ-BMM e SOP-MMM poderia ser explicada por uma maior sensibilidade do módulo de flexão a uma possível modificação na morfologia da matriz polimérica não detectada por DSC. Outro fator que deve ser salientado é que o teor de peróxidos utilizado nesse trabalho é menor do que o utilizado por Kurian, George e Francis [2] e Kim e Kim [30].

Tabela 9. Módulo de flexão das amostras de PEAD puras e extrusadas com 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

Amostra	Taxa de fluidez g/10min	Densidade g/cm ³	Módulo MPa
INJ-BMM	7,6	0,959	1719
INJ-BMM (0,08/A)	0,25	0,959	1588
INJ-BMM (0,08/B)	1,20	0,959	1589
SOP-MMM	1,20	0,955	1643
SOP-MMM (0,08/A)	0,08	0,953	1498
SOP-MMM (0,08/B)	0,12	0,955	1538
FIL-AMM	0,41	0,951	1257
FIL-AMM (0,08/A)	0,04	0,950	1212
FIL-AMM (0,08/B)	0,05	0,950	1063

5.3.2 Resistência à tração

Os valores de tensão de escoamento mostrados na Tabela 10 demonstram que as amostras submetidas à extrusão reativa com os teores de peróxidos utilizados não sofreram variações quanto a essa propriedade.

Narkis e colaboradores [45], ao estudarem a reação de PEAD com 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano-3, verificaram que a tensão de escoamento está diretamente relacionada ao grau de cristalinidade. Assim sendo, a ausência de variações significativas de cristalinidade justifica a variação praticamente inexistente dos valores de tensão de escoamento.

Tabela 10. Tensão de escoamento das amostras INJ-BMM, SOP-MMM e FIL-AMM puras e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

Amostra	Tensão de Escoamento (MPa)
INJ-BMM	30 ± 0,2
INJ-BMM (0,08/A)	30 ± 0,2
INJ-BMM (0,08/B)	30 ± 0,3
SOP-MMM	29 ± 0,3
SOP-MMM (0,08/A)	28 ± 0,4
SOP-MMM (0,08/B)	28 ± 0,2
FIL-AMM	26 ± 0,2
FIL-AMM (0,08/A)	26 ± 0,4
FIL-AMM (0,08/B)	26 ± 0,5

5.3.3 Resistência ao impacto Charpy

As amostras INJ-BMM extrusadas em presença de peróxidos apresentaram tendência de aumento da resistência ao impacto Charpy em relação às amostras extrusadas sem peróxidos, conforme pode ser observado na Tabela 11. Este aumento deve-se ao aumento da massa molar e das moléculas de ligação entre as cadeias que fornecem resistência à propagação da fissura [3].

Tabela 11. Resistência ao impacto Charpy das amostras INJ-BMM pura e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

Amostra	Taxa de fluidez MFR 2,16/190 g/10min	Charpy kJ/m ²
INJ-BMM	7,6	3,6 ± 0,1
INJ-BMM (0,001/A)	7,4	3,5 ± 0,1
INJ-BMM (0,01/A)	5,6	3,5 ± 0,1
INJ-BMM (0,08/A)	0,25	5,0 ± 0,2
INJ-BMM (0,001/B)	7,4	3,6 ± 0,1
INJ-BMM (0,01/B)	6,4	4,4 ± 0,2
INJ-BMM (0,08/B)	1,2	4,9 ± 0,2

5.3.4 Resistência ao tensofissuramento (FNCT)

Um dos efeitos mais desejados da reticulação dos polietilenos é o aumento na resistência ao tensofissuramento, também atribuída ao aumento no número de moléculas de ligação entre as cadeias. A determinação dessa propriedade é muito utilizada na caracterização de frascos obtidos através de processamento por sopro e que se destinam ao armazenamento de substâncias tensoativas. Conforme pode ser visto na Tabela 12, com exceção da amostra SOP-MMM (0,001/B), foi verificada uma tendência de aumento na resistência ao tensofissuramento com o aumento dos teores utilizados dos peróxidos A e B. Este efeito foi mais pronunciado com o uso do peróxido B.

