



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS



ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

EFEITO DE RAMIFICAÇÕES LONGAS NO
POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE

Paula Cristina Dartora

00161058

Orientadora: Prof^a Dr.^a Ruth Marlene Campomanes Santana

Co-Orientadora: Dr.^a Ana Cristina Fontes Moreira

Dezembro/2012

Agradecimentos

- À minha mãe, Albertina De Moraes, e meu irmão, Marcel Dartora, pelo apoio incondicional aos meus estudos;
- Ao meu namorado, Gustavo L. P. Machado, pela paciência e compreensão;
- À minha orientadora, Prof^a Dr.^a Ruth M. C. Santana e à minha co-orientadora Dr.^a Ana C. F. Moreira pela orientação, paciência e apoio ao longo do desenvolvimento do presente trabalho;
- Ao meu líder, Fábio Lamon, por ter me proporcionado a oportunidade de fazer parte do time de Ciência de Polímeros da Braskem, onde desenvolvi o presente trabalho e tive total apoio em tudo que foi necessário;
- À Braskem;
- À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e seus professores;
- Aos analistas do CT&I da Braskem que me auxiliaram com as análises, em especial Rodrigo M. Zeferino, Santin, Simone da Silva Staub, Cátia Ellwanger, Amanda A. D. de Souza, Francisco P. dos Santos, Marco A. da Silva, Thais Nyland, Fernando Silveira, Amanda S. Netto, Regina Brock, Carla Kremer e Cléia S. Barbosa.

Lista de Abreviaturas e Símbolos

DM = direção de máquina

DPM = distribuição de peso molecular

DT = direção transversal

E_a = energia de ativação

GPC = cromatografia de permeação em gel

M_n = peso molecular numérico médio

M_w = peso molecular ponderal médio

M_z = peso molecular z

η = viscosidade aparente

η^* = viscosidade complexa em cisalhamento

mPELBD = polietileno linear de baixa densidade base catalisador metallocênico

PE = polietileno

PEAD = polietileno de alta densidade

PEBD = polietileno de baixa densidade

PELBD = polietileno linear de baixa densidade

PEUAPM = polietileno de ultra alto peso molecular

PEUBD = polietileno de ultra baixa densidade

PI = polidispersão

RIQP = resistência ao impacto por queda de peso

RMN = ressonância magnética nuclear

Índice de Figuras

Figura 1: Mecanismo de polimerização via radicais livres (6).....	5
Figura 2: Reator autoclave (a) e reator tubular (b) para polimerização de PEBD (6).....	6
Figura 3: Representação esquemática de um reator fase gás (6).....	7
Figura 4: Esquema do processo em solução (simplificado) (6).....	8
Figura 5: Representação esquemática do processo em lama (simplificado) (6).....	8
Figura 6: Catalisador metalocênico típico, com metal estabilizado por duas ciclopentadienilas.	10
Figura 7: Mecanismo convencional (intermolecular) de incorporação de macromônmeros para formação de ramificações longas (A) em polimerização em solução e (B) polimerização slurry ou fase gás (4).....	12
Figura 8: Mecanismo intramolecular proposto de incorporação de macromônmeros para formação de ramificações longas no polietileno (4).....	13
Figura 9: Viscosidade intrínseca x massa molecular de um polietileno com comportamento linear (sem ramificações) e de um polietileno com comportamento não linear (com ramificações) (14)...	14
Figura 10: Raio de giração em função da massa molecular de dois PEBDs e dois mPELBDs (15).	15
Figura 11: Estruturas de polietileno ramificado.....	16
Figura 12: Ponteira e acessório de fixação utilizados no ensaio de perfuração de filmes.....	24
Figura 13: Modelo de corpo de prova para ensaio de Rasgo Elmendorf.....	25
Figura 14: Cunha para estampar corpos de prova para ensaio de Rasgo Elmendorf.....	25
Figura 15: Curva padrão obtida no ensaio de RIQP (25).....	26
Figura 16: Amostra fixada na base do equipamento.....	27
Figura 17: Gráfico padrão de força versus alongamento gerado no ensaio de tração (27).....	27
Figura 18: Sistema amostra/garras na Instron-5565.	28
Figura 19: Curvas obtidas no ensaio de GPC das amostras.....	29
Figura 20: Espectros de ressonância magnética nuclear das resinas de PELBD.....	30
Figura 21: Varredura de frequência da amostra mPELBD A.	31
Figura 22: Varredura de frequência da amostra mPELBD B.	31
Figura 23: Varredura de frequência da amostra PELBD – ZN.....	32
Figura 24: Curvas para o cálculo da energia de ativação.....	32
Figura 25: Filme tipo balão processado na condição “taça” (a) e na condição “encaixado” (b).....	34
Figura 26: Gráficos representativos das espessuras reais (em azul) e da espessura nominal (em vermelho) ao longo do perímetro do balão de filme nas amostras produzidas com: mPELBD A (a); mPELBD B (b); e PELBD – ZN (c).	36

Figura 27: Extrusão dos filmes balão produzidos com resina sem ramificações longas (a) e resina com ramificações longas (b).	37
Figura 28: Resultados de resistência ao rasgo das amostras na direção de máquina (DM) e na direção transversal (DT).....	39
Figura 29: Corpos de prova do ensaio de Rasgo Elmendorf das amostras mPELBD A (a), mPELBD B (b) e PELBD – ZN (c).	40
Figura 30: Curvas resultantes do ensaio de RIQP do mPELBD B.	41
Figura 31: Curvas resultantes do ensaio de RIQP do PELBD – ZN.....	41
Figura 32: Curvas geradas no ensaio de tração na direção de máquina das amostras.	43
Figura 33: Curvas geradas no ensaio de tração na direção transversal das amostras.	43

Índice de Tabelas

Tabela 1: Tipos de polietilenos e suas características.....	4
Tabela 2: Atribuição do espectro de RMN de ^{13}C de um polietileno produzido com comonômero hexeno que possui ramificações longas.	16
Tabela 3: Propriedades das resinas utilizadas no estudo*.....	19
Tabela 4: Condição padrão de operação da extrusora monorosca Carnevalli modelo CHD 60.....	22
Tabela 5: Peso molecular numérico médio (M_n); peso molecular ponderal médio (M_w); peso molecular z (M_z); e polidispersão (M_w/M_n) das amostras.....	29
Tabela 6: Resultados de energia de ativação das amostras.....	32
Tabela 7: Resultados de T_m , T_c e grau de cristalinidade (X_c) das resinas.....	33
Tabela 8: Resultados de processabilidade das resinas quanto aos índices energético e de produção e quanto ao custo.....	35
Tabela 9: Ganhos financeiros das resinas em relação ao mPELBD A.	35
Tabela 10: Valores médios de espessura dos filmes produzidos para análise de propriedades óticas e mecânicas.....	36
Tabela 11: Resultados de opacidade total e brilho 45° dos filmes.....	37
Tabela 12: Resultados obtidos no ensaio de perfuração das amostras.....	38
Tabela 13: Resultados do ensaio de RIQP dos filmes.....	41
Tabela 14: Resultados de tração das amostras.....	42

Sumário

Resumo.....	1
1. Introdução.....	2
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 Polietileno.....	3
2.2 Técnicas de Polimerização e Catalizadores Utilizados na Polimerização de Polietilenos....	5
2.3 Técnicas de Processamento de Termoplásticos.....	10
2.4 Mecanismos de Formação de Ramificações Longas.....	12
2.5 Técnicas de Detecção de Ramificações Longas.....	13
2.6 Efeito das Ramificações Longas no Polietileno Linear de Baixa Densidade.....	18
3. Materiais e Metodologia.....	19
3.1 Materiais.....	19
3.2 Metodologia.....	19
3.2.1 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC).....	19
3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	20
3.2.3 Reologia: Varredura de Frequências.....	20
3.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	21
3.2.5 Produtividade Máxima, Processabilidade e Produção dos Filmes.....	21
3.2.6 Espessura Média.....	23
3.2.7 Propriedades Óticas.....	23
3.2.8 Resistência à Perfuração dos Filmes.....	24
3.2.9 Rasgo Elmendorf.....	24
3.2.10 Resistência ao Impacto por Queda de Peso (RIQP).....	26
3.2.11 Tração.....	27
4. Resultados e Discussões.....	28
4.1 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC).....	28
4.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	30
4.3 Reologia: Varredura de Frequências.....	31
4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....	33
4.5 Produtividade Máxima, Processabilidade e Produção dos Filmes.....	34
4.6 Espessura dos Filmes.....	36
4.7 Propriedades Óticas.....	37
4.8 Resistência à Perfuração dos Filmes.....	38
4.9 Rasgo Elmendorf.....	39

4.10 Resistência ao Impacto por Queda de Peso (RIQP).....	40
4.11 Tração.....	42
5. Conclusões.....	44
6. Trabalhos Futuros	45
7. Referências Bibliográficas.....	45

Resumo

A cada dia, novos materiais são desenvolvidos para aplicações em diversos setores. A avaliação das propriedades dos polímeros desenvolvidos é essencial para que se possa garantir que eles atendam às necessidades para as quais foram desenvolvidos. Os polietilenos são materiais poliméricos largamente utilizados por sua versatilidade, fácil moldabilidade, atoxicidade entre outras propriedades. Existem diversos tipos de polietileno, devido às diferentes técnicas de polimerização empregadas em sua produção e aos diferentes catalisadores utilizados nesses processos. As diferentes técnicas de polimerização e os diferentes catalisadores utilizados na produção de polietileno fazem com que exista uma grande variedade de tipos de polietileno com propriedades levemente diferenciadas. Sendo os polietilenos largamente utilizados no setor de embalagens, é importante avaliar o impacto da sua estrutura nas propriedades finais do produto.

No presente trabalho, avaliou-se o efeito da presença de ramificações longas no polietileno linear de baixa densidade nas propriedades de processamento de filmes e nas propriedades óticas, físicas e mecânicas dos filmes produzidos com resinas de diferentes estruturas. Os resultados dos ensaios mostraram que as ramificações longas melhoram a processabilidade, com ganhos financeiros significativos, e melhoram as propriedades de opacidade, resistência à tração e resistência à perfuração dos filmes. A propriedade de resistência ao rasgo é uma exceção, sendo prejudicada pela alta orientação do filme, consequência da presença de ramificações longas.

1. Introdução

A utilização de resinas termoplásticas no mercado de embalagens de vida útil curta cresceu nos últimos anos (1). Dentre os termoplásticos mais comumente utilizados figuram as poliolefinas, que representam aproximadamente 60% da demanda mundial de termoplásticos, onde os polietilenos se encaixam no patamar dos 40%. No Brasil, as poliolefinas representam aproximadamente 65% da demanda por termoplásticos, dos quais 43% correspondem aos polietilenos (2). Um dos fatores que contribuem para a larga utilização dos polietilenos é sua inércia química e sua atoxicidade quando em contato com alimentos (2).

No ano de 2006, a capacidade mundial de produção de polietilenos era de 75 milhões de toneladas. Houve um aumento de aproximadamente 25% entre os anos de 2006 e 2011 e prevê-se um aumento de aproximadamente 20% entre os anos de 2011 e 2016. Desse total previsto, cerca de 50% correspondem à produção do polietileno de alta densidade (PEAD), 30% correspondem à produção de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e 20% correspondem à produção do polietileno de baixa densidade (PEBD) (1).

As principais aplicações dos polietilenos são na produção de filmes, brinquedos, utilidades domésticas, embalagens que necessitem resistência a produtos químicos, tanques de combustível para automóveis, bombonas de defensivos agrícolas, revestimentos de fios e cabos, artigos farmacêuticos e hospitalares, lonas, fraldas, entre outras (2). O PEAD é o mais utilizado atualmente, seguido pelo PELBD e pelo PEBD, os quais possuem uma demanda muito próxima (1). Entretanto, os polietilenos não costumam ser utilizados em aplicações estruturais ou onde o material é exposto a altas temperaturas, uma vez que sua temperatura de amolecimento é baixa e apresenta instabilidade dimensional quando exposto a cargas (3).

A resina a ser utilizada em determinada aplicação será escolhida em função das propriedades desejadas para o produto final. O PEAD costuma ser utilizado para produtos que necessitem de uma resina mais dura e resistente que o PEBD, o qual costuma ser mais flexível e transparente. Por exemplo, o PEAD costuma ser empregado na fabricação de tampas com rosca, as quais necessitam maior rigidez, e o PEBD é utilizado na produção de tampas sem rosca, as quais requerem maior flexibilidade (2). Utiliza-se o PEAD também em aplicações que necessitem resistência ao fissuramento sob tensão. O PELBD passou a substituir o PEBD em diversas aplicações, especialmente na produção de filmes (2) pela sua elevada capacidade de selagem.

As propriedades de cada tipo de polietileno estão intimamente relacionadas com a sua estrutura (3). Enquanto o PEAD possui uma cadeia linear, com ramificações curtas ou sem ramificações, o PEBD apresenta uma cadeia altamente ramificada, com ramificações curtas e

longas. Já o PELBD apresenta ramificações curtas e em pequena quantidade. Cadeias altamente lineares geram polímeros com maior grau de cristalinidade, maior temperatura de fusão e maior resistência à tração (2). A presença de ramificações longas influenciam na resistência do fundido e à rachaduras na moldagem por sopro; na estabilidade de balão e na orientação de filmes; na resistência do parison em tubos e geomembranas; na pseudoplasticidade e na fratura do fundido em todos os processos de extrusão (4).

Quando se necessita de um produto com alta transparência, o mais indicado é selecionar resinas com menor cristalinidade, uma vez que a presença de fase cristalina dificulta a passagem da luz e torna o produto opaco (3), ou seja, o PEBD e o PELBD são mais indicados que o PEAD nesse tipo de aplicação.

O compromisso entre estrutura e propriedades nos polímeros também é afetado pelo modo de produção (3). Pequenas mudanças na estrutura do polímero podem afetar significativamente suas propriedades finais. Filmes em geral necessitam de características como resistência ao rasgo, resistência à tração, resistência à perfuração, resistência ao impacto e baixa opacidade (3).

Neste sentido, este trabalho tem por objetivo avaliar o efeito da presença de ramificações longas em resinas de PELBD utilizadas na produção de filmes tubulares quanto à processabilidade do polímero e quanto às propriedades óticas e mecânicas do produto final.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Polietileno

Os polietilenos são polímeros semicristalinos, flexíveis e suas propriedades são significativamente afetadas pela proporção entre as fases amorfa e cristalina. A fase cristalina é constituída por lamelas planares que se apresentam como cadeias perpendiculares ao plano da cadeia principal e dobradas em zig-zag (2).

Eles são polímeros largamente utilizados, uma vez que são inertes face à maioria dos produtos químicos devido a sua natureza parafínica, seu alto peso molecular e sua estrutura parcialmente cristalina.

A busca de propriedades diferenciadas nos polímeros como peso molecular, grau de cristalinidade, processabilidade, entre outras, motiva o desenvolvimento de novos catalisadores, novas técnicas de polimerização e até mesmo novos polímeros. Os polímeros não possuem cadeias perfeitamente lineares, apresentando ramificações ao longo de sua estrutura. Essas ramificações são

importantes para conferir propriedades aos polímeros, como melhor processabilidade e maior capacidade de absorção de energia de deformação. Essas ramificações podem ser produzidas através de diversos mecanismos, dentre eles: coordenação da olefina e inserção; eliminação de β -hidrogênio e “chain walking”; transferência de β -hidrogênio; reação de metástase; formação alílica; tri e tetramerização de olefinas; transferência de cadeia via co-catalisadores; reações com co-catalisadores. Esses mecanismos são apresentados na polimerização de olefinas, como polietileno e polipropileno (5).

Os polietilenos costumam ser divididos em: Polietileno de Baixa Densidade (PEBD ou LDPE); Polietileno de Alta Densidade (PEAD ou HDPE); Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD ou LLDPE); Polietileno de Ultra Alto Peso Molecular (PEUAPM ou UHMWPE); e Polietileno de Ultra Baixa Densidade (PEUBD) (2). As características dos diferentes tipos de Polietileno estão descritas na **Tabela 1**.

Tabela 1: Tipos de polietilenos e suas características.

Polietileno	PEBD ou LDPE	PEAD ou HDPE	PELBD ou LLDPE	PEUAPM ou UHMWPE	PEUBD ou ULDPE
Método de polimerização	Via radicais livres.	Via coordenação.	Via coordenação.	Via coordenação.	Via coordenação.
Cristalinidade (%)	50-60	>90	60-90	~45	Muito baixa.
Densidade (g/cm³)	0,912-0,925	0,95-0,97	0,92-0,94	0,93-0,94	~0,865
Temperatura de fusão (°C)	110-115	125-135	120-130	135	70
Ramificações típicas	De cadeia curta e de cadeia longa.	Curtas ou praticamente linear.	Em pequenas quantidades e com cadeias curtas.	Ausência de ramificações.	Muitas e longas.

Segundo as informações da **Tabela 1**, o Polietileno Linear de Baixa Densidade deve apresentar ramificações curtas e em pequena quantidade. Entretanto, estudos recentes (4) mostram que catalisadores metalocênicos, podem formar ramificações longas na polimerização do etileno, mesmo no processo de polimerização do PELBD.

