

Processo Reativo dos Polietilenos Lineares de Baixa Densidade (PELBD's) com Peróxidos na Extrusora de Dupla Rosca Contra-Rotatória

Marly G. Lachtermacher e Alfred Rudin

Resumo: Os polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD) comerciais, etileno-octeno e etileno-buteno foram tratados com baixas concentrações de 2,5-dimetil-2,5 di(t-butil peroxi) hexano em processo de extrusão reativa. As características moleculares e propriedades reológicas dos produtos foram avaliadas. A concentração de peróxido foi mantida baixa para evitar reações de reticulação dos polímeros. Este trabalho investigou o comportamento dos diferentes PELBD's com peróxido em uma extrusora contra-rotatória. Modificações semelhantes na estrutura molecular, como o alargamento da curva de distribuição de peso molecular e a formação de ramificações longas foram observadas para os dois PELBD's. Entretanto, o copolímero etileno-octeno apresentou alterações mais significativas do que o etileno-buteno. A extrusão reativa com o peróxido é um processo adequado para melhorar a processabilidade do PELBD em aplicações de filmes, desde que a seleção do peróxido e as condições do processo sejam apropriadas às características de um determinado PELBD.

Palavras-chave: *Extrusão reativa, polietileno, peróxido orgânico, polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD)*

Introdução

Este trabalho é o quarto estudo referente a uma pesquisa extensiva sobre o processo reativo do PELBD¹, abrangendo a investigação do comportamento do PELBD com diferentes características moleculares quando tratado com peróxido em processo de extrusão reativa.

O primeiro estudo² mostrou que o peso molecular médio tendia a aumentar com o aumento da concentração de peróxido. Além disso, após o tratamento com o peróxido os polímeros apresentaram uma dis-

tribuição mais larga de peso molecular comparada com a do material virgem. Este resultado foi atribuído ao maior grau de ramificações longas do polímero modificado, determinado por cromatografia de permeação em gel (GPC). As alterações nas características moleculares produziram diferenças entre o comportamento térmico do polímero antes e após o tratamento.

O segundo estudo³ mostrou que as propriedades reológicas são indicadores mais sensíveis da modificação química no PELBD do que as técnicas usadas na caracterização da estrutura molecular¹. Obser-

Marly G. Lachtermacher, Centro de Pesquisa Leopoldo Miguez de Mello (Cenpes), Ilha do Fundão Quadra 7, CEP 21949900, Rio de Janeiro - RJ, **Alfred Rudin**, Institute of Polymer Research, Dept. of Chemistry, University of Waterloo, Ontário, Canada.

varam-se não só mudanças nas propriedades de fluxo por cisalhamento, mas também nas propriedades de fluxo por alongamento dos produtos extrudados. Além disso, o uso do método de Cole-Cole para investigar as variações na estrutura molecular mostrou que ramificações longas foram produzidas no polietileno linear de baixa densidade quando tratado com o peróxido em processo de extrusão reativa.

O terceiro estudo mostrou que a eficiência do processo de extrusão reativa dependia das características da extrusora, do grau de mistura, do controle da temperatura e do método de dispersão do peróxido.

Neste trabalho investigaram-se as diferenças de comportamento dos copolímeros de etileno-buteno e etileno-octeno com diferentes características moleculares em processo de extrusão reativa.

Experimental

Material

Dois polímeros comerciais de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) com índice de fluidez de 1,0 g/10 min foram selecionados para este estudo. Esses materiais são os copolímeros de etileno-octeno, designados como Resina B e etileno-buteno, designado como Resina C. Essas resinas contêm antioxidante fenólico, Irganox 1010™. O primeiro foi produzido pela Dow e o segundo pela Exxon. O peso molecular e a distribuição de peso molecular dos dois polietilenos virgens são semelhantes. Foi utilizado o peróxido orgânico, 2,5-dimetil-2,5 di(t-butil peroxi) hexano (Lupersol 101) em processo de extrusão reativa dos PELBD's.

Extrusora

O tratamento reativo da resina em estudo foi realizado na extrusora modular de dupla rosca contra-rotatória (*counter rotating non-intermeshing*) modelo Leistritz. O comprimento do barril usado em todos os experimentos foi de 1,2 m. O diâmetro do parafuso foi de 34 mm, e a razão entre o comprimento e o diâmetro (L/D), de 35. O barril da extrusora foi dividido em dez zonas, excluindo o cabeçote. A temperatura de cada zona era controlada por resistência elétrica para o aquecimento e injeção de água para a refrigeração. O peróxido, previamente dissolvido em metanol, foi injetado em diferentes pontos ao longo do barril. As condições de operação e a aquisição de dados foram controladas com o auxílio

de um microcomputador. A extrusora tinha a seguinte configuração: zona de alimentação, zonas do fundido e de mistura, zona de bombeamento e zona de exaustão. A zona de alimentação, com roscas helicoidais de transporte, foi utilizada para o arraste do polímero sólido ao longo do canal da extrusora. As zonas de mistura e do fundido eram constituídas de elementos misturadores à base de engrenagens e de blocos de maceração, para promover uma boa mistura da massa reacional.

Metodologia

A Fig. 1 mostra um esquema do processo de extrusão reativa. A velocidade do parafuso foi mantida constante em 90 rpm e a vazão foi controlada para uma taxa de 30 g/min utilizando uma balança calibrada para a alimentação dos sólidos. O peróxido foi previamente dissolvido em metanol na concentração adequada. A solução metanólica foi bombeada diretamente na zona do fundido e de mistura, através de uma saída lateral na extrusora a uma taxa controlada. As temperaturas das zonas 1 e 2 foram mantidas baixas, na faixa de 60 a 100 °C, de modo a minimizar a reação das resinas com o peróxido orgânico na zona de transporte. A temperatura ao longo do barril da extrusora foi mantida em 190 °C. A faixa de concentração de peróxido foi de 0,01-0,07%. A temperatura do fundido foi medida no cabeçote. O tempo de residência foi determinado adicionando-se um traçador na alimentação e detectando-o no cabeçote. Nessas condições, o tempo de residência era aproximadamente três minutos. A exaustão foi realizada na zona 9, utilizando uma bomba de vácuo para remover os produtos gasosos. Deve ser ressaltado o uso neste trabalho de uma concentração baixa de peróxido, na

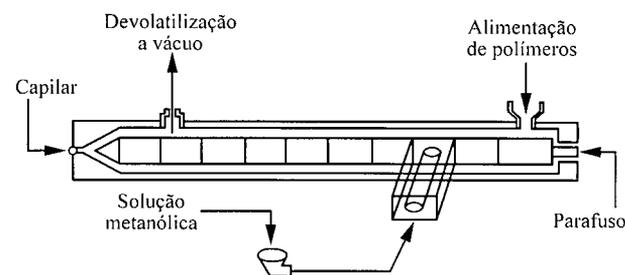


Figura 1. Representação esquemática do processo de extrusão reativa em extrusora de dupla rosca contra-rotatória.