Tabela 12. Resistência ao tensofissuramento das amostras INJ-BMM pura e extrusadas 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

Amostra	Taxa de fluidez MFR 5,0/190 g/10min	FNCT min
SOP-MMM	1,2	127 ± 6
SOP-MMM (0,001/A)	0,84	135 ± 7
SOP-MMM (0,01/A)	0,46	133 ± 7
SOP-MMM (0,08/A)	0,08	138 ± 7
SOP-MMM (0,001/B)	1	109 ± 5
SOP-MMM (0,01/B)	0,58	139 ± 7
SOP-MMM (0,08/B)	0,12	160 ± 8

5.4 MASSA MOLAR E DISTRIBUIÇÃO DE MASSAS MOLARES DOS PRODUTOS OBTIDOS POR EXTRUSÃO REATIVA

De acordo com os resultados de viscosidade aparente e complexa e das taxas de fluidez e FRR, esperava-se um aumento dos valores de \bar{M}_n , \bar{M}_w , \bar{M}_z e \bar{M}_w/\bar{M}_n para todas as resinas testadas independentemente do peróxido utilizado. Entretanto, como pode ser visualizado na Tabela 13, os valores de \bar{M}_n , \bar{M}_w e \bar{M}_w/\bar{M}_n praticamente não se alteraram independentemente do tipo e teor de peróxido utilizado e do tipo de PEAD submetido à extrusão reativa, indicando que as cadeias menores, menos suscetíveis à reticulação, não aumentaram de tamanho. Excetuando-se as amostras SOP-MMM, que apresentaram resultados não conclusivos no que se refere ao \bar{M}_z , verificou-se a diminuição do \bar{M}_z com a incorporação de peróxidos. Esta diminuição pode ser atribuída às moléculas maiores, mais suscetíveis à reticulação, que ao formarem uma fração gel, teriam sido retidas no filtro antes da injeção na coluna cromatográfica. Quanto maior o teor de peróxido utilizado, maior a fração gel retida e menor o valor de \bar{M}_z obtido.

Harlin e Heino [4], ao investigarem a extrusão reativa de polietilenos com o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano também não observaram grandes variações de \bar{M}_n , \bar{M}_w e \bar{M}_n/\bar{M}_w nas amostras analisadas, apesar da diminuição da taxa de fluidez, aumento no FRR e aumento da viscosidade complexa observadas nas amostras tratadas com este peróxido. Apesar de não terem encontrado estas diferenças no \bar{M}_n , \bar{M}_w e \bar{M}_n/\bar{M}_w , compararam as curvas de distribuição de massas

molares e afirmaram que a amostra tratada com peróxido apresentava uma cauda de alta massa molar mais pronunciada.

Lambert e Phillips [34] separaram a fração sol e a analisaram por cromatografia de exclusão por tamanho, encontrando valores decrescentes de \bar{M}_w na fração sol com o aumento do teor de peróxido utilizado, o que levou a valores crescentes de \bar{M}_w na fração gel.

Bersted [49] não verificou variações significativas de \bar{M}_n e \bar{M}_w utilizando peróxidos em teores de 0,01 a 0,05 pcp apesar de observar grandes variações na viscosidade complexa na frequência de 0,01 rad/s, o que indica grande sensibilidade do comportamento reológico a baixas taxas de cisalhamento, comportamento também verificado no presente trabalho (seção 5.1.3).

