

Preparação e Avaliação Térmica e Reológica de Misturas de PEBD/PELBD

Márcia R. Becker, Maria Madalena de C. Forte
Escola de Engenharia, UFRGS

Ricardo Baumhardt Neto
Instituto de Química, UFRGS

Resumo: Misturas de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) com diferentes tipos e proporções de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade (PELBD) foram preparadas em extrusora de rosca simples e dupla a fim de verificar a influência destes últimos na viscosidade e cristalinidade das misturas. As misturas de PEBD com PELBD foram avaliadas através de reometria capilar e calorimetria (DSC). As misturas de PEBD com PELBD com comonômero de 1-buteno e de 1-octeno, preparadas em extrusora de rosca simples ou dupla, não apresentaram diferenças no perfil das curvas reológicas. Entretanto, as misturas de PEBD com PELBD com comonômero 1-hexeno apresentaram diferenças nas curvas de viscosidade. Verificou-se que a adição de PELBD na mistura modifica significativamente a viscosidade principalmente em altas taxas de cisalhamento. Pela avaliação das curvas de fusão, observou-se que o aumento da concentração de PELBD nas misturas provoca uma variação no comportamento térmico das mesmas com o conseqüente alargamento da faixa de fusão.

Palavras-chave: *Misturas, PELBD, PEBD, reologia capilar, DSC, polietilenos.*

Preparation of LDPE/LLDPE Blends and Thin Rheological and Calorimetric Evaluation

Abstract: LDPE and LLDPE blends were prepared in a single and twin screw mixer, using different kinds and proportions of the LLDPE in order to evaluate their influence on the viscosity and cristallinity of the blends. The blends with LLDPE made with butene or hexene or octene comonomer, prepared in a twin or single screw mixer, did not show significant differences in their curves of viscosity versus shear rate. The addition of LLDPE in the PEBD changes the viscosimetric behavior of the blends especially at higher shear rate. With Differential Scanning Calorimetry we observed that the incorporation of LLDPE in the blends changes the behavior of melting curves due to its different types of crystallites.

Keywords: *Blends, LLDPE, LDPE, capillary rheology, DSC, polyethylene.*

Introdução

Misturas de Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) com Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) são utilizadas comercialmente na produção de filmes para diversas aplicações como sacaria industrial, empacotamento automático de alimentos, termoencolhíveis, esticáveis e outros. Ambas as resinas, PEBD e PELBD, apresentam propriedades físi-

cas e características de processamento particulares devido às diferenças em suas estruturas moleculares, principalmente quanto ao grau e comprimento das ramificações e polidispersão (MWD)^[1].

A mistura destas resinas tem sido feita com o objetivo de melhorar as propriedades finais do produto bem como o processamento e minimizar custos de produção dos filmes^[2-4]. No estudo das propriedades mecânicas de filmes obtido por sopro de mistu-

Autor para correspondência: Maria Madalena de C. Forte, Escola de Engenharia, UFRGS, Av. Osvaldo Aranha 99, CEP: 90035-190, Porto Alegre, RS.
E-mail: mmcforte@ufrgs.br

ras de PEBD e PELBD verificou que a adição de PELBD na mistura melhora a resistência ao impacto e a resistência a tração (tensão na ruptura, alongação e módulo)^[5]. A melhoria destas propriedades é mais significativa para misturas com PELBD com comonômero 1-octeno do que 1-hexeno e ambas do que 1-buteno. Uma maior transparência do filme foi observada para blendas com baixos teores de PELBD. Foi verificado^[5] que não necessariamente é preciso se fazer modificações nas extrusoras utilizadas para processar resinas de PEBD quando estas resinas são misturadas com PELBD. O percentual de PELBD nas misturas adequado ao processamento de filmes depende do tipo de PELBD utilizado, do torque da extrusora, da pressão e do controle da temperatura na extrusão. A adição de PELBD na mistura melhora características do processo como *drawdown* (razão entre a abertura da matriz e a espessura do filme obtido) permitindo a obtenção de filmes menos espessos e um maior controle sobre a formação de géis. Um pequeno percentual de PEBD na mistura melhora a estabilidade do balão devido a maior resistência do fundido^[5]. Misturas de PEBD com PELBD apresentam uma incompatibilidade parcial entre os polietilenos, e uma resposta não linear das propriedades como coeficiente de rasgo Elmendorf e resistência ao impacto para os diferentes percentuais de polietilenos^[6]. As propriedades avaliadas em filmes são, principalmente, a tensão na ruptura na direção do processamento (DM) e na direção transversal a este (DT), alongamento na ruptura, resistência ao impacto, opacidade e brilho^[7]. Na indústria de filmes, as resinas de PEBD e PELBD são previamente misturadas na forma de peletes e, após, extrusadas em extrusora de rosca simples.

O PEBD é obtido por processo em solução, via radical livre, com iniciador de peróxido em temperatura e pressão elevadas. Esse polietileno apresenta uma estrutura altamente ramificada e MWD larga, o que confere boa processabilidade, boas propriedades óticas e estabilidade do balão no processamento dos filmes^[7]. No Brasil, estes polietilenos têm sido produzidos pela Petroquímica Triunfo S.A., Politéno Indústria e Comércio, OPP Polietilenos e Polietilenos União.

O PELBD pode ser obtido por processo em solução, suspensão ou fase gasosa dependendo do tipo de catalisador empregado, que pode ser Ziegler-Natta, heterogêneo ou homogêneo, ou metalocênico. No

processo de polimerização em fase gasosa, o catalisador heterogêneo é misturado ao monômero em um leito fluidizado, produzindo polímeros com MWD larga, comparativamente a outros processos. São utilizados catalisadores Ziegler-Natta heterogêneos à base de titânio, os quais polimerizam alfa-olefinas de baixa massa molar, como 1-propeno e 1-buteno, sendo estes gasosos e adequados ao tipo de processo. Apesar de sua menor reatividade, o 1-hexeno ainda pode ser utilizado em processo de fase gasosa na forma condensada^[8]. Este processo não é adequado para produção de PELBD com alfa-olefinas superiores, do tipo 1-octeno e 1-deceno e outros, pois estas apresentam alto ponto de ebulição, não vaporizando no reator. O teor de incorporação das alfa-olefinas, no processo em fase gasosa, que em média é de 9%, está limitado pela baixa mobilidade desta alfa-olefinas através da partícula do polímero até os centros ativos de polimerização^[9].

Nos processos de polimerizações em solução, o catalisador e o polímero são solúveis no meio. Este processo, geralmente, é feito a temperaturas acima da temperatura de fusão do polímero e resinas com alfa-olefinas superiores e teores de comonômeros acima de 9% podem ser obtidas, tanto com catalisadores Ziegler-Natta como metalocênico. Os processos em solução permitem a incorporação destas alfa-olefina superiores a teores mais elevados pois o solvente facilita a difusão do comonômero no meio reacional^[9]. Este tipo de processo produz resinas com MWD mais estreita que as produzidas em processos de fase gasosa.

No processo de polimerização em suspensão, polímero e catalisador são insolúveis no solvente. O teor de incorporação de alfa-olefinas é inferior a 9%. Neste tipo de processo, a utilização de reatores em série tem permitido produzir polietilenos com MWD bimodal ou larga, modificando sensivelmente as características da resina.