Uma ramificação é considerada longa quando for maior que a massa molar crítica para entrelaçamento do polímero, a qual alguns pesquisadores definem como uma ramificação com mais de 140 carbonos, para que seja reologicamente significativa, (4) outros definem tipicamente como uma ramificação que possui mais de 30 carbonos (6) e outros ainda consideram corresponder a cerca de 2100g/mol (175 carbonos) para o PEBD (7).

2.2 Técnicas de Polimerização e Catalizadores Utilizados na Polimerização de Polietilenos

Conforme descrito na **Tabela 1**, polietilenos são polimerizados ou via radicais livres (PEBD) ou via coordenação (demais polietilenos). Além do mecanismo de polimerização, existem outras variáveis do processo que afetam as propriedades do produto final obtido, dentre elas: o tipo de catalisador utilizado (também listado na **Tabela 1**) e o tipo de processo utilizado (6).

No caso do PEBD, ocorre polimerização via radicais livres, cujo mecanismo está ilustrado na **Figura 1**. Para a polimerização do PEBD utiliza-se apenas etileno. Nesse mecanismo, um radical livre é gerado através de um iniciador (injeta-se peróxido ou oxigênio no reator). Esse radical livre reage com uma molécula de etileno a qual é inserida na cadeia do polímero. Então, o radical livre é transferido para o final da molécula de etileno recém inserida e a reação aumenta a cadeia do polímero.

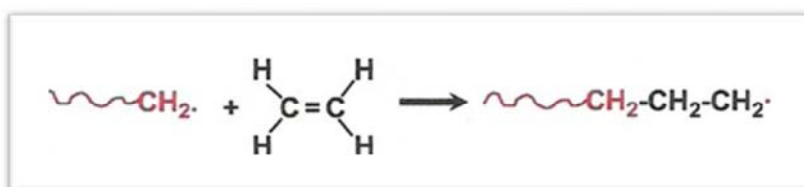


Figura 1: Mecanismo de polimerização via radicais livres (6).

Os reatores comumente utilizados na polimerização do PEBD são o de autoclave e o tubular. O reator autoclave é um reator cilíndrico com agitação, cujas dimensões típicas são de 6,1m de altura e 0,3-0,91m de diâmetro. Esse tipo de reator trabalha em pressões entre 100 e 200 MPa e deve ser resfriado para que a temperatura seja mantida, uma vez que a reação é exotérmica. Já o reator tubular é um tubo cujas dimensões típicas são de 1,25 km de comprimento e 2,5 – 7,6 cm de diâmetro. O tubo é dobrado, formando uma espécie de serpentina. Nesse tipo de reator, as pressões variam entre 140 e 350 MPa e também há um sistema de resfriamento para manutenção da temperatura. Ambos os reatores estão representados na **Figura 2**. Nesses processos obtém-se um polietileno altamente ramificado.

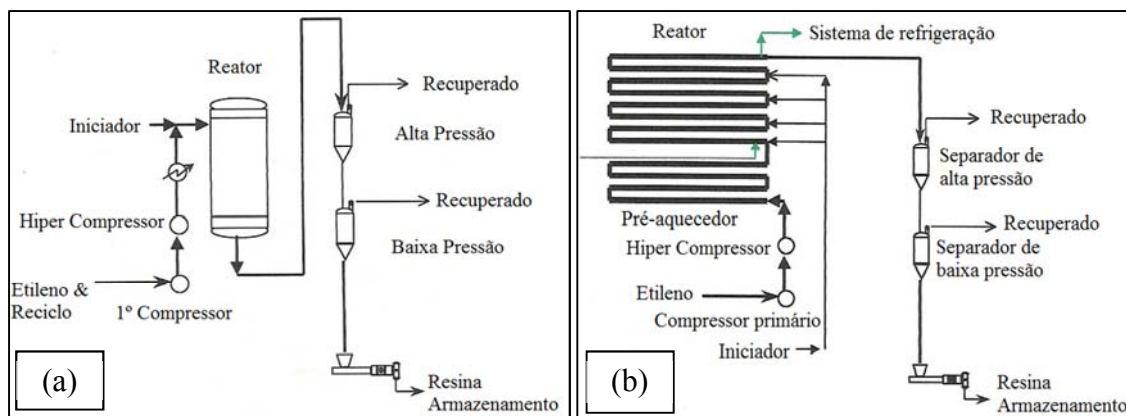


Figura 2: Reator autoclave (a) e reator tubular (b) para polimerização de PEBD (6).

O desenvolvimento de sistemas catalíticos possibilitou a produção de polietilenos com cadeias lineares e maior densidade que os produzidos via radicais livres. Inicialmente produzia-se apenas o PEAD, que possui uma cadeia linear com muito poucas ramificações (curtas e longas) e por volta dos anos 1970 foi introduzido o PELBD através da copolimerização com alfa olefinas. Para a polimerização desses polímeros costuma-se utilizar reatores fase gás, reatores com processo em solução e reatores fase lama.

O reator fase gás, representado esquematicamente na **Figura 3**, opera com o etileno no estado gasoso e, conforme a molécula de polietileno (PE) é formada, precipita como um pó sólido disperso em um leito fluidizado no reator. O reator é alimentado com etileno, hidrogênio, comonômero, catalisador e cocatalisador. A temperatura do reator deve ser mantida abaixo de 115°C e a pressão típica é de 2,4 MPa. O gás recircula pelo reator enquanto o polímero é removido do leito do mesmo para recuperar o gás. Então, aditivos e desativadores de catalisador são adicionados e o polímero peletizado. No processo podem ser utilizados catalisadores Ziegler-Natta, base cromo ou metallocênicos. Nesse reator, produz-se uma grande variedade de polietilenos, com densidades entre 0,91 e 0,96g/cm³ e distribuição de massa molecular entre 2 e 30.

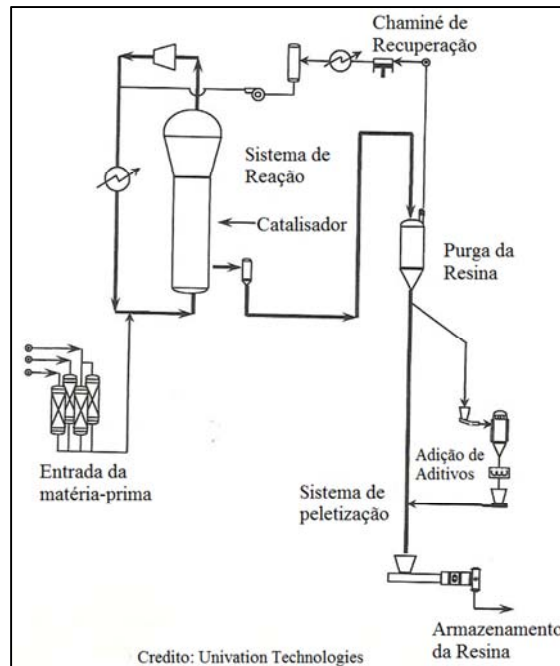


Figura 3: Representação esquemática de um reator fase gás (6).

Os processos em solução, cuja representação esquemática simplificada pode-se observar na **Figura 4**, operam com o etileno e o polímero no estado líquido. As matérias-primas utilizadas incluem etileno, hidrogênio, comonômero e catalisador. Para que o sistema seja mantido em solução, o etileno, o hidrogênio e o comonômero são dissolvidos em um fluido orgânico hidrocarbônico o qual é usado como diluente. A temperatura deve ser mantida acima de 150°C para que o polímero permaneça em solução e a pressão típica no processo é de 3,5 MPa. O gás recircula pelo reator ou pelos reatores e o calor é removido pelo etileno frio injetado no reator. A solução polimérica é removida do reator através de uma série de separadores para recuperar o gás e resfriar o polímero fundido. Os agentes desativadores de catalisadores são adicionados juntamente com outros aditivos e então o polímero é peletizado. Pode-se utilizar dois sistemas catalíticos no processo Ziegler-Natta ou metalocênico. Nesse processo também pode ser produzida uma longa variedade de polietilenos, com densidades variando entre 0,89 e 0,96g/cm³ e distribuição de massa molecular entre 3,4 e 30.

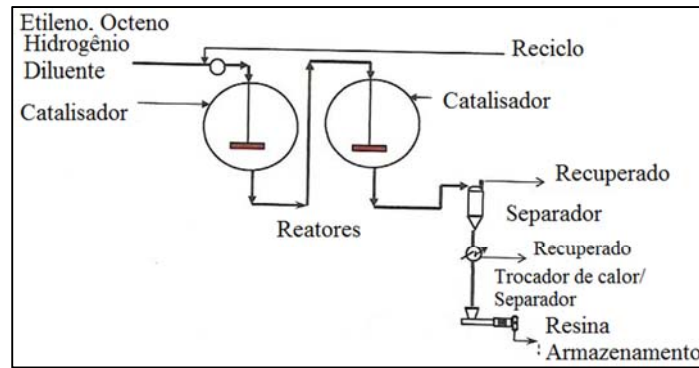


Figura 4: Esquema do processo em solução (simplificado) (6).

No processo em lama, representado na **Figura 5**, a reação ocorre em um sistema de duas fases. A fase líquida contém o etileno e o diluente e a fase sólida contém o polímero. As matérias-primas do processo são: etileno, hidrogênio, comonômero, catalisador e cocatalisador. O etileno, o hidrogênio e o comonômero são dissolvidos em um fluido orgânico hidrocarbônico, a temperatura do sistema é mantida abaixo de 90°C para que o polímero permaneça no estado sólido e a pressão deve ficar abaixo de 2MPa. O gás recircula pelo reator e o calor da reação é removido por um sistema de refrigeração. A lama de polímero é removida do reator para um separador, onde o polímero é separado do etileno, agentes desativadores de catalisadores são adicionados juntamente com outros aditivos e o polímero é peletizado. Utiliza-se catalisadores Ziegler-Natta, base cromo ou metalocênicos e a variedade de polietilenos gerada possui densidades entre 0,91 e 0,96g/cm³ e distribuição de massa molecular entre 3,5 e 30.

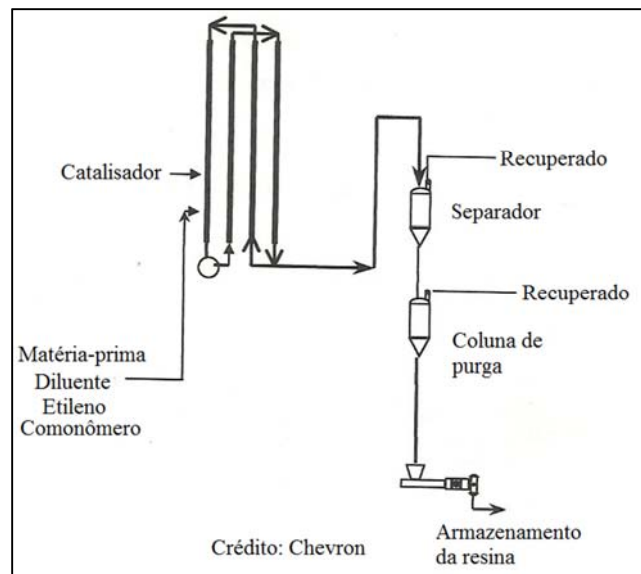


Figura 5: Representação esquemática do processo em lama (simplificado) (6).

Quanto aos sistemas catalíticos, os primeiros desenvolvidos foram os catalisadores Ziegler-Natta (cujo nome vem dos cientistas que os desenvolveram), seguidos pelos catalisadores base cromo e por fim os catalisadores de sítio único e metallocênicos.

Os catalisadores Ziegler-Natta inicialmente possuíam uma eficiência muito baixa, cerca de 1000lb de polímero/lb Ti (6). Com os avanços tecnológicos, chegou-se aos sistemas suportados, multiplicando por 1000 a eficiência do processo. Tal sistema apresenta múltiplos sítios ativos, gerando polímeros com pequenas diferenças estruturais: polímeros com peso molecular baixo e muitas ramificações, polímeros com peso molecular médio e quantidade média de ramificações; e polímeros com alto peso molecular e poucas ramificações. Assim, o produto final apresenta uma larga distribuição de peso molecular.

Costuma utilizar-se catalisadores base cromo em processos fase lama e fase gás. São capazes de produzir polímeros com pesos moleculares muito altos. Em alguns casos, catalisadores base cromo podem incorporar ramificações longas no polietileno, melhorando a resistência do fundido e a processabilidade. Os polímeros produzidos com esse tipo de catalisador também apresentam uma larga distribuição de peso molecular. Para que se obtenha uma distribuição bimodal é preciso que a resina seja produzida com múltiplos reatores.

Os catalisadores de sítio único são caracterizados por um sítio reativo uniforme, o qual controla precisamente a inserção de etileno e comonômero na cadeia principal. Devido a essa inserção precisa, a distribuição de peso molecular e a distribuição de comonômero costumam ser estreitas. A polidispersão de um polímero produzido com esse tipo de catalisador costuma estar entre 2 e 2,5, gerando maior resistência dos filmes, menor quantidade de extraíveis e melhores propriedades óticas. Entretanto, a distribuição estreita prejudica o processamento, uma vez que é preciso maior amperagem assim como maiores temperaturas e pressões de massa.

Um dos principais grupos de catalisadores de sítio único são os chamados catalisadores metallocênicos. Os catalisadores metallocênicos têm como principal característica a presença de duas pentadienilas ligadas a um metal de transição, geralmente zircônio, além de outros dois substituintes como pode ser observado na **Figura 6**. As características dos polímeros produzidos com catalisador metallocênico são as mesmas atribuídas aos demais catalisadores de sítio único.

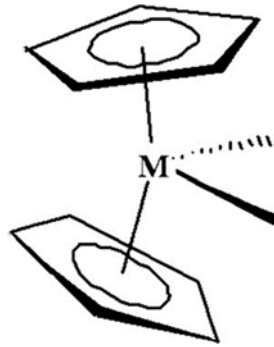


Figura 6: Catalisador metalocênico típico, com metal estabilizado por duas ciclopentadienilas.

2.3 Técnicas de Processamento de Termoplásticos

Os polímeros termoplásticos como o polietileno são processados principalmente por: moldagem por sopro, rotomoldagem, termoformagem, moldagem por injeção, e extrusão (8).

- Moldagem por sopro: um tubo extrusado (parison) de termoplástico aquecido é colocado entre duas metades de um molde dividido aberto e expandida contra as paredes do molde fechado pela pressão do ar. O molde é aberto e o componente é ejetado.

- Vantagens: Baixo custo do ferramental e do molde; alta taxa de produção; possibilidade de moldar peças complexas ocas em uma só parte.

- Limitações: Geometria limitada a componentes ocas e tubulares; espessura da parede e tolerâncias muitas vezes difíceis de controlar.

- Rotomoldagem: uma quantidade pré-determinada de material termoplástico em pó é despejado num molde, que é fechado, aquecido e colocado a girar sob o eixo de dois planos até que o conteúdo funda-se nas paredes internas do molde. Abre-se então o molde e remove-se o componente.

- Vantagens: Baixo custo do molde; grandes partes ocas podem ser fabricadas de uma vez só; os componentes moldados são isotrópicos por natureza.

- Limitações: Limitado a componentes ocas; baixa taxa de produção.

- Termoformagem: uma lâmina de material termoplástico amolecida pelo calor é colocada sobre um molde macho ou fêmea. O ar é evacuado do espaço entre a lâmina e o molde, fazendo com que a lâmina conforme-se ao contorno do molde.

- Vantagens: O custo do ferramental é geralmente baixo; possível produzir peças grandes com seções finas; economicamente viável para produção em pequena escala.

- Limitações: Geralmente limitado a peças de configuração simples; escolha limitada de materiais; grande quantidade de resíduo.

▪ Moldagem por injeção: composto para moldagem termoplástico ou termorrígido é aquecido até adquirir plasticidade suficiente em um cilindro sob temperatura controlada; força-se, então, o material sob pressão para dentro das cavidades de um molde. A resina solidifica-se rapidamente, abre-se o molde e o componente é ejetado.

- Vantagens: Altíssima taxa de produção e, portanto, baixo custo por parte; pouco acabamento necessário; boa precisão dimensional; possibilidade de produção de formas complexas e relativamente grandes, ótimo acabamento superficial.

- Limitações: Alto custo inicial do ferramental e dos moldes; não prático para baixa escala de produção.

▪ Extrusão: composto para moldagem termoplástico é alimentado através de um funil para um cilindro com rosca onde ele é aquecido até adquirir plasticidade suficiente e movimentado para frente, por uma rosca através de uma matriz com a configuração de seção transversal desejada.

- Vantagens: Baixo custo do ferramental; muitos perfis de formas complexas são possíveis; taxa de produção muito rápida; pode-se aplicar revestimentos em materiais base, como fios.

- Limitações: Geometria limitada a seções transversais uniformes.

Para a produção de filmes costuma-se utilizar o processo de extrusão. A designação de filme é atribuída a qualquer lâmina flexível com espessura normalmente compreendida entre 5 e 250 μ m obtida por processos de extrusão de resinas termoplásticas, entre as quais estão os polietilenos (9).

O processo de extrusão de filmes é identificado pela geometria do cabeçote de extrusão. O processamento executado com cabeçotes circulares é denominado de extrusão de filme tubular, pois o material fundido emerge da matriz e é resfriado no formato de um tubo. Também é chamado de extrusão de filme soprado (ou *blow film*), uma vez que o tubo é mantido inflado devido à injeção controlada de ar na parte interna do mesmo. É comum a utilização do termo balão ou bolha para identificar o tubo inflado.