Tabela 13. Valores de \bar{M}_w , \bar{M}_n , \bar{M}_z e \bar{M}_w/\bar{M}_n das amostras de PEAD pura e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

Amostra	Taxa de fluidez MFR 2,16/190 g/10min	Taxa de fluidez MFR 5,0/190 g/10min	\bar{M}_n (10^3) g/mol	\bar{M}_w (10^3) g/mol	\bar{M}_z (10^3) g/mol	\bar{M}_w/\bar{M}_n
INJ-BMM	7,6	-	15,2	79	272	5
INJ-BMM (0,001/A)	7,4	-	Não determinado			
INJ-BMM (0,01/A)	5,6	-	14,4	72	225	5
INJ-BMM (0,08/A)	0,25	-	15,2	79	204	5
INJ-BMM (0,001/B)	7,4	-	13,1	67	186	5
INJ-BMM (0,01/B)	6,4	-	16,1	74	230	5
INJ-BMM (0,08/B)	1,2	-	15,4	73	224	5
SOP-MMM	-	1,2	12,8	130	470	10
SOP-MMM (0,001/A)	-	0,84	Não determinado			
SOP-MMM (0,01/A)	-	0,46	14	135	557	10
SOP-MMM (0,08/A)	-	0,08	12,3	113	416	9
SOP-MMM (0,001/B)	-	1,0	14,2	156	675	11
SOP-MMM (0,01/B)	-	0,58	14,8	130	476	9
SOP-MMM (0,08/B)	-	0,12	11,2	124	553	11
FIL-AMM	-	0,41	10,6	170	650	16
FIL-AMM (0,001/A)	-	0,40	Não determinado			
FIL-AMM (0,01/A)	-	0,24	11	160	587	15
FIL-AMM (0,08/A)	-	0,04	12,4	154	540	13
FIL-AMM (0,001/B)	-	0,34	12,7	170	604	13
FIL-AMM (0,01/B)	-	0,30	12,2	155	536	13
FIL-AMM (0,08/B)	-	0,05	11	153	571	14

5.5 FRAÇÃO GEL DOS PRODUTOS OBTIDOS POR EXTRUSÃO REATIVA

Como visualizado na Tabela 14, os valores de fração gel de todas as amostras analisadas foram inferiores a 1 %, indicando que a reticulação verificada não chegou a gerar porção significativa de partículas insolúveis nas amostras. Comportamento similar foi observado nos trabalhos de Tang e colaboradores [37] e Lem and Han [1].

Narkis e colaboradores [45] analisaram três tipos de polietilenos lineares com massas molares médias (\bar{M}_w) respectivas de $4,5 \times 10^6$ (polietileno de ultra alta massa molar), 5×10^5 g/mol e $1,5 \times 10^5$ g/mol reticulados por irradiação e por peróxidos. Verificaram que o polietileno com massa molar $1,5 \times 10^5$ g/mol, próxima a das amostras FIL-AMM, utilizadas neste trabalho, apresentou fração gel somente a partir de um teor de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperóxido)-hexano-3 acima de 0,18 %. A determinação da fração gel de PEAD com teor de peróxido abaixo de 0,1 % apresentou baixa repetibilidade, conforme verificado também por Hulse, Kersting e Warfel [12]. Esta baixa repetibilidade foi observada para as amostras FIL-AMM. Kampouris e Andreopoulos [50] encontraram as mesmas dificuldades relativas à repetibilidade, especialmente quando analisaram amostras em forma de grão.

Tabela 14. Fração gel das amostras de PEAD pura e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

Amostra	Taxa de fluidez	Taxa de fluidez	Fração Gel
	MFR 2,16/190	MFR 5,0/190	
	g/10min	g/10min	%
INJ-BMM	7,6	-	0,03
INJ-BMM (0,01/A)	5,6	-	0,02
INJ-BMM (0,08/A)	0,25	-	0,05
INJ-BMM (0,01/B)	6,4	-	0,02
INJ-BMM (0,08/B)	1,2	-	0,03
SOP-MMM	-	1,2	0,08
SOP-MMM (0,01/A)	-	0,46	0,02
SOP-MMM (0,08/A)	-	0,08	0,06
SOP-MMM (0,01/B)	-	0,58	0,04
SOP-MMM (0,08/B)	-	0,12	0,04
FIL-AMM	-	0,41	0,44
FIL-AMM (0,01/A)	-	0,24	0,04
FIL-AMM (0,08/A)	-	0,04	0,31
FIL-AMM (0,01/B)	-	0,30	0,37
FIL-AMM (0,08/B)	-	0,05	0,17