O tipo de catalisador utilizado na obtenção do polímero influi nas características finais do produto. As resinas de PELBD obtidas com catalisadores metalocênicos, em função da semelhança dos sítios ativos de polimerização, apresentam MWD mais estreita e distribuição composicional (CCD) mais homogênea que aquelas obtidas com catalisadores Ziegler-Natta, apresentando assim propriedades térmicas, físicas, óticas e reológicas diferenciadas^[10]. As resinas de PELBD obtidas com catalisadores

Ziegler-Natta, devido à diversidade dos sítios ativos nestes, apresentam CCD heterogênea, MWD mais larga e uma fração significativa de moléculas de baixa massa molar a qual contribui para uma melhor processabilidade da resina uma vez que atua como plastificante^[11].

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

A natureza e o teor do comonômero incorporado nas resinas PELBD influenciam a cristalinidade e a densidade das mesmas. O aumento do teor e do comprimento das ramificações ao longo da cadeia principal diminui a simetria ou regularidade da macromolécula, o que provoca uma redução da cristalinidade, abaixamento da densidade, do módulo elástico e da temperatura de fusão do polímero^[12]. Tanto a densidade como a cristalinidade dos polietilenos são parâmetros importantes a serem considerados nas resinas e suas misturas, pois interferem na estabilidade do balão e na resistência mecânica dos filmes a serem obtidos. A diminuição da cristalinidade favorece a estabilidade do balão já que as cadeias da região amorfa têm maior mobilidade e flexibilidade, durante o processamento de filmes soprados^[13].

A disponibilidade no mercado de PELBD com diferentes estruturas e características e a utilização destes em misturas com o PEBD permitem a obtenção de uma grande variedade de produtos com propriedades diferenciadas^[14]. Neste trabalho, foram preparadas misturas de PEBD com diferentes PELBD obtidos por tecnologias distintas com comonômeros de 1-octeno (C₈) ou 1-hexeno (C₆) ou 1-butenos (C₄), com o objetivo de se verificar a influência das diferentes estruturas do PELBD no comportamento reológico e nas propriedades térmicas da mistura.

Na preparação de misturas de PEBD e PELBD utiliza-se, na maioria das vezes, extrusoras de rosca simples, pois estes equipamentos representam menor custo de investimento para os processadores de filme. Nesse trabalho, as misturas de PEBD e PELBD foram preparadas tanto em extrusoras de rosca sim-

ples como dupla a fim de se avaliar a eficiência desses equipamentos na misturas dos polietilenos.

Experimental

Materiais

O PEBD utilizado foi fornecido pela empresa Petroquímica Triunfo S.A., com densidade de 0,924 g/cm³ e IF de 2,5g/10min (190°C, 2,16 kg). As amostras de PELBD utilizadas, todas elas comerciais, foram gentilmente fornecidas pela OPP Polietilenos, Politeño e Dow Chemical.

Preparação das misturas de PEBD com PELBD

A preparação das misturas de PEBD com PELBD foram feitas em uma extrusora de rosca simples CIOLA modelo MEP-18 com diâmetro de rosca de 18mm, L/D 22 com duas zonas de aquecimento. Algumas das misturas também foram preparadas em uma extrusora rosca dupla Rheomex CTW 100 com diâmetro de 31,8 até 20mm e comprimento de 300mm e quatro zonas de aquecimento. As misturas foram peletizadas em picotador automático SEIBT com conversor de frequência ACS 300.

As composições das misturas processadas em rosca simples foram de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90% de PELBD. A temperatura do barril da extrusora variou conforme o tipo e percentual de PELBD utilizado, sendo modificada de mistura para mistura, visando uma maior produtividade e homogeneização da massa fundida^[15]. A velocidade da rosca foi selecionada, considerando que a mesma deve cisalhar o material fundido moderadamente e fornecer uma massa homogênea, sendo esta da ordem de 70 rpm. As condições de preparação das misturas em rosca simples estão apresentadas na Tabela 1. Devido às diferenças nas estruturas entre os polietilenos e, conseqüentemente, à diferença na cristalinidade destes, as temperaturas da 1ª e 2ª zonas do barril foram modificadas de maneira a se obter uma massa fundida e homogênea. Todas as amostras de PELBD foram processadas puras nas mesmas condições das misturas para avaliação e comparação da viscosidade e cristalinidade. O PEBD foi processado puro com 170°C e 190°C na 1ª e 2ª zona, respectivamente.

As misturas processadas em rosca dupla foram de PEBD com 70, 80 e 90% de PELBD, utilizando-se somente as amostras de polietilenos lineares

Tabela 1. Condições de preparação e composição de misturas de PEBD e PELBD obtidas em extrusora de rosca simples.

Amostras	PELBD	Temperatura do barril °C	
		Percentual na mistura em massa	1ª zona 2ª zona
A (C ₄ /ZN/FG/71)	10 a 50	180	190
	60 a 90	220	230
B (C ₄ /ZN/FG90)	10 a 90	180	190
C (C ₄ /ZN/Sol/100)	10 a 90	200	220
D (C ₆ /ZN/FG/58)	10 a 90	180	190
E (C ₈ /ZN/Sol/100)	10 a 90	180	200
	10 a 40	150	190
F (C ₈ /Met/Sol/90)	50 a 70	170	230
	80 a 90	200	200
G (C ₈ /Met/Sol/111)	10 a 90	170	190
H (C ₈ /ZN/Sol/80)	10 a 90	150	190
I (C ₈ /ZN/Sol/64)	10 a 40	150	190
	50 a 90	170	230

C (C₄/ZN/Sol/100), D (C₆/ZN/FG/58) e F (C₈/Met/Sol/90). Estes percentuais correspondem aos utilizados, normalmente, na indústria de filmes. As temperaturas das zonas de aquecimento do barril da extrusora foram de 150, 165, 180, e 190°C, respectivamente, a partir da zona de alimentação. A velocidade das roscas foi de 40 rpm.

Avaliação dos Polietilenos e suas Misturas

As resinas de PEBD e PELBD foram analisadas por cromatografia de permeação de gel em um equipamento Waters, modelo 150 CV plus, equipado com um detector de índice de refração. As amostras foram solubilizadas em 1, 3, 5 – triclorobenzeno (TCB) e injetadas a temperatura de 140°C, em uma coluna de poliestireno reticulado tipo Water HT. As massas molares foram determinados utilizando-se uma curva de calibração universal obtida com padrões de polietileno. Os dados obtidos com esta técnica foram massa molar ponderal média (Mw) massa molar numérica média (Mn), e polidispersão (MWD).

As resinas de PEBD com PELBD e suas misturas foram caracterizadas quanto ao seu comportamento reológico, utilizando-se um reômetro capilar Galaxi III com capilar L/D 20, a 190°C e taxas de cisalha-

mento de 20 a 1000 s⁻¹. O índice de fluidez (IF) das amostras foi determinado em plastômetro Microtest 4105 com capilar L/D 4, a 190°C e utilizando-se uma carga de 2,16 kg.

