

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE RAMIFICAÇÕES DE CADEIA LONGA (LCB) EM
PEAD PARA FILMES PRODUZIDOS COM TECNOLOGIA FASE GÁS**

Camilla Morandi da Silva

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2014

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGE3M

**ESTUDO DA FORMAÇÃO DE RAMIFICAÇÕES DE CADEIA LONGA (LCB) EM
PEAD PARA FILMES PRODUZIDOS COM TECNOLOGIA FASE GÁS**

Camilla Morandi da Silva

Trabalho realizado no Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia de Materiais

Porto Alegre

2014

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

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

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco P. Dos Santos – UFRGS

Dra. Bianca B. R. Da Silva - UFRGS

Dr. Fernando C. Franceschini - BRASKEM

Prof. Dr. Telmo Roberto Stronhaecker
Coordenador do PPGE3M

“ Tenho pensamentos que, se pudesse revelá-los e fazê-los viver, acrescentariam nova luminosidade às estrelas, nova beleza ao mundo e maior amor ao coração dos homens. ”

DEDICATÓRIA

À minha família, pelo apoio
e amor incondicional.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que me apoiaram na realização deste trabalho e me incentivaram a seguir em frente.

Agradeço à professora Dra. Ruth Marlene Campomanes Santana pelo apoio e dedicação durante todo o período de estudo. Seu entusiasmo é contagiante e motivador.

À Braskem pelo incentivo às qualificações ao permitir participação em aulas e também por ceder seus laboratórios para o desenvolvimento desta pesquisa.

À minha mãe Iara Morandi, pelo amor e dedicação de sempre, por acalmar minha ansiedade e por demonstrar alegria pela vida. É meu porto seguro, meu exemplo de vitória e de superação.

Ao meu marido Bernardo Amaral, pelo amor e apoio e pelo exemplo de força de vontade e disciplina. São pessoas assim que fazem toda a diferença.

À minha irmã Bianca, minha vó Amaélia, Terê, Tati e Thiago que sempre estiveram comigo vibrando com minhas conquistas e com a minha felicidade.

Aos amigos que vivenciaram toda a construção deste trabalho e compreenderam minha ausência. Vocês vivenciaram cada etapa construída, me incentivaram, me elogiaram, ouviram minhas angústias e sempre me fizeram rir.

TRABALHOS PUBLICADOS

SILVA, C. M.; SANTANA, R. M. C. Estudo da formação de LCB em PEAD para filmes produzidos com tecnologia fase gás. In: **12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis, SC.** p. 1-4.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	6
2.1 OBJETIVO GERAL	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1 CIÊNCIA DOS POLÍMEROS (6)	7
3.2 MACROMOLÉCULAS (7)	8
3.3 POLIETILENO	8
3.3.1 Polietileno de alta densidade	9
3.3.2 Polietileno de baixa densidade linear	12
3.3.3 Polietileno de baixa densidade	13
3.4 POLIETILENO PARA APLICAÇÃO DE FILMES	15
3.4.1 Processamento de filmes de PEAD	16
3.5 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PEAD	18
3.6 RAMIFICAÇÕES DE CADEIA LONGA (LCB)	20
3.6.1 Métodos de quantificação de LCB	21
3.6.2 Influência do catalisador na formação da LCB	24
3.6.2.1 Catalisador Metalloceno	24
3.6.2.2 Catalisador Cromo	25
3.6.2.3 Catalisador Ziegler-Natta	25
3.6.3 Influência da LCB na cristalização	25
4. EXPERIMENTAL	26
4.1 MATERIAIS	26
4.2 METODOLOGIA	26
4.2.1 Caracterização das resinas	26

4.2.1.1	Cromatografia de Permeação em Gel	27
4.2.1.2	Temperatura de amolecimento (VICAT)	29
4.2.1.3	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	29
4.2.1.4	Varredura de Elementos por Fluorescência de Raio X (FRX)	30
4.2.1.5	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	30
4.2.1.6	Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	31
4.2.1.7	Reometria Capilar.....	32
4.2.1.8	Reômetro Rotacional com variação de frequência (DSR)	33
4.2.1.9	Índice de Fluidez (IF).....	34
4.2.1.10	Densidade.....	34
5.	DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	36
5.1	DADOS BÁSICOS DAS AMOSTRAS	36
5.2	CONDIÇÕES DE SÍNTESE	37
5.3	ANÁLISES ESTRUTURAIS	38
5.3.1	Cromatografia de permeação em gel (GPC)	38
5.3.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	39
5.3.3	Fluorescência de Raio-X	43
5.3.4	Teor de aditivos antioxidantes	43
5.3.5	Análises Reológicas	45
5.3.5.1	Reometria Capilar.....	45
5.3.5.2	Reometria Rotacional.....	46
5.3.6	Análises realizadas para detecção de LCB	48
5.3.6.1	RMN.....	48
5.3.6.2	Modelo Jensen-Colby	50
5.4	INFLUÊNCIA DA LCB NO PROCESSAMENTO	54
6.	CONCLUSÃO	56
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	57
8.	BIBLIOGRAFIA	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Variação de emprego no setor plástico x indústria de transformação.	3
Figura 2. Consumo de transformados plásticos no Brasil.	3
Figura 3. Ligações entre carbonos.	8
Figura 4. Fórmula estrutural do monômero e do polímero de polietileno.	9
Figura 5. Representação esquemática do (a) PEAD (b) PEBDL (c) PEBD.	9
Figura 6. Aplicações do PEAD (a) sacolas (b) bombonas e (c) tubos de gás.	11
Figura 7. Aplicações do PEBDL (a) sacaria de pet food e (b) embalagens para pão.	13
Figura 8. Aplicações dos PEBD (a) revestimento de fios e cabos e (b) mangueiras.	14
Figura 9. Extrusão tubular de filme de PEAD.	17
Figura 10. Esquema simplificado do processo Fase Gás (19).	20
Figura 11. Ramificações em polietileno (22).	20
Figura 12. Método Zimm-Stockmayer para duas massas molares diferentes e para polietilenos essencialmente lineares ($[\eta]_B/[\eta]_L > 0.9$).	21
Figura 13. Mecanismo de formação de ramificação longa com catalisador metalloceno.	24
Figura 14. Representação do princípio do método de GPC.	27
Figura 15. Curva de distribuição de massa molar.	28
Figura 16. Gráfico de DSC genérico.	29
Figura 17. Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC).	31
Figura 18. Esquema de um reômetro capilar.	33
Figura 19. Ilustração de um plastômetro.	34
Figura 20. Distribuição de massa molar via GPC.	38
Figura 21. Temperatura de cristalização da amostra P1.	39
Figura 22. Temperatura de cristalização da amostra P2.	40
Figura 23. Temperatura de cristalização da amostra P3.	40
Figura 24. Temperatura de fusão e % de cristalinidade da amostra P1.	41
Figura 25. Temperatura de fusão e % de cristalinidade da amostra P2.	41
Figura 26. Temperatura de fusão e % de cristalinidade da amostra P3.	42
Figura 27. Reação básica dos antioxidantes fenólicos.	44
Figura 28. Teor de antioxidantes das amostras avaliadas.	45

Figura 29. Resultados da análise de Reometria Capilar.	46
Figura 30. Curvas de viscosidade das amostras avaliadas em função da frequência angular obtidas pelo ensaio de Reometria Rotacional.	47
Figura 31. Espectro de RMN da amostra P1.	48
Figura 32. Espectro de RMN da amostra P2.	49
Figura 33. Espectro de RMN da amostra P3.	49
Figura 34. Modelo Jensen-Colby para detecção de LCB em PEAD.	51
Figura 35. Sistemas de polimerização com catalisadores homogêneos.	52
Figura 36. Maximização de formação de LCB em (a) solução e (b) fase gás/suspensão	53

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Indicadores de produção.	2
Tabela 2. Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD (10).	10
Tabela 3. Características mecânicas de filmes de PEBDL (13).	12
Tabela 4. Propriedades físicas dos PEBD (10).	14
Tabela 5. Estrutura e propriedades das poliolefinas utilizadas na fabricação de filmes.	16
Tabela 6. Processos e condições de reação.	18
Tabela 7. Características dos PEAD utilizados.	26
Tabela 8. Determinação das massas molares médias (52).	28
Tabela 9. Resultados de Índice de Fluidez das amostras avaliadas.	36
Tabela 10. Resultados de densidade e Vicat das amostras avaliadas.	37
Tabela 11. Parâmetros de produção das amostras.	37
Tabela 12. Valores de massa molar média obtidas por GPC.	39
Tabela 13. Dados obtidos via análise de DSC.	42
Tabela 14. Elementos detectados nas amostras.	43
Tabela 15. Valores de Viscosidade Zero das três amostras.	47
Tabela 16. Resultados de % de C4 e quantidade de LCB obtidos através de RMN de carbono 13.	50

LISTA DE ABREVIações E SÍMBOLOS

$[\eta]_B$	Viscosidade intrínseca do polímero ramificado
$[\eta]_L$	Viscosidade intrínseca do polímero linear
Bu	Butila
C4	Comonômero buteno
CSTR	Reator tanque agitado contínuo
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DSR	Reologia em Reômetro Rotacional com variação de frequência
Et	Etila
FE	Fase estacionária
FM	Fase móvel
FRR	Relação de Índices de Fluidez
FRX	Fluorescência de Raio X
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
IF	Índice de Fluidez
LCB	Ramificações de cadeia longa
LCBI	Índice de LCB
M_c	Massa molar crítica de emaranhamento
Me	Metila
M_i	Massa molar das cadeia na fração i
M_n	Massa molar numérica média
M_w	Massa molar ponderal média

Mz	Massa molar média Z
η	Viscosidade intrínseca
η_0 ou η_{a0}	Viscosidade zero
η^*	Viscosidade complexa
Ni	Número de cadeias na fração i
PD	Polidispersão
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de alta densidade
PEBD	Polietileno de baixa densidade
PEBDL	Polietileno de baixa densidade linear
PEMD	Polietileno de média densidade
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SCB	Ramificações de cadeia curta
Tc	Temperatura de cristalização
t_k	Separação tempo-deformação
Tm2	Temperatura de fusão
TREF	Eluição por gradiente de temperatura
UHMWPE	Polietileno de ultra alta massa molar
ULDPE	Polietileno de ultra baixa densidade
VICAT	Temperatura de Amolecimento
VLDPE	Polietileno de baixíssima densidade

RESUMO

Considerando o intenso uso de polietileno para as mais diversas aplicações, torna-se necessária a avaliação de microestrutura deste material e suas influências no processamento e aplicação final. Diante deste contexto, foi verificada a diferença de microestrutura existente em um polietileno de alta densidade (utilizado para aplicação de sacolas plásticas) produzido na tecnologia Fase Gás, porém em unidades industriais diferentes, utilizando catalisador de Cromo. Para este estudo, foram avaliadas três amostras desta resina, sendo uma produzida na unidade industrial 1 e duas produzidas na unidade industrial 2. Os modos de produção também variam: na unidade industrial 1 o modo de produção é o modo seco estendido, já na unidade industrial 2, existe o modo seco e o modo condensado.

Através das análises realizadas e dos resultados obtidos, foi identificada a presença de ramificações longas (LCB) e diferença no teor destas nas amostras avaliadas. As amostras P2 (modo condensado) e P3 (modo seco) produzidas na unidade industrial 2 possuem maior teor de LCB na estrutura em relação a amostra P1 (modo seco estendido) produzida na unidade industrial 1. Além disso, a amostra P2, produzida em modo condensado, apresentou o maior teor de LCB dentre todas as amostras.

O teor de LCB nestes materiais influencia no processamento por extrusão. A resina P2, que possui maior teor de LCB, apresentou 25% de aumento de produtividade em máquina e maior estabilidade de balão ao ser processada em extrusora de filme tubular. Porém, deve-se estudar a influência do teor de LCB nas propriedades mecânicas.

Dessa forma, é possível concluir que resinas iguais produzidas em unidades industriais diferentes, mesmo que sejam da mesma tecnologia, possuem diferenças de microestrutura e isso influencia no processamento destes materiais já que influencia diretamente nas ramificações e, conseqüentemente, na viscosidade das resinas.

ABSTRACT

Considering the intense use of polyethylene for many applications, it is necessary to evaluate the microstructure of this material and its influences in processing and final application. Given this context, it was evaluated the difference in microstructure in a high density polyethylene (used for plastic bags) produced in the gas phase technology, but in different industrial plants using Chromium catalyst. For this study, three samples of this resin were evaluated, one being produced at the industrial plant 1 and two produced in industrial plant 2. The modes of production also vary: in plant 1, the industrial mode of production is the extended dry mode, since in plant 2, there is dry and condensed mode.

Through the analyzes and the results obtained, it was identified the presence of long chain branchings (LCB) and differences in the content of these branchings among all samples. The P2 (condensation mode), and P3 (dry mode) samples produced in plant 2 have higher levels of LCB in structure than the sample P1 (extended dry mode) produced in plant 1. Moreover, the sample P2 produced in condensate mode presented the highest level of LCB among all samples.

The content of LCB in these materials influences the extrusion process. The resin P2, that has the higher level of LCB, showed 25% of increase in machine productivity and greater bubble stability when processed in blown film extruder. However, it needs to be studied the influence of the amount of LCB in mechanical properties.

Thus, it is possible to conclude that the same resins produced in different industrial units, even if they have the same technology, have differences in microstructure and this influences the processing of these materials since it directly influences in the branchings and, consequently, in the viscosity of the resin .

1. INTRODUÇÃO

O plástico está presente na vida de todos das mais diversas maneiras. As aplicações mais facilmente identificadas pelo público são as de embalagens, utensílios médicos, higiene, lazer, tecnologia e segurança. O plástico tem se mostrado imprescindível, pois pode ser moldado em praticamente qualquer forma. Entre os principais benefícios trazidos pelo material podemos destacar a praticidade, durabilidade, design, tecnologia, sustentabilidade e o custo dos produtos. O plástico é leve, maleável, 100% reciclável, além de durável, reutilizável e resistente. Para aproveitarmos ao máximo todos os atributos deste material, a melhor postura é o consumo responsável, a reutilização e a reciclagem. Com o plástico, foi possível o desenvolvimento de novas tecnologias para computadores, celulares e materiais hospitalares, o que reduz significativamente o risco de contaminação. Além disso, o desenvolvimento de órgãos artificiais e próteses de plástico reduziu muito o custo destes materiais. Muitas peças dos carros, metrô e aviões têm plástico em sua confecção e, se não fosse por ele, estes meios de transporte seriam mais pesados, gastariam mais combustível e a emissão de gases de efeito estufa seria maior. As residências têm muitos itens plastificados, como janelas, portas, divisórias, pisos, revestimentos e tinta de parede (1).

Outra grande vantagem dos plásticos é sua leveza, proporcionando grande economia no transporte das mercadorias. As embalagens de plástico descartadas reduzem o peso dos resíduos, diminuem o custo de coleta e destinação final e não apresentam riscos de manuseio (2).

Com relação à produção, de janeiro a setembro de 2013 o setor de transformados plásticos cresceu 2,2% em relação ao mesmo período do ano anterior, sustentado pelo expressivo crescimento na produção de laminados, que apresentou aumento de 7,6%. Por outro lado, o segmento de embalagens apresentou queda de 0,4% no mesmo período, explicada pela queda no setor de alimentos. Quando observado o comportamento do setor de transformados plásticos em setembro, em relação ao mês anterior, registra-se redução global de 2%, com uma queda de 5,6% na produção de embalagens e 2,4% na produção de artefatos diversos. O subsetor da transformação que apresentou alta na produção em setembro foi o setor de laminados plásticos. As influências positivas na indústria foram registradas em: veículos automotores (6,2%), outros equipamentos de

transporte (8,6%) e perfumaria, sabões, detergentes e produtos de limpeza (8,4%), sendo setores que demandam peças plásticas – nos dois primeiros casos – e frascos e embalagens – no terceiro caso – no seu processo de produção. Na indústria brasileira de transformação, observou-se crescimento de 2% no acumulado de janeiro a setembro de 2013, assim como a indústria geral que também apresentou crescimento no período, alcançando 1,6% de aumento (3).

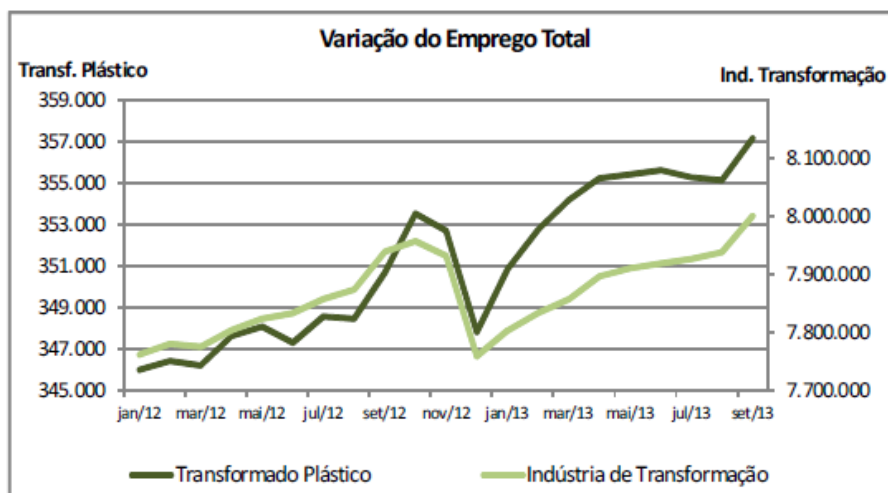
A Tabela 1 mostra os dados de desempenho de alguns indicadores de produção do setor de transformados plásticos comparado com o desempenho da Indústria de transformação brasileira.

Tabela 1. Indicadores de produção.