5.6 PROPRIEDADES ORGANOLÉPTICAS DOS PRODUTOS OBTIDOS POR EXTRUSÃO REATIVA

Na Tabela 15 podem ser visualizados os resultados das avaliações de odor dos produtos extrusados com e sem peróxidos. Nas amostras INJ-BMM ambos os peróxidos utilizados em teor de 0,08 pcp originaram produtos com odor forte. Nas amostras SOP-MMM e FIL-AMM, por sua vez, o dicumil peróxido originou produtos com odor mais pronunciado. Em teor de 0,08 pcp de ambos os peróxidos todos os três tipos de PEAD utilizados originaram produtos com odor forte.

Tabela 15. Propriedades organolépticas das amostras de PEAD pura e extrusadas com 0,001, 0,01 e 0,08 pcp dos peróxidos A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) e B (peróxido de dicumila).

Amostra	Odor
INJ-BMM	normal
INJ-BMM (0,001/A)	normal
INJ-BMM (0,01/A)	médio
INJ-BMM (0,08/A)	forte
INJ-BMM (0,001/B)	normal
INJ-BMM (0,01/B)	médio
INJ-BMM (0,08/B)	forte
SOP-MMM	normal
SOP-MMM (0,001/A)	normal
SOP-MMM (0,01/A)	leve
SOP-MMM (0,08/A)	forte
SOP-MMM (0,001/B)	leve
SOP-MMM (0,01/B)	forte
SOP-MMM (0,08/B)	muito forte
FIL-AMM	normal
FIL-AMM (0,001/A)	normal
FIL-AMM (0,01/A)	normal
FIL-AMM (0,08/A)	normal
FIL-AMM (0,001/B)	leve
FIL-AMM (0,01/B)	médio
FIL-AMM (0,08/B)	forte

De maneira geral, as amostras FIL-AMM apresentaram odor menos pronunciado que as amostras INJ-BMM e SOP-MMM após a extrusão reativa, especialmente quando utilizado o peróxido A. Isto pode ter sido causado pelas amostras FIL-AMM terem sido extrusadas em temperaturas superiores às demais,

apresentando temperatura de massa de 243°C, enquanto as amostras INJ-BMM e SOP-MMM apresentaram 174°C e 207°C respectivamente. Esta temperatura de extrusão mais elevada pode ter facilitado a volatilização dos subprodutos da decomposição dos peróxidos, diminuindo assim a incorporação destes pelas amostras.

5.7 COMPARAÇÃO DO GRAU DE RETICULAÇÃO ENTRE OS TIPOS DE PEAD UTILIZADOS

Pela análise dos resultados de viscosidade aparente, viscosidade complexa e dos módulos de armazenamento e de perda, pode-se afirmar que todos os tipos de PEAD usados apresentaram aumento da massa molar e alargamento da distribuição de massas molares, aumento da pseudoplasticidade e aumento da natureza elástica do fundido. Estes efeitos porém não se refletiram de maneira constante nas propriedades mecânicas analisadas, não havendo variações significativas nos valores de tensão de escoamento dos tipos de PEAD analisados, ou seja, INJ-BMM e SOP-MMM. Evidenciou-se porém uma melhoria na resistência ao impacto Charpy do INJ-BMM, a qual aumentou com o aumento do peróxido utilizado e na resistência ao tensofissuramento das amostras SOP-MMM, que sofreu o mesmo efeito.

Narkis e colaboradores [45] verificaram que quanto maior for a massa molar do polietileno, menor a quantidade de peróxido necessária para iniciar a formação de fração gel. Como praticamente não houve geração de fração gel nos polietilenos modificados, não se pode afirmar com base nessa análise que algum dos tipos de PEAD estudados tenha sido mais suscetível à extrusão reativa na presença dos peróxidos usados do que os demais.