A cristalinidade e temperatura de fusão dos polietilenos e suas misturas foram determinadas com um auxílio de um calorímetro da TA Instruments DSC modelo 2920. Os polietilenos e as misturas, cerca de 10,0 mg da amostra, foram aquecidos a 10°C/min até 190°C e, mantidas por 5 minutos nesta temperatura. Após, estas foram resfriadas a uma taxa de 10°C/min até 25°C e a seguir, novamente, aquecidas a taxa de 10°C/min. Foi considerado, sempre, a segunda endoterma para obtenção dos valores de calor e temperatura de fusão, e o percentual de cristalização foi obtido a partir do calor de fusão da amostra, utilizando-se o calor de fusão de polietileno 100% cristalino como calor de referência (286,6 J/g)^[16].

Resultados e Discussão

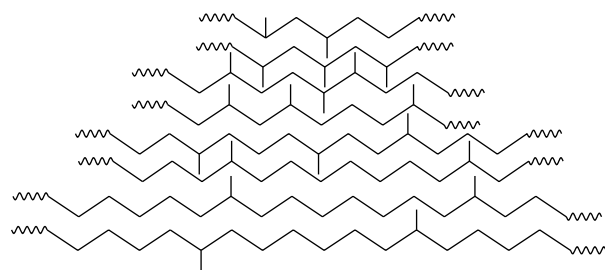
As resinas de PELBD utilizadas nesse trabalho diferem entre si pelo tipo e teor de comonômero (1-buteno (C₄) ou 1-hexeno (C₆) ou 1-octeno (C₈)), pela massa molar, pela polidispersão, pelo índice de fluidez (IF) e pela densidade, conforme especificado na Tabela 2. Foram utilizadas 3 amostras com comonômero de 1-buteno: A (C₄/ZN/FG/71), B (C₄/ZN/FG90) e C (C₄/ZN/Sol/100); 1 amostra com comonômero de 1-hexeno: D (C₆/ZN/FG/58) e 5 amostras com comonômero de 1-octeno: E (C₈/ZN/Sol/100), F (C₈/Met/Sol/90), G (C₈/Met/Sol/111), H (C₈/ZN/Sol/80) e I (C₈/ZN/Sol/64). As amostras de PELBD A (C₄/ZN/FG/71), B (C₄/ZN/FG/90) e D (C₆/ZN/FG/58), obtidas por processos em fase gasosa com catalisador do tipo Ziegler-Natta heterogêneo apresentam CCD não uniforme. As amostras C (C₄/ZN/Sol/100), E (C₈/ZN/Sol/100), F (C₈/Met/Sol/90), G (C₈/Met/Sol/111), H (C₈/ZN/Sol/80) e I (C₈/ZN/Sol/64) obtidas por processos em solução com catalisadores homogêneos apresentam CCD menos uniforme e as amostras F (C₈/Met/Sol/90) e G (C₈/Met/Sol/111) obtidas com catalisador metalocênico apresentam CCD uniforme ou mais homogênea.

Como já referido, o tipo de catalisador, Ziegler-Natta ou metalocênico, utilizado na obtenção do PELBD tem influência na MWD e CCD do mesmo conforme mostrado no esquema da Figura 1. Para igual teor e tipo de comonômero, as resinas de PELBD

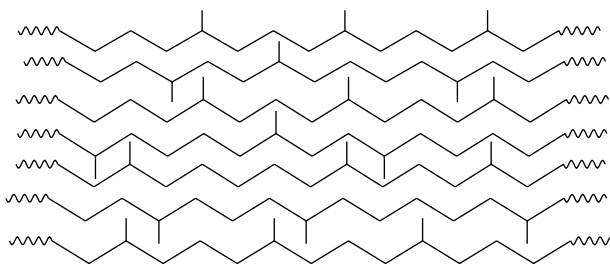
Tabela 2. Polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD). Tipos e teores de comonômeros.

Amostra de PELBD	Tipo de Processo de Polimerização	Catalisador	Comonômero	Teor de Comonômero (% massa)	Mn x 10 ⁻³ (g/mol)	Mw x 10 ³ (g/mol)	Mw/Mn	IF (g/10min) 190/2,16 kg	Densidade (g/cm ³)
A (C ₄ /ZN/G/71)	Fase Gasosa	Ziegler-Natta	1-Buteno	7,6	43,3	153,5	3,5	0,71	0,922
B (C ₄ /ZN/G90)	Fase Gasosa	Ziegler-Natta	1-Buteno	9,0	32,8	67,2	2,0	0,90	0,919
C (C ₄ /ZN/Sol/100)	Solução	Ziegler-Natta	1-Buteno	7,4	17,9	55,3	3,1	1,00	0,919
D (C ₆ /ZN/G/58)	Fase Gasosa	Ziegler-Natta	1-Hexeno	8,0	45,1	112,2	2,5	0,58	0,924
E (C ₈ /ZN/Sol/100)	Solução	Ziegler-Natta	1-Octeno	9,6	18,6	344,0	18,4	1,00	0,922
F (C ₈ /Met/Sol/90)	Solução	Metaloceno	1-Octeno	10,2	35,7	85,9	2,4	0,90	0,920
G (C ₈ /Met/Sol/111)	Solução	Metaloceno	1-Octeno	24,0	47,7	81,3	1,7	1,11	0,870
H (C ₈ /ZN/Sol/80)	Solução	Ziegler-Natta	1-Octeno	12,0	18,0	313,0	17,3	0,80	0,918
I (C ₈ /ZN/Sol/64)	Solução	Ziegler-Natta	1-Octeno	11,4	16,4	467,4	28,4	0,64	0,919

com MWD mais larga e CCD menos uniforme contêm macromoléculas de alta massa molar com baixa incorporação de comonômero e moléculas de baixa massa molar com alta incorporação de comonômero. O tipo de comonômero influencia no comprimento da ramificação do PELBD, sendo uma etila, butila ou hexila quando este for 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno, respectivamente. O tipo de processo além de limitar o tipo de comonômero a ser utilizado influencia na MWD do polietileno.



(a) MWD larga e CCD heterogênea



(b) MWD estreita e CCD homogênea

Figura 1. Estrutura molecular de polietilenos lineares obtidos com (a) catalisador Ziegler-Natta heterogêneo e (b) catalisador metallocênico ou Ziegler-Natta homogêneos.

As características estruturais do PELBD como comprimento das ramificações, determinado pelo tipo de comonômero, a CCD, determinada pelo tipo de catalisador e a massa molar e MWD, determinadas pelo tipo de catalisador e processo têm influência significativa nas propriedades de fluxo do polímero. Esta influência pode ser observada nos índices de fluidez dos polietilenos. Apesar do índice de fluidez estar relacionado com a massa molar do polímero, ou seja, quanto maior a massa molar menor o índice de fluidez e vice-versa, verifica-se que para os polietilenos em estudo, esta relação não se aplica ou não é verdadeira devido às suas diferenças estruturais. Para se avaliar a influência da estrutura física molecular do polietileno nas características finais de misturas com PELBD foram selecionados diferentes tipos de polietilenos, disponíveis comercialmente, com os índices de fluidez o mais próximo possível.