	Variação (%)		
	Jan/Set12 – Jan/Set13	Mensal (Jul- Ago/13)	Acumulado (Ago/12 – Ago/13)
Setor Plástico	2,20	-2,08	2,17
Laminados	7,67	8,92	4,23
Embalagens	-0,39	-5,64	0,27
Artefatos diversos	2,71	-2,43	3,65
Indústria Geral	1,64	-3,71	1,13
Indústria Transformação	2,03	-3,74	1,41

Fonte: PIM-PF - IBGE

De janeiro a setembro de 2013 foram geradas 9,3 mil novas vagas de emprego no setor de transformados plásticos no Brasil, apresentando crescimento de 39% em relação ao mesmo período do ano anterior. A indústria de transformação, no mesmo período, gerou 242,1 mil vagas em relação ao acumulado de janeiro a setembro de 2012, revelando acréscimo de 14% na geração de vagas. O setor de plástico permanece com participação de 4% nos empregos da indústria de transformação (3). A Figura 1 mostra a comparação da geração de empregos no setor plástico x indústria de transformação.

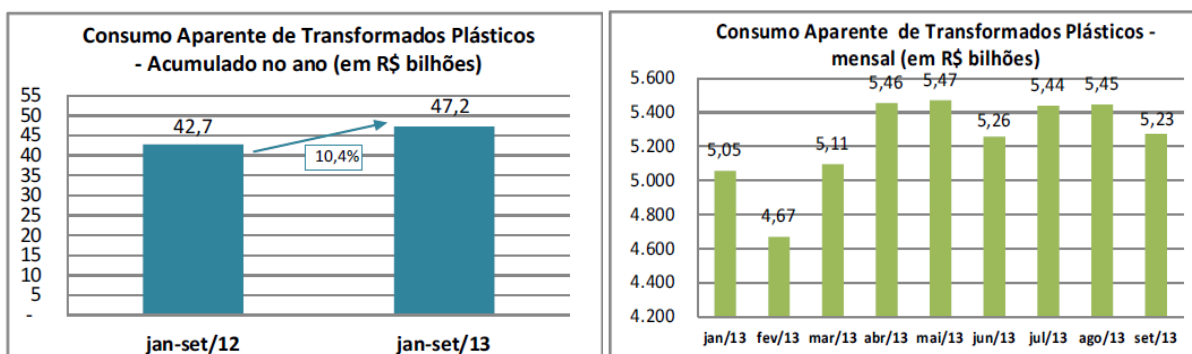


Fonte: RAIS e CAGED / MTE.

Figura 1. Variação de emprego no setor plástico x indústria de transformação.

De janeiro a setembro de 2013 o consumo aparente brasileiro de transformados plásticos foi de R\$ 47,2 bilhões, valor 10,4% maior que o consumido no mesmo período de 2012. Apenas no mês de setembro/13 o consumo aparente foi de R\$ 5,2 bilhões. Em relação ao mesmo mês do ano anterior, o crescimento foi de 4,3%.

Nos primeiros nove meses do ano de 2013, a parcela de transformados plásticos importados representou 13,7% do consumo desses produtos no Brasil. Já as exportações foram o destino de 6,3% do volume produzido pelo setor no país. Este é o maior percentual exportado pelo setor em todo ano (3). A Figura 2 representa o consumo de transformados plásticos no Brasil.



Fonte: PIA Empresa e PIM-PF - IBGE. Sistema ALICE – MDIC

Figura 2. Consumo de transformados plásticos no Brasil.

O polietileno (PE) está entre os polímeros mais utilizados atualmente. Possui excelente resistência química e elétrica, baixo coeficiente de fricção e é fácil de processar. São classificados de acordo com a densidade e, a partir disso, possuem três classificações: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) (4). Esta classificação está relacionada com a quantidade de ramificações presentes na macromolécula e como elas estão distribuídas ao longo da cadeia.

O PEAD lidera as capacidades de polietilenos no Brasil. O potencial brasileiro de PEAD está na faixa de 2 milhões de toneladas/ano. Na visão do consumo desse termoplástico por processo de transformação, sopro e filmes mobilizam participação da ordem de 80%, complementada por injeção, extrusão rígida e ráfia (5).

No campo de PEBDL, a capacidade brasileira supera a marca de 1,6 milhões de toneladas/ano. Praxe global, o reduto brasileiro de PEBDL é liderado por larga margem, cerca de 80% de participação, por embalagens flexíveis, em geral em mistura com teores menores da resina de baixa densidade (PEBD) (5).

Produzido no Brasil desde 1958 com cerca de 80% do consumo centrado em filmes, o PEBD é o único tipo de PE sem expansão prevista em sua capacidade no Brasil. A capacidade brasileira de PEBD é calculada em 805.000 toneladas/ano. Esse termoplástico tem sido deslocado da mira dos investidores por desvantagens perante PEBDL, a exemplo do maior consumo de energia elétrica em sua produção (5).

A estrutura molecular do polietileno influencia significativamente nas propriedades dos materiais. Atualmente, as ramificações de cadeia longa (LCB) ganharam importância nas pesquisas devido sua influência no processamento e nas características finais dos produtos obtidos. Grande parte dos estudos são feitos com resinas produzidas a partir de catalisador metalloceno através de inserções controladas de LCB no polímero. Porém, resinas produzidas a partir de catalisador Cromo também possuem ramificações de cadeia longa e, neste caso, é mais difícil ter um controle sobre sua formação. Além disso, pesquisas recentes mostraram que resinas produzidas com catalisadores Ziegler-Natta também possuem LCB (50).

Nesse sentido, este trabalho tem por objetivo realizar uma avaliação da detecção das ramificações longas em um PEAD produzido a partir de catalisador Cromo em tecnologia Fase Gás e utilizado para aplicação de filmes para sacolas e

bobinas picotadas. Além disso, será verificado porque materiais produzidos com a mesma tecnologia, porém em unidades industriais diferentes, apresentam diferentes tendências de inserção de LCB, ou seja, como as características específicas do processo influenciam na formação das LCBs.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Identificar diferenças na estrutura molecular de uma resina de polietileno de alta densidade, utilizada para produção de sacolas plásticas, produzida em unidades industriais diferentes, porém com a mesma tecnologia Fase Gás. A partir disto, verificar as causas destas diferenças e como podem influenciar no processamento destes materiais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para que o objetivo geral seja atingido, os seguintes objetivos específicos devem ser contemplados:

- Mapear diferentes modos de produção desta resina na tecnologia Fase Gás e parâmetros industriais que podem alterar a microestrutura;
- Selecionar técnicas para caracterização das resinas que identifiquem diferenças estruturais;
- Verificar como a presença de ramificações longas na cadeia polimérica pode influenciar no processamento dos polímeros;
- Identificar o mecanismo de formação de ramificações longas em tecnologia Fase Gás.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os tópicos mais importantes que abrangem este trabalho. Dentre eles, pode-se citar os materiais poliméricos de uma forma geral, com maior enfoque para os polietilenos de alta densidade (PEAD) e suas aplicações. Além disso, será abordada a microestrutura e propriedades de polímeros e seus efeitos no processamento destes materiais.

3.1 CIÊNCIA DOS POLÍMEROS (6)

A ciência dos polímeros é o ramo que trata dos princípios e conceitos básicos que suportam a Ciência e Tecnologia dos Polímeros. Também é nesta área que surgem as novas propostas de aplicações e utilizações dos polímeros visando melhoria de propriedades e sustentabilidade.

Uma cadeia polimérica é uma macromolécula formada a partir de unidades de repetição (meros) unidas por ligações químicas covalentes. Por outro lado, as distintas cadeias poliméricas, ou segmentos de uma mesma cadeia, se atraem por forças secundárias fracas, ditas intermoleculares.

O processo de cristalização de polímeros difere dos sólidos cristalinos convencionais devido à natureza peculiar de este se apresentar na forma de longas cadeias poliméricas. Os domínios cristalinos, chamados “cristalitos”, são muito menores do que os cristais normais, contêm muito mais imperfeições, e estão interconectados com as regiões amorfas, não havendo uma divisão clara entre as regiões cristalinas e amorfas. Além disso, uma completa transformação para o estado cristalino é muito difícil, porque normalmente apenas uma parte da molécula adota a conformação ordenada necessária.

A capacidade de cristalização dos polímeros é função de suas características estruturais:

- cadeias lineares ou com poucas ramificações;
- rigidez (ou flexibilidade) da cadeia principal;
- grupos laterais suficientemente pequenos;

- estereoregularidade: se houver grupos laterais que se disponham de forma regular e simetricamente ao longo da cadeia;
- ligações intermoleculares secundárias fortes, isto é, presença de grupos polares, copolimerização;
- efeitos externos ao polímero durante a cristalização: taxa de resfriamento, taxa de deformação (orientação, fluxo), presença de aditivos.

3.2 MACROMOLÉCULAS (7)

As moléculas dos polímeros tem alta massa molar e, por isso, são referidas como macromoléculas. Dentro de cada molécula, os átomos estão ligados entre si por ligações interatômicas covalentes. Para a maioria dos polímeros, estas moléculas estão na forma de cadeias longas e flexíveis, cuja espinha dorsal é constituída por um cordão de átomos de carbono; muitas vezes cada átomo de carbono se liga por ligação simples a 2 adjacentes átomos de carbono em cada lado como mostra Figura 3.

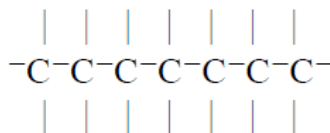


Figura 3. Ligações entre carbonos.

Estas moléculas longas são compostas de unidades estruturais denominadas unidades *meros*, que são sucessivamente repetidas ao longo da cadeia.

3.3 POLIETILENO

O PE é o polímero quimicamente mais simples, constituído por longas cadeias do monômero eteno. Devido à sua alta produção mundial, é também o mais barato. É quimicamente inerte. A Figura 4 mostra a fórmula estrutural do monômero e do polímero de polietileno (6).

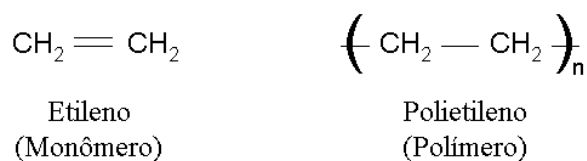


Figura 4. Fórmula estrutural do monômero e do polímero de polietileno.

O polietileno pode ser classificado em diferentes categorias baseado em sua densidade e tipo de cadeia. As propriedades do polietileno dependem significativamente de variáveis como o tamanho e o tipo de cadeias, a estrutura cristalina e a massa molar. A Figura 5 apresenta um esquema com a estrutura genérica dos polietilenos lineares e ramificados (6).

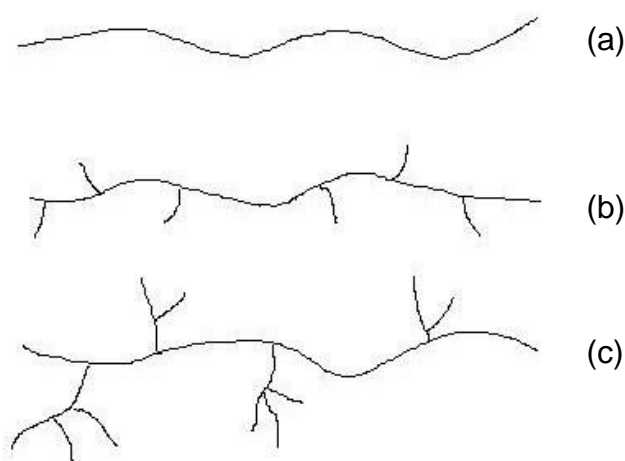


Figura 5. Representação esquemática do (a) PEAD (b) PEBDL (c) PEBD.

3.3.1 Polietileno de alta densidade

O PEAD tem uma estrutura linear, com pouca ou nenhuma ramificação. É geralmente produzido por processos Suspensão (Slurry) ou Fase Gás. Cada processo envolve relativamente baixa pressão e é catalisado por um complexo organometálico com um metal de transição. A polimerização é geralmente realizada em suspensão com um líquido ou em fase gás com o catalisador em leito fluidizado. As variações de PEAD são o de ultra alta massa molar (UHMWPE), no qual a massa molar é da ordem de 5.000.000 g/mol, e polietileno de média densidade (PEMD), no

qual alguns ramos curtos são introduzidos por copolimerização de um 1-alceno, tais como 1-buteno. O PEAD tem maior cristalinidade e, portanto, apresenta maior resistência à tração, embora a resistência ao impacto seja deficiente para muitas aplicações. O UHMWPE fornece aumento da resistência à tração devido ao maior tamanho das moléculas. O PEMD proporciona uma melhor resistência ao impacto por causa da sua cristalinidade reduzida (8).

As características mecânicas e elétricas do polietileno de alta densidade são apresentadas na Tabela 2. Enquanto as propriedades elétricas são pouco afetadas pela densidade e pela massa molar do polímero, as propriedades mecânicas sofrem uma forte influência da massa molar, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação (9).

Tabela 2. Propriedades térmicas, físicas, elétricas e mecânicas do PEAD (10).

Propriedades	Altamente linear	Baixo grau de ramificação
Densidade (g/cm ³)	0,962 – 0,968	0,950 – 0,960
Índice de refração	1,54	1,53
Temperatura de fusão (°C)	128 - 135	125 - 132
Temperatura de fragilidade (°C)	-140 a -70	-140 a -70
Condutividade térmica (W/mK)	0,46 – 0,52	0,42 – 0,44
Calor de combustão (kJ/g)	46,0	46,0
Constante dielétrica à 1 MHz	2,3 – 2,4	2,2 – 2,4
Resistividade superficial (Ω)	10 ¹⁵	10 ¹⁵
Resistividade volumétrica (Ω.m)	1017 - 1018	1017 - 1018
Resistência dielétrica (kV/mm)	45 - 55	45 - 55
Ponto de escoamento (MPa)	28 - 40	25 - 35
Módulo de tração (MPa)	900 - 1200	800 - 900
Resistência à tração (MPa)	25 - 45	20 - 40
Alongamento (%)		
No ponto de escoamento	5 - 8	10 - 12
No ponto de ruptura	50 - 900	50 - 1200
Dureza Brinell	60 - 70	50 - 60
Resistência ao cisalhamento (MPa)	20 - 38	20 - 36

O PEAD é utilizado em diferentes segmentos da indústria de transformação de plásticos, abrangendo os processamentos de moldagem por sopro, extrusão e moldagem por injeção.

Pelo processo de injeção, o PEAD é utilizado para a confecção de baldes e bacias, bandejas para pintura, banheiras infantis, brinquedos, conta-gotas para bebidas, jarros d'água, potes para alimentos, assentos sanitários, bandejas, tampas para garrafas e potes, engradados, bóias para raias de piscina, caixas d'água, entre outros. Enquanto que pelo processo de sopro, destaca-se a utilização na confecção de bombonas, tanques e tambores de 60 a 250 litros, onde são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos, frascos e bombonas de 1 a 60 litros, onde são embalados produtos que requeiram alta resistência ao fissuramento sob tensão, como: embalagens para detergentes, cosméticos e defensivos agrícolas, tanques para fluido de freio e outros utilizados em veículos e na confecção de peças onde é exigido um produto atóxico, como brinquedos. Por extrusão, é aplicado em isolamento de fios telefônicos, sacos para congelados, revestimento de tubulações metálicas, polidutos, tubos para redes de saneamento e de distribuição de gás, emissários de efluentes sanitários e químicos, dutos para mineração e dragagem, barbantes de costura, redes para embalagem de frutas, fitas decorativas, sacos para lixo e sacolas de supermercados (11). A Figura 6 ilustra algumas aplicações do PEAD.



Figura 6. Aplicações do PEAD (a) sacolas (b) bombonas e (c) tubos de gás.

3.3.2 Polietileno de baixa densidade linear

O PEBDL é um copolímero de etileno e 1-alceno, normalmente 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. Estes polímeros têm densidades na faixa de 0,915-0,930 g/cm³ e contém 2-7% (m/m) ou cerca de 1-2% mol/mol de 1-alceno. Eles são polimerizados utilizando catalisadores Ziegler-Natta, Cromo ou Metaloceno e podem ser produzidos com um processo em fase gasosa ou em suspensão.

Uma vez que a temperatura de ebulição do 1-octeno é elevada para o processo de fase gasosa, o processo em suspensão pode ser utilizado. A composição de comonômeros tem uma distribuição ampla, de modo que algumas moléculas, ou segmentos de moléculas, têm poucas ramificações, enquanto outras têm muitas ramificações. As propriedades do PEBDL tendem a estar entre aquelas do PEBD e PEAD: as propriedades mecânicas dependentes de cristalização são melhoradas, mas o processamento é inferior ao do PEBD (12).

A estrutura molecular do PEBDL é essencialmente linear devido ao tipo de catalisador usado. Sua cristalinidade, embora muito menor que a do PEAD, é maior do que a do PEBD. Essa maior cristalinidade em adição à linearidade das cadeias poliméricas, afetam positivamente as propriedades mecânicas dos filmes sem causar decréscimo em suas características óticas. Comparado ao PEAD, o PEBDL apresenta resistência à tração e dureza mais baixas, conforme aumenta o teor de ramificações, e exibe maior resistência ao impacto e ao rasgo (11). A Tabela 3 abaixo mostra as propriedades mecânicas dos filmes de PEBDL.

Tabela 3. Características mecânicas de filmes de PEBDL (13).

Propriedade	PEBDL
Resistência à tração (ASTM D882) (MPa)	37
Tensão na ruptura (MPa)	11
Alongamento na ruptura (%)	630
Resistência ao rasgo (ASTM D1938) (gF)	10,5

O PEBDL é um termoplástico com elevada capacidade de selagem a quente, sendo muito utilizado em embalagens de gêneros de primeira necessidade, substituindo o PEBD em várias aplicações. É utilizado em filmes para uso industrial, fraldas descartáveis e absorventes. A extrusão de filmes tubulares fornece materiais

para embalagem de aves e de pão. Em misturas com PEAD ou com PEBD, o PEBDL é utilizado em sacaria industrial, embalagem para ração animal e filme agrícola (11). A Figura 7 ilustra algumas aplicações do PEBDL.



Figura 7. Aplicações do PEBDL (a) sacaria de pet food e (b) embalagens para pão.

3.3.3 Polietileno de baixa densidade

O PEBD tem propriedades reológicas que são adequadas para a produção de filmes soprados. Sua estrutura apresenta ramificações longas e muitas ramificações curtas. A massa molar é relativamente baixa, e possui uma larga distribuição de massa molar. A resistência do fundido e a viscosidade zero do PEBD melhoram o processamento. O filme tem baixa resistência à tração, mas boa resistência ao impacto. Possui boa claridade e brilho devido à baixa cristalinidade. O processo ocorre via polimerização radicalar em alta pressão em reator tubular ou autoclave (14). A Tabela 4 mostra as propriedades físicas dos PEBD.