5.8 EFICIÊNCIA DOS PERÓXIDOS UTILIZADOS NA RETICULAÇÃO DO PEAD

Bremner e Rudin [13] compararam a eficiência de reticulação entre os peróxidos de dicumila, o 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano-3 e o α - α -bis(t-butilperoxi)-p-diisopropilbenzeno baseando-se nos módulos de armazenamento dos produtos obtidos da extrusão reativa destes com o PELBD e verificaram que o

peróxido de dicumila foi mais eficiente que os demais nas condições testadas pois as amostras extrusadas com este apresentaram maior módulo de armazenamento em menor tempo de extrusão.

Os módulos de armazenamento das amostras INJ-BMM (Figura 15), SOP-MMM (Figura 16) e FIL-AMM (Figura 17) submetidas à extrusão reativa com ambos os peróxidos até o teor de 0,01 pcp não nos permitiu verificar qual peróxido foi o mais eficiente na reticulação do PEAD. Porém, para teores de 0,08 pcp, o peróxido A (2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano) mostrou-se mais eficiente que o peróxido B (peróxido de dicumila) pois em todos os tipos de PEAD estudados o primeiro apresentou maior aumento no caráter elástico evidenciado pelo aumento do módulo de armazenamento em relação ao módulo de perda em todos os tipos de PEAD testados. Esta maior eficiência do peróxido A era esperada pois seu teor de oxigênio ativo (5,13 %) é praticamente o dobro do teor de oxigênio ativo do peróxido B (2,31-2,43 %).

6 CONCLUSÕES

Foi demonstrado neste trabalho que através do controle da quantidade de peróxido orgânico usado na extrusão reativa, pode-se obter resinas com caráter mais pseudoplástico que as resinas extrusadas puras, apresentando maior viscosidade a baixas taxas de cisalhamento e com comportamento do fundido mais elástico do que as resinas não modificadas por peróxido. O aumento da pseudoplasticidade do PEAD modificado com peróxido permite um incremento em sua processabilidade e o aumento da natureza elástica leva a uma maior resistência do fundido. Estes efeitos conjugados facilitariam, por exemplo, o processamento de tipos para sopro e extrusão, originando respectivamente parison e balões mais estáveis.

Um dos aspectos mais relevantes da extrusão reativa do PEAD com os peróxidos utilizados neste trabalho é o alargamento da distribuição de massas molares. Esse alargamento melhora a processabilidade e diminui a propensão à fratura de fundido destas resinas, o que foi evidenciado pelo aumento na taxa de cisalhamento crítica observado com a adição dos peróxidos na extrusão.

A análise dos dados obtidos de todas as técnicas utilizadas permite afirmar que nas condições de teste empregadas, houve reticulação de todas as amostras de PEAD com ambos os peróxidos. Isto foi evidenciado pela diminuição da taxa de fluidez, pelo aumento dos módulos de armazenamento e de perda e das viscosidades aparente e complexa a baixas taxas de cisalhamento e frequência respectivamente, pelo aumento de FRR e de PI e pelo aumento do caráter elástico do fundido, visualizado no gráfico de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e no gráfico de módulo de perda em função do módulo de armazenamento.

Com os teores de peróxidos utilizados praticamente não houve formação de fração gel nos polietilenos modificados. Com isso, não se pode afirmar que algum dos tipos de PEAD estudados tenha sido mais suscetível à extrusão reativa na presença dos peróxidos usados do que os demais.

As melhorias nas propriedades mecânicas indicadas pelo aumento da resistência ao impacto Charpy para INJ-BMM e da resistência ao tensofissuramento para SOP-MMM não foram observadas nos resultados de tensão de escoamento, o qual não sofreu variações significativas para ambas as resinas analisadas e com ambos os peróxidos. As resinas submetidas à extrusão reativa com ambos os peróxidos apresentaram módulos de elasticidade medidos por flexão menores que as extrusadas sem peróxidos.

A reometria, tanto a capilar quanto a rotacional, mas em especial esta última, dentre as técnicas analíticas utilizadas, apresentou maior sensibilidade às mudanças estruturais decorrentes da extrusão reativa.