O processo de extrusão através de cabeçotes planos é denominado de filme plano (ou *cast film*), pois o material fundido emerge da matriz e é resfriado no formato de uma lâmina cuja largura é levemente inferior à largura da matriz. Para os diferentes processos de extrusão, há um número variável de equipamentos associados à finalização de cada etapa que envolve a produção do filme com características adequadas à sua conversão numa embalagem final (9).

2.4 Mecanismos de Formação de Ramificações Longas

O mecanismo de formação das ramificações longas ainda é estudado, sendo que o mecanismo mais aceito é o de uma reação randômica *intermolecular* (4) (**Figura 7**). Ou seja, grupos terminais vinílicos reagem com sítios ativos da mesma maneira que reagiriam com qualquer outro comonômero, como o 1-hexeno o qual é utilizado para produzir ramificações de cadeia curta. Ramificações longas podem ocorrer também quando o polímero é submetido a um processamento severo, onde a presença de ramificações alifáticas tipo 'Y' sugere que a quebra de cadeia seguida de recombinação com radicais secundários próximos é um possível mecanismo de formação de ramificações longas (10).

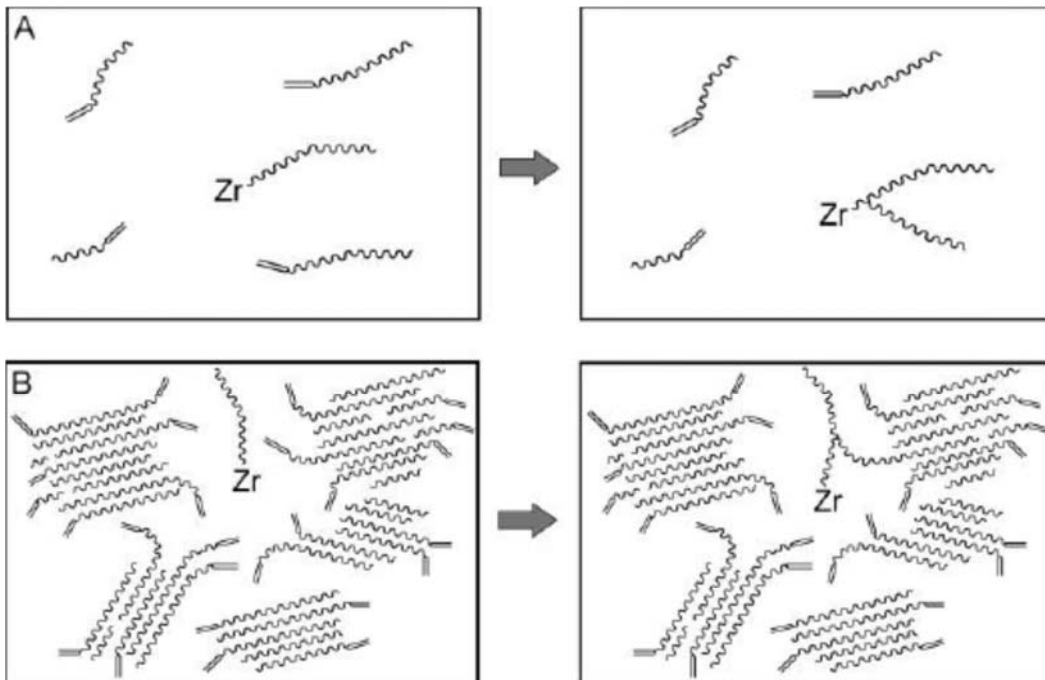


Figura 7: Mecanismo convencional (intermolecular) de incorporação de macromônômeros para formação de ramificações longas (A) em polimerização em solução e (B) polimerização slurry ou fase gás (4).

De acordo com o mecanismo *intermolecular*, a formação de ramificações longas na polimerização deveria ser governada pelos mesmos fatores que a formação de ramificações curtas a reatividade do sítio ativo em relação ao comonômero, a reatividade do comonômero e a concentração relativa de comonômero e etileno.

Observou-se(4), porém, que alguns resultados experimentais eram inconsistentes com o mecanismo *intermolecular*, no caso de polimerizações em fase gás e slurry: a resposta das

ramificações longas às variáveis de reator; a surpreendente alta eficiência de incorporação de ramificações longas; a resposta independente das ramificações curtas e longas à estrutura do catalisador; e a ausência de inserção cruzada entre os sítios ativos. Além disso, um reagente macromonômero é concebível em um processo em solução, mas nos processos fase gás e slurry, onde as cadeias ficam imobilizadas conforme são formadas, é de estranha compreensão (11). Assim, foi proposto um mecanismo alternativo, um mecanismo *intramolecular*, o qual está ilustrado na **Figura 8**. De acordo com o mecanismo proposto, a tendência de um sítio ativo formar ramificações longas é determinada pela sua capacidade de coordenar o macromonômero, derivado da última ramificação terminal, durante o crescimento de uma segunda cadeia (4). Dessa maneira, é essencial que seja realizado um estudo do catalisador utilizado na reação de polimerização para que se possa determinar se ele pode ou não formar ramificações longas.

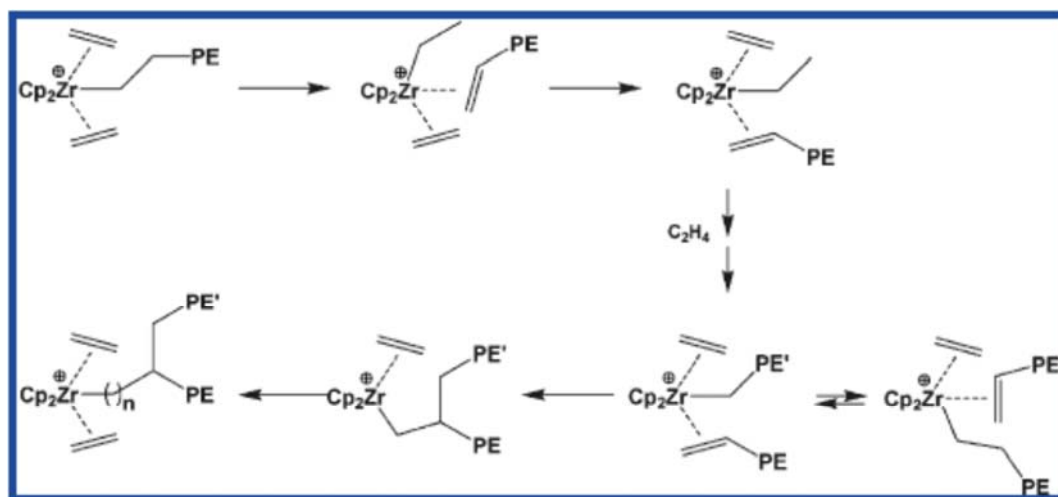


Figura 8: Mecanismo intramolecular proposto de incorporação de macromonômeros para formação de ramificações longas no polietileno (4).

2.5 Técnicas de Detecção de Ramificações Longas

Assim como o mecanismo de formação das ramificações longas, os meios de detectá-las e quantificá-las também são estudados, pois ainda é preciso encontrar métodos sensíveis para caracterizar a arquitetura das ramificações e correlacioná-las com os catalisadores utilizados e as condições de polimerização (12). Inicialmente, um dos métodos mais utilizados para estudar ramificações longas era a cromatografia de permeação em gel (GPC) combinada com medidas de viscosidade intrínseca do polímero, o chamado método de Drott (13) (14). Contudo, para que se possa calcular a correta distribuição de peso molecular (DPM) ou polidispersão (PI), sem efeito de

ramificações, é preciso que se realize o fracionamento da amostra antes e em seguida a análise de GPC. Na análise de GPC será obtida a polidispersão de cada fração do polímero mas, mesmo com o fracionamento, não é possível quantificar as ramificações longas, ou seja, não se pode dizer a quantidade exata de ramificações longas no polímero. Todavia, plotando a curva da viscosidade intrínseca versus o peso molecular, observa-se um desvio da linearidade quando uma resina possui ramificações longas (14), como exemplificado na **Figura 9**.

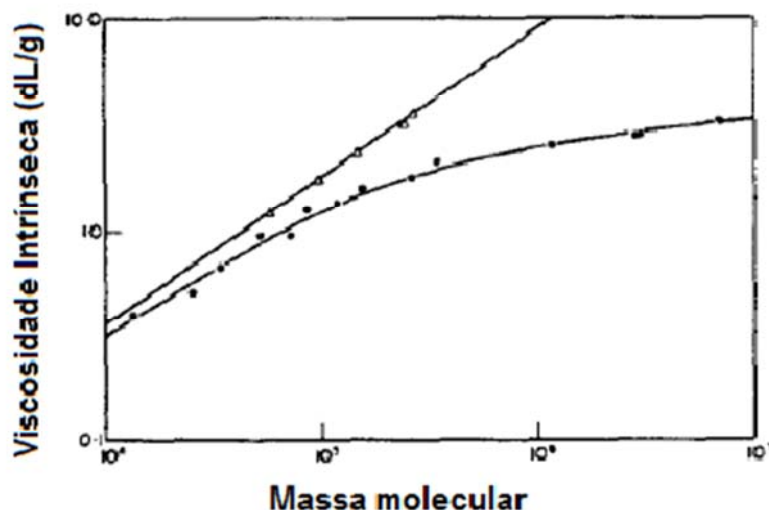


Figura 9: Viscosidade intrínseca x massa molecular de um polietileno com comportamento linear (sem ramificações) e de um polietileno com comportamento não linear (com ramificações) (14).

Ao combinar o equipamento de GPC com um detector laser multi-angular de espalhamento de luz é possível detectar a presença de ramificações longas em frações de alto peso molecular sem a necessidade de fracionamento (15). Uma ramificação longa apresenta uma contração em comparação com uma molécula linear de mesmo peso molecular. Assim, ao plotar-se o gráfico do raio de giração em função da massa molecular tem-se um desvio do comportamento linear da mesma forma que se observa no caso da viscosidade. Um caso típico é observado na **Figura 10**, onde temos o comportamento de duas resinas de PELBD base catalisador metalocênico com pequena quantidade de ramificações longas e duas resinas de PEBD (os quais tipicamente possuem grande quantidade de ramificações longas) em comparação com o comportamento esperado para uma resina linear. Por esse método não é possível quantificar as ramificações longas presentes.

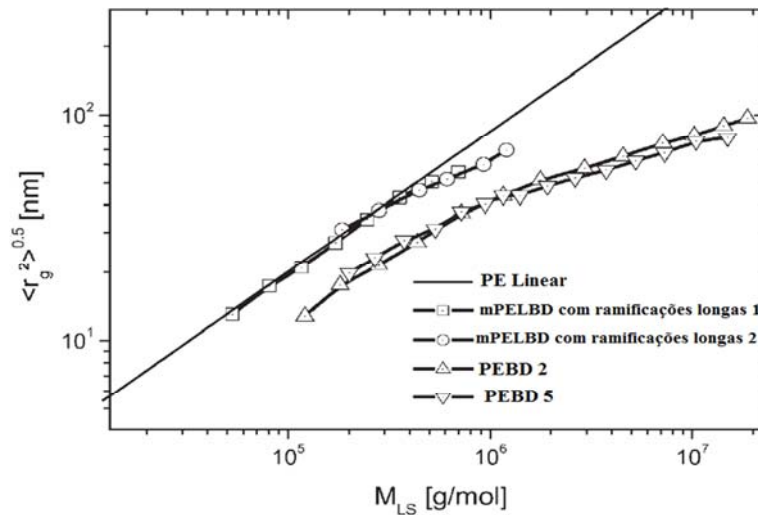


Figura 10: Raio de giração em função da massa molecular de dois PEBDs e dois mPELBDs (15).

Para uma análise quantitativa de ramificações longas, a técnica atualmente utilizada é a ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C) (10), embora essa técnica possua certas limitações. Por exemplo, quando o comonômero utilizado é uma alfa olefina com seis carbonos (1-hexeno) uma ramificação curta de quatro carbonos (butila) é formada pela inserção do comonômero na cadeia principal. Neste caso, é possível diferenciar o sinal do pico gerado pela ramificação curta do sinal das ramificações mais longas (com mais de quatro carbonos). Contudo, caso a alfa olefina possua oito (octeno) ou mais carbonos, não se consegue diferenciar os picos gerados pelas ramificações curtas (formadas na inserção do comonômero na cadeia principal) dos picos gerados pelas ramificações longas (formadas na inserção de macromonômeros). Na **Figura 11**, pode-se observar a estrutura formada quando se insere um comonômero octeno na cadeia do polietileno comparada com a estrutura formada quando uma ramificação longa é inserida na cadeia do polietileno. Na **Tabela 2** encontram-se os picos característicos observados em uma resina produzida com comonômero hexeno que apresenta ramificações longas em sua estrutura. Uma resina produzida com comonômero hexeno que não apresente ramificações longas não deve apresentar os picos de deslocamento químico em 32,32ppm nem em 22,92ppm.

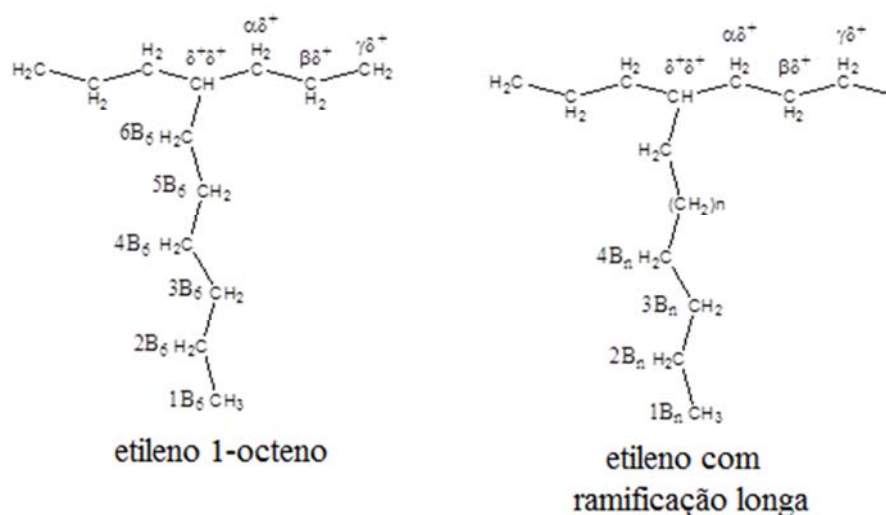


Figura 11: Estruturas de polietileno ramificado.

Tabela 2: Atribuição do espectro de RMN de ^{13}C de um polietileno produzido com comonômero hexeno que possui ramificações longas.

Deslocamento químico (ppm)	Atribuição	Determinação da Sequência
TCE(d ₂) ^a		
38,14	metino	EHE
34,55	$\alpha\delta^+$	EHEE+EEHE
34,17	4B ₄	EHE
32,23	3B _n ^b	Ramificação Longa
30,94	$\gamma\gamma$	HEEH
30,49	$\gamma\delta^+$	HEEE+EEEH
30,00	$\delta^+\delta^+$	(EEE) _n
29,56	3B ₄	EHE
29,38	3B ₄	EHH
27,28	$\beta\delta^+$	EHEE+EEHE
27,08	$\beta\delta$	HHEE+EEHH
23,42	2B ₄	EHE
22,92	2B _n ^b	Ramificação Longa
14,28	Metil	EHE

a= Tetraclore Etano deuterado (solvente); b= carbono de ramificação longa; H= hexeno; E= eteno.

Logo, a técnica de RMN é uma técnica quantitativa considerada eficiente para polietilenos produzidos com comonômeros de buteno até 1-hexeno. Já existem estudos (16) que mostram ser possível diferenciar ramificações com até 20 carbonos, mas é preciso utilizar alta resolução no ensaio para que seja possível distinguir esses sinais.

Quanto ao número de ramificações longas presentes no polímero, os resultados obtidos costumam ser expressos em número de ramificações longas por 1.000 ou por 10.000 carbonos.

As análises de propriedades reológicas são as mais sensíveis à presença de ramificações longas (17), pois a estrutura do polímero e o tamanho das cadeias afetam fortemente suas propriedades reológicas (6).

Para que se possa avaliar o efeito das ramificações longas através da reologia, sem que os resultados sejam afetados pelas diferenças de massa molecular, é preciso que a polidispersão dos polímeros estudados seja próxima (18). No estudo de fluência também é importante garantir que a tensão de cisalhamento utilizada no ensaio esteja na região linear de comportamento viscoelástico, a estabilidade térmica do polímero e que o estado estacionário seja alcançado (18).

Em um estudo (18) comparativo realizado entre dois PELBDs produzidos via catalisador metalocênico e com polidispersão próxima, é observado que a viscosidade zero (η_0) do PELBD com ramificações longas na temperatura de 150°C pode ser até três vezes maior do que a do PELBD sem ramificações longas. Nesse mesmo estudo, voltado para características reológicas das resinas, é observado que a resina com ramificações longas precisa de um tempo maior para atingir o estado estacionário de fluência. O tempo de relaxação, dado por $\tau_{\max} = \eta_0 J_e^0$, onde: τ_{\max} é o tempo máximo de relaxação; η_0 é a viscosidade zero; e J_e^0 é a compliância no estado estacionário também é significativamente afetado pela presença de ramificações longas. No estudo foi observado um tempo de relaxação aproximadamente 20 vezes maior para a resina de PELBD que possuía ramificações longas.