As diferenças estruturais dos polietilenos lineares são uma consequência da rota sintética, as quais já são bem conhecidas, e não foram determinadas experimentalmente neste trabalho. Os polietilenos lineares e suas misturas com PELBD foram avaliados por reometria capilar e análise térmica, uma vez que a viscosidade e a cristalinidade são fortemente influenciadas pela estrutura física da cadeia polimérica, se linear ou ramificada, se simétrica ou estereorregular, etc.

A Figura 2 mostra comparativamente as curvas reológicas das diferentes amostras de PELBD obtidas a 190°C em taxas de cisalhamento de 20 a 1000s⁻¹ e, conforme já esperado, apresentaram decaimento na viscosidade η_{cis} com o aumento da taxa de

cisalhamento. Verificou-se que para taxas de cisalhamento inferiores a 100 s^{-1} , a ordem de grandeza e decaimento das viscosidades dos polietilenos variou em função do índice de fluidez. Quanto menor o IF do polietileno maior a viscosidade na seguinte ordem: $D (C_6/ZN/FG/58) > I (C_8/ZN/Sol/64) > A (C_4/ZN/FG/71) > F (C_8/Met/Sol/90) > H (C_8/ZN/Sol/80) = B (C_4/ZN/FG/90) > G (C_8/Met/Sol/111) = E (C_8/ZN/Sol/100) > C (C_4/ZN/Sol/100)$. Para taxas superiores a 100 s^{-1} observa-se que as curvas de η_{cis} das amostras decaem de duas maneiras distintas sendo uma mais acentuada que a outra. As curvas dos polietilenos B ($C_4/ZN/FG/90$), E ($C_8/ZN/Sol/100$) e I ($C_8/ZN/Sol/64$) apresentam um perfil muito semelhante, com um decaimento menos acentuado que os outros polietilenos e independente dos seus índices de fluidez. As diferenças estruturais como comprimento e teor das ramificações, CCD, MWD, e massa molar passam a ter influência e efeitos sinérgicos diferenciados. O decaimento das viscosidades dos polietilenos E ($C_8/ZN/Sol/100$) e I ($C_8/ZN/Sol/64$) ambos com comonômero 1-octeno é menor que os demais pois estes apresentam M_w maiores, 344000 g/mol e 467000 g/mol respectivamente, e portanto um maior entrelaçamento de suas cadeias. O decaimento da viscosidade do PELBD B ($C_4/ZN/FG/90$) com comonômero 1-buteno e menor M_w , 67000 g/mol , apresentou mesma curva de decaimento devido a MWD mais estreita (2,0), o que dificulta o escoamento do polímero pela falta de moléculas lubrificantes de baixa massa molar. Para estes 3 polietilenos verifica-se que a maior M_w e comprimento da ramificação de E ($C_8/ZN/Sol/100$) e I ($C_8/ZN/Sol/64$) são contrabalançados pela MWD mais larga o que faz com que estes apresentem igual comportamento ao do PELBD B ($C_4/ZN/FG/90$).

As curvas de viscosidade dos polietilenos A ($C_4/ZN/FG/71$), C ($C_4/ZN/Sol/100$), D ($C_6/ZN/FG/58$), F ($C_8/Met/Sol/90$), G ($C_8/Met/Sol/111$) e H ($C_8/ZN/Sol/80$) apresentaram decaimento semelhante devido a suas massas molares inferiores. A semelhança nestas curvas de viscosidade para amostras com diferentes índices de fluidez e M_w pode ser atribuída à influência que cada parâmetro estrutural exerce na viscosidade do fundido para que na média estas apresentem o mesmo comportamento. O maior teor de comonômero, comparando-se o PELBD G ($C_8/Met/Sol/111$) com o H ($C_8/ZN/Sol/80$), o maior ou menor comprimento da ramificação, comparando-se o PELBD A ($C_4/ZN/FG/71$),

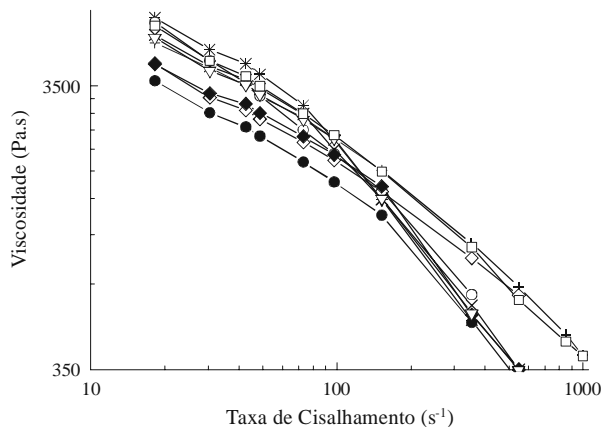


Figura 2: Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento a 190°C dos PELBD. -*- A ($C_4/ZN/FG/71$), -+- B ($C_4/ZN/FG/90$), -●- C ($C_4/ZN/Sol/100$), -○- D ($C_6/ZN/FG/58$), -◇- E ($C_8/ZN/Sol/100$), -x- F ($C_8/Met/Sol/90$), -●- G ($C_8/Met/Sol/111$), -▽- H ($C_8/ZN/Sol/80$) e -□- I ($C_8/ZN/Sol/64$).

D ($C_6/ZN/FG/58$) e G ($C_8/Met/Sol/111$), a maior ou menor polidispersão, comparando-se o PELBD H ($C_8/ZN/Sol/80$) com F ($C_8/Met/Sol/90$) e o PELBD A ($C_4/ZN/FG/71$) com C ($C_4/ZN/Sol/100$) são diferenças que se contrabalançam para que os polietilenos lineares apresentem curvas de viscosidade semelhantes ou diferenciadas.

De uma maneira geral, verifica-se pelas curvas de viscosidade que para os polietilenos apresentarem iguais comportamentos reológicos durante os processos de transformação, estas variações nas suas características devem ser respeitadas.

As Figuras 3 (a) e (b) apresentam o comportamento reológico das misturas de PEBD com percentuais de 70, 80 e 90% dos PELBD C ($C_4/ZN/Sol/100$) e F ($C_8/Met/Sol/90$), preparadas tanto em extrusora de rosca simples como em extrusora de rosca dupla. Não houve variação nos valores de η_{cis} das misturas no intervalo de taxas de cisalhamento avaliado. Verifica-se que as misturas de PEBD, com os percentuais de PELBD acima citados, podem ser preparadas com igual eficiência tanto em extrusora de rosca simples como naquela de rosca dupla. No entanto, as misturas de PEBD com PELBD D ($C_6/ZN/FG/58$) (Figura 3 (c)), apresentaram diferenças perceptíveis nos valores de η_{cis} . Observou-se para taxas de cisalhamento inferiores a 60 s^{-1} , que as misturas preparadas em extrusora de rosca simples apresentaram, proporcionalmente, valores de η_{cis} inferiores aqueles observados para as misturas preparadas em extrusora de rosca dupla. Para taxas de cisalhamento superiores a 60 s^{-1} observa-se um comportamento contrário. Esta va-

riação no perfil das curvas reológicas das misturas pode ser atribuída ao maior cisalhamento ou condição de extrusão mais destrutiva na extrusora de rosca simples em relação a de rosca dupla, com