O peróxido que se mostrou mais eficiente na extrusão reativa foi o peróxido A e esta maior eficiência, já esperada, deve-se ao maior teor de oxigênio ativo deste peróxido.

O odor é um fator crítico para produtos originados de poliolefinas. Mesmo com o incremento em algumas propriedades com a utilização de 0,08 pcp de ambos os peróxidos, o odor gerado nestes teor de peróxido o torna proibitivo para determinadas aplicações.

Os conceitos desenvolvidos neste trabalho serão utilizados na otimização de processamento de PEAD em determinadas aplicações, como por exemplo, cabos, roto-moldagem, sopro, espumas e filmes.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Realização deste estudo com PELBD tecnologia Spherilene, com o objetivo de obter alargamento da distribuição de massas molares, favorecendo desta maneira a processabilidade e também obter maiores taxas de encolhimento em ambas as direções de extrusão para filmes termoencolhíveis.

Realização deste estudo com tipo de PEAD produzido com catalisador Ziegler-Natta específico para tubulação de água, com o objetivo de utilizar o produto obtido em tubulações de água quente.

Investigar separadamente as frações gel e sol, geradas nas extrusões reativas de PEAD e PELBD com diversos percentuais de peróxido a fim de esclarecer todos os mecanismos envolvidos [26], estudando as diferenças estruturais das amostras de PEAD e PELBD reticuladas obtidas, utilizando além das técnicas apresentadas nesse trabalho, técnicas como ressonância magnética, fracionamento por gradiente de temperatura de eluição (TREF) e espectroscopia no infravermelho (IR).

Investigar extrusões reativas de peróxidos com PEAD e PELBD com diferentes perfis de temperatura e diferentes condições de processamento.

Verificar a influência da extrusão reativa de peróxidos com PEAD e PELBD em propriedades como fluência (creep), visando identificar possíveis melhorias na resistência da solda destes polímeros quando utilizados para sacaria industrial ou empacotamento automático.

O aumento da taxa de cisalhamento crítica cria uma necessidade de futuros estudos relacionados ao aparecimento da fratura de fundido em PEAD, estudo este que pode ser estendido ao PELBD.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] LEM, K.; HAN, C. D. Rheological properties of polyethylenes modified with dicumyl peroxide. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 27, p. 1367-1383, 1982.
- [2] KURIAN, P.; GEORGE, K. E.; FRANCIS, D. J. Effect of controlled crosslinking on the mechanical and rheological properties of HDPE/LLDPE blends. **Eur. Polym. J.**, v. 28, n.1, p. 113-116, 1992.
- [3] 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.
- [4] HARLIN, A.; HEINO, E. Comparison of rheological properties of crosslinked and thermal-mechanically degraded HDPE. **J. Polym. Sci.**, Part B:Polymer Physics, v. 33, p.479-486, 1995.
- [5] Associação Brasileira da Indústria Química. **Anuário da Indústria Química Brasileira**. São Paulo, 2001.
- [6] JOHN WILEY & SONS. **Enciclopedia of polymer science and engineering**. 2ed., Nova York, 1986.
- [7] BRYDSON, J. A. **Plastics materials**. Butterworth-Heinemann, 6 ed., Boston, 1995.
- [8] KRENSTEL, B. A. Et al. **Polymers and Copolymers of Higher α -Olefins**. Carl Hanser Verlag, 1997.
- [9] BEVERIDGE, C.; SABISTON, A. Methods and benefits of crosslinking polyolefins for industrial applications. **Material and Design**, v. 8, n.5, p. 263-268, Set. 1987.
- [10] VENKATRAMAN, S.; KLEINER, L. Properties of three types of crosslinked polyethylene. **Advances in Polymer Technology**, v. 9, n.3, p.265-270, 1989.
- [11] PANZER, L. M. **Osi Specialities Inc**. Tarrytown, New York, 1995.
- [12] HULSE, G. E.; KERSTING, R. J.; WARFEL, D. R. Chemistry of dicumyl peroxide-induced crosslinking of linear polyethylene. **Journal of Polymer Science – Polymer Chemistry edition.**, v.19, p. 655-667, 1981.