Zona	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
Temp (°C)	190	190	190	190	190	190	190	160	100	60

faixa de 0,05-0,15% (p/p) para evitar a reticulação do polietileno. O produto foi resfriado, seco e granulado.

Caracterização da Estrutura Molecular

Cromatografia de permeação em gel (GPC)

Os pesos moleculares médios e sua distribuição foram determinados utilizando um sistema de cromatografia de permeação em gel equipado com três detetores: refratômetro diferencial (DRI), espalhamento de luz (LALLS) e viscosidade (CV). O 1,2,4 triclorobenzeno (TCB), contendo 0,1% de antioxidante Irganox 1010TM, foi utilizado na fase móvel do sistema e no preparo das soluções poliméricas. As análises foram feitas a 145 °C. As soluções das amostras foram agitadas por 24-72 horas a 160 °C para eliminar os agregados supermoleculares. O fluxo do solvente foi de 1,0 mL/min. As soluções de polietileno em TCB a 1-2 mg/mL foram injetadas no cromatógrafo a 145 °C.

Uma coluna de leito misto empacotada com géis de poliestireno foi calibrada com padrões de poliestireno. Os pesos moleculares médios das resinas foram calculados usando a calibração universal e as constantes de Mark Houwink sugeridas por Rudin^{5,6}. Os valores reportados de M_w e M_n foram calculados usando os dados de GPC/CV. Os valores de peso molecular médio e polidispersão das resinas são uma média das medidas de dez soluções.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

O comportamento térmico das resinas virgens e dos produtos da extrusão reativa foi avaliado por DSC, usando um Calorímetro Diferencial de Varredura Perkin Elmer DSC 4 equipado com sistema de aquisição de dados. Todas as amostras foram prensadas a 190 °C por 10 minutos sob pressão de 2×10^8 N/m² e posteriormente resfriadas a 10 °C/h em um forno a temperatura controlada. Esse tratamento térmico foi feito de modo a manter uniforme a história térmica para todas as amostras em estudo. Foram encapsulados 6-10 mg da amostra polimérica em panelinhas de alumínio. As endotermas foram determinadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de 40-170 °C. A escala de temperatura e a entalpia de fusão foram calibradas com o padrão de índio. Várias corridas da mesma amostra foram feitas para testar a reprodutibilidade dos resultados.

Fracionamento por eluição com gradiente de temperatura (temperature rising elution fractionation, TREF)

Esta análise foi feita em um instrumento desenvolvido na Universidade de Waterloo⁷. As amostras foram dissolvidas a uma concentração de 7 mg/mL em 1,2,4 triclorobenzeno contendo 0,1 % de antioxidante Irganox 1010TM a 160 °C. Posteriormente, as soluções poliméricas foram adicionadas às colunas recheadas com suporte inerte Chromosorb B a 150 °C. Em seguida, foi feito um resfriamento gradativo até a temperatura ambiente a uma taxa de resfriamento de 1 °C/h. Na etapa de eluição as colunas foram aquecidas a uma taxa de 10 °C/h e o fluxo de solvente foi mantido constante a uma taxa de 1 mL/min. As espécies eluídas da coluna foram analisadas usando o detetor de infravermelho no comprimento de onda de 3,41 μ m (estiramento C-H). As condições de análise e a aquisição de dados foram controladas com o auxílio de um microcomputador. O objetivo desta análise foi o de comparar os resultados com as endotermas de DSC e investigar a distribuição de ramificações curtas nas amostras em estudo.

Ressonância magnética nuclear (¹³C-NMR)

O grau e os tipos de ramificações presentes nos polímeros virgens e nos produtos da extrusão reativa foram determinados em um espectrômetro Bruker AC 300 MHz a 75.43 MHz. O espectro foi obtido usando a técnica de pulso inverso⁸ e uma largura de pulso de 90°. Foi utilizado um tempo de relaxação de 12 segundos entre os picos. A resolução da linha base foi obtida após 2.000 varreduras. A temperatura de operação foi de 120 °C. Na etapa de preparo da amostra, o polímero foi inchado a uma concentração de 40% (peso/volume) em 1,2,4 triclorobenzeno a 150 °C por uma hora. O conteúdo de ramos hexila no copolímero etileno-octeno foi calculado com base nas áreas relativas entre os picos de CH₂ a 29,99 ppm e do carbono 3B₆ (terceiro carbono do ramo de seis carbonos contado a partir do fim) a 32,2 ppm. O conteúdo de ramos butila no copolímero etileno-buteno foi calculado com base nas áreas relativas entre os picos de CH₂ a 29,99 ppm e do carbono 1B₂ (primeiro carbono do ramo etila contado a partir do fim) a 11,2 ppm. As áreas dos picos foram medidas com o planímetro (o grau de ramificação é dado neste trabalho em termos de número de ramificações por 1.000 carbonos).

Tabela 1. Características moleculares e propriedades reológicas das resinas etileno-octeno e etileno buteno.

Resina	Peso molecular médio (g/mol) (10^{-3})				Grau de ramificação *			Grupos terminais insaturados (i) **	Grupos trans insaturados (i) **	ΔH (J/g)	Viscosidade de cisalhamento (10^{-4}) (Pa.s)
	M_z	M_w	M_n	M_w/M_n	Etila	Hexila ou longa	Ramificação Longa (>6 carbonos na cadeia)				
Etileno-octeno	370	73	24	3.0	—	15	—	5.56	1.43	85	2.6
Etileno-buteno	390	79	24	3.3	3.7	—	0.08	1.42	1.42	77	1.1

* Grau de ramificações é dado por 1.000 carbonos.

** Concentração em grupos insaturados por 1.000 carbonos.

Espectrometria no infravermelho (FTIR)

O teor de insaturações foi determinado por análise espectrométrica no infravermelho, utilizando o espectrômetro FTIR 520, Nicolet, a 1 cm^{-1} de resolução. As amostras foram prensadas a $190\text{ }^\circ\text{C}$ por 10 min. As medidas foram feitas em filmes finos de aproximadamente 0,3 mm. Os picos de absorção a 908 cm^{-1} , 964 cm^{-1} e 888 cm^{-1} foram associados às insaturações terminais, trans e vinila pendentes. O número de insaturações foi calculado medindo-se a altura do pico de absorção do respectivo tipo de insaturação e o coeficiente de extinção reportado por Haslam⁹.