Outra propriedade afetada pela presença de ramificações longas é a energia de ativação de fluxo. A presença de ramificações longas faz com que o valor de energia de ativação de fluxo apresentada pelo PELBD seja maior, aproximando-se da energia de ativação do PEBD, o qual possui grande quantidade de ramificações em sua estrutura. Tipicamente, um PELBD possui energia de ativação de fluxo inferior a 28 kJ/mol e observou-se uma energia de ativação de fluxo de aproximadamente 45 kJ/mol para o PELBD que possuía ramificações longas no estudo anteriormente citado, o que é efetivamente próximo daquela apresentada por um PEBD a qual varia entre 54 e 60 kJ/mol. A energia de ativação de fluxo não é afetada pela distribuição de massa molecular nem pelo valor de peso molecular médio (M_w) (18).

Também é possível avaliar o efeito de ramificações longas na extrusão capilar (17), uma vez que, quando uma resina de PELBD base catalisador metalocênico (mPELBD) apresenta ramificações longas, ela também apresenta um comportamento reológico anormal no ensaio de extrusão capilar. As curvas de fluxo do mPELBD não apresentam variações nem em função da temperatura, nem em função do peso molecular. Ou seja, o princípio de sobreposição tempo temperatura deixa de ser obedecido.

Observou-se recentemente que ramificações longas afetam o tamanho e o dimensionamento da cadeia do polietileno e essas distorções podem ser observadas através do ensaio de espalhamento de nêutrons de baixo ângulo (19). Assim, a técnica de análise de ramificações longas mais recentemente utilizada é a de espalhamento de nêutrons e essa técnica permite a quantificação das ramificações longas e a determinação do tamanho destas.

2.6 Efeito das Ramificações Longas no Polietileno Linear de Baixa Densidade

A presença de ramificações no polietileno possui impacto significativo em suas propriedades físicas. Ramificações curtas, assim como ramificações longas, afetam propriedades como densidade, cristalinidade, resistência e processabilidade, uma vez que modificam a estrutura do polímero (19).

As ramificações longas costumam ser inseridas nas frações de alto peso do PELBD (19), portanto, resinas com ramificações longas apresentam redução de viscosidade nas frações de maior peso molecular quando comparadas com uma molécula linear de mesmo peso molecular (14).

Ramificações longas governam o inchamento do extrusado, a resistência do fundido, a resistência a rachaduras na moldagem por sopro, a estabilidade de balão e a orientação de filmes, a resistência do parison em tubos e geomembranas e a pseudoplasticidade e a fratura do fundido em todos os processos de extrusão (4). Elas melhoram a processabilidade de PELBDs produzidos com catalisadores metalocênicos (12) (18), que costumam ter problemas com o processamento devido à sua distribuição estreita de massa molecular (18). Conforme já foi mencionado, a energia de ativação de fluxo é aumentada pela presença de ramificações longas (18) enquanto a viscosidade do polímero diminui (19) e é isso que faz com que a processabilidade da resina seja melhorada. Além da processabilidade, a elasticidade do polímero fundido é aumentada pela presença desse tipo de ramificação.

As ramificações longas também afetam a propriedade de endurecimento no alongamento do polímero no estado fundido, pois afetam fortemente a mobilidade molecular (15).

3. Materiais e Metodologia

3.1 Materiais

Utilizaram-se três resinas de PELBD do portfólio Braskem. Todas as resinas são base comonômero hexeno e possuem pacote de aditivação semelhante. Das resinas utilizadas, duas são produzidas com catalisador metalocênico (mPELBD A e mPELBD B) e uma é produzida com catalisador Ziegler Natta (PELBD – ZN). A resina mPELBD B é a que possui ramificações longas.

Pode-se observar as propriedades das resinas na **Tabela 3**.

Tabela 3: Propriedades das resinas utilizadas no estudo*.

	mPELBD A	mPELBD B	PELBD – ZN
Densidade (g/cm³)	0,9176	0,9194	0,9216
Índice de fluidez 190°C/2,16kg (g/10min)	1,02	0,58	0,74
Catalisador	Metalocênico tipo A	Metalocênico tipo B	Ziegler Natta
Ramificação longa	Não	Sim	Não

*Todas as resinas foram aditivadas com antibloqueio, deslizante e auxiliar de fluxo.

3.2 Metodologia

3.2.1 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

Através da técnica de cromatografia líquida por permeação em gel (GPC) determinou-se o peso molecular numérico médio (M_n) (Equação 1), o peso molecular ponderal médio (M_w) (Equação 2), o peso molecular z (M_z) (Equação 3) e a polidispersão (PI) (Equação 4). O equipamento usado foi um cromatógrafo líquido Waters modelo GPCV 2000 dotado de um detector de índice de refração (RI) e um detector viscosimétrico (DV) modelo Viscotek. Para a montagem da curva de calibração do equipamento foram utilizados padrões monodispersos de poliestireno.

$$M_n = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} \quad (1)$$

$$M_w = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad (2)$$

$$M_z = \frac{\sum N_i \cdot M_i^3}{\sum N_i \cdot M_i^2} \quad (3)$$

$$PI = \frac{M_w}{M_n} \quad (4)$$

As condições de análise utilizadas foram as seguintes: 4 colunas Toso-Hass (HT³, HT⁴, HT⁵, HT⁶) e uma pré-coluna 500 Å; solvente 1,2,4 Triclorobenzeno grau HPLC aditivado com 0,1g/L de BHT; temperatura de 140 °C; fluxo de 1 ml/min; volume de injeção de 250 µl; calibração tipo universal; e concentração da amostra foi de 1 mg/mL.

3.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Para o ensaio de RMN, utilizou-se o equipamento Varian Wide bore 400 que opera na frequência em 400 MHz (9,39 Tesla) para Hidrogênio. O probe usado nestas análises foi um Onemr-Probe de 5mm com pulsos de gradiente de campo e detecção direta de carbono.

As condições experimentais utilizadas foram:

- Parâmetros de Aquisição: ângulo de pulso de 74° (tempo do pulso 5,18 µs); potência de 63dB; tempo entre pulsos de 10 segundos; tempo de aquisição de 1,54 segundos; número de pontos na aquisição de 32 mil; número repetições foi de 5 mil scans. A janela espectral usada foi de 230 ppm. Temperatura de 120°C.

- Os parâmetros de processamento foram: Transformada de Fourier com 128 mil pontos (zero filling); Line broadening LB = 2 Hz.

A amostra foi preparada com 50 mg do polímero dissolvido em 0,7 mL de ortodichlorobenzeno e 0,2 mL de tetrachloroetano deuterado.

Para a quantificação de ramificações longas utilizou-se a Equação 5, onde α é a intensidade média de um carbono de uma ramificação longa e T_{Tot} é a intensidade total de carbono (10). A amostra foi lida em duplicata para o ensaio.

$$\text{Ramificações por 10.000 carbonos} = [(1/3)\alpha / (T_{Tot})] \times 10^4 \quad (5)$$

3.2.3 Reologia: Varredura de Frequências

No ensaio de varredura de frequências foi utilizado o equipamento MCR 501 da Physica, Anton Paar. As amostras utilizadas no ensaio foram discos com diâmetro de 2,5cm e espessura de aproximadamente 2mm. Para obtenção desses corpos de prova, os pellets são prensados em um molde com as dimensões especificadas em uma prensa hidráulica na temperatura de 185°C.

O ensaio de varredura de frequências foi realizado com tensão de 200Pa, nas temperaturas de 190, 200 e 210°C e na faixa de frequências entre 0,001 e 100Hz.

A partir dos resultados do ensaio, utilizou-se a Equação de Arrhenius (Equação 6), a qual avalia o efeito da temperatura na viscosidade de líquidos (20), para o cálculo da energia de ativação de fluxo das resinas.

$$\eta = B \cdot e^{-E_a/R.T} \quad (6)$$

Onde:

η = viscosidade aparente (Pa.s);

B = parâmetro de ajuste;

E_a = energia de ativação (J/mol);

R = constante universal dos gases (8,314J/mol K);

T= temperatura absoluta (K).

3.2.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Utilizou-se um DSC da TA Instruments, versão 4.4E. As amostras foram resfriadas até -20°C e mantidas nessa temperatura por 5min. Em seguida, iniciou-se o primeiro aquecimento com taxa de 10°C/min até a temperatura de 200°C e a amostra foi mantida nessa temperatura por 5min. Em seguida a amostra foi resfriada com taxa de -10°C/min até a temperatura de -20°C mantendo-se a amostra nessa temperatura por um minuto e então se iniciou o segundo aquecimento, seguindo o mesmo procedimento do primeiro e por fim atingindo-se o equilíbrio à 25°C.

O primeiro aquecimento tem por objetivo a destruição da história térmica do polímero. Nesse ensaio obtém-se a temperatura de fusão do polímero (T_m), a temperatura de cristalização (T_c) e o grau de cristalinidade (considerando que a entalpia do PE 100% cristalino é 286,18J/g).

3.2.5 Produtividade Máxima, Processabilidade e Produção dos Filmes

Os estudos de produtividade máxima, processabilidade e a produção dos filmes foram realizados em uma extrusora monorosca Carnevalli modelo CHD 60. Para realizar o estudo de produtividade máxima de cada resina, procurou-se variar apenas a rotação da rosca enquanto os demais parâmetros foram mantidos constantes (temperatura, abertura da matriz, diâmetro da matriz, razão de sopro, linha de névoa, espessura do filme) até que o filme apresentasse instabilidade ou fraturasse. A rotação de rosca imediatamente anterior àquela onde o filme apresentou instabilidade ou fratura foi considerada a produtividade máxima da resina.

No estudo de processabilidade, utilizou-se a condição padrão de operação da extrusora, que está descrita na **Tabela 4**, a fim de se avaliar as resinas quanto à produtividade, à amperagem e à pressão de massa. Com esses parâmetros, é possível determinar o Índice Energético (Equação 7) e o Índice de Produção (Equação 8).

$$A/P \quad (7)$$

$$Pres./P \quad (8)$$

Onde:

P = produtividade (kg/h)

A = amperagem (A)

Pres. = pressão de massa (bar)

Tabela 4: Condição padrão de operação da extrusora monorosca Carnevalli modelo CHD 60.

Parâmetros de Extrusão		Condição padrão de extrusão
Temperatura (°C)	Zona 1	180
	Zona 2	185
	Zona 3	190
	Zona 4	195
	Zona 5	200
	Zona 6	200
	Zona 7	200
Abertura da matriz (mm)		1,8
Diâmetro da matriz (mm)		20
Espessura do filme (µm)		35
Rotação da rosca (rpm)		800
Linha de névoa (mm)		600
Razão de sopro		2,23 : 1

Utilizou-se a condição padrão de operação da extrusora na coleta das amostras para caracterização ótica, física e mecânica dos filmes produzidos com as resinas utilizadas no presente estudo.

Após a coleta das amostras, estas foram condicionadas por 40 horas em uma sala climatizada com temperatura de 23±2°C e umidade relativa do ar de 50±10% antes de serem iniciados os ensaios de propriedades óticas, físicas e mecânicas.

3.2.6 Espessura Média

As espessuras dos filmes foram determinadas com o auxílio de um espessímetro TMI Testing Machine, modelo 49-70-01-0001. A espessura foi medida em 20 pontos ao longo do perímetro do filme, longitudinalmente, e calcularam-se a média e o desvio padrão. Os resultados são reportados em μm .

3.2.7 Propriedades Óticas

3.2.7.1 Opacidade Total dos Filmes

O ensaio de opacidade foi realizado de acordo com a norma ASTM D1003 (20). As medidas foram realizadas com um opacímetro da marca BYK-Gardner, modelo Haze-Gard Plus, em dez pontos escolhidos de modo que a espessura não apresentasse variação maior que 5% em relação à espessura nominal da amostra para análise. As amostras foram posicionadas de modo que a face externa do filme ficasse voltada para o feixe de luz incidente. Nesse ensaio mede-se o fluxo de luz incidente que, ao passar por um espécime, é desviado em mais de $2,5^\circ$. Os valores obtidos no ensaio são reportados em percentual (%).

3.2.7.2 Brilho 45° dos Filmes

No ensaio de brilho 45° , mede-se a luz refletida em um ângulo de 45° em relação à perpendicular da amostra e os valores obtidos são dados em porcentagem relativa a um espelho perfeito cujo valor é 100%. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D2457 (21) e, assim como no ensaio de opacidade, foram escolhidos dez pontos para a análise de modo que a espessura não apresentasse variação maior que 5% em relação à espessura nominal da amostra. As amostras foram posicionadas de modo que o feixe de luz incidisse na face externa do filme. Para esse ensaio foi utilizado um brilhômetro padrão da marca BYK-Gardner, modelo micro-gloss. Os valores reportados no ensaio de brilho não possuem unidade, pois são adimensionais.

3.2.8 Resistência à Perfuração dos Filmes

O ensaio de resistência à perfuração mede a capacidade do filme flexível de resistir à penetração de uma ponteira. A ponteira e o acessório para fixação do filme estão ilustrados na **Figura 12**. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM F1306 (22) em um equipamento Instron-5565 com uma célula de carga de 1KN e velocidade de penetração de 25mm/min.

Nesse ensaio obtêm-se os valores de: carga na ruptura (N); alongamento na ruptura (mm); energia total (mJ); carga máxima (N); e alongamento na carga máxima (mm).



Figura 12: Ponteira e acessório de fixação utilizados no ensaio de perfuração de filmes.

3.2.9 Rasgo Elmendorf

Para o ensaio de Rasgo Elmendorf retiram-se corpos de prova tanto na direção de máquina (DM) quanto na direção transversal (DT). São necessários 10 corpos de prova que não apresentem variação na espessura superior a 5% da espessura nominal da amostra em cada direção para o ensaio. As medidas foram realizadas de acordo com a norma ASTM D1922 (23) em um aparelho para determinação de resistência ao rasgo, tipo Elmendorf Monitor Tear (TMI) modelo 83-11-00. Este método consiste em determinar a força necessária para propagar um rasgo em uma amostra de filme com espessura especificada, através da oscilação de um pêndulo.

Os corpos de prova para o ensaio devem ser estampados de acordo com o modelo da **Figura 13**. Os corpos de prova foram estampados em uma prensa pneumática com o auxílio do molde da **Figura 14**.

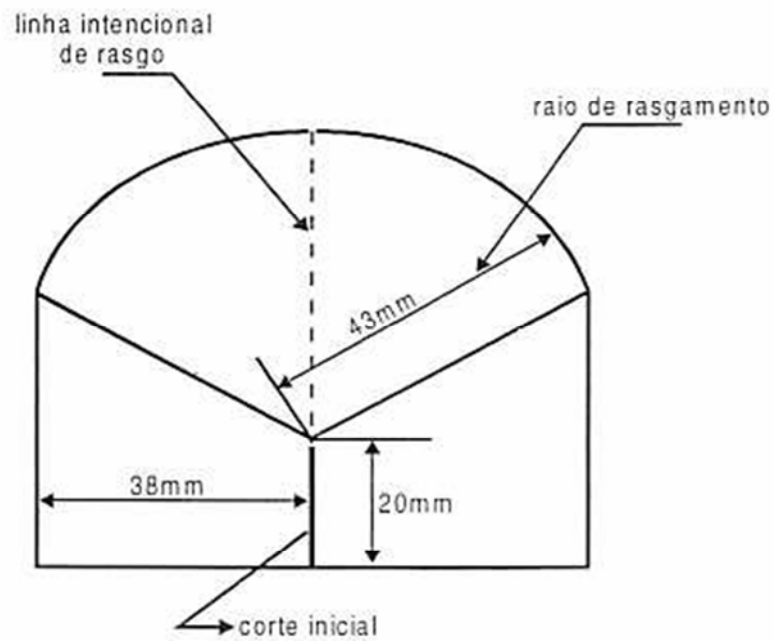


Figura 13: Modelo de corpo de prova para ensaio de Rasgo Elmendorf.



Figura 14: Cunha para estampar corpos de prova para ensaio de Rasgo Elmendorf.

Para o resultado final ser considerado válido, não deve apresentar coeficiente de variação maior do que 10%. Os resultados são reportados em kg.f/cm.

3.2.10 Resistência ao Impacto por Queda de Peso (RIQP)

O ensaio de RIQP foi realizado de acordo com a norma ASTM D3763 (24) em um aparelho para determinação de resistência ao impacto por queda de peso, marca Dynatup-Instron. No ensaio é determinada a resistência ao impacto do filme através da obtenção dos dados de força, deflexão e energia. O equipamento gera uma curva semelhante à da **Figura 15** e fornece os dados de energia total (J), carga máxima (kN), energia na carga máxima (J), deflexão na carga máxima (mm).