-
- [13] BREMNER, T. ; RUDIN, A. Peroxide modification of linear low-density polyethylene: a comparison of dialkyl peroxides. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 49, p. 785-798, 1993.
- [14] CALLAIS, P. A.; KAZMIERCZAK, R. T. The use of organic peroxides in the graft modification of polyolefins with maleic anhydride. In: ANTEC, 5., 1989. New York, NY.
- [15] Dialkyl Peroxides Product Bulletin – Organic Peroxides – Atofina Chemicals, disponível em www.atofinachemicals.com/orgper/pdf/dialkyl.cfm, acessado em abr/2002.
- [16] KAMATH, V. R.; Palys, L. H. Polyethylene Melt Flow Modification. In: RETEC, 10., 1990. Mt. Laurel Resort Pocono Mountains, PA.
- [17] DEALY, J. M.; WISSBRUN, K. F. **Melt rheology and its role in plastics processing**. 2ed. London: Chapman & Hall, 1995. 665p.
- [18] BREMNER, T.; RUDIN, A. Effect of antioxidant on peroxide modification of LLDPE. **Journal of Polymer Science.**, v. 57, p. 271-286, 1995.
- [19] ANDREOPOULOS, A. G. ; KAMPOURIS, E. M. Mechanical properties of crosslinked polyethylene. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 31, p.1061-1068, 1986.
- [20] KAMPOURIS, E. M.; ANDREOPOULOS, A. G. The effect of the fel content of crosslinked polyethylene on its physical properties. **Eur. Polym. J.**, v. 25, n. 3, p. 321-324, 1989.
- [21] HENDRA, P. J.; PEACOCK, A. J.; WILLIS, H. A. The morphology of linear polyethylenes crosslinked in their melts. The structure of melt crystallized polymers in general. **Polymer**, v. 28, p. 705, 1987.
- [22] SAJKIEWICZ, P.; PHILLIPS, P. J. Peroxide crosslinking of linear low-density polyethylenes with homogeneous distribution of short chain branching. **Journal of Polymer Science – Polymer Chemistry**. v. 33, p. 853-862, 1995.
- [23] MOSS, S.; ZWEIFEL, H. Degradation and stabilization of high density polyethylene during multiple extrusions. **Polymer Degradation and Stability**, v. 25, p. 217-245, 1988.
- [24] LACHTERMACHER, M. G.; RUDIN A. Reactive processing of LLDPEs with peroxides in counter-rotating nonintermeshing twin-screw extruder. IV. Effects of molecular structure of LLDPEs. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 59, p. 1213-1221, 1996.

-
- [25] CHIRINOS-PADRÓN, A. J. e colaboradores. Influences of unsaturation and metal impurities on the oxidative degradation of high density polyethylene. **Eur. Polym. J.**, v.23, n.12, p. 935-940, 1987.
- [26] SAJKIEWICZ, P.; PHILLIPS, P. J. Changes in sol fraction during peroxide crosslinking of linear low-density polyethylenes with homogeneous distribution of short chain branching. **Journal of Polymer Science – Polymer Chemistry**. v. 33, p. 949-955, 1995.
- [27] MILES, D. C.; BRISTON, J. H. **Tecnologia dos Polímeros**. São Paulo: Editora Polígono, 1975.
- [28] ROHN, C. L. **Analytical Polymer Rheology – Structure – Processing – Property Relationships**. Munich, Vienna, N. York:Hanser Publishers, 1995. 314 p.
- [29] KIM, Y. C.; YANG, K. S. Effect of peroxide modification on melt fracture of linear low density polyethylene during extrusion. **Polymer J. (Tokyo)**, v.31, n. 7, p. 579-584, 1999.
- [30] KIM, K. J.; KIM, B. K. Crosslinking of HDPE during reactive extrusion: rheology, thermal, and mechanical properties. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 48, p. 981-986, 1993.
- [31] BERSTED, B. H.; SLEE, J. D.; RICHTER, C. A. Prediction of rheological behavior of branched polyethylene from molecular structure. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 26, p. 1001-1014, 1981.
- [32] WADUD, S. E. B.; BAIRD, D. G. Shear and extensional rheology of sparsely branched metallocene-catalyzed polyethylenes. **J. Rheology**, v. 44, n. 5, p. 1151-1167, 2000.
- [33] COWIE, J. M. G. **Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials**. 2 ed. Glasgow: Chapman & Hall, 1996. 436 p.
- [34] LAMBERT, W. S.; PHILLIPS, P. J. Structural and melting studies of crosslinked linear polyethylenes. **Polymer**, v. 31, p. 2077-2082, 1990.
- [35] LACHTERMACHER, M. G.; RUDIN A. Reactive processing of LLDPEs with peroxides in corotating intermeshing twin-screw extruder. I. Effect of peroxide treatment on polymer molecular structure. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 58, p. 2077-2094, 1995.