Tabela 4. Propriedades físicas dos PEBD (10).

Propriedade	PEBD
Densidade (ASTM D792) (g/cm ³)	0,912 – 0,925
Temperatura de fusão cristalina (°C)	102 - 112
Índice de refração (ASTM D542)	1,51 – 1,52
Tração no escoamento (ASTM D638) (MPa)	6,2 – 11,5
Alongamento no escoamento (ASTM D638) (%)	100 - 800
Resistência à tração (ASTM D638) (MPa)	6,9 - 16
Alongamento máximo (ASTM D638) (%)	100 - 800
Módulo elástico (ASTM D638) (MPa)	102 – 240
Dureza, Shore D (ASTM D676)	40 - 50

O PEBD pode ser processado por extrusão, moldagem por sopro e moldagem por injeção. Assim sendo, é aplicado como filmes para embalagens industriais e agrícolas, filmes destinados a embalagens de alimentos líquidos e sólidos, filmes laminados e plastificados para alimentos, embalagens para produtos farmacêuticos e hospitalares, brinquedos e utilidades domésticas, revestimento de fios e cabos, tubos e mangueiras (11). A Figura 8 ilustra algumas aplicações dos PEBD.



Figura 8. Aplicações dos PEBD (a) revestimento de fios e cabos e (b) mangueiras.

3.4 POLIETILENO PARA APLICAÇÃO DE FILMES

Os filmes são importantes por exibirem propriedades de barreira para qualquer contaminante que possa tentar entrar, ou quaisquer substâncias desejáveis que podem tentar sair, através do filme. Esta propriedade é a resistência à difusão. Uma vez que um filme é muito fino, ele deve ter elevadas propriedades mecânicas, como resistência à tração, resistência ao impacto e resistência ao rasgo. As propriedades mecânicas geralmente dependem da estrutura molecular, massa molar e distribuição de massa molar. A visibilidade através de um filme muitas vezes também é importante (15).

O processamento de filmes é feito por meio de extrusão da massa fundida, de modo que a reologia do material fundido deve ser adequada para o processo de fabricação. O comportamento reológico é controlado por meios químicos, como estrutura, massa molar e ramificações longas. A maneira na qual o filme é extrudado, estendido e solidificado vai controlar a microestrutura e, portanto, muitas das propriedades.

Um resumo das diferentes resinas utilizadas na fabricação de filme é fornecido na Tabela 5 (14).

Tabela 5. Estrutura e propriedades das poliolefinas utilizadas na fabricação de filmes.

Poliolefina	Comonômero	Densidade	Método de preparação	Propriedades mecânicas
PEAD	Ausente ou em baixa quantidade	0,94 – 0,96	Ziegler Natta ou Cromo	Alta resistência à tração, intermediária resistência ao impacto.
PEBD	Ramificações aleatórias curtas e longas	0,91	Radical, com reator autoclave ou tubular	Boa resistência ao impacto.
PEBDL	1-buteno 1-hexeno 1-octeno	0,91 – 0,93	Ziegler Natta Metaloceno Cromo	Intermediária força de elasticidade.
VLDPE	1-buteno 1-hexeno 1-octeno	0,89 – 0,91	Metaloceno	Resistência elástica, alta transparência.
VLDPE com ramificações longas	1-buteno 1-hexeno 1-octeno	0,89 – 0,91	Geometria específica (único sítio ativo)	Resistência elástica, moderada força.
ULDPE	1-buteno 1-hexeno 1-octeno	<0,89	Metaloceno	Elastômero, baixa resistência à tração, baixo módulo.

3.4.1 Processamento de filmes de PEAD

O processamento de filmes de PEAD ocorre por extrusão tubular. O processo de extrusão envolve uma série de eventos que afetam a estabilidade e consistência do extrudado. A matriz tem forma anelar e produz um tubo de polímero. O tubo é inflado pela pressão do ar injetado dentro da matriz. Este processo fornece orientação do polímero. O tubo passa através de zonas de ar frio, que solidifica o polímero

e controla a cristalização (16). A Figura 9 demonstra o formato do balão em uma extrusão tubular de filme de PEAD.



Figura 9. Extrusão tubular de filme de PEAD.

Para os filmes de PEAD, as propriedades mais importantes são as de resistência ao impacto pela queda de dardo e resistência ao rasgo.

Impacto de dardo: O teste de dardo envolve um dardo caindo através de uma distância constante ou um dardo impulsionado por pressão de gás. A forma da ponta do dardo é um fator importante para o teste. A extremidade arredondada é

geralmente usada. A energia necessária para quebrar o filme é calculada a partir da energia perdida pelo dardo (14).

Resistência ao Rasgo: Filmes muitas vezes quebram em cisalhamento em vez de tensão. Um filme pode ser testado num instrumento de tração de modo que a tensão é aplicada em condições de corte. Um corte pode ser feito no filme para dirigir o rasgo. O teste de resistência ao rasgamento Elmendorf é usado para medir o desempenho de filmes e tem sido relacionado com as condições de processamento e a resistência ao impacto por queda de dardo (17).

3.5 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE PEAD

O PEAD pode ser produzido industrialmente por três diferentes processos:

1. Processo Solução
2. Processo Suspensão
3. Processo Fase Gás

A Tabela 6 abaixo mostra as diferentes condições de operação para cada processo (18).

Tabela 6. Processos e condições de reação.

	Solução	Suspensão	Fase Gás
Tipo de reator	CSTR	Loop ou CSTR	Fluidizado
Pressão (atm)	~100	30 - 35	30 - 35
Temperatura (°C)	140 – 200	85 - 110	80 - 105
Densidade (g/cm³)	0,910 - 0,970	0,930 - 0,970	0,910 - 0,970
IF (g/10 min)	0,5 – 105	<0,01 - 80	<0,01 - 200

O processo Fase Gás é um processo muito versátil em termos de abrangência de especificação de produto, considerando massa molar e densidade. É utilizado desde a década de 60 para a produção de PEAD, e desde a década de 70 para a produção do PEBDL. As resinas avaliadas neste estudo foram produzidas a partir do processo Fase Gás.

No processo fase gás, eteno e comonômero são continuamente alimentados em um leito fluidizado. Catalisador seco é adicionado ao meio reacional. O sistema de reciclo de gás tem a função de manter o leito fluidizado, promovendo a polimerização do eteno, e também remover calor do meio reacional. A temperatura de reação é geralmente inferior a 100°C e a pressão em torno de 2 MPa. O fluxo de gás no fundo do reator é a única fonte de resfriamento para controle da temperatura de reação. A taxa de produção pode ser limitada, visando manter a temperatura baixa, de modo a não tornar a resina pegajosa devido à proximidade do ponto de fusão. Um artifício para reduzir a temperatura do meio reacional e, conseqüentemente, aumentar a produtividade é resfriar o gás de reciclo até o ponto de condensação, de modo a formar um sistema líquido-sólido. Este processo envolve um hidrocarboneto líquido a ser injetado no leito para remover o calor de reação, permitindo aumento da taxa de produção. Este artifício é conhecido como “modo condensado de operação” (19).

Já o modo seco estendido também utiliza um hidrocarboneto líquido, porém não é atingido determinado grau de condensação para ser chamado de condensado.

O tempo de residência dentro do reator pode ser de horas e esta é uma das desvantagens da polimerização via fase gás. Uma transição entre resinas também pode levar horas para ocorrer. O polímero formado é extraído do reator e enviado para um vaso de purga no qual o catalisador residual é desativado e monômeros residuais são retirados. Uma das vantagens deste método é a ausência de solventes, o polímero sai na forma de pó seco. Após a remoção do residual, ocorre a granulação (19).

O processo Fase Gás é composto por um reator de leito fluidizado. Este reator é composto por duas partes principais: uma parte cilíndrica e uma parte reta (20). A parte cilíndrica está equipada com um distribuidor de gás de modo a fluidificar o conteúdo do leito. A parte reta reduz a velocidade do fluxo de gás e, conseqüentemente, desprende as partículas de polímero do gás de saída (21). A Figura 10 mostra um esquema simplificado do processo Fase Gás.

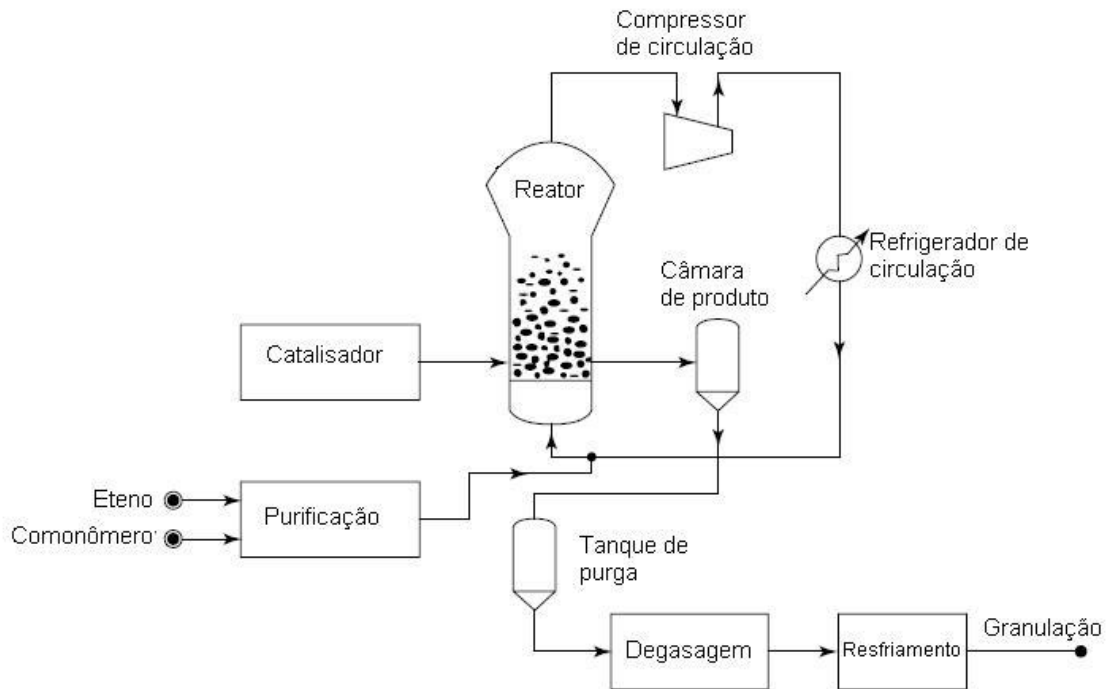


Figura 10. Esquema simplificado do processo Fase Gás (19).

3.6 RAMIFICAÇÕES DE CADEIA LONGA (LCB)

As ramificações são um aspecto importante da estrutura do polietileno. Elas podem ser curtas (Metil ou Etil) ou longas (LCB > 100 átomos de carbono) (22). A presença destas ramificações longas tem um impacto significativo sobre as propriedades do polietileno tais como cristalinidade, densidade, resistência mecânica e processabilidade (23).

Na Figura 11 abaixo, é possível visualizar os diversos tipos de ramificações.

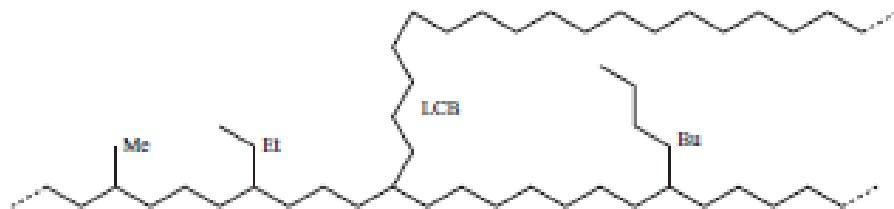


Figura 11. Ramificações em polietileno (22).

3.6.1 Métodos de quantificação de LCB

A técnica mais comum para caracterização de ramificações de cadeia longa é a Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Porém, esta técnica possui limitações tais como a não diferenciação de ramificações que tem mais de 6 carbonos, enquanto que a relevância reológica existe para aquelas ramificações que conseguem emaranhar, ou seja, tem mais de 150 carbonos ($C > 150$). Em 1999, Janzen e Colby propuseram um modelo estatístico para quantificar ramificações longas utilizando os valores de viscosidade zero e massa molar ponderal média (M_w). Este modelo pode ser aplicado tanto para resinas que utilizam catalisador cromo como catalisador metalloceno (24).

Os métodos convencionais de determinação de ramificação de cadeia longa a partir da viscosidade intrínseca em combinação com cromatografia de permeação em gel ou a partir do método de RMN são atrativos porque eles apresentam resultados em termos do número de ramificações longas pelo número de carbonos (25). Entretanto, para baixos níveis de LCB ($0,5-3/10.000C$), a razão da viscosidade intrínseca do polímero ramificado $[\eta]_B$ pela viscosidade intrínseca do polímero linear $[\eta]_L$, de mesma massa molar, é perto da unidade, dentro do erro experimental (26). A determinação de LCB em baixos níveis tem chances de erro já que uma pequena diferença na razão $[\eta]_B/[\eta]_L$ pode significar uma grande variação no número de LCB. Isto pode ser visto na Figura 12, na qual Zimm-Stockmayer determinaram $LCB/10.000C$ em função da razão de viscosidades intrínsecas $[\eta]_B/[\eta]_L$ para duas massas molares diferentes: (M) 50.000 e (M) 150.000, na faixa de polímeros lineares, isto é, quando a razão $[\eta]_B/[\eta]_L$ está perto da unidade (25).

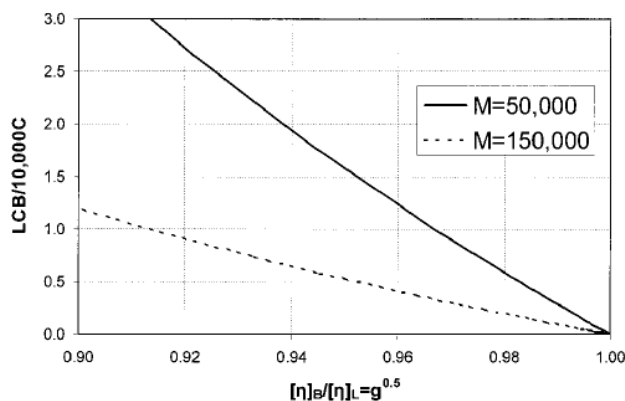


Figura 12. Método Zimm-Stockmayer para duas massas molares diferentes e para polietilenos essencialmente lineares ($[\eta]_B/[\eta]_L > 0.9$).

A detecção de LCB usando detector triplo on-line (espalhamento de luz, viscosidade intrínseca e índice de refração) pode dar informação sobre LCB como função da massa molar, ou seja, aplicando o método Zimm-Stockmayer em frações individuais de massa molar. Enquanto a sensibilidade deste método aumenta para altas massas molares, o método ainda apresenta incertezas quantitativas quando aplicado para polietilenos essencialmente lineares. Já a limitação do método de RMN é que este trata todas as ramificações alquila como iguais ou maiores que C6 e isso limita sua utilização para copolímeros com 1-octeno (25).

A grande dificuldade em comparar os métodos de quantificação de LCB via RMN e via reologia é que LCB tem um significado diferente para os dois métodos de caracterização. Para RMN, LCB corresponde a cadeias com 6 carbonos ou mais, enquanto que na reologia, LCB corresponde a $270 (=M_c/14)$ átomos de carbono ou mais (M_c sendo a massa molar crítica de emaranhamento para o polietileno) (25). Recentemente, Parkinson (27) encontrou uma mudança sistemática na análise de RMN referente ao tempo de relaxação do spin nos carbonos terminais da ramificação, quando o comprimento das ramificações está entre 6 e 16 carbonos (RMN de sólidos). Entretanto, ainda não é possível diferenciar ramificações maiores que 16 carbonos.

Vários grupos têm procurado maneiras de caracterizar baixos níveis de LCB em polietileno. Frações de polietileno de massa molar acima de 1000 kg/mol, produzidos em baixa pressão, foram estudados por Tung (28), usando espalhamento de luz, e a presença de LCB em frações de massa molar acima de 300 kg/mol foi observada por viscosidade intrínseca. Hogan (29) deduziu a presença de LCB em processo a baixa pressão (PEAD Phillips não fracionado) e notou que LCBs causam um aumento na viscosidade do fundido a baixas taxas de cisalhamento com pouco efeito sobre a viscosidade intrínseca. Servotte e DeBruille (30) detectaram LCB em amostras de PEAD pela medida direta de viscosidade intrínseca com efluentes de cromatografia de permeação em gel usando o volume hidrodinâmico como parâmetro de calibração universal. Locati e Gargani (31) propuseram uma expressão logarítmica linear envolvendo viscosidade intrínseca, viscosidade zero e tempo de relaxação para calcular um índice sensível à presença de LCB para PEBD e PEAD. Agarwal (32) caracterizou frações de PEAD industrial por espalhamento de luz, cromatografia de permeação em gel e viscosimetria e concluiu que frações de alta

massa molar contêm estruturas ramificadas. Bersted (33) demonstrou que ramificações em PEAD exibem maior aumento de viscosidade se comparado aos polietilenos lineares e descreveu esse aumento em termos de uma regra logarítmica de mistura de blendas de materiais lineares e ramificados. Hughes (34) estudou PEAD com ramificações longas devido ao tratamento com peróxido. Ele reportou que mesmo pequenas quantidades de LCB tem um grande efeito nas propriedades reológicas do PEAD para baixas frequências. Vega (35) estudou a viscoelasticidade dinâmica de polietilenos metalocênicos e polietilenos com comonômero 1-hexeno e definiu um “índice de LCB” como uma possibilidade de avaliar a presença de LCB em polietileno. Vega (36) quantificou LCB usando uma escala de viscosidade zero com massa molar média. Wood-Adams (37) e Yan (38) avaliaram o efeito da quantidade de LCB no aumento da viscosidade zero. O aumento na viscosidade zero é mais pronunciado conforme aumenta a quantidade de LCB. Youlu (39) avaliou que o teor de LCB e a distribuição de LCB pode ser determinado via GPC com detector de espalhamento de luz (SEC-MALS) utilizando o método Zimm-Stockmayer. O método SEC-MALS também pode quantificar LCB em polímeros que não podem ser caracterizados por outros métodos devido à viscosidade elevada causada pelo alto valor de massa molar ponderal média ou alto teor de LCB. Ramachandran (23) confirmou que o método de TREF (eluição por gradiente de temperatura) separa frações do polímero baseado no teor de ramificações de cadeia curta (SCB), porém também mostra evidências de esparsas quantidades de LCB. Lee et al. (40) verificou um comportamento reológico anormal durante extrusão capilar com diferentes polietilenos. Neste estudo, foram avaliados PEBDL metalocenos e, dentre eles, os que possuíam LCB em sua estrutura apresentavam este comportamento anormal. Este fenômeno pode ser utilizado para detectar LCB.