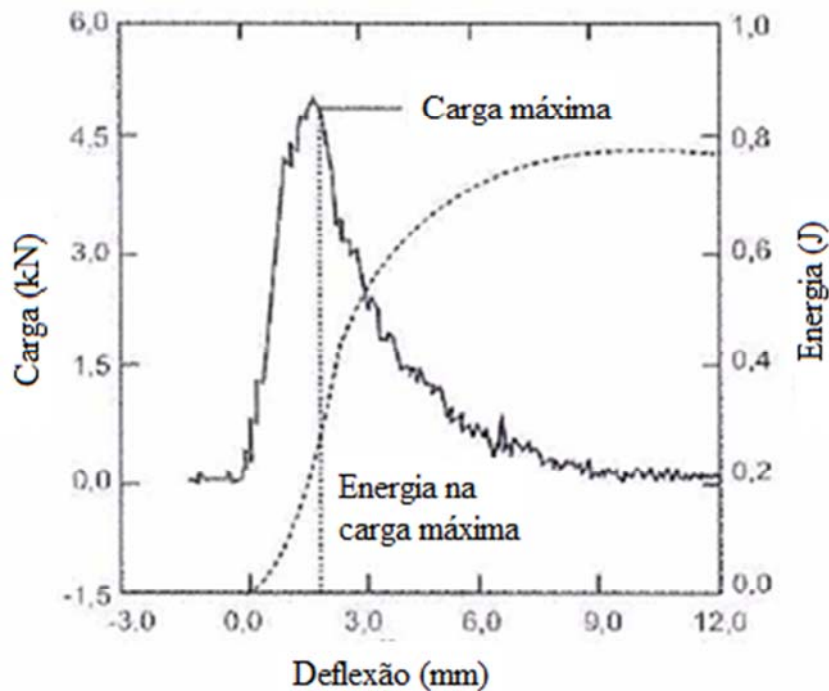


Figura 15: Curva padrão obtida no ensaio de RIQP (25).

Para o ensaio são necessários pelo menos cinco corpos de prova cujos resultados apresentem coeficiente de variação inferior a 10%. Os corpos de prova são fixados no equipamento de acordo com a **Figura 16**.

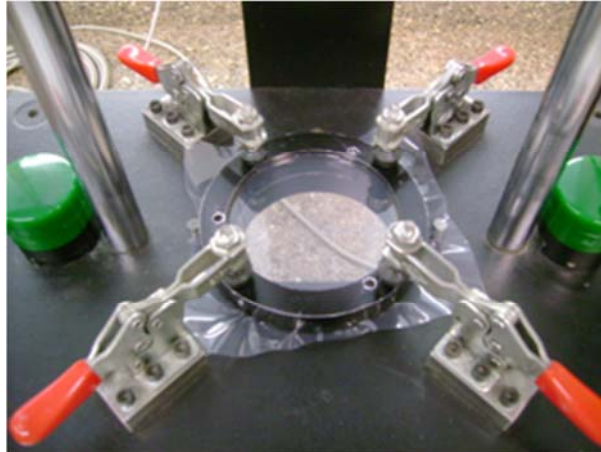


Figura 16: Amostra fixada na base do equipamento.

3.2.11 Tração

Os corpos de prova do ensaio de tração são preparados em um cortador de modo que apresentem largura de 25,4mm e comprimento de aproximadamente 10cm, para que seja possível prender o corpo de prova nas garras. São cortadas amostras na direção de máquina (DM) e na direção transversal à direção de máquina (DT), a fim de que ambas as direções sejam analisadas. Deve-se medir a espessura dos corpos de prova em pelo menos três pontos, de modo que a variação apresentada seja inferior a 5% da espessura nominal. O ensaio de tração foi realizado de acordo com a norma ASTM D882 (26). Nesse ensaio mede-se a tensão de escoamento (MPa), a tensão de ruptura (MPa), o alongamento no escoamento (%) e o alongamento na ruptura (%).

No ensaio é gerado um gráfico semelhante ao da **Figura 17**. O software utilizado foi o Bluehill 2, ele retira do gráfico os valores de interesse e gera uma tabela com os dados.

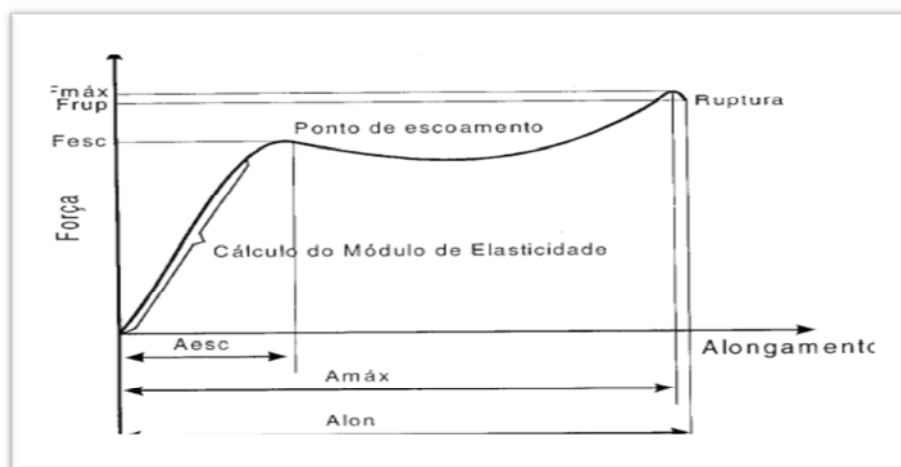


Figura 17: Gráfico padrão de força versus alongamento gerado no ensaio de tração (27).

Para o ensaio foi utilizada uma Instron-5565 com uma célula de carga de 1kN. A distância inicial entre as garras utilizada foi de 50mm e a velocidade de tração foi de 500mm/min. Foram utilizadas garras de fixação por pressão para prender as amostras durante o ensaio. O sistema amostra/garras está demonstrado na **Figura 18**.



Figura 18: Sistema amostra/garras na Instron-5565.

Foram analisados pelo menos cinco corpos de prova de modo que os resultados não apresentem coeficiente de variação superior a 10% em nenhum dos parâmetros medidos.

4. Resultados e Discussões

4.1 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

O ensaio de GPC foi realizado a fim de verificar-se a polidispersão (PI) das amostras, pois, para que se possa avaliar a influência de ramificações longas no PELBD por reologia, é preciso que a PI das amostras seja próxima (18). Caso o valor de PI das amostras seja muito diferente, os resultados dos ensaios de reologia podem ser afetados pelos diferentes pesos moleculares.

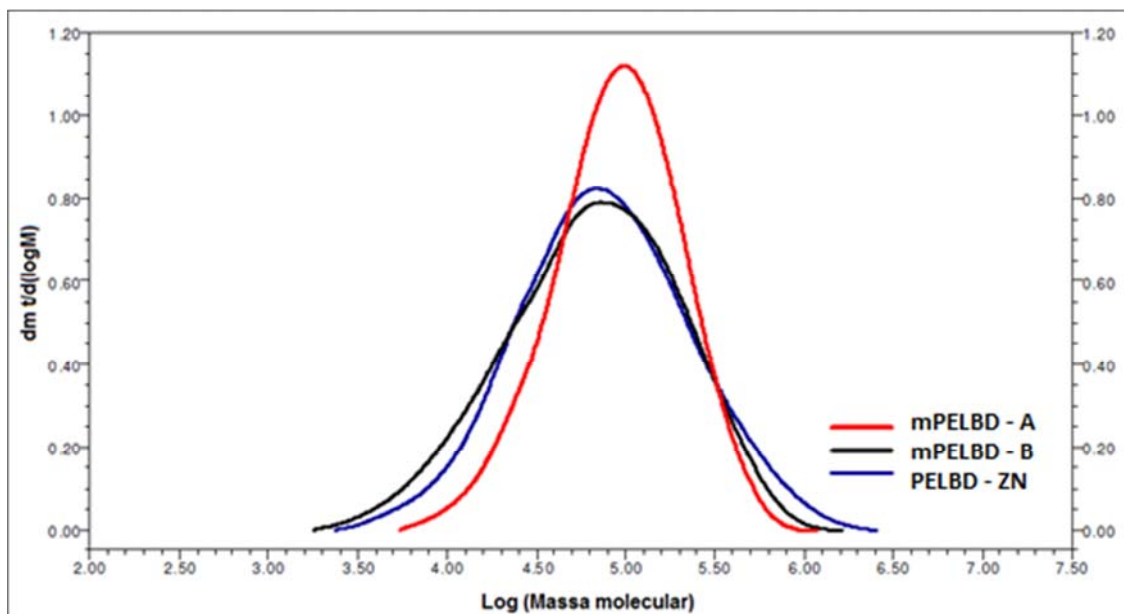


Figura 19: Curvas obtidas no ensaio de GPC das amostras.

Tabela 5: Peso molecular numérico médio (M_n); peso molecular ponderal médio (M_w); peso molecular z (M_z); e polidispersão (M_w/M_n) das amostras.

Amostra	M_n (10^3)	M_w (10^3)	M_z (Daltons. 10^3)	Polidispersão
mPELBD A	63	123	208	1,96
mPELBD B	34	115	266	3,39
PELBD - ZN	42	140	393	3,34

Na **Figura 19** temos o gráfico mostrando a distribuição de peso molecular das amostras sobrepostas e na **Tabela 5** temos os valores de M_n , M_w , M_z e PI obtidos a partir do ensaio de GPC.

Pode-se observar que a polidispersão das amostras mPELBD B e PELBD – ZN são bem próximas. O mPELBD A possui uma polidispersão menor que os demais, o que é coerente com o observado na **Figura 19** que mostra uma curva mais estreita para o mPELBD A do que para as curvas das demais resinas estudadas.

Também é possível observar na **Figura 19** que a resina que possui frações de mais alto peso molecular é a resina PELBD – ZN, enquanto a resina mPELBD B é a que possui frações de mais baixo peso molecular.

4.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Conforme pode ser observado nos espectros de ressonância magnética nuclear da **Figura 20** apenas a resina mPELBD B apresenta os picos de deslocamento químico em 32,32ppm e em 22,92ppm, destacados no espectro, os quais são característicos de ramificações longas no polímero. Os demais picos estão presentes em todos os espectros e são características de PELBDs produzidos com eteno e comonômero hexeno, conforme descrito no item 2.5 do presente trabalho.

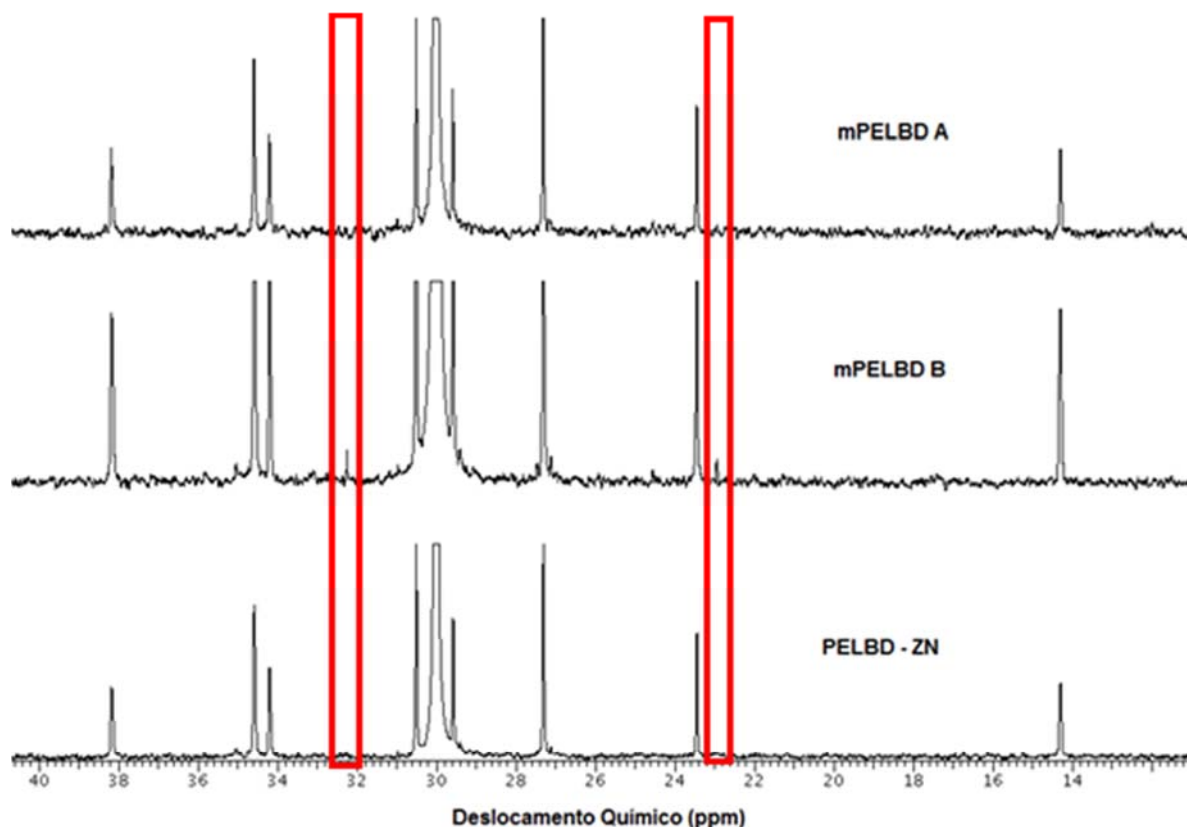


Figura 20: Espectros de ressonância magnética nuclear das resinas de PELBD.

Também foi possível quantificar as ramificações longas presentes no mPELBD B, conforme a Equação 5 mostrada no o método descrito na seção 3.2.2, e obteve-se o resultado de 4,7 ramificações longas por 10000 carbonos.

4.3 Reologia: Varredura de Frequências

Os resultados do perfil de viscosidade complexa nas três temperaturas testadas (190, 200 e 210°C) em função da varredura de frequência das amostras estão representados na **Figura 21**, na **Figura 22** e na **Figura 23**. Os resultados de energia de ativação foram obtidos, utilizando a equação de Arrhenius (Equação 6), a partir da inclinação das curvas ilustradas na **Figura 24** e estão representados na **Tabela 6**.

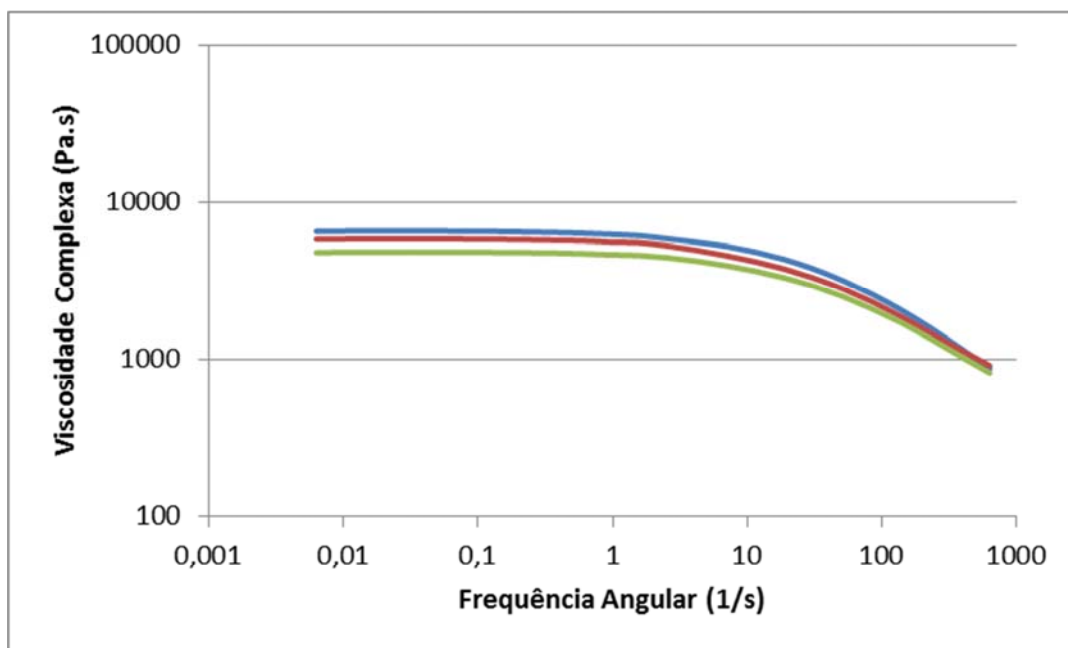


Figura 21: Varredura de frequência da amostra mPELBD A.

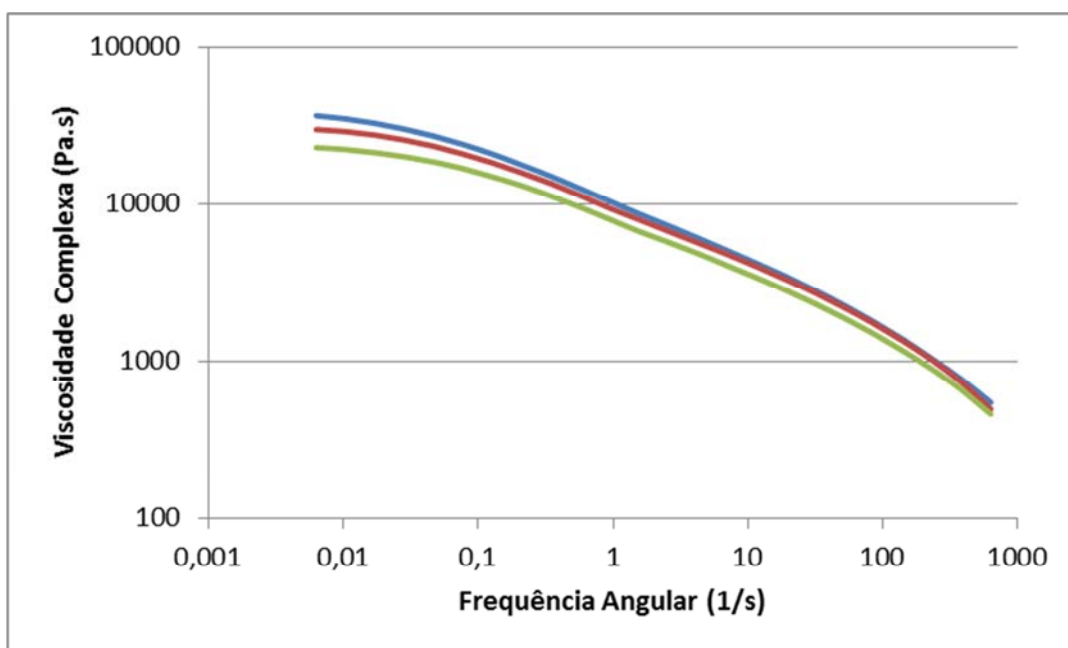


Figura 22: Varredura de frequência da amostra mPELBD B.