-
- [36] SUWANDA, D.; BALKE, S. T. The reactive modification of polyethylene. I: The effect of low initiator concentrations on molecular properties. **Polymer Engineering and Science**, v. 33, n. 24, p. 1585-1590, 1993.
- [37] TANG, Y. e colaboradores. Peroxide crosslinking of LLDPE during reactive extrusion. **Advances in Polymer Technology**. v. 9, n. 3, p. 217-225, 1989.
- [38] NIELSEN, L. E. **Polymer Rheology**. N. York: Marcel Dekker, 1977. 203 p.
- [39] BRETAS, R. E. S.; Dávila, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**, EDUFSCar, 2000. 196 p.
- [40] LEBLANC, J. L. **Curso: Reologia aplicada aos elastômeros e seus compostos**. Porto Alegre; Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2000.
- [41] ZEICHNER, G. R.; PATEL, P. D. **A comprehensive evaluation of polypropylene melt rheology**. Research Center, Hercules Inc., Wilmington, DE 19899, USA, 1982.
- [42] LUCAS, E. F.; SOARES, B. G., MONTEIRO, E. **Caracterização de polímeros – Determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 366 p.
- [43] DAL PIZZOL, M. F. **Estudo das estruturas de polietilenos lineares de baixa densidade obtidos com catalisadores Ziegler-Natta e metallocênicos**. Porto Alegre, 1997. 143 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [44] FEIJÓ, F. D. e colaboradores. Estudo da influência das concentrações de monômero principal e de agente reticulante na estrutura do gel poli (N-isopropilacrilamida) através de espectroscopia de aniquilação de pósitrons. **Polímeros : Ciência e Tecnologia** , ano IX, n.4, p. 33, 1999.
- [45] NARKIS, M. e colaboradores. Structure and tensile behavior of irradiation- and peroxide-crosslinked polyethylenes. **J. Macromol. Sci. – Phys.**, vol. B26 (1), p. 37-58, 1987.
- [46] WOOD-ADAMS, P. The effect of long chain branches on the shear flow behavior of polyethylene. **Macromolecules**, v. 33, p.7489-7499, 2000.

-
- [47] POLANCE, R.; JAYARAMAN, K. Mixing in reactive extrusion of low-density polyethylene melts: linear vs. branched. **Polymer Engineering and Science**, v.35, n.19, p.1545, 1995.
- [48] ANDREOPOULOS, A. G.; KAMPOURIS, E. M. Mechanical properties of crosslinked polyethylene. **J. Appl. Polym. Sci.**, v.31, p. 1061-1068, 1986.
- [49] BERSTED, B. H. On the effects of very low levels of long chain branching on rheological behavior in polyethylene. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 30, p. 3751-3765, 1985.
- [50] KAMPOURIS, E. M.; ANDREOPOULUS, A. G. Benzoyl peroxide as a crosslinking agent for polyethylene. **J. Appl. Polym. Sci.**, v. 34, p. 1209-1216, 1987.