Além disso, García Franco (41) descreveu a Equação [1] abaixo para determinação do índice de ramificações longas (LCBI).

$$\text{LCBI} = \frac{\eta_o^{0,208}}{3,272[\eta]} - 1$$

[1]

Através desta equação verifica-se que o valor de LCB é maior se viscosidade zero maior $[\eta_o]$, devido ao entrelaçamento, e viscosidade intrínseca menor $[\eta]$, já que

ocorre redução do volume do novelo (41). Se $LCBI = 0$, o polietileno não tem ramificações de cadeia longa. Quanto maior $LCBI$, maior a influência que as $LCBs$ têm na reologia.

3.6.2 Influência do catalisador na formação da LCB

3.6.2.1 Catalisador Metalloceno

Em muitos casos, a formação de ramificações de cadeia longa ocorre ao acaso. Porém, diversos estudos mostram que a inserção de LCB pode ser controlada. O catalisador metalloceno é um dos catalisadores que pode produzir LCB em polietilenos com distribuição de massa molar estreita (42). Beigzadeh (43) verificou que a combinação de dois catalisadores metallocenos, na razão adequada, maximiza o número de LCB no polímero produzido. Lai (44) and Swoger (45) reportaram alguns resultados experimentais utilizando catalisador de geometria restrita em processo solução em alta temperatura com reator tanque agitado contínuo (CSTR). Este processo inclui alta concentração e baixa barreira de difusão de macromônmeros no sistema de polimerização. A existência de LCB no polímero pode melhorar a processabilidade de materiais que normalmente tem alta viscosidade, que é um fator que prejudica o processamento (46).

O mecanismo de formação de LCB pode ser visto na Figura 13 que mostra que o catalisador deve, primeiramente, produzir cadeias de polietileno com terminações vinil, ou macromônmeros, e, então copolimerizá-los com uma cadeia que está crescendo (47).

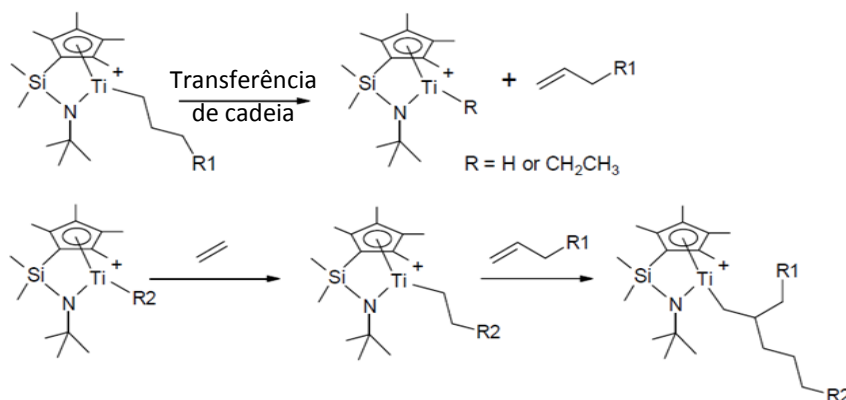


Figura 13. Mecanismo de formação de ramificação longa com catalisador metalloceno.

3.6.2.2 Catalisador Cromo

Polietilenos produzidos com catalisador Cromo contêm LCB. Foi relatado que a estrutura ramificada em polietilenos base Cromo resulta da reação de copolimerização entre eteno e macromonômero (26). A terminação de cadeia produz aproximadamente um grupo vinil no final de cada cadeia, o qual pode servir como monômero para o crescimento de outra cadeia, no mesmo sítio ativo ou em outro. Essa incorporação cria a LCB. Mesmo pequenas concentrações de LCB influenciam na elasticidade do PEAD, determinando características importantes como resistência do fundido, estabilidade de balão, taxa de inchamento e fratura de fundido (48).

3.6.2.3 Catalisador Ziegler-Natta

Acreditava-se que polietilenos produzidos com catalisador Ziegler-Natta não possuíam LCB em sua estrutura, pois tinham apenas grupos terminais saturados (49). Porém, recentemente, Youlu Y. (50) verificou a presença de LCB nesses polietilenos.

3.6.3 Influência da LCB na cristalização

Já foram realizadas investigações com relação ao efeito da presença de LCB na cristalização. Shroff (51) investigou a taxa de cristalização isotérmica de PEAD com LCB e observou que, mesmo uma pequena quantidade de LCB, aumenta significativamente a taxa de cristalização isotérmica. O grau de perfeição do cristal é fortemente influenciado pela LCB.

4. EXPERIMENTAL

Neste item serão apresentados os materiais, a metodologia em relação à preparação das amostras e a caracterização utilizada para o desenvolvimento deste estudo.

4.1 MATERIAIS

As características dos polímeros de PEAD utilizados neste trabalho estão descritas na Tabela 7 abaixo. As amostras possuem mesma especificação, porém foram produzidas em unidades industriais diferentes e/ou em modos de operação diferentes.

Tabela 7. Características dos PEAD utilizados.

Identificação do PEAD	Comonômero	Catalisador	Modo de Produção	Unidade industrial	Índice de Fluides (g/10min)	Densidade (g/cm ³)
P1	Buteno	Cromo	Seco estendido	1	0,45	0,948
P2	Buteno	Cromo	Condensado	2	0,45	0,948
P3	Buteno	Cromo	Seco	2	0,45	0,948

4.2 METODOLOGIA

As amostras avaliadas neste estudo foram caracterizadas no formato de grânulos (pós extrusão) com o objetivo de diferenciá-las com relação à microestrutura e propriedades reológicas e, com estes resultados, predizer diferenças no processamento e propriedades mecânicas.

4.2.1 Caracterização das resinas

Todas as amostras foram caracterizadas de acordo com as técnicas de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Temperatura de Amolecimento (VICAT), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Varredura de Elementos por Fluorescência de Raio X (FRX), Teor de Antioxidantes via Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC), Ressonância Magnética Nuclear (RMN), Reometria Capilar e

Reologia em Reômetro Rotacional com variação de frequência (DSR). Além disso, foram medidos o Índice de Fluidez (IF) e Densidade das amostras avaliadas.

4.2.1.1 Cromatografia de Permeação em Gel

O princípio desta técnica se baseia em preparar uma solução diluída do polímero que é bombeada através de uma coluna empacotada com esferas microscópicas. Essas esferas possuem diferentes tamanhos de poros na superfície que englobam as macromoléculas. As moléculas maiores podem apenas penetrar em uma pequena fração dos poros e são rapidamente eluídas da coluna. Por outro lado, as moléculas menores encontram uma maior quantidade de poros acessíveis que impedem sua passagem em torno da coluna (52). Ou seja, quanto menor a molécula, mais tempo ela vai levar para passar pela coluna cromatográfica, conforme representado na Figura 14.

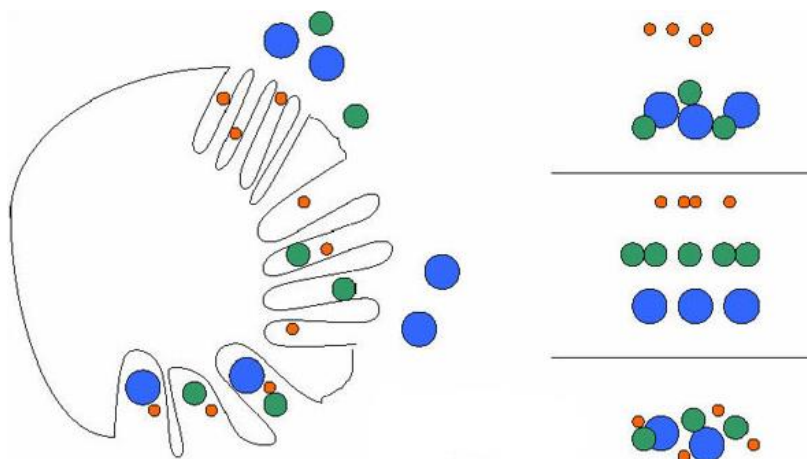


Figura 14. Representação do princípio do método de GPC.

Esta análise resulta em um cromatograma com a distribuição da massa molar e, também expressa os valores de massa molar média, conforme Figura 15.

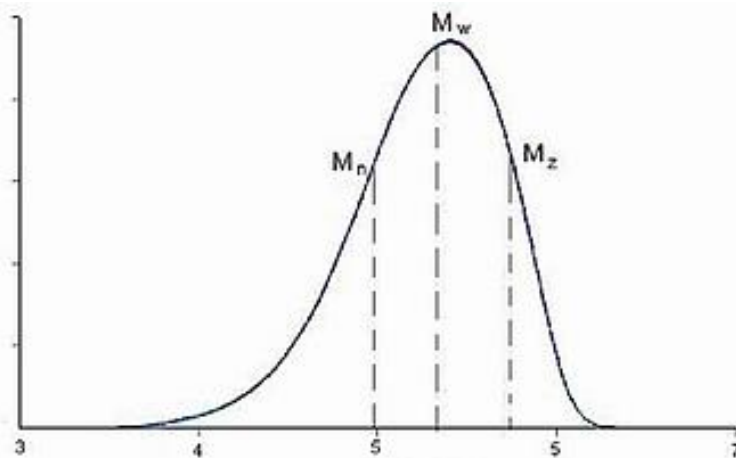


Figura 15. Curva de distribuição de massa molar.

As massas molares médias são calculadas conforme mostra Tabela 8 abaixo.

Tabela 8. Determinação das massas molares médias (52).

Massa molar média	Equação	Princípio
Massa molar numérica média (Mn)	$M_n = (\sum M_i N_i) / \sum N_i$	Mais sensível às cadeias de baixa massa molar
Massa molar ponderal média (Mw)	$M_w = (\sum M_i^2 N_i) / (\sum M_i N_i)$	Maior ênfase as cadeias de alta massa molar
Massa molar média Z (Mz)	$M_z = (\sum M_i^3 N_i) / (\sum M_i^2 N_i)$	Ainda maior ênfase as cadeias de alta massa molar

M_i = massa molar das cadeia na fração i

N_i = número de cadeias na fração i

A massa molar das resinas de polietileno tem um efeito importantíssimo nas propriedades mecânicas, como resistência ao impacto, e também na viscosidade.

O equipamento utilizado nesta análise foi um cromatógrafo líquido Polymer modelo PL 220 dotado de um detector de índice de refração e um detector viscosimétrico. A análise foi realizada com as colunas Waters HT 3, 4, 5 e 6, o fluxo no cromatógrafo foi de 1 ml/min e o tempo total de análise foi de 60 minutos. O solvente utilizado foi triclorobenzeno (TCB). Para calibração do equipamento utilizaram-se uma série de padrões monodispersos de poliestireno. Para checagem

da curva de calibração, foi utilizado um padrão polidisperso de polietileno NBS 1475. A norma utilizada foi a ISO 16.014.

4.2.1.2 Temperatura de amolecimento (VICAT)

A temperatura de amolecimento Vicat é a temperatura na qual uma agulha de extremidade plana penetra um corpo de prova em uma profundidade de 1 mm sob uma carga específica. A temperatura reflete o ponto de amolecimento. Este ensaio é importante quando o material for utilizado em uma aplicação que o submete a altas temperaturas. O equipamento utilizado foi o CAST HDT300 VICAT e a norma utilizada para realização deste ensaio foi a ASTM D1525.

4.2.1.3 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Técnica utilizada para determinação de características térmicas do polímero que são importantes para a determinação da aplicação final e também para investigação da morfologia. Os valores determinados são obtidos a partir da medida da capacidade calorífica de uma amostra em função da sua temperatura enquanto aquece ou resfria. Os resultados são apresentados em termos do fluxo de calor em função da temperatura em um gráfico chamado termograma. Os picos endotérmicos e exotérmicos correspondem, respectivamente, ao processo de fusão e cristalização, enquanto mudanças graduais refletem transições do material como a transição vidro-borracha (52).

A Figura 16 abaixo mostra uma curva de DSC característica indicando as curvas de cristalização e fusão e também o ponto onde ocorre a transição vítrea.

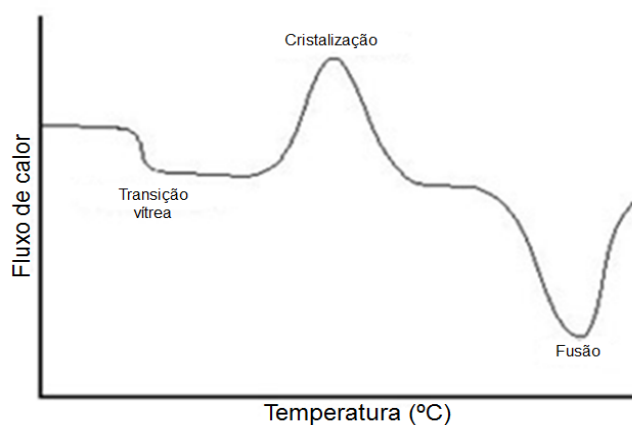


Figura 16. Gráfico de DSC genérico.

O equipamento utilizado foi o DSC Q100 TA Instruments e as normas utilizadas foram ASTM E793 e ASTM E794. A quantidade de amostra utilizada nesta análise varia de 5 a 7 mg e a temperatura vai de -20°C a 200°C com taxa de aquecimento e resfriamento de 10°C/min.

4.2.1.4 Varredura de Elementos por Fluorescência de Raio X (FRX)

É um instrumento muito eficaz na determinação de informações qualitativas e quantitativas com relação aos elementos químicos presentes em uma amostra polimérica.

O equipamento utilizado foi o S4 Explorer WD-XRF N7720 e a norma foi a ASTM D6247. As amostras em grânulos e filmes são prensadas como disco. Amostras de PE são prensadas à temperatura de 180°C e para análise semi-quantitativas a espessura é de 6 mm.

4.2.1.5 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC)

Cromatografia é um método físico-químico de separação dos componentes de uma mistura, realizada através da distribuição destes componentes entre duas fases, que estão em contato íntimo. Uma das fases permanece estacionária enquanto a outra se move através dela. Durante a passagem da fase móvel (FM) sobre a fase estacionária (FE), os componentes da mistura são distribuídos entre as duas fases, de tal forma que cada um dos componentes é seletivamente retido pela FE, resultando em migrações diferenciais entre componentes.

A técnica de HPLC usa colunas metálicas e FM pressurizada, obtida com auxílio de bombas de alta pressão, para permitir uma vazão mais rápida da FM. É uma técnica poderosa para a separação de uma mistura em seus componentes e tem tido aplicações ilimitadas em todos os ramos da ciência: nas químicas ambiental, analítica, orgânica, inorgânica, físico-química e nas áreas farmacêutica, biológica, médica, toxicológica, industrial, etc. A técnica baseia-se na capacidade de uma coluna cromatográfica, recheada com a FE, em separar os componentes da amostra, que se encontram dissolvidos na FM e passam através da coluna. Pode ser usada qualitativamente para determinar o número de compostos presentes em uma amostra ou quantitativamente, determinando a concentração dos compostos. A

fase móvel é, normalmente, uma mistura binária de solventes, a fim de obter a seletividade desejada e deve ter alta pureza, como um solvente de grau cromatográfico, permitindo realizar análises de alta detectabilidade. Impurezas na fase móvel podem absorver e elevar a linha de base, diminuindo a detectabilidade para os componentes da amostra. Em cromatografia líquida de alta eficiência trabalha-se na faixa dos microlitros (μL) (53). A Figura 17 ilustra um cromatógrafo líquido de alta eficiência.

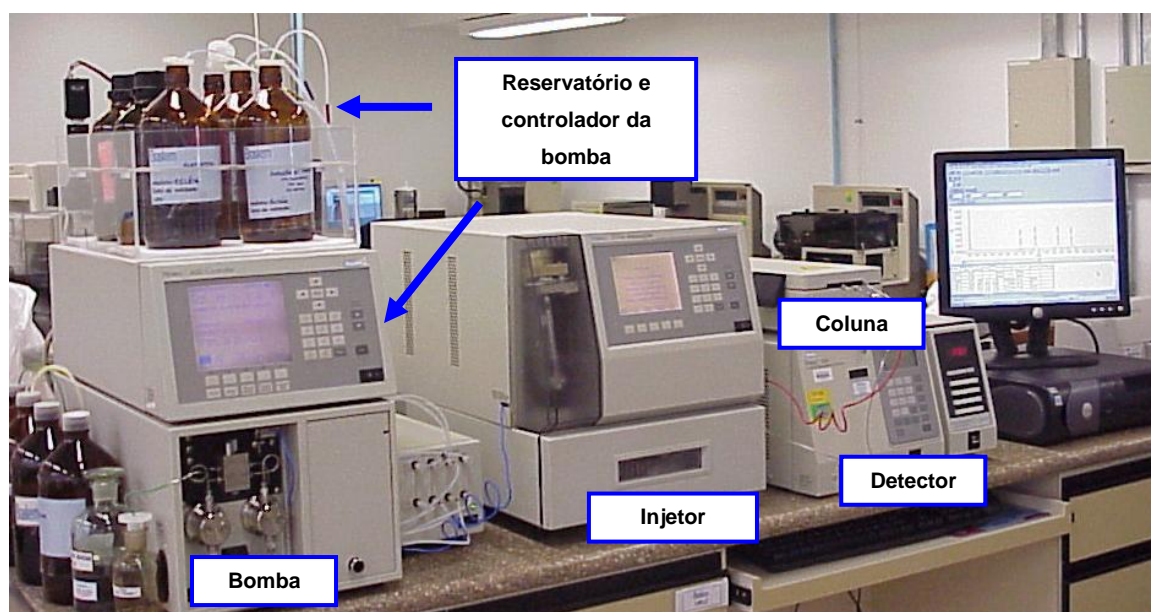


Figura 17. Cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC).