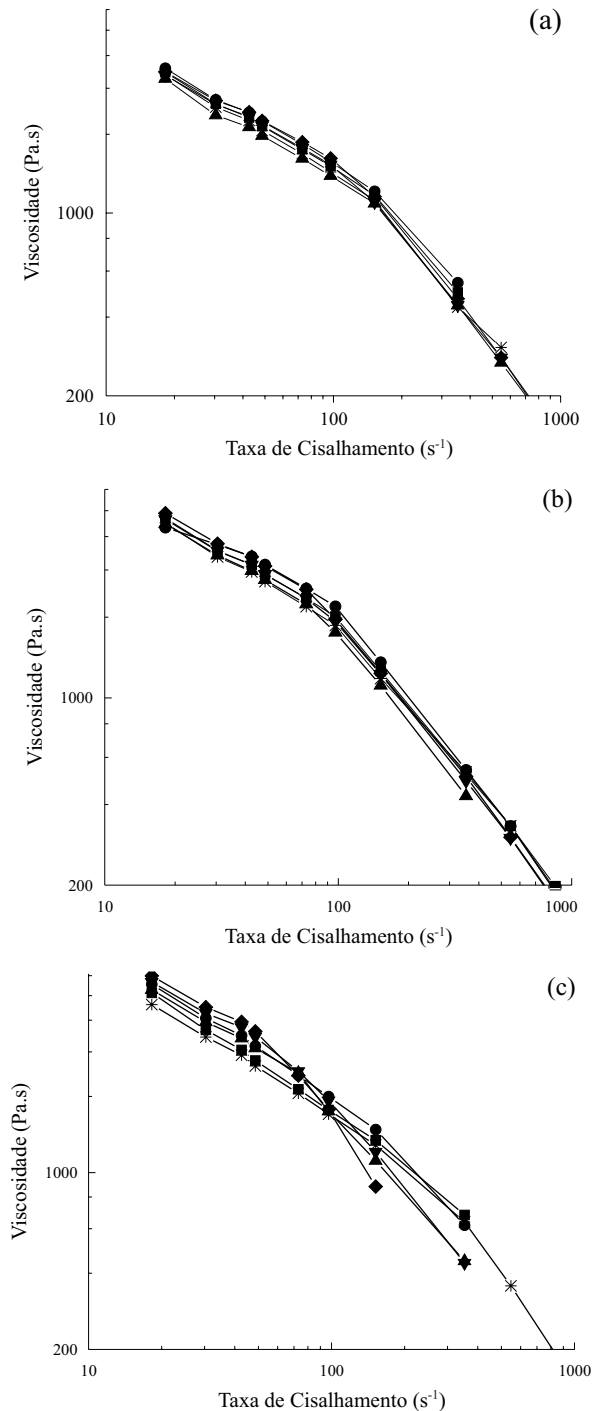


Figura 3: Efeito das condições de preparação das misturas de PEBD com PELBD C ($C_4/ZN/Sol/100$) (a), F ($C_8/Met/Sol/90$) (b) e D ($C_6/ZN/FG/58$) (c). Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento a $190^\circ C$. Rosca simples: $-*$ 70% PELBD, $-\square$ 80% PELBD e $-\circ$ 90% PELBD. Rosca dupla: $-\triangle$ 70% PELBD, $-\nabla$ 80% PELBD e $-\diamond$ 90% PELBD.

conseqüente quebra das cadeias do PELBD com modificação da viscosidades das misturas. O efeito das diferenças nas condições de preparação sobre o perfil das curvas reológicas das misturas de PEBD com o PELBD D ($C_6/ZN/FG/58$) comparativamente à aquelas com PELBD C ($C_4/ZN/Sol/100$) e F ($C_8/Met/Sol/90$), pode ser atribuído ao fato deste possuir maior massa molar (112200 g/mol) e CCD menos uniforme. Uma vez que o PELBD D ($C_6/ZN/FG/58$) não apresenta CCD uniforme, este apresenta uma fração de alta massa molar com baixo teor de ramificação, a qual preferencialmente degrada nas condições de mistura mais cisalhante na rosca simples. Tal observação é corroborada pela queda mais acentuada nas curvas de viscosidade das misturas preparadas em extrusora de rosca dupla devido ao maior número de entrelaçamento existente entre as cadeias de maior massa molar.

As Figuras 4 (a), (b) e (c) mostram a variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento dos polietilenos puros e das misturas de PEBD com PELBD C ($C_4/ZN/Sol/100$), D ($C_6/ZN/FG/58$) e G ($C_8/Met/Sol/111$). A baixas taxas de cisalhamento observa-se que o aumento do percentual de PELBD na mistura eleva a viscosidade desta uma vez que todos os polietilenos lineares utilizados possuem maior massa molar que o PEBD. Já foi verificado que o aumento da massa molar de polietilenos lineares eleva o valor da viscosidade a baixas taxas de cisalhamento^[17,18]. Diferenças no decaimento destas curvas, a altas taxas de cisalhamento foram observadas para misturas com teores de PELBD superiores a 20% o que mostra a influência destes no comportamento da viscosidade do fundido. O comportamento pseudoplástico dessas misturas também foram diferentes entre si a altas taxas de cisalhamento. A mudança do decaimento das curvas de viscosidade das misturas com PELBD G ($C_8/Met/Sol/111$) deu-se em taxas de cisalhamento menores (100 s^{-1}) que para aquelas com C ($C_4/ZN/Sol/100$) e D ($C_6/ZN/FG/58$) (180 s^{-1}), o que reflete o efeito das características do PELBD como teor e tipo de comonômero na viscosidade do fundido^[19].

As Figuras 5 (a) e (b) mostram o efeito da Mw e MWD na viscosidade dos polietilenos e nas misturas de PEBD com PELBD H ($C_8/ZN/Sol/80$) e com I ($C_8/ZN/Sol/64$). O PELBD H ($C_8/ZN/Sol/80$) apresenta menor valor Mw e MWD (313000 g/mol e $17,3$) do que o PELBD I ($C_8/ZN/Sol/64$) (467400 g/mol e 28) tendo estes, igual percentual de comonômero e