Resultados e Discussão

Caracterização da Estrutura Molecular

Neste trabalho as amostras foram codificadas por dois números: o primeiro refere-se ao tipo da resina em estudo, e o segundo, entre colchetes, à concentração de peróxido. A Tabela 1 ilustra as características moleculares e as propriedades reológicas das Resinas B e C. A Resina C tem em sua estrutura ramificações curtas do tipo etila e a Resina B, do tipo hexila. O número de ramificações curtas no primeiro polímero é de aproximadamente 37/1.000 carbonos e no segundo de 14-15/1.000 carbonos. A Resina C tem aproximadamente 0,08 ramificações longas/1.000 carbonos. O estudo sobre o grau de ramificações longas (>6 carbonos) na Resina B foi limitado, pois as ramificações curtas do tipo hexila presentes nesse polímero não puderam ser distinguidas das ramificações longas usando a técnica por ^{13}C -NMR. Entretanto, como o PELBD tem uma estrutura linear, o grau de ramificações longas é praticamente zero.

Como ilustra a Tabela 1, a concentração de grupos terminais insaturados na Resina C virgem é rela-

Tabela 2. Peso molecular das resinas etileno-octeno, etileno-octeno[0,03], etileno-octeno [0,07], etileno-buteno, etileno-buteno[0,01] e etileno-buteno[0,03] determinado por GPC.

Resina	Teor de peróxido % (peso/peso)	M_z (10^{-3}) g/mol	M_w (10^{-3}) g/mol	M_n (10^{-3}) g/mol	M_w/M_n
Etileno-octeno	—	370	73	24	3.0
Etileno-octeno [0,03]	0.03	412	93	28	3.3
Etileno-octeno [0,07]	0.07	600	142	27	5.2
Etileno-buteno	—	390	79	24	3.3
Etileno-buteno [0,01]	0.01	441	116	32	3.6
Etileno-buteno [0,03]	0.03	490	126	33	3.8

tivamente menor do que a da Resina B virgem. Entretanto, o número de insaturações transvinílicas é semelhante nas duas resinas virgens. Além disso, a Resina C apresenta uma entalpia de fusão menor do que a Resina B, determinadas por DSC. As diferenças observadas nas propriedades reológicas, indicadas pelos valores de viscosidade de cisalhamento entre os dois polímeros, podem ser atribuídas às diferenças entre as características moleculares dos mesmos.

As resinas virgens B e C apresentaram curvas semelhantes de distribuição de peso molecular. Não foi observada diferença apreciável entre as curvas de distribuição de peso molecular das resinas virgens B e C e após extrusão sem peróxido, portanto o processo de extrusão pode ser eliminado como variável do processo. A Tabela 2 lista as características moleculares das resinas B e C antes e após a reação com o peróxido. Os pesos moleculares médios M_n e M_w foram determinados com base nos resultados obtidos

por GPC/CV, e M_z com base nos dados obtidos com o detector de espalhamento de luz (LALLS). Foi observado o aumento no valor de M_w com o aumento da concentração de peróxido. O efeito mais significativo foi verificado nos valores de M_z . Esses resultados eram esperados, pois o peso molecular médio M_z é mais afetado pela fração de mais alto peso molecular no material polimérico. Além disso, os produtos tratados com o peróxido (Tabela 2) apresentaram uma tendência de alargamento da distribuição de peso molecular em relação à resina virgem, o que é indicado pelo valor mais alto de polidispersão (M_w/M_n).

A Fig. 2 mostra as curvas de distribuição de peso molecular dos produtos da Resina B preparados no processo de extrusão, determinadas por GPC/CV. As curvas de distribuição de peso molecular da Resina B tratada com o peróxido foram deslocadas para uma fração de peso molecular mais alto em comparação com a da Resina B virgem. Comportamento semelhante foi observado com a Resina C (Fig. 3). Entretanto, o efeito do peróxido foi mais acentuado para a Resina B.

A Fig. 4 apresenta a freqüência de ramificações longas da Resina B antes e após o tratamento com o peróxido em função do peso molecular usando o sistema GPC/CV. Como esperado, o grau de ramificações longas nas resinas B e C são insignificantes em toda faixa de peso molecular, pois se trata de um polímero linear com ramificações curtas. Esse valor aumenta com a concentração de peróxido. A Fig. 5 mostra que a Resina C tem um comportamento simi-

lar, porém menos acentuado do que a Resina B. Esses resultados corroboram os resultados descritos anteriormente (Figs. 2 e 3).

A redução significativa no número de insaturações terminais presentes nos produtos de reação processados na extrusora de dupla rosca (Fig. 6) em comparação com o da Resina B está de acordo com o mecanismo descrito na literatura¹⁰. Os radicais alílicos são os radicais mais estáveis que são formados pela abstração do hidrogênio da cadeia de polietileno por radicais resultantes da decomposição do peróxido. Os radicais alílicos correspondentes às duplas ligações terminais são particularmente impor-

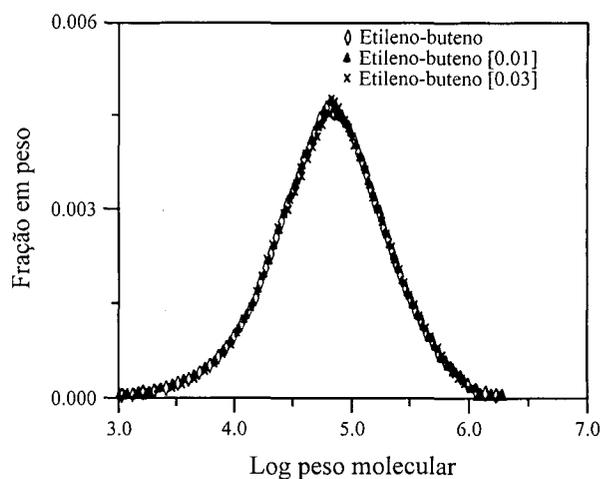


Figura 3. Curva de distribuição de peso molecular das resinas etileno-buteno, etileno-buteno[0,01] e etileno-buteno[0,03] determinadas por GPC.