O equipamento utilizado nesta análise é da marca WATERS com bomba quaternária modelo 600, injetor automático modelo 717 plus e detector de ultravioleta modelo 2489. A fase móvel utilizada é composta de 80% acetonitrila e 20% metanol e o solvente de extração utilizado foi ciclohexano. A análise foi realizada com fluxo no cromatógrafo de 1,5 ml/min. A temperatura da coluna é mantida a 30°C e a coluna utilizada foi a C18.

4.2.1.6 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Técnica baseada no fato de que núcleos com spin diferente de zero possuem uma magnetização resultante ao ser aplicado um campo magnético. No caso do polietileno, os núcleos de hidrogênio e carbono-13 respondem ao campo aplicado. A intensidade de cada pico de RMN é diretamente proporcional ao número de átomos

que contribui para isso. A análise pode ser realizada no estado sólido, amolecido ou em solução. A melhor opção para verificar estrutura molecular é com a amostra em solução (52).

Ressonância magnética nuclear por hidrogênio: pode ser utilizada para identificar qualitativamente as espécies químicas diretamente ligadas às moléculas de polietileno e, também, a presença de vários aditivos. Além disso, a integral de cada pico é diretamente proporcional ao número de núcleos presentes o que permite a determinação da concentração das espécies identificadas (52).

Ressonância magnética nuclear por carbono-13: fornece mais detalhes sobre a estrutura molecular. Frequentemente usado para determinar o tipo e a concentração de comonômeros e também a distribuição dos comonômeros ao longo da cadeia (52).

As amostras foram analisadas por RMN de ^{13}C . O equipamento utilizado foi um Varian WB400 operando à frequência de 100 MHz para carbono 13, utilizando uma sonda de 5 mm com detecção direta. O ângulo de pulso utilizado foi de 74° com tempo de aquisição de 1,3 s e 10 s de período entre pulsos. A temperatura utilizada para análise foi 120°C . Foram pesados 50 mg de polímero e adicionado 1 mL de tetracloroetano- d_2 .

4.2.1.7 Reometria Capilar

A medida de vazão em um tubo em função da pressão é a técnica mais utilizada para o estudo das propriedades reológicas de polímeros fundidos, sendo o tipo de fluxo mais fácil de ser obtido em laboratório. Esse tipo de fluxo é chamado de fluxo capilar quando um tubo de raio pequeno é utilizado, a fim de minimizar os efeitos de aquecimento por dissipação viscosa e, também, os efeitos inerciais. O fluxo capilar é um exemplo de fluxo parcialmente controlável; longe da entrada, onde o fluxo está completamente desenvolvido, as linhas de fluxo são sempre paralelas ao eixo do tubo, mas o perfil de velocidades dependerá da natureza reológica do fluido. Geralmente, as medidas feitas com reômetros capilares estão limitadas a taxas de cisalhamento médias e elevadas (acima de 10 s^{-1}); portanto, para obter o patamar Newtoniano na curva de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento é necessário o uso de outra técnica de medida, como, por exemplo, a reometria de placas

paralelas. No entanto, como as taxas de cisalhamento desenvolvidas no processamento de polímeros são elevadas, o uso dessa técnica de medida é bastante útil para avaliar a viscosidade do material durante o processamento.

A Figura 18 mostra o esquema de um reômetro capilar. O polímero que está em repouso no reservatório, ou barril, é empurrado por um pistão através de um tubo capilar de raio R_c e comprimento L_c . Neste capilar, pode-se considerar que o fluxo está em regime permanente de cisalhamento. Logo, o valor absoluto da tensão de cisalhamento na parede está relacionado à pressão ao longo do comprimento do capilar. (54)

O equipamento utilizado foi o Reômetro Capilar Gottfert modelo Rheo-tester 2000 e a norma foi a ASTM D3835. A análise é realizada com o polímero em forma de grânulos e a temperatura foi mantida a 200 °C.

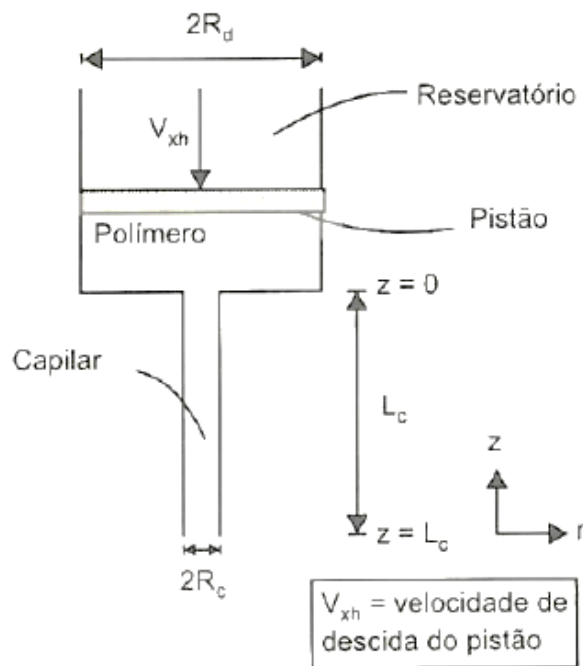


Figura 18. Esquema de um reômetro capilar.

4.2.1.8 Reômetro Rotacional com variação de frequência (DSR)

Em uma varredura de frequência, medidas são realizadas em diferentes frequências oscilatórias, em temperatura e amplitude de oscilação constante. Neste modo é possível obter a dependência dos módulos de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') e da viscosidade complexa (η^*) em relação à frequência.

O equipamento utilizado foi o Anton Paar MCR101/501 e a análise é feita utilizando uma referência para comparação. O corpo de prova para esta análise deve estar prensado e a temperatura foi mantida a 190 °C.

4.2.1.9 Índice de Fluidez (IF)

O índice de fluidez de uma resina é a massa em gramas de polímero que extrusa de um capilar sob uma carga fixa. Esse valor reflete no comportamento do fluxo do polímero fundido. O valor de IF é influenciado pela massa molar média, distribuição de massa molar e quantidade de ramificações de cadeia longa (52).

A Figura 19 mostra o esquema de um plastômetro que é o equipamento utilizado para obter a medida de IF. Para este estudo, utilizou-se o equipamento Instron CAST MF 30, a norma utilizada foi a ASTM D 1238 e o ensaio foi feito com duas massas: 5 kg e 21,6 kg.

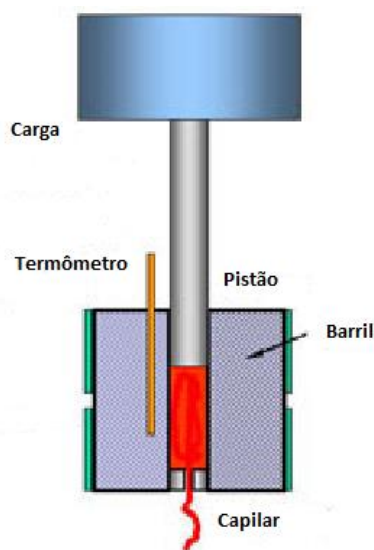


Figura 19. Ilustração de um plastômetro.

4.2.1.10 Densidade

A densidade é um dos métodos mais antigos utilizado para determinar o grau de cristalinidade de polietilenos. Sua importância é evidente devido ao fato de que resinas comerciais de polietileno são divididas em alta densidade, baixa densidade e baixa densidade linear. A determinação do grau de cristalinidade se baseia em duas premissas: a morfologia do polietileno possui duas fases e a densidade de cada fase é uniforme. Esta teoria é baseada em um modelo que separa a zona cristalina

(ordenada) da zona de desordem (amorfo). O grau de cristalinidade afeta diretamente a densidade (52).

A densidade do polietileno é sensível à pequenas mudanças na morfologia e é facilmente medido com alto grau de precisão. Pode ser diretamente medida por métodos de flutuação conhecidos como coluna gradiente (ASTM D1505) ou deslocamento de líquido (ASTM D792). A técnica utilizada neste estudo foi a ASTM D792 que é mais automatizada, eliminando possíveis erros de operação. O equipamento utilizado foi o Toyoseiki Densimetry-H.

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão relatados os resultados obtidos durante a pesquisa e será feita a análise crítica destes através de embasamentos bibliográficos.

5.1 DADOS BÁSICOS DAS AMOSTRAS

A Tabela 9 abaixo mostra os dados de Índice de Fluidez das três amostras realizado com 5 kg e 21,6 kg. Pode-se verificar que a amostra P3 apresenta maior IF com 5 kg, o que indica que esta amostra pode ter maior quantidade de cadeias de baixa massa molar. Para o resultado de IF com 21,6 kg, a amostra P2 apresenta o maior valor, o que indica menor quantidade de cadeias de alta massa molar. A razão do $IF_{21,6}/IF_5$, denominado como Flow Rate Ratio (FRR) é um indicativo da distribuição de massa molar do material (52). Neste caso, a amostra P2 foi a que apresentou maior FRR, logo tem uma distribuição de massa molar mais larga em relação às outras amostras.

Tabela 9. Resultados de Índice de Fluidez das amostras avaliadas.

Produtos / Características	IF_5 (g/10min)	Especificação IF_5 (g/10min)	$IF_{21,6}$ (g/10min)	$IF_{21,6}/IF_5$
P1	0,40	0,30 – 0,60	10,4	26
P2	0,39	0,30 – 0,60	12,1	31
P3	0,47	0,30 – 0,60	10,3	22

A Tabela 10 mostra os resultados de densidade e Vicat para as três amostras. Embora os valores das densidades sejam similares, pode ser observado que a amostra P1 apresentou menor valor, o que poderia estar indicando uma maior incorporação de comonômero, ou seja, maior quantidade de ramificações curtas.

Com relação aos resultados do ensaio de Vicat, que indica o ponto de amolecimento, observa-se que todas as amostras apresentaram valores semelhantes.

Tabela 10. Resultados de densidade e Vicat das amostras avaliadas.

Produtos / Características	Densidade (g/cm ³)	Especificação Densidade (g/cm ³)	Temperatura de Amolecimento Vicat (°C)
P1	0,947	0,946 – 0,950	124
P2	0,949	0,946 – 0,950	124
P3	0,949	0,946 – 0,950	126

5.2 CONDIÇÕES DE SÍNTESE

A Tabela 11 mostra alguns parâmetros de síntese dos três lotes avaliados. Foram utilizados códigos para reportar estes dados: + (menor produtividade), ++ (produtividade intermediária), +++ (maior produtividade). É possível verificar que a unidade industrial 2, onde foram produzidas as amostras P2 e P3, tem uma capacidade produtiva maior que a unidade industrial 1, onde foi produzida a amostra P1. Em contrapartida, a unidade industrial 2, para produção da amostra P2, apresentou menor temperatura de reação.

Tabela 11. Parâmetros de produção das amostras.

	Unidade industrial	Produtividade (t/h)	T reator (°C)
P1	1	+	++
P2	2	+++	+
P3	2	++	+++

A vantagem do processo Fase Gás é a não utilização de solvente, ou seja, não é necessária verificação do teor de solubilidade do monômero, comonômero e hidrogênio durante a polimerização. Além disso, em processo Fase Gás é possível produzir polietilenos com vasta gama de densidades e índice de fluidez, indo de PEAD a PEBDL. No entanto, a presença de blocos de polímero na parede do reator é um dos principais problemas em reatores fase gasosa (55).

5.3 ANÁLISES ESTRUTURAIS

5.3.1 Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A Figura 20 mostra as curvas de GPC sobrepostas das amostras avaliadas. Comparando o início e final das curvas das amostras é possível visualizar uma pequena diferença entre elas, a amostra P3 e P2 são as que apresentam algumas macromoléculas com menor massa molar (maior deslocamento à esquerda no início e no fim das curvas).

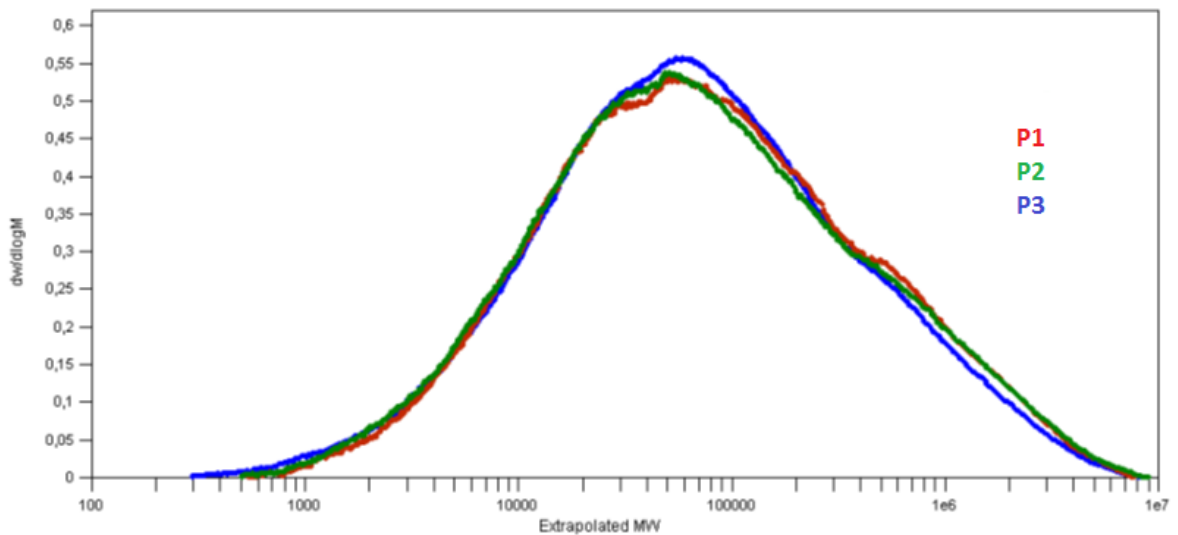


Figura 20. Distribuição de massa molar via GPC.

Para uma melhor análise, na Tabela 12 são apresentados os valores de massa molar média numérica, ponderal e z (M_n , M_w e M_z), assim como a polidispersão (PD). A amostra P1 apresentou menor valor de M_z (cadeias de alta massa molar), quando comparado com as outras. A amostra P3 apresentou menor quantidade de cadeias de baixa massa molar e maior quantidade de cadeias de alta massa molar. Essas características são adequadas, pois, quanto maior o valor de M_z , melhores serão as propriedades mecânicas do filme, porém, as cadeias de baixa massa molar devem existir em quantidade adequada para auxiliar no processamento por extrusão destes materiais.

De qualquer forma, a análise de GPC não indicou diferenças significativas entre as amostras e todos estes materiais tem quantidade adequada de cadeias de alta massa molar para sua aplicação.

É interessante verificar que PD obtida nas curvas de GPC não está de acordo com o obtido via FRR.

Tabela 12. Valores de massa molar média obtidas por GPC.

Amostra	Mn	Mw	Mz	PD
P1	18.157	194.500	1.349.000	11
P2	18.000	194.500	1.400.000	11
P3	16.877	179.000	1.401.000	11

5.3.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As Figuras 21, 22 e 23 mostram as curvas térmicas de cristalização das amostras P1, P2 e P3, respectivamente.

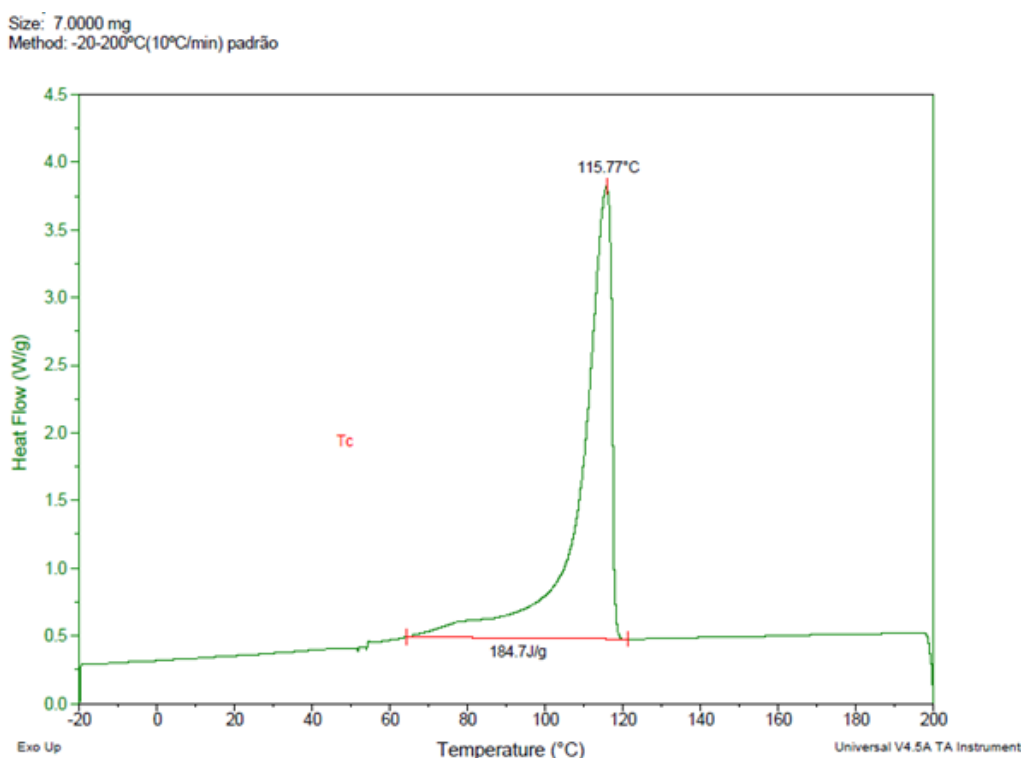


Figura 21. Temperatura de cristalização da amostra P1.