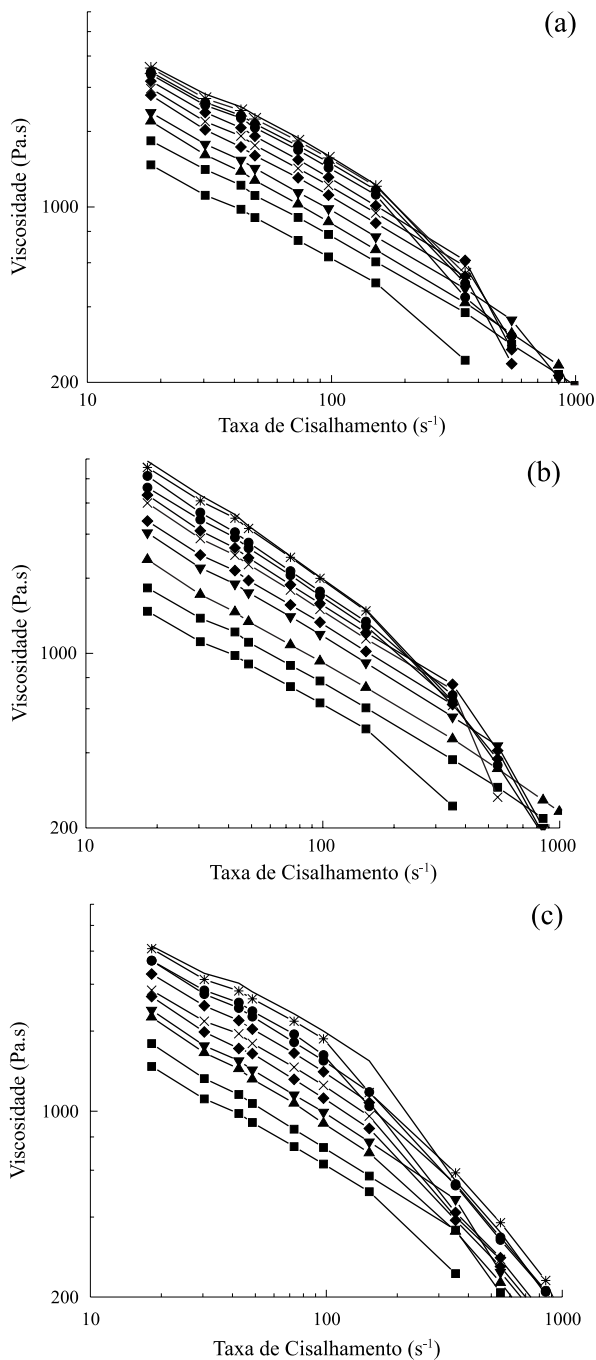


Figura 4: Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento a 190°C em função da composição da mistura de PEBD e PELBD C (C_4 /ZN/Sol/100) (a), D (C_6 /ZN/FG/58) (b) e G (C_8 /Met/Sol/111) (c): — PELBD puro, —*— 90%, —○— 80%, —●— 70%, —◇— 60%, —×— 50%, —◆— 40%, —▽— 30%, —▲— 20%, —□— 10% de PELBD e —■— PEBD puro.

igual ramificação. Para as misturas com percentuais iguais ou superiores a 60% de PELBD H (C_8 /ZN/Sol/80) observou-se um decaimento mais acentuado das curvas reológicas em taxas de cisalhamento em torno de 60 s^{-1} , devido principalmente a menor MWD e portanto menor fração de moléculas de alta massa

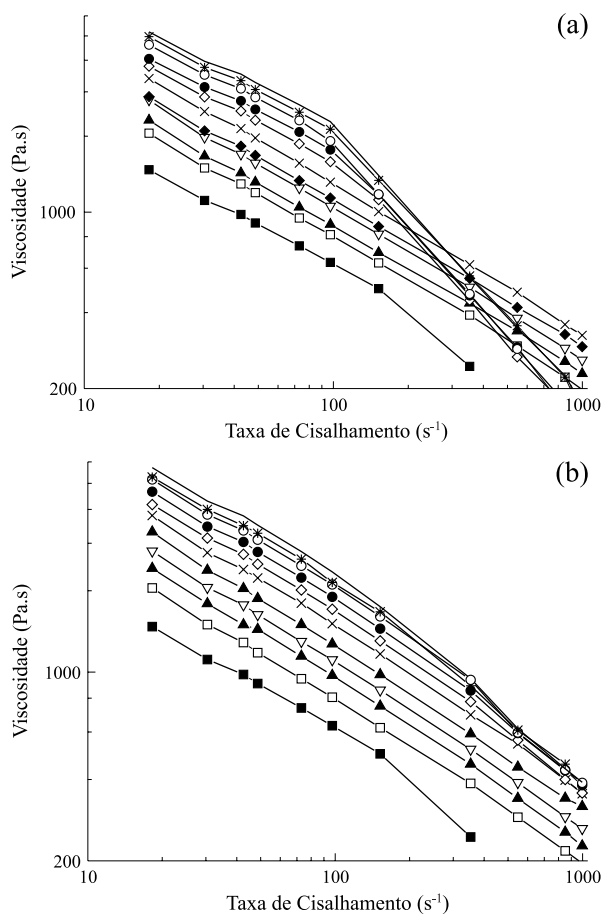


Figura 5. Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento a 190°C em função da composição da mistura de PEBD e PELBD I (C_8 /ZN/Sol/64) (b): —100%, —*— 90%, —○— 80%, —●— 70%, —◇— 60%, —×— 50%, —◆— 40%, —▽— 30%, —▲— 20%, —□— 10% de PELBD e —■— PEBD puro.

molar, responsáveis pelo entrelaçamento entre cadeias maiores.

As Figuras 6 (a) e (b) apresentam o comportamento reológico das misturas de PEBD com PELBD E (C_8 /ZN/Sol/100) e com H (C_8 /ZN/Sol/80) que apresentam M_w e MWD da mesma ordem de grandeza, mesmo tipo de ramificação (hexila) e diferem pelo teor de comonômero sendo, 9,6% e 12%, respectivamente. Observa-se que as misturas com percentuais superiores a 60% de PELBD H (C_8 /ZN/Sol/80) e o PELBD puro apresentam um decaimento de suas viscosidades em taxas de cisalhamento inferiores ($100 s^{-1}$) devido ao maior teor de comonômero ou número de ramificações na cadeia. Esta diferença no teor de comonômero torna o PELBD H (C_8 /ZN/Sol/80) e suas misturas mais pseudoplástico^[20].

A adição de PELBD ao PEBD modifica sensivelmente o comportamento térmico da mistura final de-

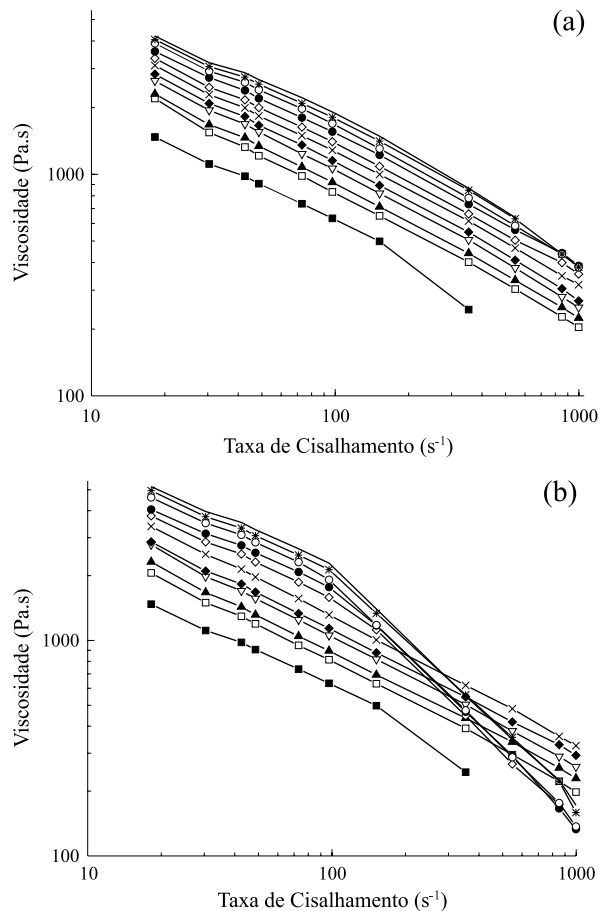


Figura 6. Variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento a 190°C em função da composição da mistura de PEBD e PELBD E ($C_8/ZN/Sol/100$) (a) e H ($C_8/ZN/Sol/80$) (b): — PELBD puro, —*— 90%, —○— 80%, —●— 70%, —◇— 60%, —×— 50%, —◆— 40%, —▽— 30%, —▲— 20%, —□— 10% de PELBD e —■— PEBD puro.