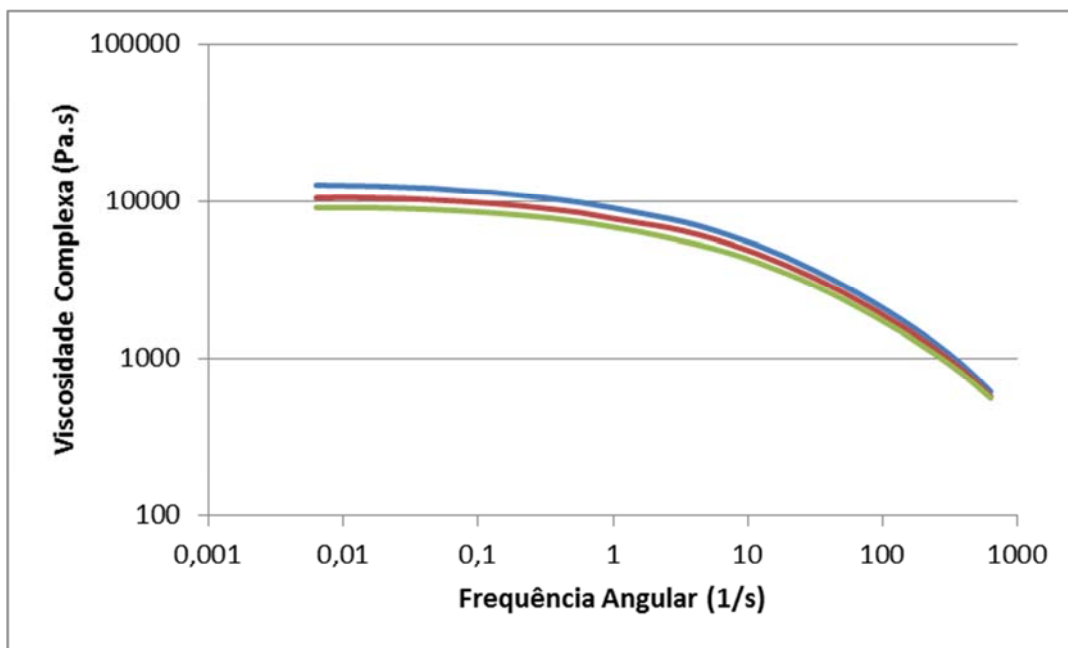


Figura 23: Varredura de frequência da amostra PELBD – ZN.

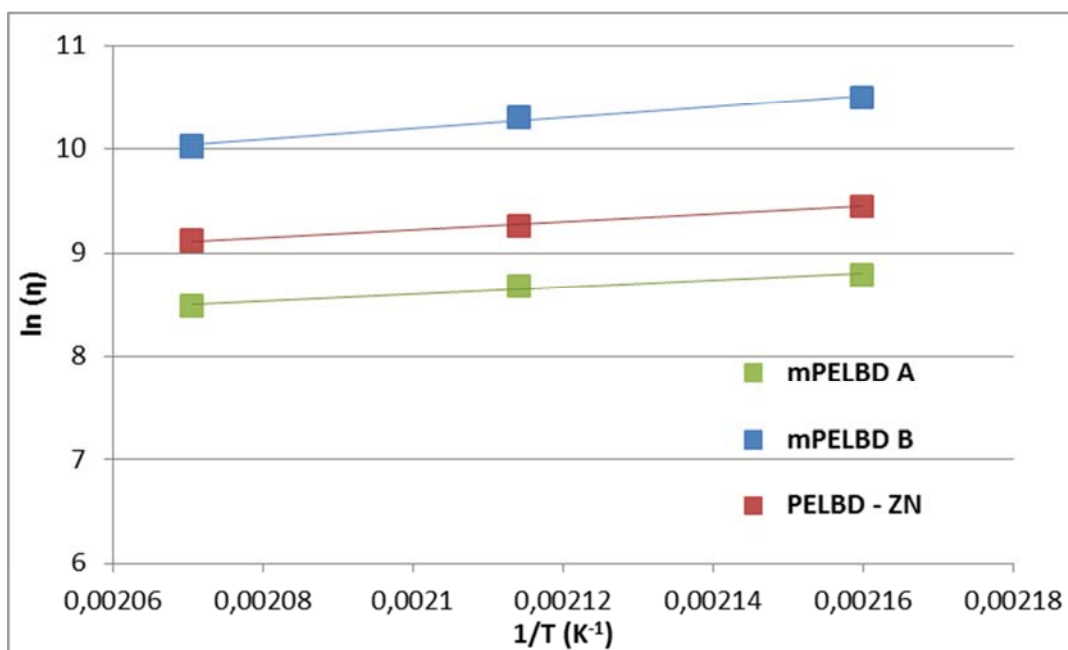


Figura 24: Curvas para o cálculo da energia de ativação.

Tabela 6: Resultados de energia de ativação das amostras.

Amostra	mPELBD A	mPELBD B	PELBD – ZN
Energia de ativação (kJ/mol)	28	43	31

Pode-se observar nas curvas de varredura de frequência que, para todas as amostras, ocorreu uma redução da viscosidade complexa com o aumento da temperatura de ensaio. Para uma mesma

amostra, as curvas apresentaram comportamentos semelhantes, mas entre uma resina e outra existe diferença de comportamento. A resina mPELBD B apresenta uma curva mais inclinada, sem formação clara de patamar em baixas taxas de cisalhamento; já as resinas mPELBD A e PELBD – ZN apresentam patamar em baixas taxas de cisalhamento, sendo que o patamar do mPELBD A é o mais claro de todos e segue constante para taxas de cisalhamento maiores que as demais resinas.

A amostra mPELBD B apresenta energia de ativação de 43kJ/mol, superior à energia de ativação das demais amostras. Tanto a resina mPELBD A quanto a resina PELBD – ZN apresentaram energia de ativação próxima à 28kJ/mol, que é o valor comumente apresentado pelas resinas de PELBD (18). Pelos valores obtidos, temos o indicativo da presença de ramificações longas no mPELBD B, uma vez que sua energia de ativação está na faixa dos 40kJ/mol, que é um valor superior ao normalmente apresentado por resinas de PELBD e próximo aos valores obtidos nos estudos de outras resinas de PELBD que possuíam ramificações longas em sua estrutura (18).

Pelos resultados obtidos no ensaio de GPC, pode-se observar que a resina que apresentou maior quantidade de frações de alto peso foi a PELBD – ZN, seguida pela resina mPELBD B e por fim a resina mPELBD A. Assim, ela deveria apresentar maior energia de ativação que as demais, pois as frações de alto peso são as que mais afetam as propriedades reológicas. O fato de a resina mPELBD B ter apresentado a maior energia de ativação de todas é, portanto, uma consequência da presença de ramificações longas, que as demais resinas não possuem conforme observado no ensaio de RMN.

4.4 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Conforme pode-se observar na **Tabela 7**, a resina com menor T_m , maior T_c e menor grau de cristalinidade é a mPELBD B. A resina PELBD – ZN apresenta os maiores valores de T_m , T_c e de grau de cristalinidade, enquanto a resina mPELBD A apresenta valores intermediários de T_m , T_c e de grau de cristalinidade.

Tabela 7: Resultados de T_m , T_c e grau de cristalinidade (X_c) das resinas.

Resina	T_m (°C)	T_c (°C)	X_c (%)
mPELBD A	118	104	44
mPELBD B	109 e 114	102	43
PELBD - ZN	125	111	48

A resina mPELBD A possui uma distribuição de peso molecular mais estreita que a resina mPELBD B, o que pode justificar as temperaturas levemente superiores tanto para fusão quanto

para cristalização. Uma vez que não possui tantas frações de alto peso quanto a resina PELBD - ZN, sua T_m é mais baixa que esta, e como também não possui frações de tão baixo peso quanto o PELBD - ZN, seu processo de cristalização se inicia em temperaturas menores. As pequenas diferenças observadas entre o mPELBD A e o mPELBD B podem ser efeito da presença de ramificações longas no mPELBD B, as quais devem diminuir a mobilidade das cadeias para o processo de cristalização. As frações de baixo peso presentes no mPELBD B devem permitir que a fusão se inicie em temperaturas inferiores, visto que esta é a resina com frações de mais baixo peso molecular, conforme pode ser observado no ensaio de DSC.

Os resultados apresentados pelo PELBD - ZN podem ser função da distribuição de peso molecular do polímero ou até mesmo do teor e da distribuição de comonômero (6), que não se chegou a avaliar para o presente trabalho.

4.5 Produtividade Máxima, Processabilidade e Produção dos Filmes

As três resinas apresentaram-se estáveis quando submetidas à condição máxima de produção da extrusora, que corresponde a uma rotação de 1450rpm. Entretanto, no processamento da resina mPELBD A, foi preciso encaixar o balão para que se pudesse manter a estabilidade. Na **Figura 25** pode-se observar a diferença entre um filme tipo balão sendo processado na condição “tipo taça”, que é a condição tipicamente utilizada, e na condição “encaixado”. Além disso, no processamento da resina mPELBD A, não foi possível manter a altura padrão da linha de névoa (linha onde se inicia a solidificação ou a cristalização da resina no processo de extrusão tubular de filmes) para rotações acima de 1200rpm. O comportamento diferenciado da resina mPELBD A pode ser função de uma cinética de cristalização mais lenta ou até mesmo das características reológicas do polímero.

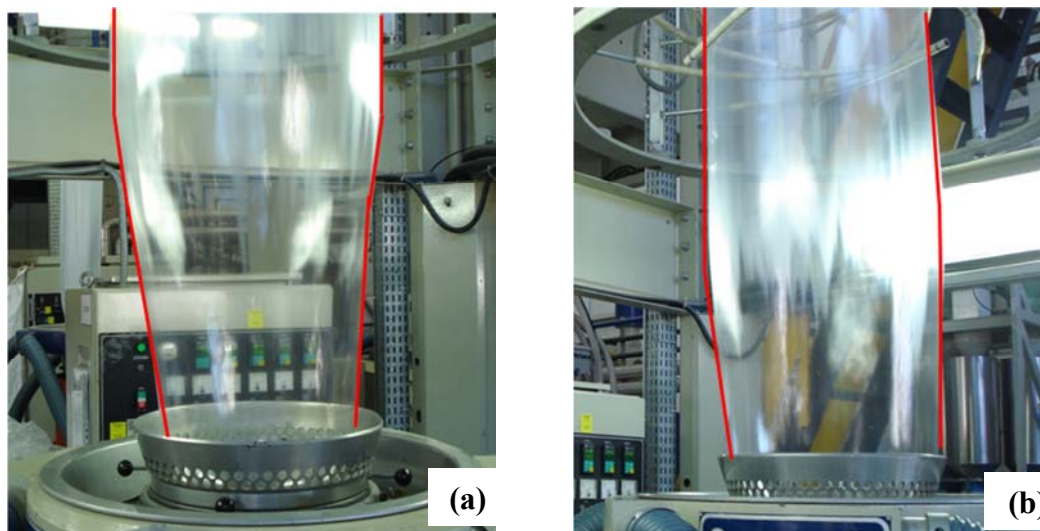


Figura 25: Filme tipo balão processado na condição “taça” (a) e na condição “encaixado” (b).

As três resinas apresentaram produtividades máximas muito próximas, variando entre 127 e 135kg/h. A resina com melhor processabilidade, estabilidade do balão e controle da linha de névoa foi a resina mPELBD B. A resina PELBD – ZN apresentou comportamento intermediário e a resina mPELBD A apresentou maior dificuldade de processamento. Esse comportamento possivelmente está relacionado com a distribuição de peso molecular das amostras e com a presença das ramificações longas no mPELBD B, as quais facilitam o processamento (12) (18).

Quanto ao estudo de processabilidade, os resultados obtidos estão dispostos na Tabela 8. Vale a pena relembrar que os índices são inversamente proporcionais, ou seja, quanto menor o índice energético, melhor é o resultado porque é necessário menor gasto energético por kg de filme produzido. Diz-se o mesmo para o índice de produção: quanto menor, melhor pois atinge-se menor pressão de massa por kg de filme produzido. Vê-se que a resina mPELBD B apresentou os menores valores de índice energético, assim como de índice de produtividade e de custo para produção. Assim, comprova-se a teoria de que a presença de ramificações longas no PELBD melhora a processabilidade da resina (12) (18). No exemplo da Tabela 8, a presença de ramificações longas no mPELBD B representou um ganho de 13% de energia em relação ao mPELBD A.

Tabela 8: Resultados de processabilidade das resinas quanto aos índices energético e de produção e quanto ao custo.

	mPELBD A	mPELBD B	$\Delta\%$ (B/A)	PELBD – ZN	$\Delta\%$ (ZN/A)
Índice energético (A.h/kg)	0,99	0,86	-13	0,93	-6
Índice de produção (bar.h/kg)	3,71	3,13	-16	3,94	+6
Custo (R\$/kg)	0,066	0,057	-14	0,062	-6

Considerando as variações observadas podemos construir o seguinte cenário: uma empresa transformadora, com uma produção horária de 250kg de filme por hora e trabalho ininterrupto totalizando 8760h/ano. Considerando o preço de venda do filme a R\$3,32/kg, podemos alcançar ganhos financeiros de até 16% conforme mostra a Tabela 9.

Tabela 9: Ganhos financeiros das resinas em relação ao mPELBD A.

	mPELBD A	mPELBD B	PELBD – ZN
Ganho energético (10^3 R\$/ano)	0	+20mil	+9mil
Ganho em produção (10^3 R\$/ano)	0	+1163mil	-436mil
Receita bruta (10^3 R\$/ano)	7271mil	7271mil	7271mil
Total (10^3 R\$/ano)	7271mil	8454mil	6844mil
Varição com relação ao mPELBD A	0	+16%	-6%

Quanto à produção dos filmes, todos foram produzidos na condição padrão da extrusora, conforme descrito no item 3.2.5, sem que apresentassem instabilidade. Antes da coleta das amostras, foi avaliada e ajustada a espessura dos filmes para que ficasse o mais próxima possível da espessura nominal (35 μ m).

4.6 Espessura dos Filmes

Os valores de espessura média obtidos no ensaio encontram-se na **Tabela 10**. Além da espessura média, montou-se o gráfico tipo teia de aranha para cada resina ilustrando as espessuras ao longo do perímetro do balão em comparação com a espessura nominal determinada, ilustrado na **Figura 26**.

Tabela 10: Valores médios de espessura dos filmes produzidos para análise de propriedades óticas e mecânicas.

Filme	mPELBD – A	mPELBD – B	PELBD – ZN
Espessura média (μm)	36,5 \pm 2,9	36,3 \pm 1,8	38,7 \pm 1,6

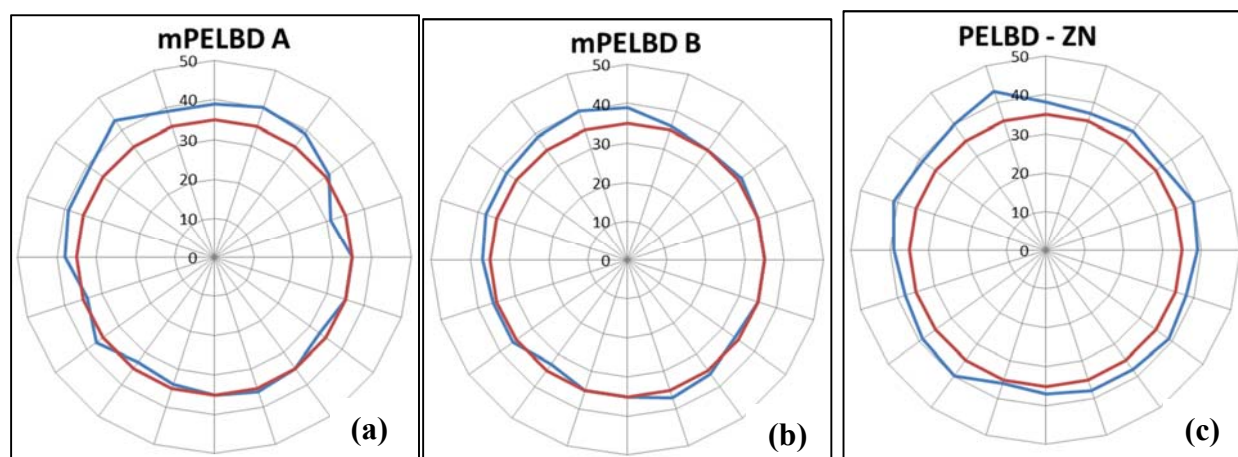


Figura 26: Gráficos representativos das espessuras reais (em azul) e da espessura nominal (em vermelho) ao longo do perímetro do balão de filme nas amostras produzidas com: mPELBD A (a); mPELBD B (b); e PELBD – ZN (c).