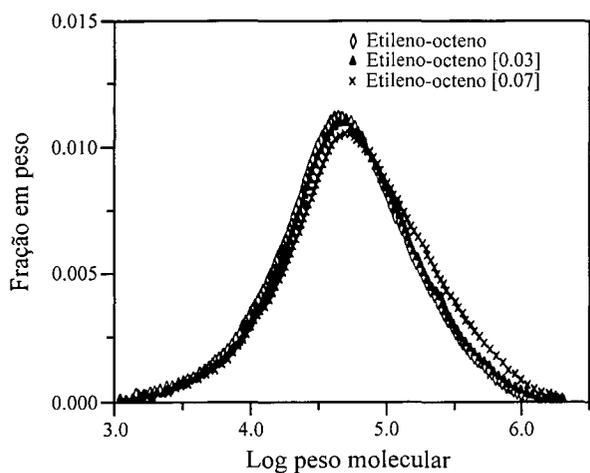


Figura 2. Curva de distribuição de peso molecular das resinas etileno-octeno, etileno-octeno[0,03], etileno-octeno[0,07] determinada por GPC.

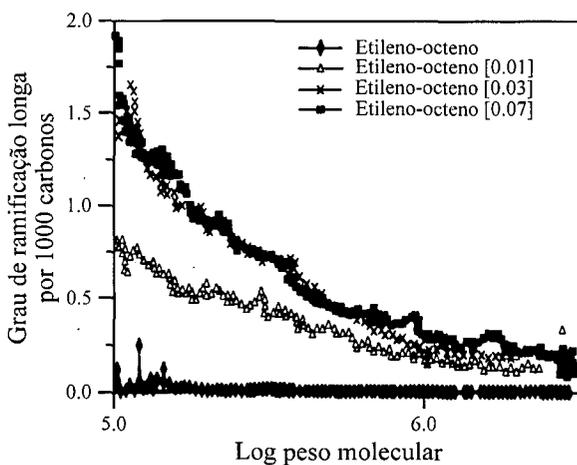


Figura 4. Ramificações longas trifuncionais em função do peso molecular de amostras de copolímeros etileno-octeno, etileno-octeno[0,01], etileno-octeno[0,03], etileno-octeno [0,07] determinadas por GPC.

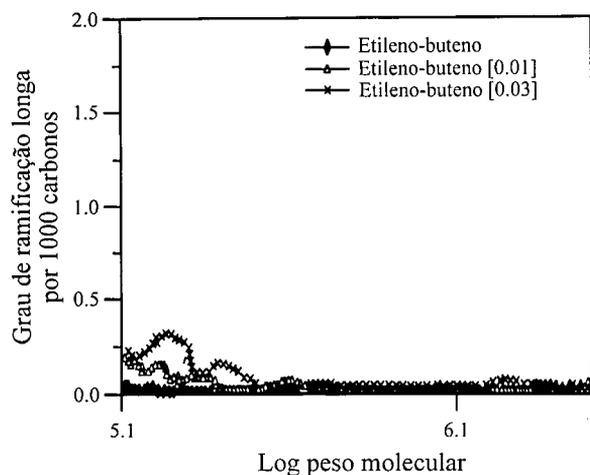


Figura 5. Ramificações longas trifuncionais em função do peso molecular de amostras de copolímeros etileno-buteno, etileno-buteno[0,01] e etileno-buteno[0,03] determinadas por GPC.

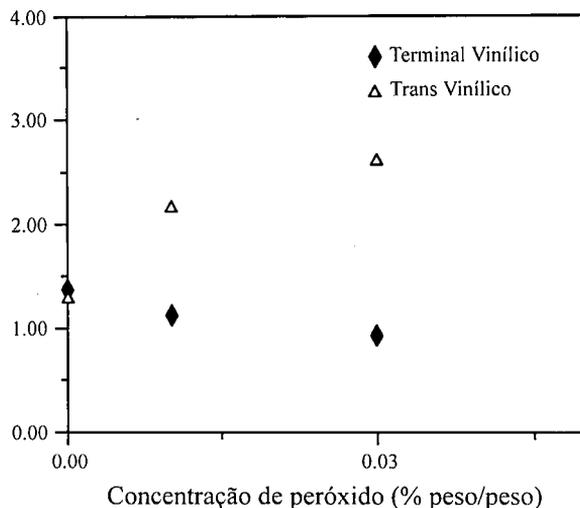


Figura 7. Grau de insaturações de amostras de copolímeros etileno-buteno, etileno-buteno[0,01] e etileno-buteno[0,03] determinado por Espectrometria no Infravermelho.

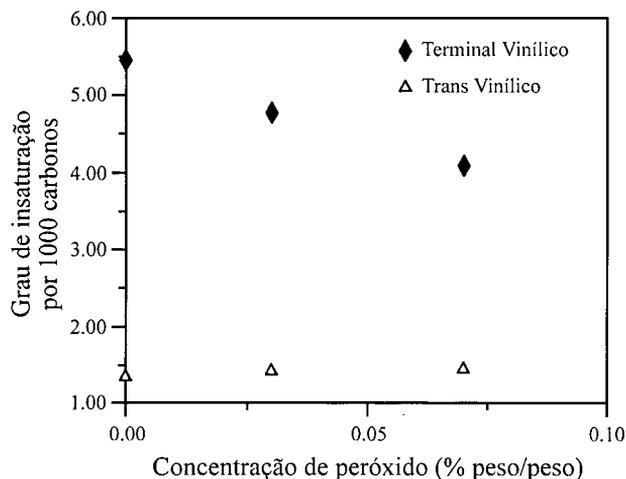


Figura 6. Grau de insaturações de amostras de copolímeros etileno-octeno, etileno-octeno[0,03], etileno-octeno[0,07] determinado por Espectrometria no Infravermelho.

tantes, pois a adição de outros radicais nas duplas ligações terminais é mais fácil em comparação com as posições alílicas internas na cadeia. As ramificações longas são formadas pelas reações de acoplamento entre os radicais secundários e os radicais alílicos. Resultados semelhantes foram obtidos com a Resina C (Fig. 7). Deve ser ressaltado que o grau de insaturações terminais da Resina B virgem é significativamente maior do que o da Resina C (Tabela 1).

O comportamento térmico da Resina C foi significativamente diferente do da Resina B, como ilustram as Figs. 8 e 9, referentes às resinas modificadas C[0,03] e B[0,03], respectivamente. Além disso, a

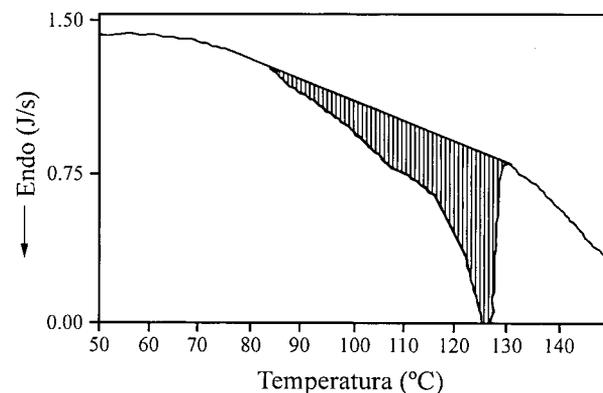


Figura 8. Curva de DSC da resina etileno-buteno[0,03].