vido, principalmente, a diferenças na cristalinidade dos mesmos. Estas diferenças são uma conseqüência da variação na estrutura e na massa molar, os quais, influenciam diretamente na formação dos cristalitos. A variação do comportamento térmico dos PELBD em função dessas características pode ser vista na Figura 7 que mostra o termograma de DSC das amostras G ($C_8/Met/Sol/111$) com 24% de 1-octeno e H ($C_8/ZN/Sol/80$) com 12% de 1-octeno. O efeito da diferença do teor de comonômero na cristalinidade do polímero pode ser observado na curva do PELBD G ($C_8/Met/Sol/111$), a qual não apresenta uma endoterma de fusão definida, caracterizando-se como um PELBD amorfo. As ramificações provenientes da incorporação da alfa-olefina nas cadeias do PELBD impedem a formação de lamelas e, conseqüentemente, de uma estrutura cristalina. Assim, quanto maior o número de ramificações, menos espessas e uniformes serão as lamelas, o que leva a um abaixamento

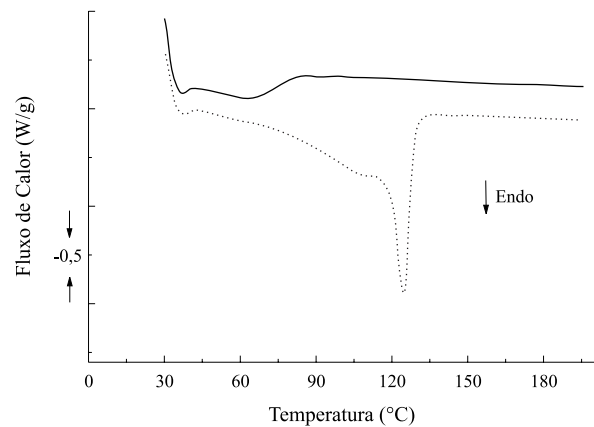


Figura 7. Termograma de DSC das amostras de PELBD—G ($C_8/Met/Sol/111$) e —H ($C_8/ZN/Sol/80$).

da temperatura de fusão. O PELBD H ($C_8/ZN/Sol/80$) apresentou uma curva endotérmica com pico de fusão definido a 125°C e percentual de cristalinidade de aproximadamente 34%. Apesar dos PELBD serem feitos com o mesmo tipo de comonômero, são produtos totalmente diferentes devido ao percentual de comonômero, sendo o PELBD G ($C_8/Met/Sol/111$) um elastômero, enquanto o PELBD H ($C_8/ZN/Sol/80$) um polímero semicristalino.

A Figura 8 mostra o termograma de DSC, do PEBD, do PELBD e misturas contendo 70% e 30% de PELBD A ($C_4/ZN/FG/71$). Observa-se que o PEBD apresenta um pico de fusão a 112°C e 35% de cristalinidade enquanto o PELBD A ($C_4/ZN/FG/71$), apresenta curva de fusão bimodal, devido à heterogeneidade de cristalitos presentes, com picos de fusão a 112°C e 123°C e 35% de cristalinidade. As curvas de fusão, também bimodais, das misturas são caracterizadas por um pico a 112°C, atribuído a cristalitos menores, formados por cadeias mais ramificadas, e, por outro pico a 123°C, atribuído a cristalitos maiores e mais perfeitos formados, por cadeias menos ramificadas^[21].

O percentual de cristalinidade das misturas de PEBD com 30% e 70% do PELBD A ($C_4/ZN/FG/71$) não sofreu variação sendo em torno de 35 a 37%. A utilização de percentuais inferiores de PELBD nas misturas, apesar de não interferir no teor de cristalinidade das mesmas, influencia na formação de diferentes tipos de cristalitos causando um alargamento no pico de fusão. Esta diversidade de tamanhos de cristalitos, melhora a estabilidade do balão, favorece a transparência e aumenta a resistência a tração dos filmes^[22].

A Figura 9 apresenta as curvas de cristalização

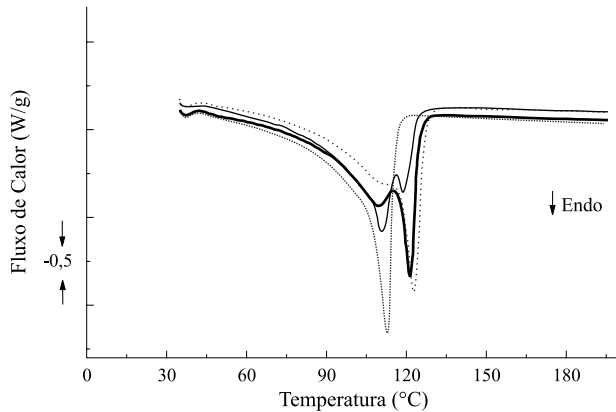


Figura 8. Termograma de DSC das amostras de ----- PEBD,PELBD A ($C_4/ZN/FG/71$) e suas misturas com — 30% e — 70 % de PELBD A ($C_4/ZN/FG/71$).

das amostras de PEBD, PELBD A ($C_4/ZN/FG/71$) e suas misturas. Verifica-se que, para todas as amostras, a faixa de cristalização fica em torno de 110°C e 50°C , com modificação no perfil da curva somente para a mistura de PEBD com 30% de PELBD A ($C_4/ZN/FG/71$). Assim, misturas de PEBD com

PELBD não implicam em variações na faixa de temperatura de formação dos cristalitos, faixa esta muito importante na formação do filme, na chamada zona de congelamento. Nessa faixa de temperatura, ocorre a formação dos cristalitos que influenciam diretamente na estabilização do balão durante a formação dos filmes. A diminuição de PELBD na mistura diminui a temperatura de cristalização para faixa de 103°C a 50°C e favorece a formação de cristais em quantidade maior e tamanho menor, favorecendo a estabilidade do balão pelo aumento da elasticidade deste^[23].

Conclusões

As misturas de PEBD com PELBD preparadas em extrusora de rosca simples ou em rosca dupla não apresentaram variação da viscosidade do fundido em função da taxa de cisalhamento com exceção daquelas preparadas com PELBD D ($C_6/ZN/FG/58$) devido a diferença na massa molar e na CCD.