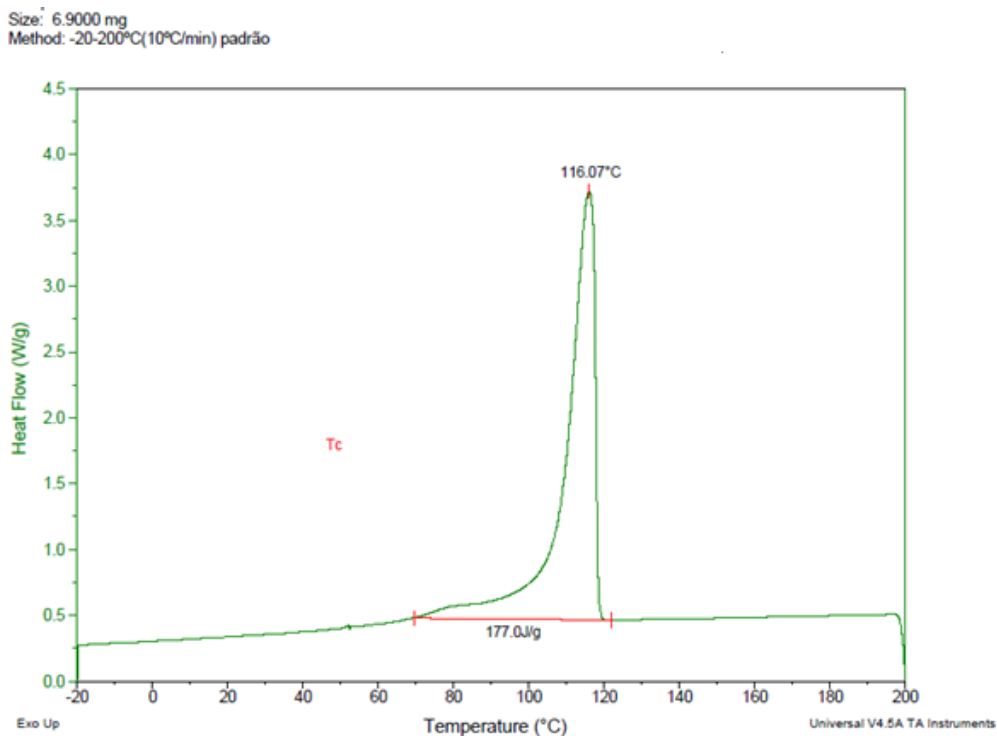


Figura 22. Temperatura de cristalização da amostra P2.

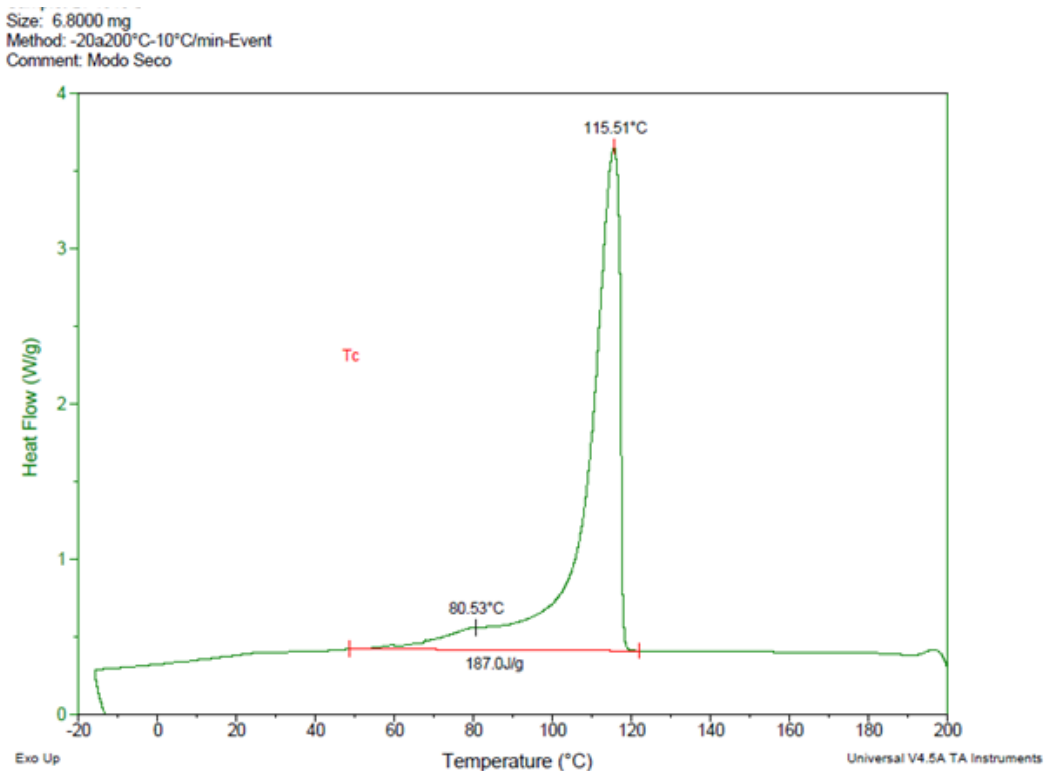


Figura 23. Temperatura de cristalização da amostra P3.

As Figuras 24, 25 e 26 mostram as curvas térmicas de fusão e percentual de cristalinidade das amostras P1, P2 e P3, respectivamente.

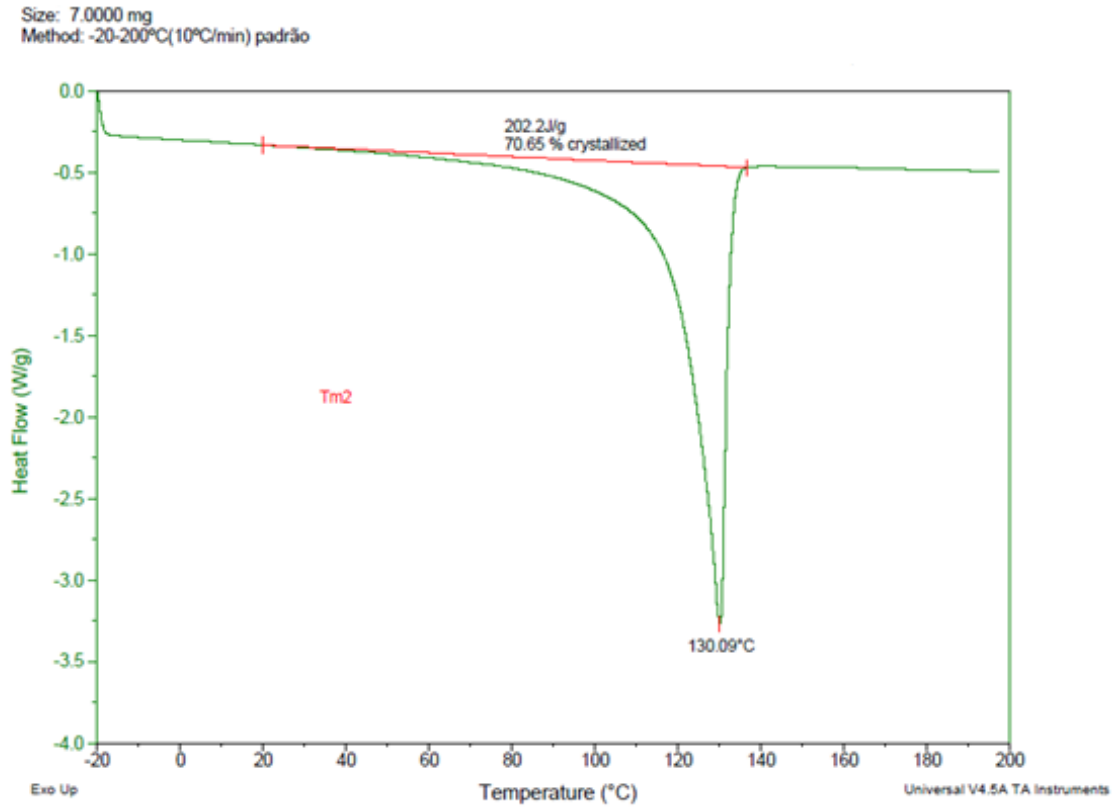


Figura 24. Temperatura de fusão e % de cristalinidade da amostra P1.

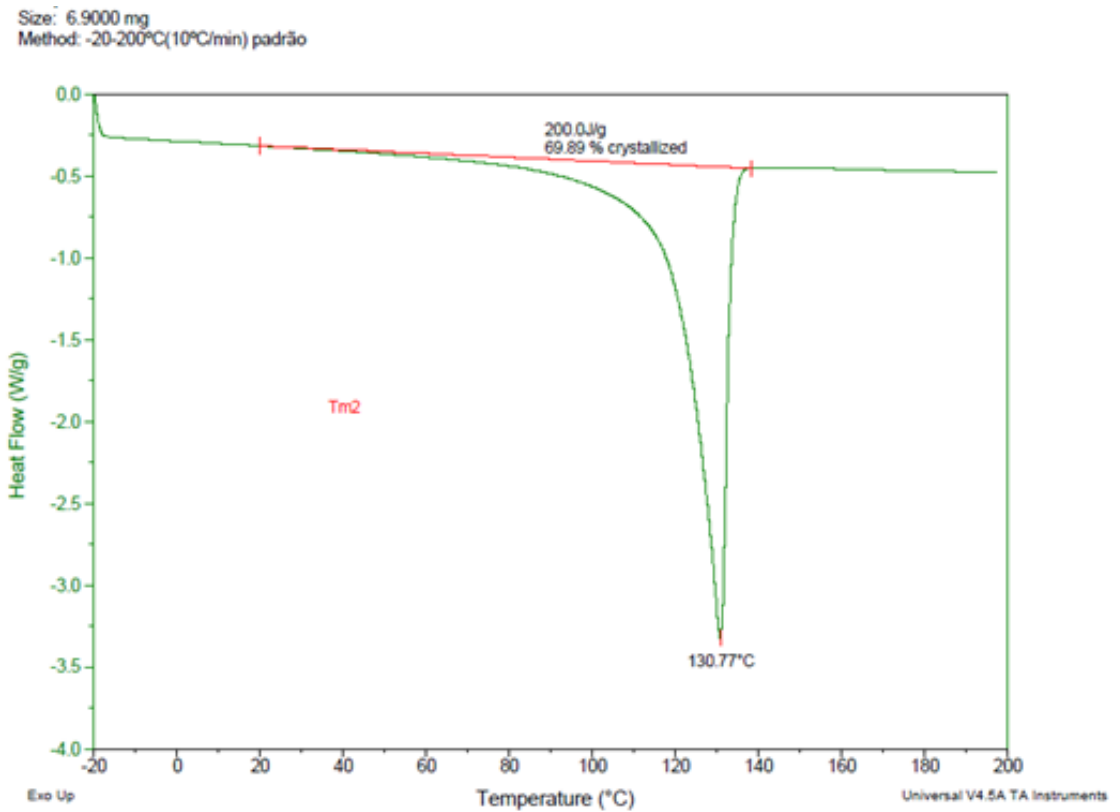


Figura 25. Temperatura de fusão e % de cristalinidade da amostra P2.

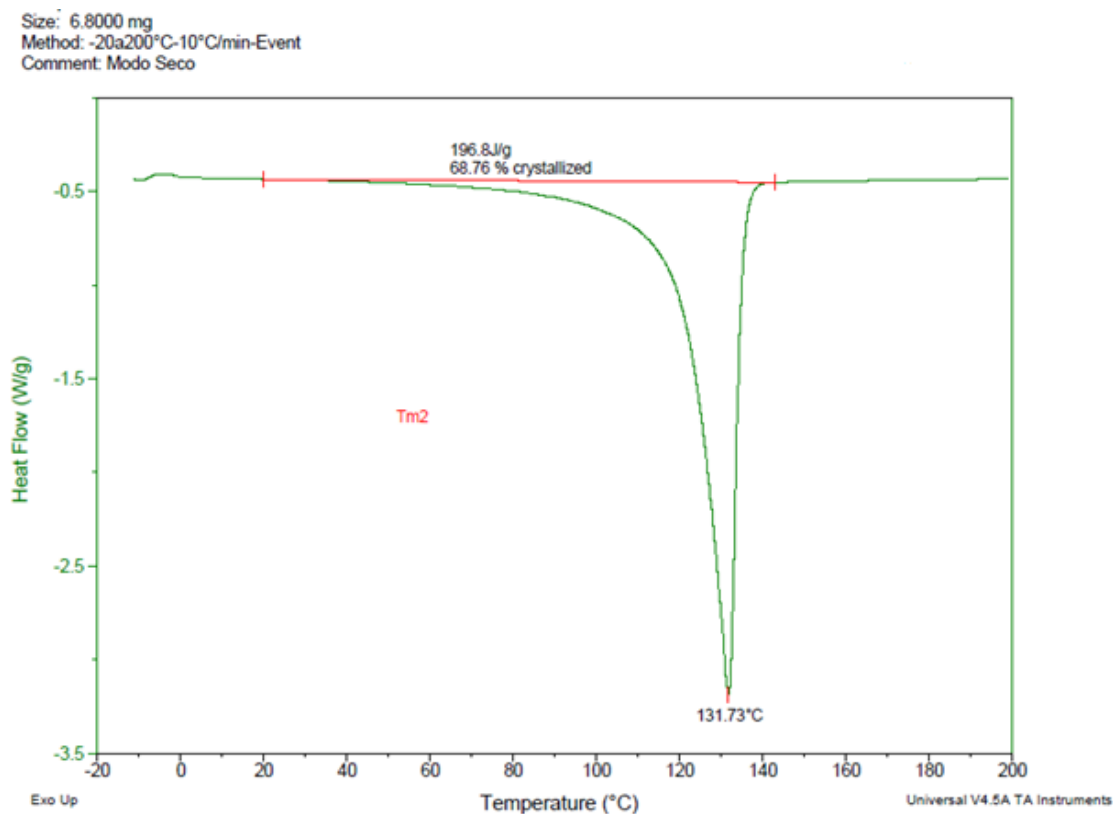


Figura 26. Temperatura de fusão e % de cristalinidade da amostra P3.

A Tabela 13 consolida todos os dados obtidos via DSC: temperatura de fusão (T_{m2}), temperatura de cristalização (T_c), percentual de cristalinidade, entalpia de fusão e entalpia de cristalização.

Tabela 13. Dados obtidos via análise de DSC.

Amostra	T_{m2} (°C)	T_c (°C)	% Cristalinidade	Entalpia fusão (J/g)	Entalpia de cristalização (J/g)
P1	130	116	71	202	185
P2	131	116	70	200	177
P3	132	116	69	197	187

Os resultados obtidos na análise de DSC não mostraram diferenças significativas entre as amostras. Os valores de temperatura de fusão e cristalização estão adequados para uma amostra de polietileno de alta densidade, bem como os percentuais de cristalinidade.

5.3.3 Fluorescência de Raio-X

A análise de Fluorescência de Raio-X foi realizada para detectar elementos químicos existentes nas amostras estudadas como mostra Tabela 14. Esses elementos normalmente são provenientes de aditivação ou de resíduo catalítico (56).

Tabela 14. Elementos detectados nas amostras.

Característica	P1	P2	P3
Ca	x	x	x
Zn	x	x	x
P	x	x	x
Si	x	x	x
Fe	x	x	x
Al	-	-	x

Os elementos Cálcio (Ca) e Zinco (Zn) são provenientes de aditivos neutralizantes que estão presentes nesta resina (56). O elemento Fósforo (P) é originário dos aditivos antioxidantes (56). Já o Silício (Si) e o Alumínio (Al) devem ser provenientes de resíduo catalítico (56). Com relação ao Ferro (Fe), é provável que seja proveniente de alguma impureza dos aditivos (56).

A presença de Ca, Zn e P nas amostras era esperado, pois todas elas são aditivadas. Em relação à presença de resíduos catalíticos, observa-se, na Tabela 14, que a amostra P3 foi a que apresentou os dois resíduos de Si e Al.

5.3.4 Teor de aditivos antioxidantes

Materiais orgânicos são suscetíveis a reações com oxigênio. Essas reações tem grande importância quando o material é um polímero. Quando um polímero oxida, ele perde propriedades mecânicas e sua aparência também muda (surgimento de rugosidade e mudança de coloração). A oxidação pode ocorrer em qualquer estágio do ciclo de vida do polímero: durante a fabricação e armazenamento da resina, bem como durante o processamento e produção do artigo final de plástico (56). A degradação termo-oxidativa em polímeros pode ser inibida através da adição de antioxidantes que normalmente são adicionados em pequenas quantidades no polímero antes do processamento (56). Os antioxidantes fenólicos são os mais

utilizados em polímeros. A reação chave é a formação de hidroperóxidos pela abstração de hidrogênio do grupo fenólico com formação de um radical fenoxil, como mostra Figura 27 (56).

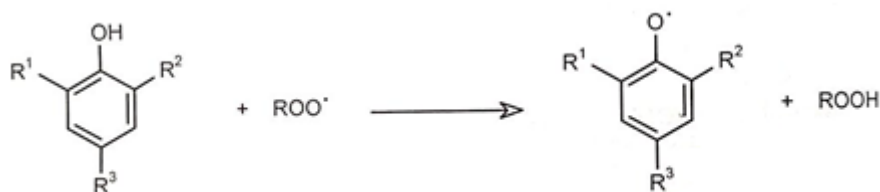


Figura 27. Reação básica dos antioxidantes fenólicos.

Os antioxidantes fenólicos, também chamados de antioxidantes primários, são importantes para a proteção das poliolefinas durante sua vida útil. Seu efeito depende do número de grupos fenólicos e do impedimento estérico que este apresenta (56).

A combinação de um antioxidante fenólico com um antioxidante fosfito, também chamado de antioxidante secundário, é mais efetiva do que a utilização apenas do antioxidante fenólico. O antioxidante fosfito protege a resina durante o processamento.

Os PEADs produzidos com catalisador base Cromo podem sofrer reticulação bem como cisão de cadeia durante o processamento e isso resulta em mudanças significativas na distribuição de massa molar (56).

A Figura 28 mostra o teor de antioxidante presente nas três amostras. É possível detectar o teor de antioxidante secundário ativo e oxidado já que o processo de granulação/extrusão já consome uma parte deste aditivo. Todas as amostras apresentaram teores adequados de antioxidantes para a aplicação a qual são destinadas, apesar da amostra P1 apresentar teor mais elevado destes aditivos, inclusive na forma oxidada.