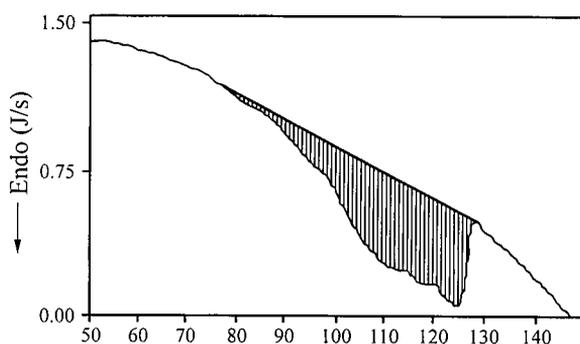


Figura 9. Curva de DSC da resina etileno-octeno[0,03].

curva de DSC da Resina C virgem (Fig. 10) é diferente do da Resina B (Fig. 11). Esses resultados indicam que as características moleculares das resinas virgens afetam não só o comportamento térmico dessas resinas, mas também dos produtos após o tratamento com o peróxido.

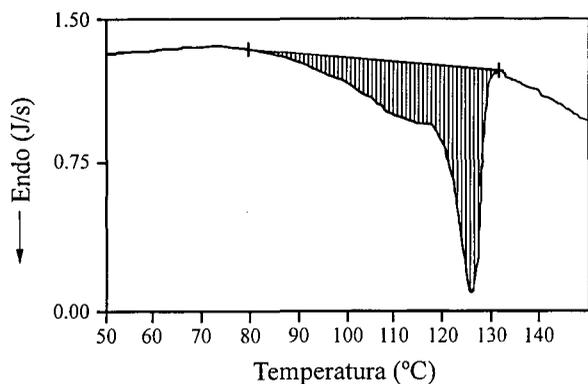


Figura 10. Curva de DSC da resina etileno-buteno.

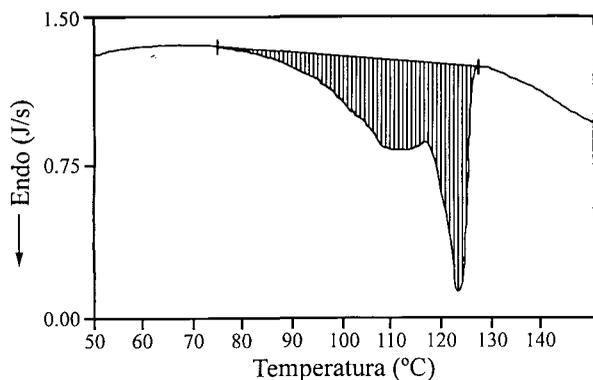


Figura 11. Curva de DSC da resina etileno-octeno.

Propriedades reológicas

As análises reológicas foram feitas para determinar as diferenças no comportamento de fluxo entre os produtos da extrusão reativa e da resina virgem. A viscosidade complexa dos produtos da Resina C aumentou com o aumento da concentração de peróxido, como mostra a Fig. 12. A natureza pseudoplástica da Resina C[0,03] é maior comparada com a Resina C virgem. Comportamento semelhante foi observado para a Resina B após a reação com peróxido (Fig. 13). A comparação entre a curva de viscosidade complexa da Resina C[0,03] e da Resina B[0,03] (Fig. 14) mostra que as mudanças nas propriedades reológicas da Resina B virgem são mais significativas do que as da Resina C virgem. Esses resultados podem ser atribuídos ao menor número de grupos insaturados terminais presentes na Resina C em comparação com o da Resina B, o que corrobora os resultados obtidos anteriormente.

A Fig. 15 ilustra a contribuição do componente elástico e do componente viscoso na viscoelasticidade da Resina C e C[0,03]. O componente elástico e o viscoso são identificados por G' e G'' , respectivamente,

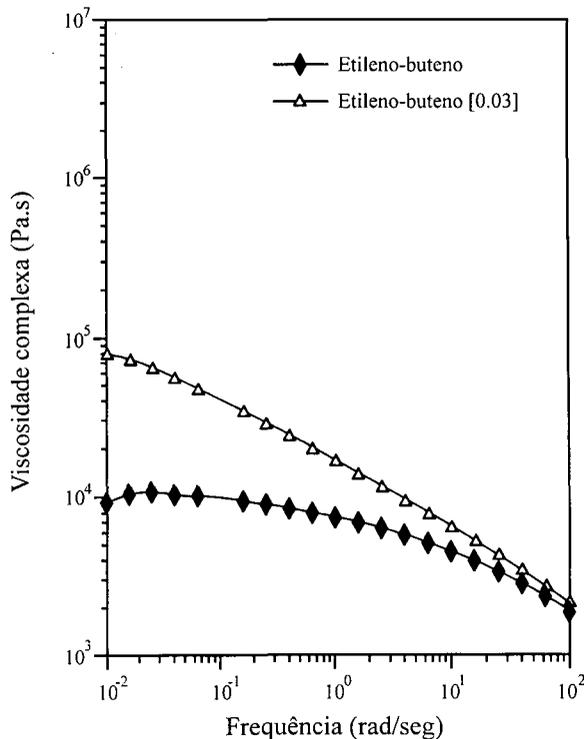


Figura 12. Viscosidade complexa em função da frequência de amostras de copolímeros etileno-buteno, etileno-buteno[0,03] determinada por reometria de cone e prato a 190 °C.