O comportamento reológico dos polietilenos pu-

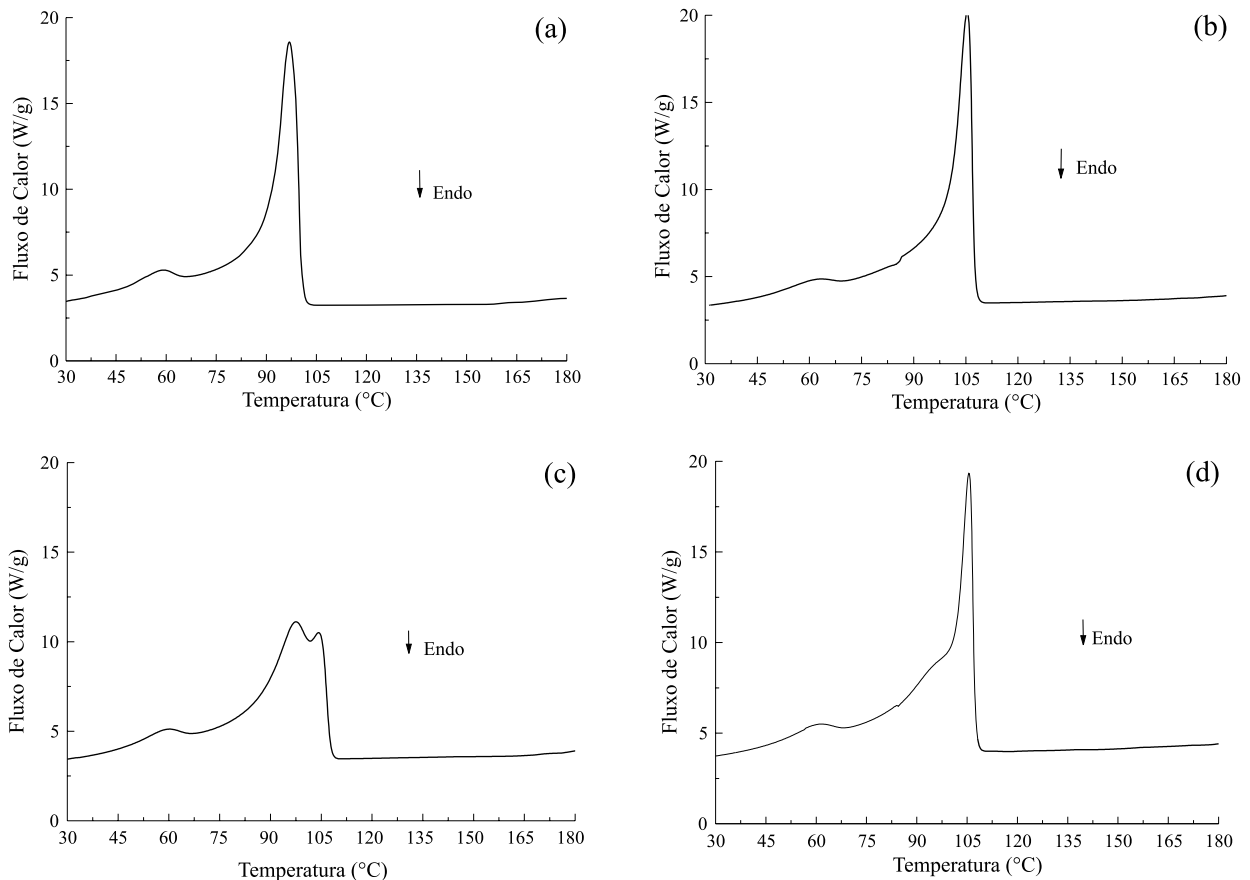


Figura 9. Termograma de DSC. Curvas de resfriamento mostrando a cristalização das amostras de PEBD (a), PELBD A ($C_4/ZN/FG/71$) (b) e das misturas com 30% de PELBD (c) e 70% de PELBD (d).

ros em taxas de cisalhamento superiores a 60 s^{-1} depende das características físicas destes.

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

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

O aumento do teor de comonômero 1-octeno no polietileno linear aumenta o comportamento pseudoplástico da mistura sendo verificado pelo maior decaimento da sua curva de viscosidade.

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

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq pela bolsa de Mestrado e as empresas Petroquímica Triunfo S.A., OPP Polietilenos, Politenos e Dow Chemical pela doação das amostras de PELBD.

Referências Bibliográficas

- 1 Dobrescu, V.; Andrei, G.; Cimpeanu, A. and Andrei, C. - *Revue Roumaine de Chimie*, 33, 4, 399–403 (1988).
- 2 Huizenga, Darin; Chornoby, Kurt and Engelmann, Paul V. - *Journal of Plastic Film & Sheeting*, vol. 6 (1990).
- 3 Wong, A. C-Y & Sy, A. D. E. *Journal of Materials Science*, V. 30, p. 5672-5680, (1995).
- 4 Yamaguchi, Masayuki & Abe, Shigehiko. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 74, 3153-3159, (1999).
- 5 Xu, X., L. *Union Carbide Corporation*. Bound Brook Technical Center, (1996). 9p.
- 6 Lee, Hoseok et al. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 35, 1633, (1997).
- 7 Goyal, S. K., Bohnet, N. & Aubee, N. - "*LLDPE/LDPE Blends: Effect of Composition on the Rheological and Physical Properties*", in: ANTEC 95, 3221 (1995).
- 8 Forte, Maria Madalena e Miranda, Márcia S Lacerda. - *Química e Derivados*, março (1995).
- 9 Hamielec, Archie E. and Soares, João B. P. - *Prog. Polym. Sci.* Vo. 21, 651-706 (1996).
- 10 Childress, B. C. "*Characterization of Conventional Low Density/Linear Low Density Polyethylene Blends*", in: MetCon'94, May 25-27, Houston, Tx, USA (1994).
- 11 Sasaki, Toshio; Ebara, Takeshi and Johoji, Hirofumi. - *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 4, 406-414 (1992).
- 12 Pizzol, M. F. D. - "*Estudos das Estruturas de Polietilenos Lineares de Baixa Densidade Obtidos com Catalisadores Ziegler-Natta e Metaloceno*", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil (1997)
- 13 Gunderson, J. J. e Parikh, D. R. - "*Characterization of Conventional Low Density/Linear Low Density Polyethylene Blends*" -Dow Chemical S.A.
- 14 Catálogo de Produtos da Politenos Indústria de Comércio S. A.
- 15 Manual de Extrusão de Filme da Ipiranga Petroquímica. Maio (1999).
- 16 Wendlandt, W. W.- "*Thermal Analysis*", John-Wiley, New York,(1986).
- 17 Wood-Adams, P. et al. *Macromolecules*, 33, 7489-7499, (2000).
- 18 Cowie, J. M. G. - "*Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*", Blackie Academic & Professional (1996).
- 19 Wadud, S. E. B. & Baird, D. G. *J. Rheol*, 44(5), 1151-1167, 2000.
- 20 Wood-Adams, P. J. *Rheol*. 45 (1), 203-210, 2000.
- 21 Prasad, A.; Mowery, D. - "*A Quantitative Analysis of LDPE/LLDPE Blend Using DSC and FTIR Methods*", in: Antec'97, 987 (1997).
- 22 Hill, M. J. & Puig, C. C. *Journal of Applied Polymer Science*. 65, 1921-1931, (1997).
- 23 Brydson, J. A. - "*Plastics Materials*", Butterworth-Heinemann (1996)

Recebido: 30/10/01
Aprovado: 20/04/02