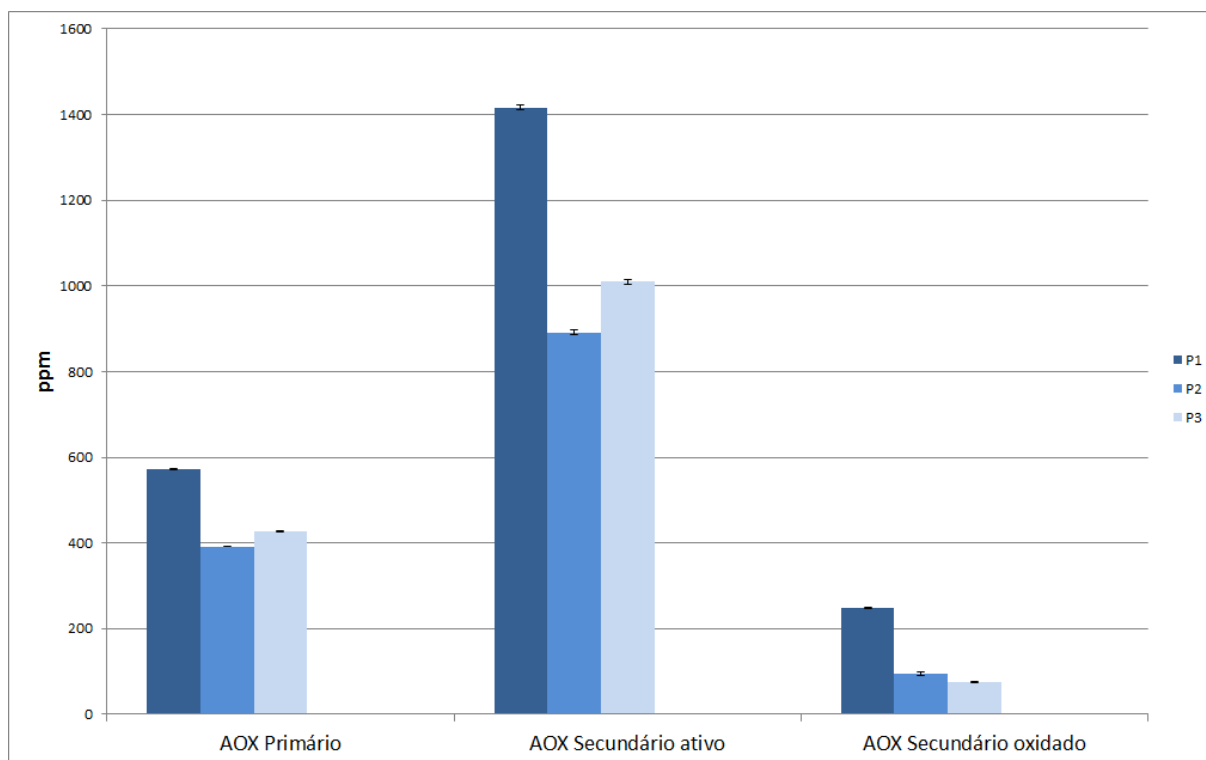


Figura 28. Teor de antioxidantes das amostras avaliadas.

5.3.5 Análises Reológicas

5.3.5.1 Reometria Capilar

A Figura 29 mostra os resultados da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento obtida pela análise de reometria capilar das amostras avaliadas. Observa-se que houve uma pequena diferença de viscosidade entre as amostras em relação à taxa de cisalhamento, sendo que a amostra P3 foi a que apresentou maior viscosidade aparente. A amostra P3 foi a que rompeu (fraturou) antes, seguida da amostra P1 e após amostra P2. Isso está de acordo com o resultado de IF21,6, já que o menor IF é o da resina P3 (10,3 g/10min), após é o da resina P1 (10,4 g/10min) e por fim da resina P2 (12,1 g/10min). Ou seja, quanto menor o IF, maior viscosidade aparente apresenta a resina.

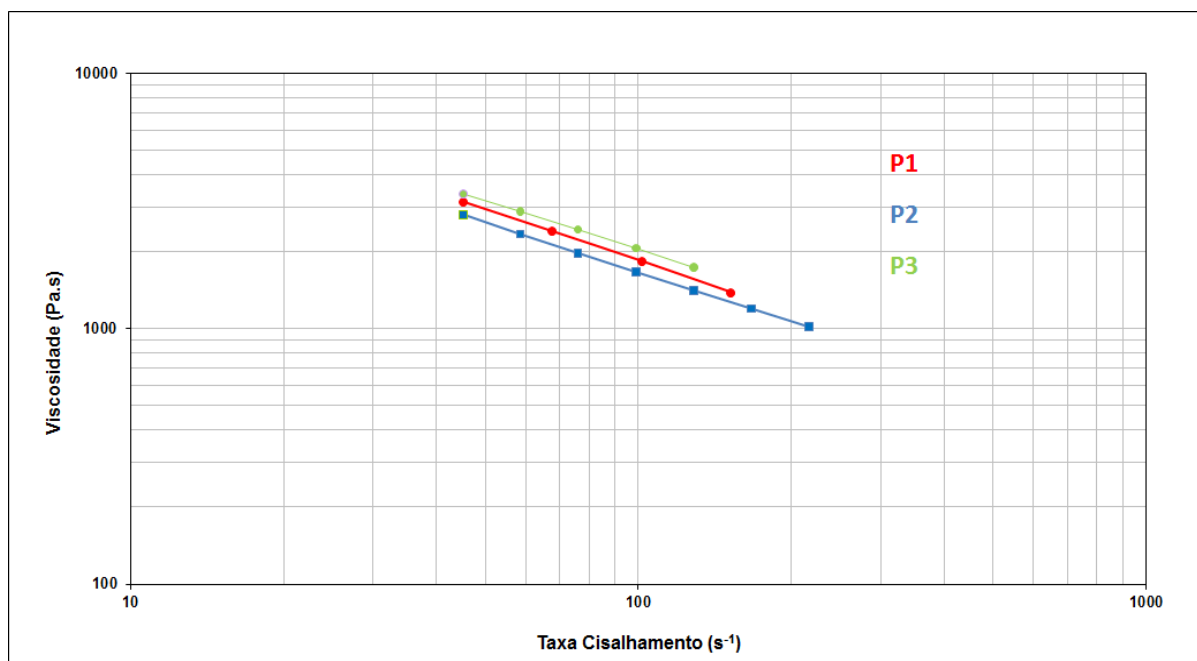


Figura 29. Resultados da análise de Reometria Capilar.

5.3.5.2 Reometria Rotacional

A Figura 30 mostra as curvas de viscosidade x frequência angular das três amostras realizada na temperatura de 190°C. Na região de alta frequência, a amostra que apresentou maior viscosidade foi a P3 o que está de acordo com a análise de reometria capilar. Já na região de baixa frequência, é possível observar que este comportamento se inverte, ou seja, a amostra P3 apresenta menor viscosidade. A amostra com maior viscosidade nas regiões de baixa frequência normalmente é a que possui maior quantidade de cadeias de alta massa molar ou é mais ramificada (52). De acordo com GPC, a amostra P3 é a que apresenta maior quantidade de cadeias de alta massa molar e isto também pode ser observado pelo resultado de IF21,6, porém para baixas frequências, esta tendência não se confirmou. É interessante verificar que a amostra que apresentou maior viscosidade a baixas frequências foi a P2 que é a amostra que apresentou maior teor de LCB, como será visto adiante, e menor IF5. Esse fato pode estar indicando o efeito da ramificação no aumento da viscosidade.

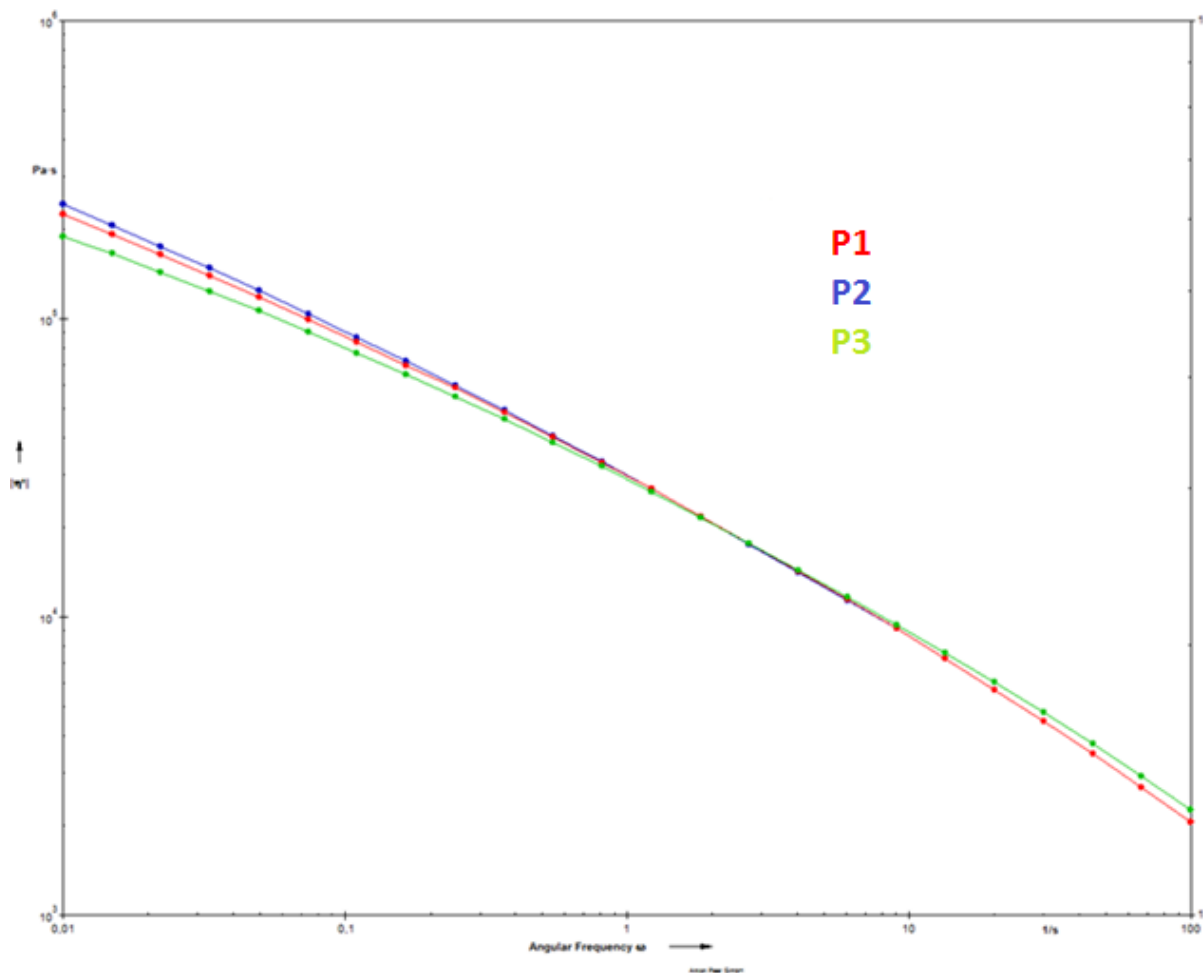


Figura 30. Curvas de viscosidade das amostras avaliadas em função da frequência angular obtidas pelo ensaio de Reometria Rotacional.

Na Tabela 15 são apresentados os resultados de viscosidade zero, cuja análise indica a viscosidade do material quando a frequência angular tende a zero. Os valores confirmam os resultados observados na curva de reometria rotacional.

Tabela 15. Valores de Viscosidade Zero das três amostras.

Amostras	Viscosidade zero (Pa.s)
P1	21.326.000
P2	57.606.000
P3	9.297.300

5.3.6 Análises realizadas para detecção de LCB

5.3.6.1 RMN

As Figuras 31, 32 e 33 mostram os espectros de RMN das amostras P1, P2 e P3, respectivamente. Os sinais destacados na Figura 31 são os que indicam a presença de LCB e a integral destes sinais é que quantifica as LCB (todos os espectros de RMN apresentaram estes sinais). A Tabela 16 expressa os valores de % de comonômero buteno (C4) e teor de LCB presente nas três amostras. As amostras P2 e P3 apresentam teores mais elevados de LCB e são produzidas na unidade industrial 2. Além disso, a amostra P2 que é produzida em modo condensado, apresenta teor ainda mais elevado de LCB. Com relação ao teor de comonômero, a amostra P1 apresenta valor mais elevado, o que confirma a menor densidade desta amostra.

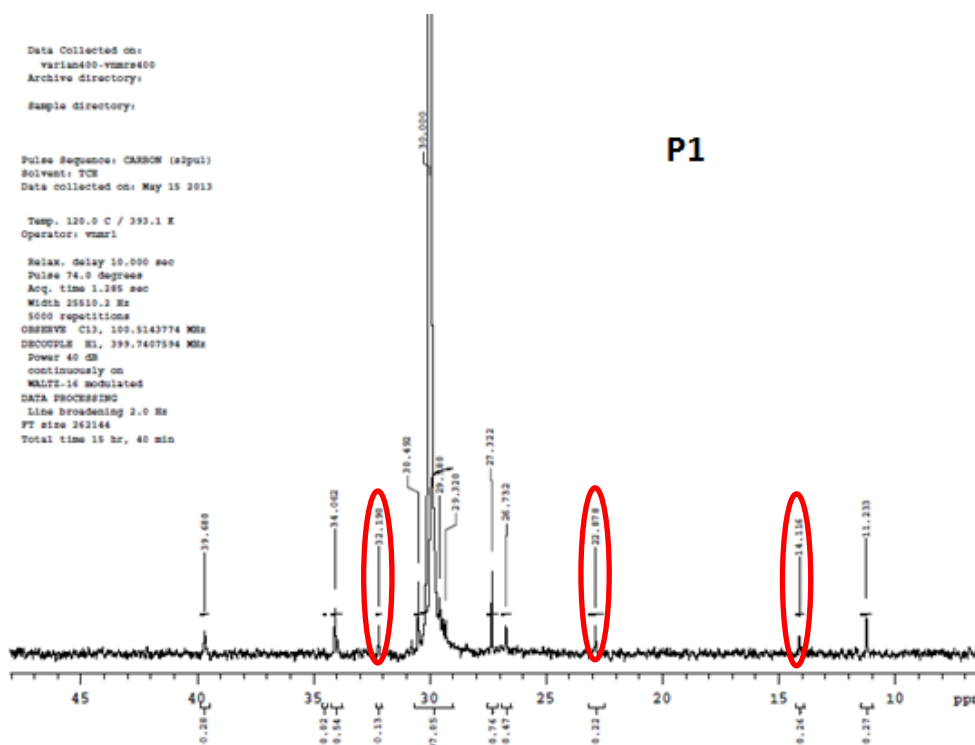


Figura 31. Espectro de RMN da amostra P1.

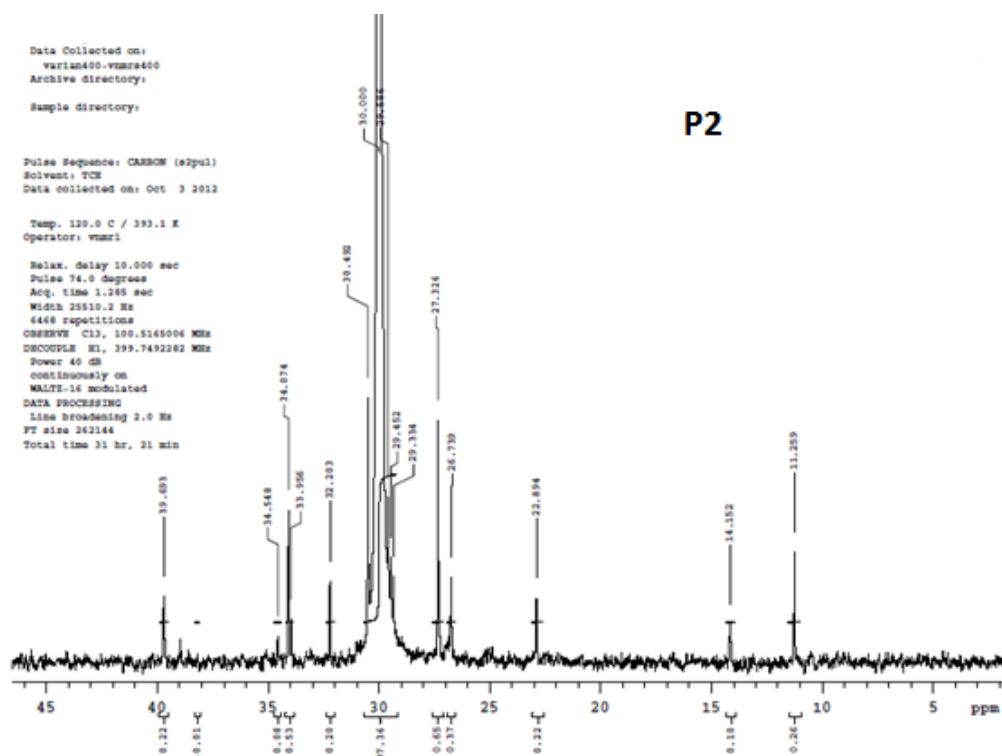


Figura 32. Espectro de RMN da amostra P2.