De acordo com os resultados obtidos, as amostras de mPELBD apresentaram espessura média mais próxima da nominal do que a amostra de PELBD – ZN. Isso certamente é função da experiência dos operadores da extrusora, da estabilidade do balão e das boas condições da extrusora.

Os filmes de mPELBD apresentaram pequena variação em relação à espessura nominal (35 μ m). Portanto, existe uma boa faixa dos filmes de mPELBD que pode ser utilizada nos ensaios, respeitando até 5% de variação em relação à espessura nominal. Já no filme produzido com PELBD

– ZN a faixa de trabalho é menor, mas ainda é possível selecionar as regiões mais adequadas para os ensaios.

4.7 Propriedades Óticas

Os resultados referentes às propriedades óticas estão reportados na **Tabela 11**. A maior variação nos valores das amostras sem ramificações longas (mPELBD A e PELBD – ZN) pode ser explicada pelas faixas formadas no processamento, conforme pode ser observado na **Figura 27**.

Tabela 11: Resultados de opacidade total e brilho 45° dos filmes.

	mPELBD A	mPELBD B	PELBD - ZN
Opacidade Total (%)	15,2 ± 2,48	10,2 ± 0,37	17,8 ± 3,26
Brilho 45°	62,7 ± 4,8	60,4 ± 1,4	52,9 ± 4,8

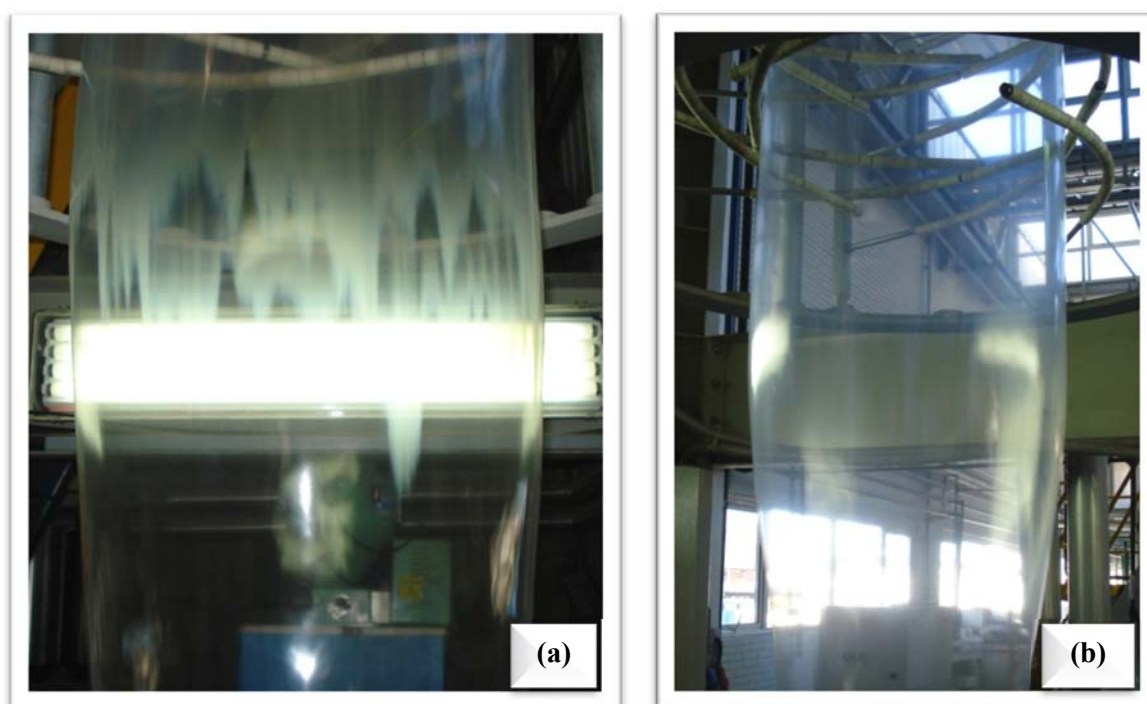


Figura 27: Extrusão dos filmes balão produzidos com resina sem ramificações longas (a) e resina com ramificações longas (b).

As faixas formadas no processamento podem ser atribuídas à falta de uniformidade na saída do ar de resfriamento do balão, o que gera regiões com pequenas diferenças de temperatura. Essa pequena diferença de temperatura combinada com a rápida cinética de cristalização do PELBD e com suas propriedades reológicas de recuperação elástica do polímero (28), faz com que surjam faixas de maior opacidade, pois os cristalitos iniciam sua formação em alturas e tempos diferentes

em cada faixa. Na resina mPELBD B a presença de ramificações longas pode afetar tanto a cinética de cristalização, quanto a reologia da resina, fazendo assim com que as faixas normalmente observadas na produção de filmes tipo balão de PELBD não apareçam.

A menor opacidade do mPELBD B pode ser atribuída em parte pela maior uniformidade do filme (ausência de faixas). Outros fatores que afetam a opacidade são a cristalinidade e/ou estrutura do cristal, imperfeições na superfície e bolhas ou partículas (aditivos) no filme (20). A presença de ramificações longas pode afetar tanto a estrutura cristalina quanto a cristalinidade do mPELBD B (6). Conforme observado no ensaio de DSC, o mPELBD B é o que possui menor grau de cristalinidade.

O resultado de brilho de ambas as resinas metalocênicas é muito próximo, podendo ser considerado o mesmo. Já a resina PELBD – ZN apresenta um valor levemente inferior às demais. O brilho é afetado pela planicidade e pela lisura da superfície do filme (21). Esses fatores estão diretamente relacionados com a rugosidade superficial do filme, a qual depende da estrutura da resina.

4.8 Resistência à Perfuração dos Filmes

Os resultados de resistência à perfuração dos filmes estão representados na **Tabela 12**. As resinas metalocênicas apresentaram resultados próximos, no ensaio de perfuração, e a resina PELBD – ZN apresentou resultados inferiores. A resina com ramificações longas (mPELBD B) apresentou resultados levemente superiores aos da resina mPELBD A. Por conseguinte, a presença de ramificações longas aparentemente melhora a resistência à perfuração do filme, uma vez que a energia necessária para romper o filme de mPELBD B é aproximadamente 15% superior à energia necessária para romper o filme de mPELBD A e 80% superior à energia necessária para romper o filme de PELBD – ZN.

Tabela 12: Resultados obtidos no ensaio de perfuração das amostras.

	mPELBD - A	mPELBD - B	PELBD - ZN
Carga ruptura (N)	9 ± 0,6	10 ± 0,6	6,9 ± 0,1
Along, ruptura (mm)	23 ± 1	23 ± 0,6	17 ± 0,5
Energia total (mJ)	111 ± 11	129 ± 11	71 ± 3,0
Carga máxima (N)	9 ± 0,6	10 ± 0,6	7 ± 0,1
Along, carga máxima (mm)	23 ± 1	23 ± 0,6	17 ± 0,5

4.9 Rasgo Elmendorf

Os resultados de resistência ao rasgo podem ser observados na **Figura 28**. Os resultados obtidos na direção transversal foram melhores para o PELBD – ZN e os piores resultados foram para o mPELBD A. Conseqüentemente, na direção transversal (DT) o mPELBD B apresenta um ganho de 36% em relação ao mPELBD A. Já na direção de máquina (DM), o desempenho da resina mPELBD B é muito inferior ao das demais amostras. Esse desempenho inferior não era esperado. Porém, estudos mostram (29) que o aumento na orientação de filmes de PELBD na direção de máquina faz com que a resistência ao rasgo nessa direção diminua.

Logo, é possível que a presença de ramificações longas proporcione maior orientação para o mPELBD B durante a produção do filme tubular e isso prejudique sua resistência ao rasgo na direção de máquina. Para comprovar a maior orientação, seria preciso realizar análises de difração de raios-X através de figuras dipolo, ou análises de birrefringência dos filmes ou ainda análises de espectroscopia de infravermelho (30), o que não foi possível para o presente trabalho.

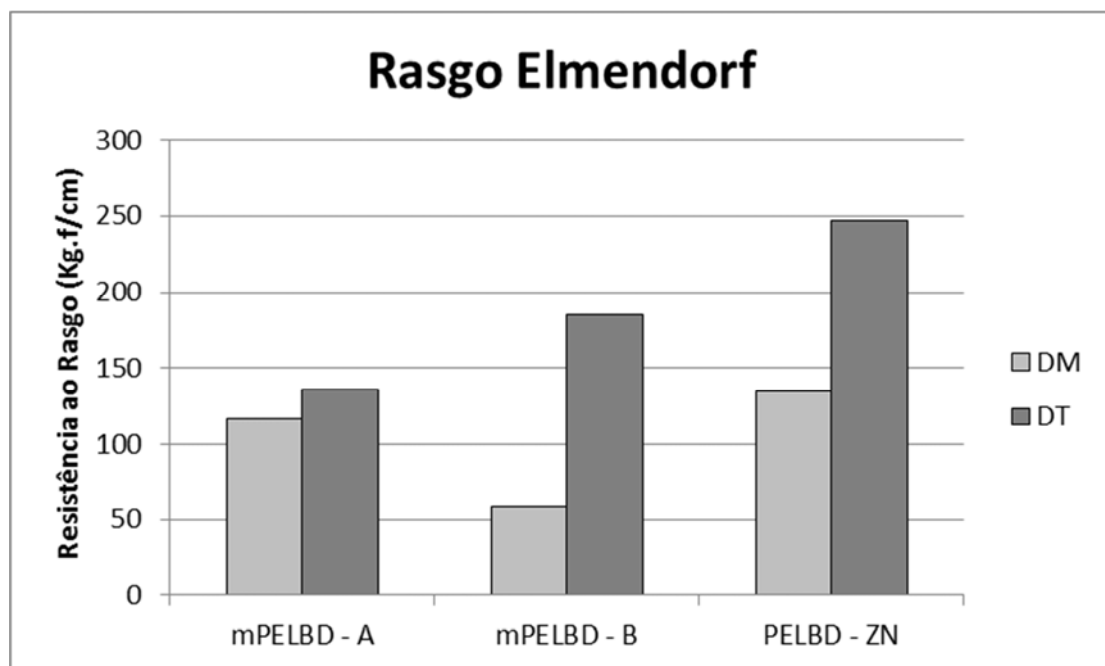


Figura 28: Resultados de resistência ao rasgo das amostras na direção de máquina (DM) e na direção transversal (DT).

Na **Figura 29** é possível ver os corpos de prova após o ensaio de Rasgo Elmendorf. Pela própria aparência do rasgo é possível perceber a facilidade de propagação do rasgo na amostra de mPELBD B na DM.

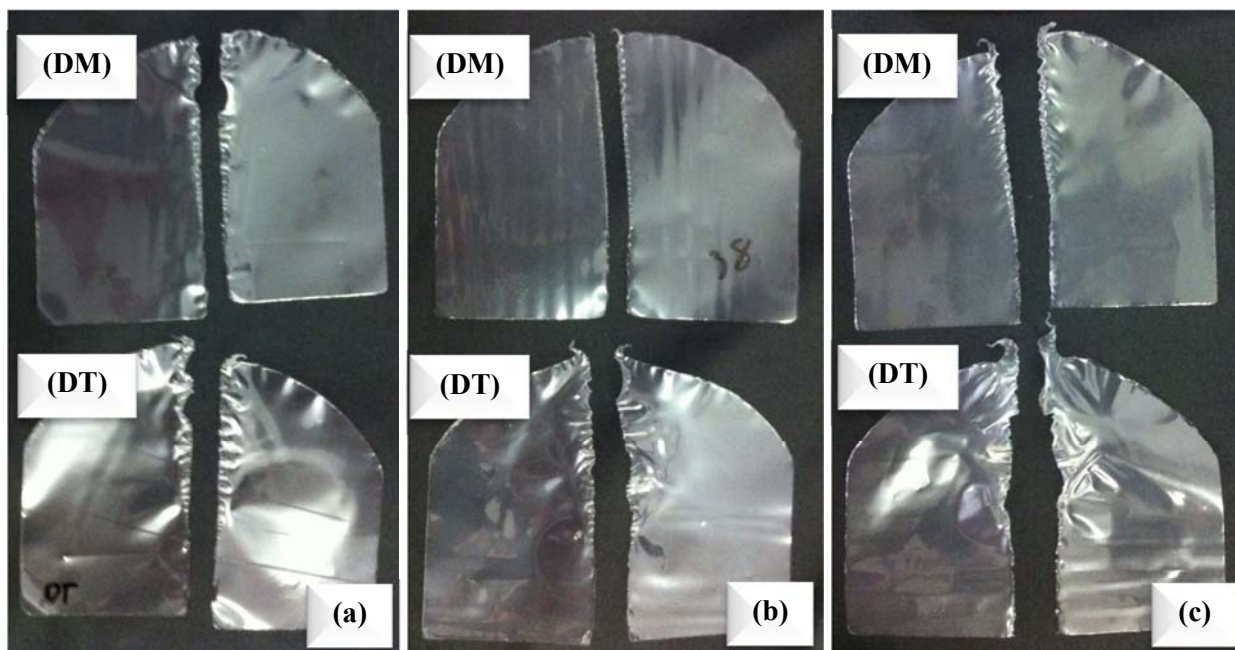


Figura 29: Corpos de prova do ensaio de Rasgo Elmendorf das amostras mPELBD A (a), mPELBD B (b) e PELBD – ZN (c).

4.10 Resistência ao Impacto por Queda de Peso (RIQP)

O ensaio de RIQP tem como vantagem a geração de uma curva que demonstra o comportamento da amostra quando ela recebe o impacto de uma ponteira com certa velocidade e peso. Outro ensaio muito utilizado para a obtenção da resistência ao impacto é o impacto de dardo. Esse ensaio tem como resultado apenas uma carga na qual o filme possui 50% de chance de romper. Logo, o resultado de RIQP gera um resultado mais completo.

As curvas resultantes do ensaio estão representadas na **Figura 30** e na **Figura 31**. A amostra de mPELBD A apresentou comportamento semelhante ao do mPELBD B, mas não chegou a romper nem mesmo quando se utilizou a carga máxima do equipamento, que é de aproximadamente 0,050kN. Os dados numéricos estão relacionados na **Tabela 13**.

O filme produzido com a resina mPELBD B rompeu praticamente na carga máxima do equipamento, enquanto o filme produzido com a resina PELBD – ZN rompeu com uma carga relativamente baixa.

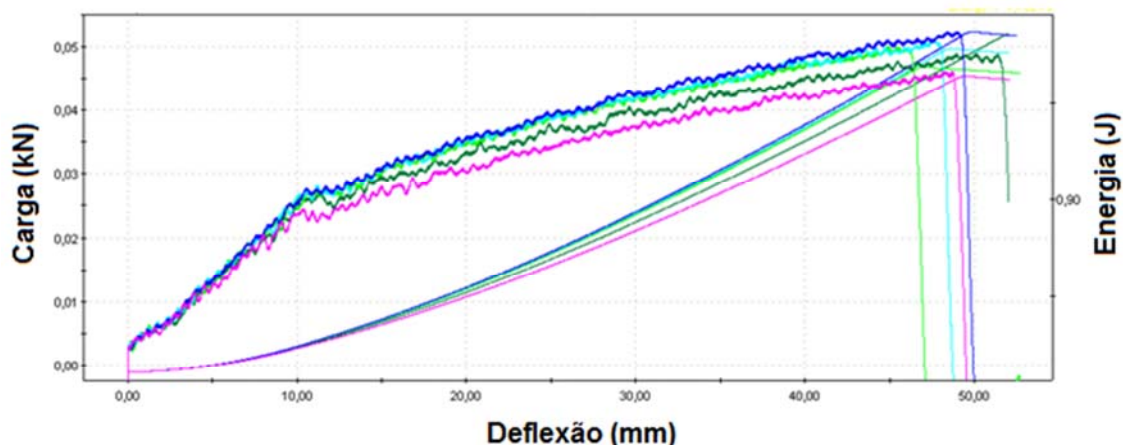


Figura 30: Curvas resultantes do ensaio de RIQP do mPELBD B.

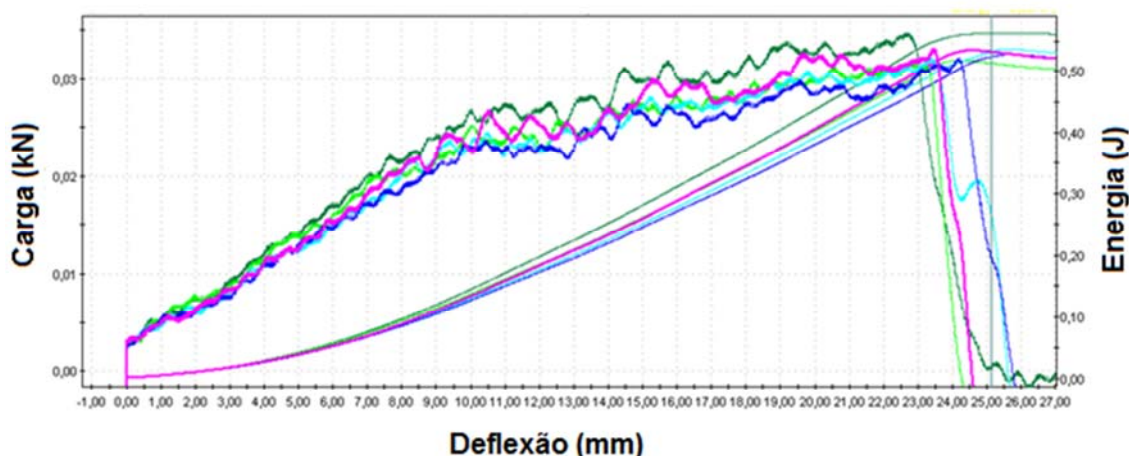


Figura 31: Curvas resultantes do ensaio de RIQP do PELBD – ZN.