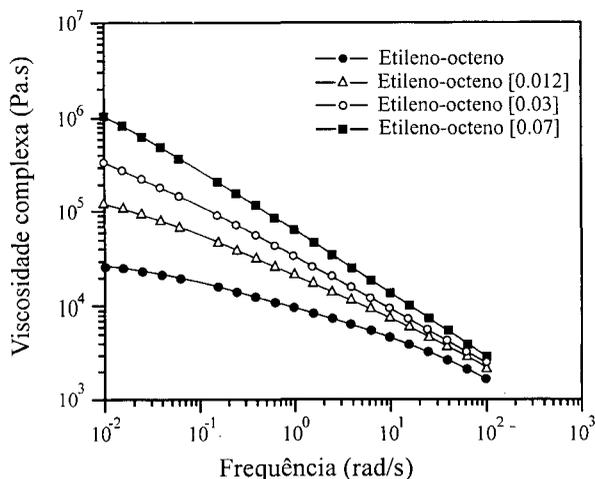


Figura 13. Viscosidade complexa em função da frequência de amostras de copolímeros etileno-octeno, etileno-octeno[0,012], etileno-octeno[0,03], etileno-octeno[0,07] determinada por reometria de cone e prato a 190 °C.

vamente, segundo o nome da resina. A concentração do peróxido é especificada entre colchetes. O componente viscoso G'' da Resina C predomina em toda a faixa de frequências, enquanto na Resina C[0,03] o componente elástico G' é predominante em baixas

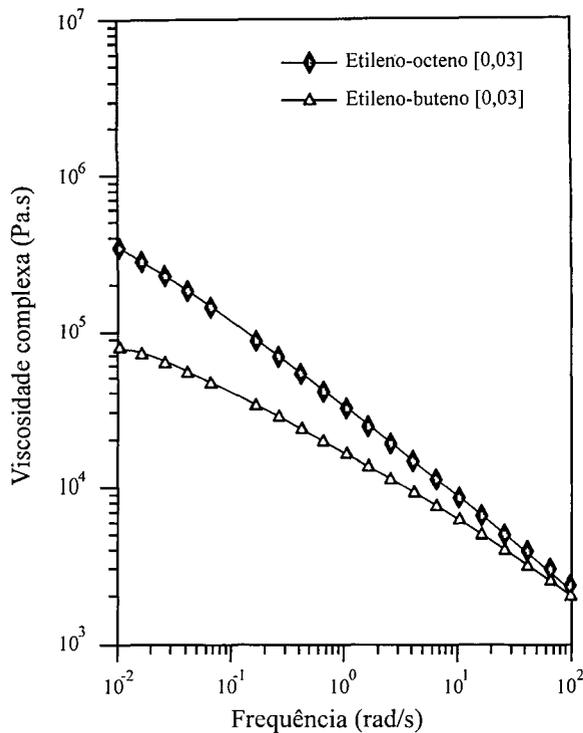


Figura 14. Viscosidade complexa em função da frequência de amostras de copolímeros etileno-octeno[0,03] etileno-buteno[0,03] determinada por reometria de cone e prato a 190 °C.

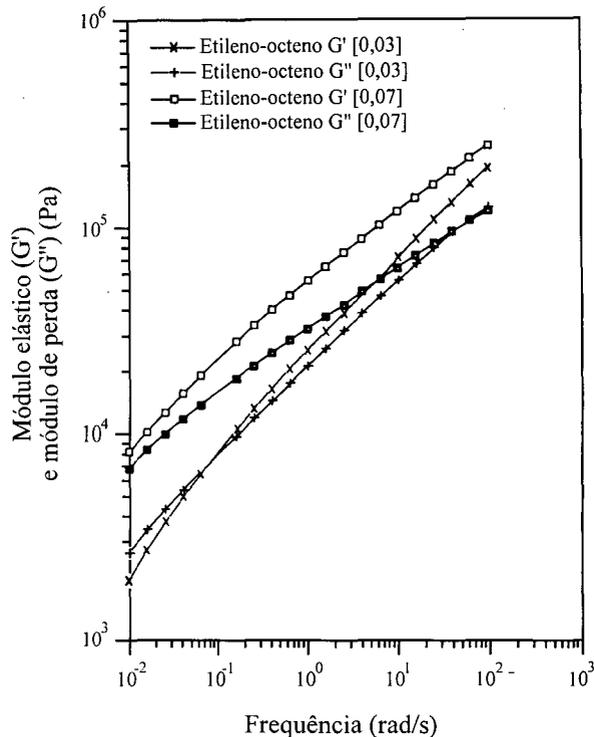


Figura 16. Módulo elástico G' e módulo de perda, G'' em função da frequência das amostras de copolímeros etileno-octeno[0,03] e etileno-octeno[0,07] determinado por reometria de cone e prato a 190 °C.

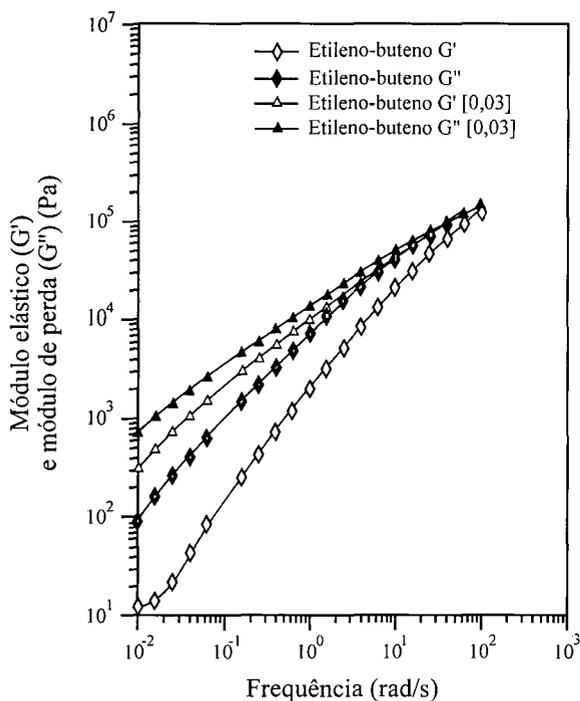


Figura 15. Módulo elástico G' e módulo de perda G'' em função da frequência das amostras de copolímeros etileno-buteno, etileno-buteno[0,03] determinados por reometria de cone e prato a 190 °C.

frequências, aproximadamente 40 rad/s (Fig. 15). O efeito do peróxido no aumento da contribuição relativa da resposta elástica da Resina B é mais significativo do que no caso da Resina C. O componente elástico G' da Resina B[0,03] ocorre em frequências mais baixas (Fig. 16), aproximadamente 0,06 rad/s, enquanto a resposta elástica G' é dominante acima aproximadamente de 40 rad/s para a Resina C[0,03] (Fig. 15).

As curvas de Cole-Cole (obtidas plotando-se o módulo de perda G'' em função do módulo elástico G' em escalas log x log), dos produtos de extrusão da Resina C são ilustradas na Fig. 17. O deslocamento das curvas para valores mais baixos de G'' indica que a contribuição do componente elástico na viscoelasticidade da Resina C[0,03] é mais significativa do que na da Resina C. Entretanto, a comparação do comportamento viscoelástico das resinas B[0,03] e C[0,03] demonstrou que a atuação do peróxido foi mais drástica para a Resina B do que para a Resina C (Fig. 18).