Os gráficos representados na **Figura 30** e na **Figura 31** estão em escalas diferentes. Ainda assim, é possível observar diferenças no formato das curvas. Pela deflexão gerada antes da ruptura das amostras, é possível sugerir que a fratura do PELBD – ZN seja mais frágil do que a do mPELBD B pois ele rompe com baixas deflexões. Isso pode ser reflexo da maior cristalinidade do PELBD – ZN.

Tabela 13: Resultados do ensaio de RIQP dos filmes.

	mPELBD A	mPELBD B	PELBD – ZN
Carga máxima (kN)	0,049 ± 0,003*	0,050 ± 0,002	0,033 ± 0,001
Energia na carga máxima (J)	1,67 ± 0,14*	1,65 ± 0,13	0,50 ± 0,02
Deflexão na carga máxima (mm)	51,91 ± 0,78*	49,1 ± 2,0	23,3 ± 0,6
Energia total (J)	1,70 ± 0,12*	1,68 ± 0,13	0,54 ± 0,02

*O filme de mPELBD A não rompeu mesmo com a carga máxima do equipamento (aproximadamente 0,050kN).

O comportamento inferior do PELBD – ZN em relação às demais resinas também pode ser explicado pelas diferenças estruturais geradas pelo catalisador. Essa resina apresenta maior densidade e maior quantidade de fase cristalina, conforme relatado nos itens 3.1 e 4.4 do presente trabalho. Ao aumentar a fase cristalina do polímero, ele se torna mais rígido, ou seja, mais frágil, passando a romper com forças menores e deformações menores quando submetido a um ensaio de impacto.

A presença de ramificações longas costuma aumentar a resistência ao impacto em filmes (2). Portanto, a resistência ao impacto por queda de peso do filme produzido com a resina mPELBD B apresentou valores elevados quando comparada com os valores atingidos pelo filme produzido com a resina base catalisador Ziegler-Natta. Todavia, ao comparar o filme produzido com mPELBD B com o filme produzido com mPELBD A, tem-se uma resistência ao impacto pior por parte do filme produzido com a resina que possui ramificações longas. Como não se sabe com que carga o filme mPELBD A rompe, não se pode dizer se a diferença entre os dois filmes é grande ou não. Se for uma diferença pequena, pode-se dizer que o efeito das ramificações longas não foi tão significativo. Se a diferença for grande pode haver outro fator governando a resistência ao impacto das resinas que não seja a presença ou não de ramificações longas.

4.11 Tração

Os gráficos gerados no ensaio de tração podem ser observados na **Figura 32** para os corpos de prova ensaiados na DM e na **Figura 33** para os corpos de prova ensaiados na DT e os valores obtidos a partir dos gráficos encontram-se na **Tabela 14**.

Tabela 14: Resultados de tração das amostras.

		mPELBD A	mPELBD B	PELBD - ZN
Tensão de escoamento (MPa)	DM	10,1 ± 0,4	*	11,4 ± 0,7
	DT	9,2 ± 0,3	9,8 ± 0,5	11,5 ± 0,3
Tensão de ruptura (MPa)	DM	27 ± 1	40 ± 2	35 ± 2
	DT	25 ± 1	29 ± 1	31 ± 2
Alongamento no escoamento (%)	DM	103 ± 3	*	30 ± 3
	DT	69 ± 6	73 ± 3	18 ± 1
Alongamento na ruptura (%)	DM	803 ± 14	825 ± 26	940 ± 42
	DT	850 ± 12	914 ± 13	1118 ± 21

*O equipamento não teve sensibilidade para medir o ponto de escoamento do mPELBD B.

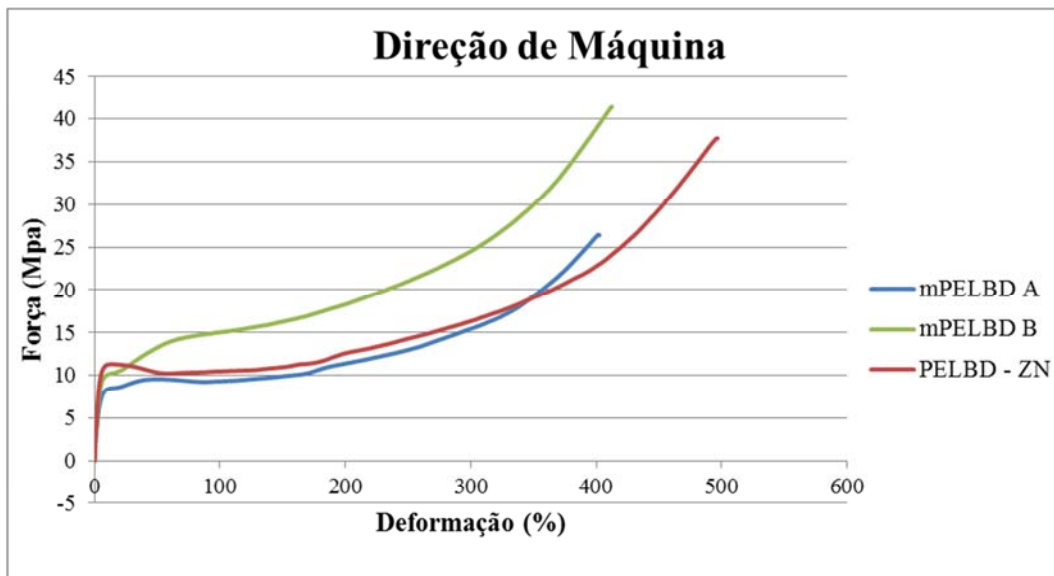


Figura 32: Curvas geradas no ensaio de tração na direção de máquina das amostras.

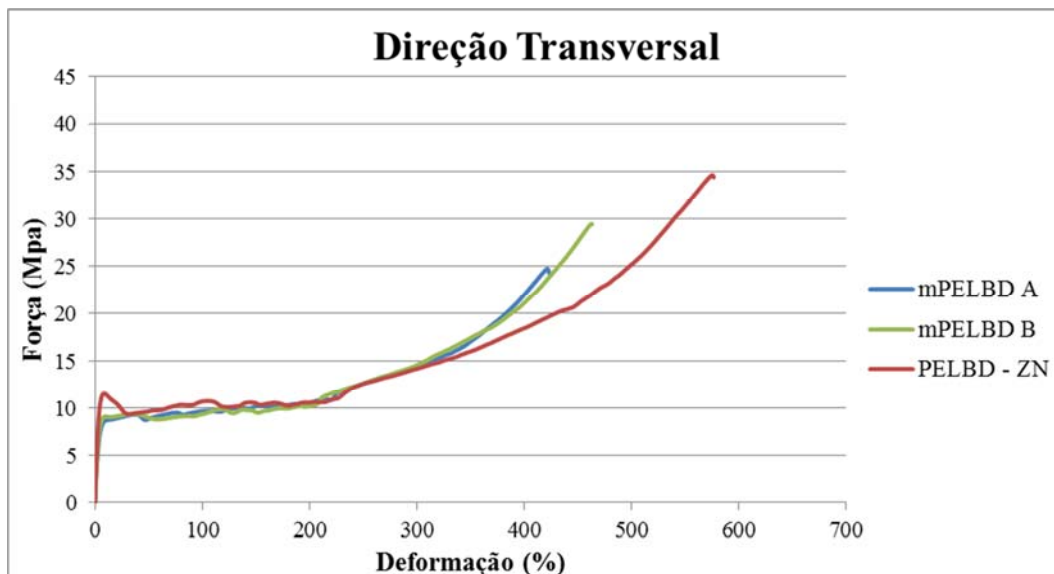


Figura 33: Curvas geradas no ensaio de tração na direção transversal das amostras.

Conforme pode ser observado através dos gráficos da **Figura 32** e da **Figura 33** e dos resultados reportados na Tabela **14**, em ambas as direções, a amostra que apresentou maior alongação até o momento da ruptura foi a do PELBD – ZN e a amostra que apresentou menor alongação foi a do mPELBD A.

Ao observar-se os corpos de prova ensaiados na DM, pode-se perceber que o filme produzido com a resina mPELBD B apresentou uma força muito maior na ruptura que os demais filmes, apesar de não ter alongado tanto quanto o PELBD – ZN. A alta força pode ser efeito da presença das ramificações longas, que podem gerar maior densidade de entrelaçamentos fazendo com que seja necessário maior força para romper o filme, como pode ser efeito da orientação do

filme na DM, que pelo ensaio de Rasgo Elmendorf também se tem o indicativo de ser maior para o mPELBD B (3). A alta densidade de entrelaçamentos também deve dificultar a elongação do filme, o que pode explicar a menor elongação do mPELBD B em comparação com o PELBD – ZN.

O ponto de escoamento da amostra mPELBD B não foi medido pelo equipamento. Mais uma vez a orientação do filme pode ser a explicação. Ao tracionar-se os corpos de prova do mPELBD B na DM, não foi possível observar a formação de pescoço, comum ao tracionar-se uma amostra de filme. O pescoço é formado quando o filme é orientado na direção em que o filme está sendo tracionado (3). Estando o filme já altamente orientado na DM, a formação do pescoço pode ser muito rápida ou inexistente e, assim, o equipamento não tem sensibilidade para detectá-la.

Nos corpos de prova ensaiados na DT, o filme produzido com a resina mPELBD B apresentou força e elongação intermediárias em comparação com as demais resinas. Apesar de a elongação na DT ser maior que na DM, as forças na ruptura foram inferiores às observadas na DT para todas as amostras. Esse comportamento é típico para qualquer filme orientado em uma determinada direção (3).

O pior desempenho do mPELBD A pode ser função de sua menor polidispersão, pois cadeias de mesmo tamanho possuem menor mobilidade entre si, o que ocasiona rupturas prematuras, frente aos polímeros com cadeias de diferentes tamanhos. A maior elongação e a maior força apresentados pelo mPELBD B em relação ao mPELBD A pode ser atribuída à presença das ramificações longas, as quais podem gerar um entrelaçamento maior na fase amorfa e mudanças na cristalinidade do polímero (3) (19). O PELBD – ZN apresentou melhores propriedades mecânicas provavelmente pela presença de frações de alto peso molecular, conforme observado nas curvas de GPC.

5. Conclusões

A partir dos resultados obtidos na caracterização das resinas, observa-se que as técnicas de RMN e de reologia são eficientes na detecção da presença de ramificações longas. A técnica de RMN é a mais importante e a mais completa, uma vez que é possível fazer uma análise quantitativa e qualitativa quanto à detecção da presença de ramificações longas no polímero. Já no ensaio de reologia é possível verificar somente por análise qualitativa.

Verificou-se que a produtividade de filmes tubulares é melhorada pela presença de ramificações longas no polímero, resultado interessante, pois geraria ganhos financeiros de 16% quando comparada à uma resina semelhante mas sem ramificações longas.

Nos filmes produzidos, as propriedades óticas, a energia necessária para a perfuração e a resistência à tração na DM foram melhoradas pela presença de ramificações longas. A propriedade de resistência ao rasgo na DM é uma exceção, pois é piorada pela presença de ramificações longas.

6. Trabalhos Futuros

- Avaliar efeito de diferentes quantidades de ramificações longas nas propriedades físicas, mecânicas e óticas das resinas de PELBD;
- Determinação do grau de orientação das amostras;
- Avaliar o comportamento de filmes produzidos com resinas que possuem ramificações longas com relação à razão de sopro;
- Avaliar impacto de blendas PELBD/PEBD.

7. Referências Bibliográficas

1. **Vafiadis, N.** *Ethylene / Polyethylene*. São Paulo : s.n., 2012.
2. **Coutinho, F. M. B., Mello, I. L. and Maria, L. C. S.** Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 1, 2003, Vol. 13.
3. **Peacock, A.J.** *Handbook of polyethylene: structures, properties and applications*. New York : Marcel Dekker, 2000.
4. **Yang, Q., Jensen, M. D. and McDaniel, M. P.** Alternative View of Long Chain Branch Formation by Metallocene Catalysts. *Macromolecules*. 2010, Vol. 43.
5. **Budzelaar, P. H. M.** Mechanisms of branch formation in metal-catalyzed ethane polymerization. 2011, pp. 221-241.
6. **Butler, T. I.** PE Processes. [book auth.] Jr. John R. Wagner. *Multilayer Flexible Packaging*. 2009.
7. **Becker, M. R.** *Preparação e Avaliação das Propriedades de Misturas de Polietileno de Baixa Densidade com Polietileno Linear de Baixa Densidade*. Porto Alegre : PPGEM-UFRGS, 2002.
8. **Harper, C. A.** *Handbook of Plastics and Elastomers*. 1975.
9. *Extrusão de Filme: PE: Polietileno/ PP: Polipropileno*. s.l. : Braskem.
10. **Randall, J. C.** A Review of High Resolution Liquid ¹³Carbon Nuclear Magnetic Resonance Characterizations of Ethylene-Based Polymers. *Polymer Reviews*. 1989, Vol. 29, 2.

11. **McDaniel, M.** Long Chain Branching in Polyethylene from the Phillips Catalyst. *59th Southwest Regional Meeting of the American Chemical Society*. 2003.
12. **Münstedt, H.** Rheological Experiments as a Versatile Tool to analyze Long-Chain Branches in Polymers. *Polymers Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*. 2008, Vol. 49.
13. **Small, P. A.** Long Chain Branching in Polymers . *Advances in Polymer Science*. 1975. Vol. 18.
14. **Williamson, G. R. and Cervenka, A.** Characterization of Low-Density Polyethylene by Gel Permeation Chromatography – II: Study on the Drott Method Using Fractions. *Europena Polymer Journal*. 1974, Vol. 10.
15. **Stadler, F. J.; Piel, C.; Kaminsky, W.; Münstedt, H.** Rheological Characterization of Long-chain Branched Polyethylenes and Comparison with Classical Analytical Methods. *Macromolecules*. 2006, Vol. 236.
16. **Hou, L.; Fan, G.; Guo, M.; Hsieh, E.; Qiao, J.** An improved method for distinguishing branches longer than six carbons (B6+) in polyethylene by solution ¹³C NMR. *Polymer*. 2012, Vol. 53.
17. **Lee, H. Y., Kim, D. H. and Son, Y.** Anomalous Rheological Behavior of Polyethylene Melts in the Gross Melt Fracture Regime in the Capillary Extrusion: Effect of Long-Chain Branching. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, Vol. 107.
18. **Gabriel, C. and Münstedt, H.** Creep recovery behavior of metallocene linear low-density polyethylenes. *Rheological Acta*. 1999, Vol. 38.
19. **Ramachandran, R.; Beaucage, G.; McFaddin, D.; Merrick-Mack, J.** Branch Length distribution in TREF fractionated polyethylene. *Polymer*. 2011, Vol. 52.
20. ASTM D-1003: Standard Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics.
21. ASTM D-2457: Standard Test Method for Specular Gloss of Plastic Films and Solid Plastics.
22. ASTM F-1306: Standard Test Method for Slow Rate Penetration Resistance of Flexible Barrier Films and Laminates.
23. ASTM D-1922: Standard Test Method for Propagation Tear Resistance of Plastic Film and Thin Sheeting by Pendulum Method.
24. ASTM D-3763: Standard Test Method for High Speed Puncture Properties of Plastics Using Load and Displacement Sensors.
25. **McMichael, S. and Fischer, S.** Understanding Materials With Instrumented Impact. *Dynatup Products Div*. 1989.
26. ASTM D-882: Standard Test Method for Tensile Properties of Plastic Sheeting.

27. **Sarantópoulos, C. I. G. L.; Oliveira, L.M.; Padula, M.; Coltro, L.; Alves, R. M. V.; Garcia, E.E.C.** *Embalagens plásticas flexíveis: Principais polímeros e avaliação de propriedades.* Campinas : CETEA/ITAL, 2002.
28. **Guerrini, L. M., Paulin Fº, P. I. and Bretas, R. E. S.** Correlação Entre as Propriedades Reológicas, Óticas e a Morfologia de Filmes Soprados de LLDPE/LDPE. *Polímeros: Ciência e Tecnologia.* 2004, Vol. 14.
29. **Borse, N., Aubee, N. and Tas, P.** Enhancement in tear properties of single-site catalyzed LLDPE blown Films at higher draw-down. *PPS 26 - Polymer Processing Society Annual Meeting.* 2010.
30. **Ajji, A., Zhang, X. and Elkoun, S.** Biaxial orientation in HDPE films: comparison of infrared spectroscopy, X-ray pole figures and birefringence techniques. *Polymer.* 2005, Vol. 46.
31. **Rigo, M, Bezerra, J. R. M. V and Córdova, K. R. V.** Estudo do efeito da temperatura nas propriedades reológicas da polpa de butiá (*Butia eriospatha*). *Ambiência - Revista do Setor de Ciências Agrárias e Ambientais.* 2010, Vol. 6.