Esses resultados estão de acordo com as medidas reológicas mencionadas anteriormente e podem ser

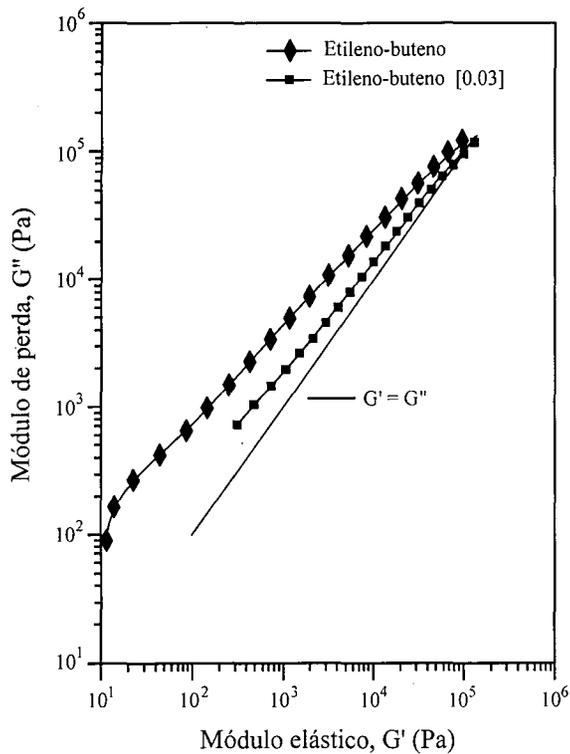


Figura 17. Módulo de perda G'' em função do módulo de elástico G' das resinas etileno-buteno e etileno-buteno[0,03]. Determinado por reometria de cone e prato a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

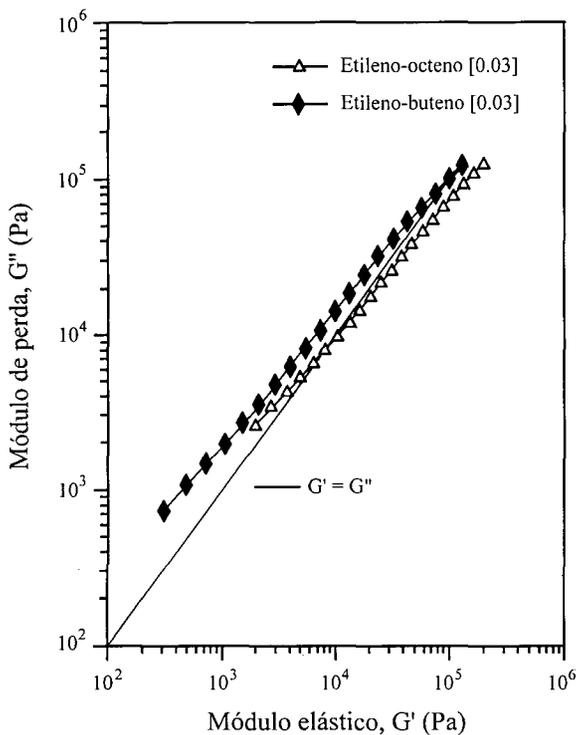


Figura 18. Módulo de perda, G'' em função do módulo de elástico, G' das resinas etileno-octeno[0,03], etileno-buteno [0,03]. Determinado por reometria de cone e prato em função da frequência a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

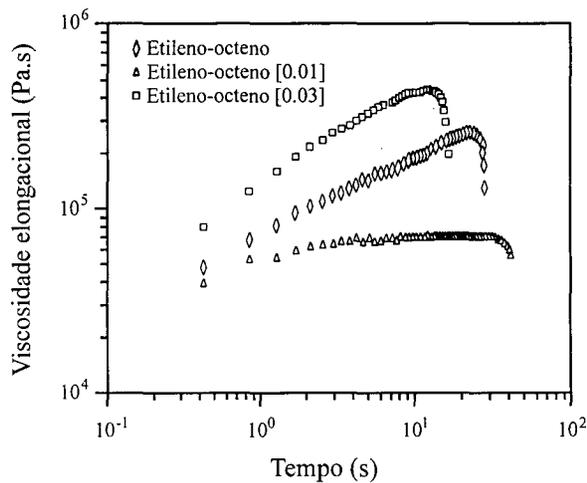


Figura 19. Viscosidade elongacional em função do tempo das resinas de copolímero etileno-octeno, etileno octeno[0,03], etileno-octeno [0,07] Determinada com o reômetro elongacional a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

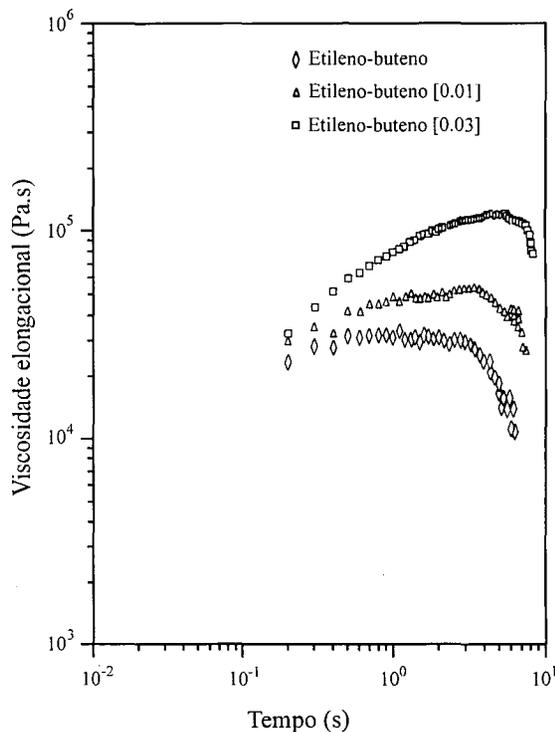


Figura 20. Viscosidade elongacional em função do tempo de resinas de etileno-buteno, etileno-buteno[0,01] e etileno-buteno[0,03] Determinada com o reômetro elongacional a $190\text{ }^{\circ}\text{C}$.

explicados pelas diferenças entre as características moleculares das duas resinas virgens.

Além das medidas de viscosidade complexa, foi investigada a viscosidade elongacional dos produtos modificados pois as propriedades de fluxo elongacional têm um papel importante no processamento de filmes. A determinação da viscosidade elongacional

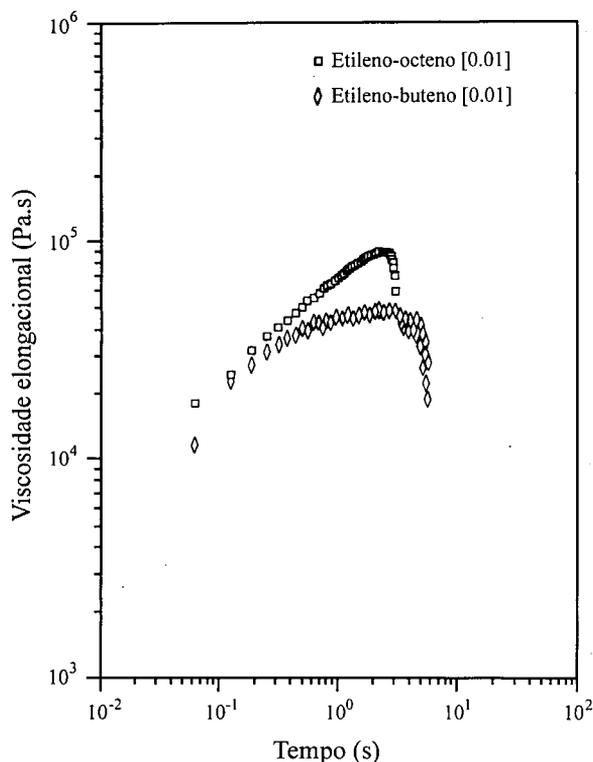


Figura 21. Viscosidade elongacional em função do tempo de resinas de etileno-octeno[0,01] e etileno-buteno[0,01] determinada com o reômetro elongacional a 190 °C.

foi determinada usando-se um reômetro uniaxial isotérmico extensional (Rheometrics, RER 900).

As Figs. 19 e 20 mostram a viscosidade elongacional das Resinas B e C antes e depois do tratamento com o peróxido em função do tempo a 190 ° C, respectivamente. As análises do fluxo elongacional das duas resinas foram feitas na mesma deformação Hencky de 3.1 e a diferentes taxas de deformação. Para todas as taxas de deformação, a viscosidade elongacional aumenta primeiramente e, em seguida, passa por um máximo. As resinas B e C virgens não apresentaram um aumento drástico da viscosidade elongacional (*strain hardening*) com o aumento da taxa de deformação, como esperado. Tal comportamento é característico do PELBD. A viscosidade elongacional das resinas B e C aumentou com o aumento da concentração de peróxido. Além disso, o aumento brusco da viscosidade elongacional da Resina C[0,03] comparado com o da Resina C indicou a maior tendência dos produtos modificados a apresentar aumento brusco de viscosidade comparado com o da Resina C virgem. Na comparação entre as propriedades de fluxo elongacional das resinas B[0,01] e resina C [0,01], a taxa de deformação

de 0,5 s⁻¹ (Fig. 21) sugeriu que as mudanças no comportamento de fluxo elongacional foram mais significativas na primeira resina virgem. Esses resultados corroboram os mencionados anteriormente sobre a estrutura molecular e propriedades reológicas.

Conclusões

O primeiro estudo desta pesquisa² demonstrou que o peso molecular médio tende a aumentar com o aumento da concentração de peróxido. Além disso, os produtos da extrusão reativa tendem a exibir uma curva de distribuição de peso molecular mais larga, relacionada ao aumento das ramificações longas. Esses resultados são corroborados neste trabalho pelas diferenças significativas entre o comportamento do etileno-octeno e do etileno-buteno, as quais são explicadas pelo maior número de insaturações terminais vinílicas presentes no etileno-octeno. Esses resultados evidenciam que o mecanismo principal de extensão de cadeia é a reação entre os grupos vinílicos terminais ou radicais alílicos formados na cadeia terminal e os radicais secundários. O segundo estudo² demonstrou que as propriedades reológicas são os indicadores mais sensíveis para revelar as mudanças que ocorrem com o tratamento com o peróxido durante o processo de extrusão. Esses resultados são corroborados neste trabalho pela melhor avaliação do comportamento dos dois PELBD's em estudo feito através das propriedades de fluxo por cisalhamento e fluxo elongacional.

O aumento mais significativo da natureza pseudoplástica do polímero fundido – mostrado pelo aumento da viscosidade complexa a baixas frequências e pelo aumento da contribuição da resposta elástica para a viscoelasticidade – é observado no etileno-octeno, que supera o etileno-buteno. Além disso, as curvas de Cole-Cole, usadas para acessar as variações na estrutura molecular, mostram alterações mais significativas para o etileno-octeno que para o etileno-buteno.

Além das propriedades de fluxo por cisalhamento, o etileno-octeno apresenta diferenças mais acentuadas nas propriedades de fluxo elongacional que o etileno-buteno. O primeiro polímero, após o tratamento com o peróxido, tem uma viscosidade elongacional maior do que o etileno-buteno. Entretanto, para concentrações mais elevadas de peróxido, a melhora nas propriedades de fluxo elongacional são

limitadas pelo decréscimo na capacidade de estiramento do produto fundido.

Os resultados obtidos neste trabalho comprovam que as mudanças na estrutura molecular e nas propriedades reológicas dependem significativamente das características moleculares do PELBD virgem.

Referências Bibliográficas

1. Lactermacher, M.G., - Ph D Thesis, Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada (1993).
2. Lactermacher, M.G., Rudin, A., - J. App. Polym. Sci., (1995), no prelo.
3. Lactermacher, M.G., Rudin, A., - J. App. Polym. Sci., (1995), no prelo.
4. Rudin, A., Grinshpun, V. e O' Driscoll, K.F.J. - App. Polym. Sci., 29(9), 1071 (1984).
5. Rudin, A. Grinshpun, V. e O'Driscoll, K.F.J. - Liq. Chrom. 7, 1809 (1984).
6. Rudin, A. Grinshpun, V. e O'Driscoll, K.F. - ACS Sympos. Ser., 245, 273280 (1984).
7. Karbasheski, E.D.M., - Ph.D Thesis, Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada (1992).
8. Bremner, W.T., - Ph D Thesis, Department of Chemistry, University of Waterloo, Waterloo, Ontario, Canada (1992).
9. Haslam, J., Willis, H.A. e Squirrel, D.C.M., - Identification and analysis of plastics, Butterworth and Co., London, pp. 369 370 (1972).
10. Lactermacher, M.G., Rudin, A., - Polímeros, Ciência e Tecnologia, Jan/Mar, 32, (1994).