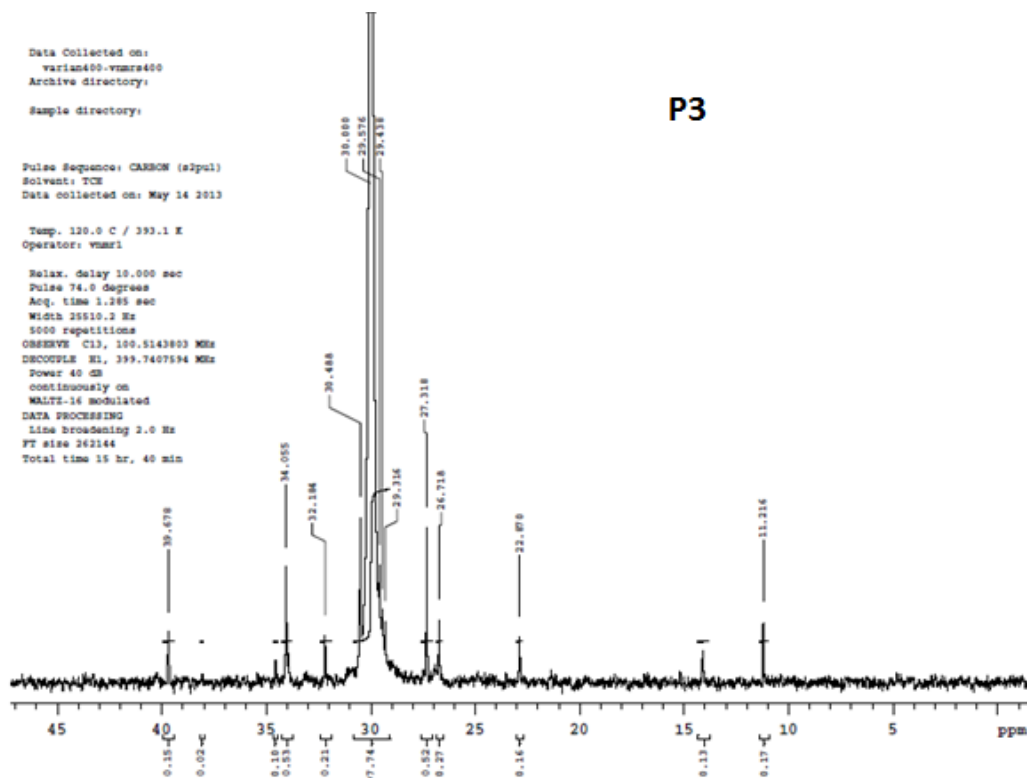


Figura 33. Espectro de RMN da amostra P3.

Tabela 16. Resultados de % de C4 e quantidade de LCB obtidos através de RMN de carbono 13.

Amostras	%C4 w/w	LCB/10.000C
P1	1,3	0,66
P2	1,2	6,67
P3	0,9	3,30

5.3.6.2 Modelo Jensen-Colby

A Figura 34 mostra um modelo de detecção de LCB proposto por Jensen-Colby. Este modelo consiste em determinar o teor de LCB que realmente tem efeito reológico sobre o polímero através de um gráfico que relaciona o log da viscosidade zero x log de Mw (24). Além disso, a grande vantagem deste modelo está na possibilidade de comparar resinas com diferentes distribuições de massa molar. Como pode ser visto, foram criadas curvas padrão de um polímero linear e de polímeros com ramificações de teores de 1 LCB/10⁶, 1 LCB/10⁵ e 1 LCB/10⁴. Todas as amostras avaliadas estão situadas entre as curvas de 1LCB/10⁵ e 1LCB/10⁴.

É possível verificar que através desse resultado a amostra P2 (modo condensado) tem maior teor de LCB, pois seu ponto se situa mais próximo da curva de 1LCB/10⁴ (24), o que confirma o resultado apresentado na Tabela 16. Já as amostras P1 e P3 apresentaram resultados muito semelhantes e, aparentemente, inferiores a P2. Possivelmente, a diferença percebida entre as amostras na análise de RMN seja devido à limitação desta técnica na identificação de ramificações maiores que C6.

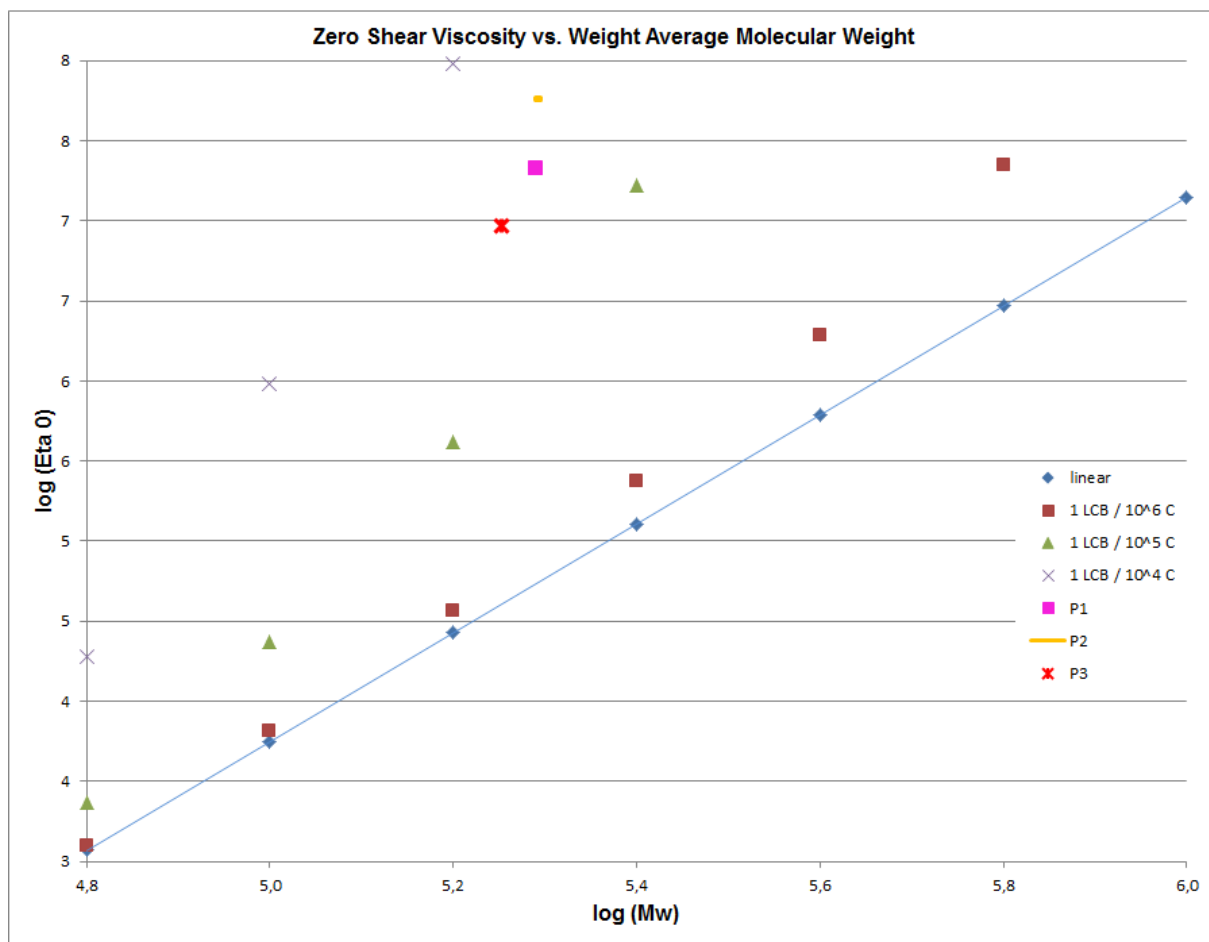


Figura 34. Modelo Jensen-Colby para detecção de LCB em PEAD.

O controle de ramificação pode ser feito por meio de uma escolha de catalisadores e condições de reação, adição de comonômeros, e até mesmo através de pós-processamento (tratamento com radicais livres para gerar ligação cruzada) (57,58).

A maioria dos polietilenos produzidos industrialmente são feitos através de catalisadores heterogêneos, principalmente Ziegler-Natta (59) e catalisadores Phillips (60). O primeiro contém centros ativos Titânio (Ti), geralmente sobre um suporte de $MgCl_2$, o último contempla os catalisadores de Cromo sobre suportes de sílica. Considerável incerteza ainda existe sobre a natureza dos sítios ativos em ambos os tipos de sistemas, e é correto afirmar que as propostas mais detalhadas para estes são baseadas em conhecimentos obtidos de sistemas homogêneos mais bem definidos (61). A Figura 35 mostra alguns dos sistemas homogêneos de catalisadores mais conhecidos com uma descrição breve.

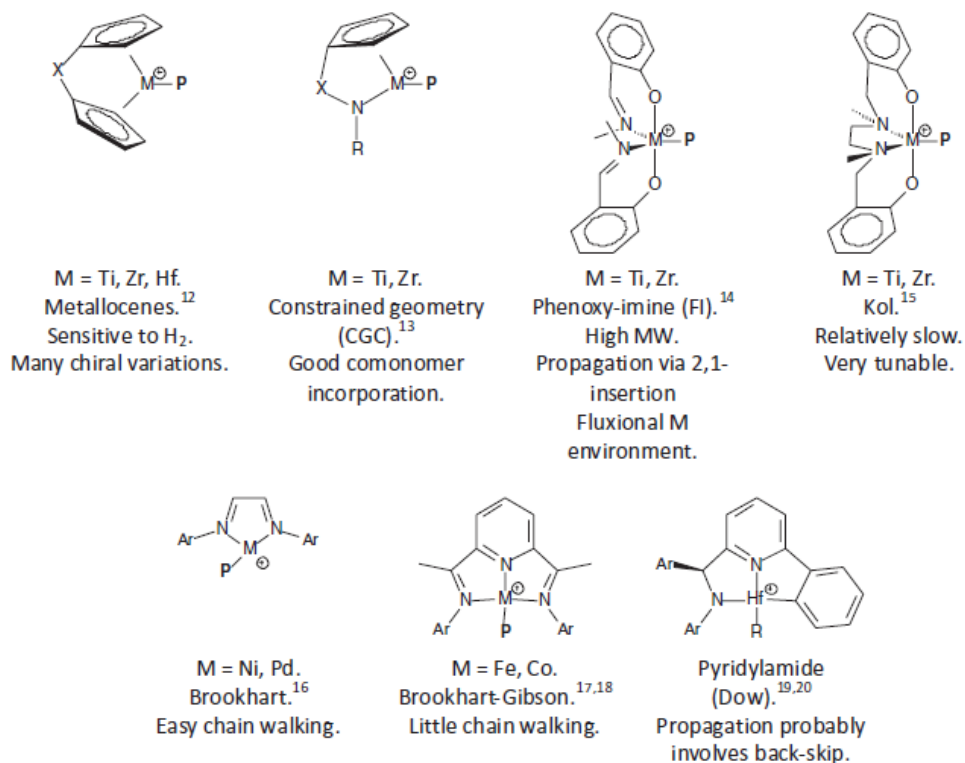


Figura 35. Sistemas de polimerização com catalisadores homogêneos.

Além do controle de ramificações ser feito pelos parâmetros de produção, as próprias tecnologias de produção podem influenciar na inserção, tanto de LCB como de ramificações curtas. O teor de formação de LCB é maximizado da seguinte forma de acordo com o modo de produção:

- Polimerização em solução:

Alta mobilidade do macromonômero, devido ao polímero estar solúvel;

Baixa concentração do macromonômero em torno dos sítios ativos.

- Polimerização Fase Gás e Suspensão (Slurry):

Baixa mobilidade do macromonômero, pois como o polímero está no estado sólido, não possui grande mobilidade;

Alta concentração do macromonômero em torno dos sítios ativos.

A Figura 36 ilustra esta diferença entre os processos de polimerização (a) solução e (b) fase gás/suspensão.

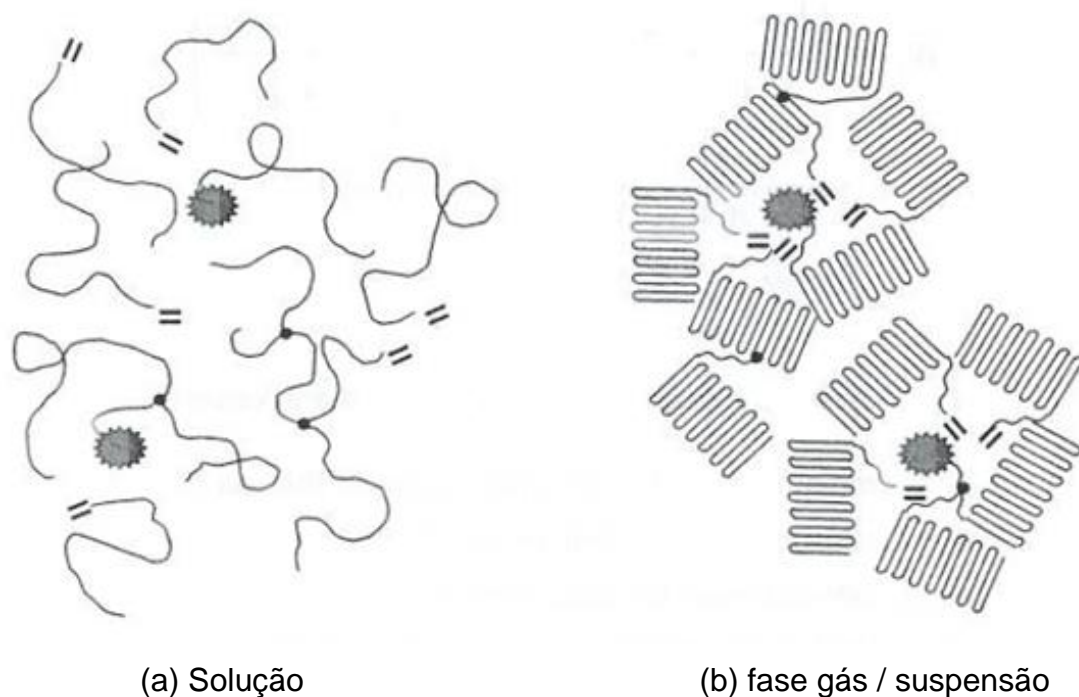


Figura 36. Maximização de formação de LCB em (a) solução e (b) fase gás/suspensão

A LCB pode ser induzida deliberadamente pela adição de macromônmeros à mistura de polimerização. No entanto, existem vários sistemas catalíticos nos quais significativos valores de LCB são observados, mesmo sem adição de macromônmeros (22).

Estudos recentes dos grupos Chevron-Phillips e Grace Davison indicam que, para um número de catalisadores (principalmente metalloceno), a maior parte do LCB é formado a partir de macromônmeros que, de alguma forma, mantem-se próximo ao centro catalítico ao mesmo tempo em que se propaga. Uma das peças mais interessantes desta evidência é a falta de "cruzamento" de macromônmeros quando se utiliza uma mistura de dois catalisadores com diferente produção de macromônmero e tendências de incorporação comonoméricas (62,63).

A amostra P2, produzida em modo condensado, apresentou maior teor de LCB, pois este modo de reação opera com baixa temperatura do reator (como mostrado na Tabela 11) e isto deve ter causado menor mobilidade dos macromônmeros, maximizando a formação de LCB na tecnologia Fase Gás.

Além disso, os resultados indicam maior teor de LCB para as amostras produzidas na unidade industrial 2 (P2 e P3). Isto deve ocorrer, pois a unidade industrial 2 apresenta um reator maior e isto pode aumentar a probabilidade de formação e inserção de macromônmeros no polímero.

Além disso, McDaniel (63) verificou que, apesar de variáveis de reator e diferentes catalisadores determinarem o grau de LCB, talvez o fator mais significativo seja a morfologia do suporte de sílica do catalisador. Em seu estudo, diferentes tipos de sílica foram convertidas em catalisadores Cr/sílica que foram testados em polimerização de etileno e o resultado de elasticidade do polímero foi, então, determinado. Em alguns experimentos, a área superficial do catalisador pareceu se correlacionar com a elasticidade do polímero. Já em outros testes, não houve correlação com a área superficial, mas houve influência com o volume de poro da sílica.

Outro estudo de Youlu, Y. (48) verificou que o equipamento de GPC SEC-MALS mostra a incorporação de LCB ao longo da distribuição de massa molar, o que não é possível via reologia. Nos experimentos deste estudo, LCB foi encontrada no pico da região de média-alta Mw, declinando em alto e baixo Mw. A LCB encontrada nas cadeias de alta massa molar é extremamente efetiva para criar entrelaçamento. No entanto, a existência de múltiplos sítios permite que as LCBs se aproximem de zero em alta massa molar. Isso pode explicar os diferentes comportamentos reológicos de polímeros base Cr e polímeros metalocenos, o qual normalmente contém LCB concentrado nas regiões de alta massa molar. Este estudo também contemplou a diferença entre a incorporação de LCB e SCB (short chain branching). O macromônmero tende a se coordenar com o sítio ativo enquanto outra cadeia cresce e, após se incorpora nesta nova cadeia em um processo intramolecular. Por fim, foi reportado que as estruturas ramificadas em polietilenos base Cromo resultam da reação de copolimerização entre eteno e macromônmero (64).

5.4 INFLUÊNCIA DA LCB NO PROCESSAMENTO

As ramificações longas tem efeito considerável no processamento de materiais e nas propriedades mecânicas dos produtos obtidos. McGrady (65) analisou o efeito da presença de escassas LCBs no módulo de relaxação de oito resinas de PEAD.

Tensão de 1 a 1250% foram impostas em materiais com teor de LCB na faixa de 0 a 3,33 LCB/10.000 carbonos. Todos os materiais observados obedeceram a uma separação tempo-deformação com um tempo característico, t_k . As resinas que continham LCB aumentaram o valor de t_k comparado às resinas lineares. Além disso, o teor de LCB se correlacionou com o aumento de t_k . As oito resinas de PEAD apresentaram melhoria e esta melhoria foi significativamente maior nas resinas ramificadas em relação à resina de PEAD linear. Além disso, foi verificado que a melhoria aumenta em magnitude com o aumento do teor de LCB.

Neste trabalho não foram realizados ensaios de propriedades mecânicas, porém foi verificada maior estabilidade de balão e aumento de 25% de produtividade em máquina para os materiais com maior teor de LCB. Isso deve ocorrer, pois a LCB aumenta a viscosidade do polímero, conseqüentemente melhorando a resistência do fundido e isso ajuda na estabilidade de balão. Porém, se houver alto teor de LCB, pode haver dificuldades de processamento devido ao aumento excessivo de viscosidade.

6. CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos nas análises realizadas, foi identificada a presença de ramificações longas (LCB) e diferença no teor destas nas amostras avaliadas. Para detecção de LCBs foram usadas as técnicas de análises de RMN e também o modelo de Jensen-Colby que correlaciona o log de Mw com o log da viscosidade zero (η_0). As amostras P2 (modo condensado) e P3 (modo seco) produzidas na unidade industrial 2 possuem maior teor de LCB na estrutura em relação a amostra P1 (modo seco estendido) produzida na unidade industrial 1. A unidade industrial 2 confere maior teor de ramificações longas ao polímero, possivelmente, devido a maior produtividade e tamanho do reator desta unidade, já que isto confere maior probabilidade de formação e inserção de macromônmeros no polímero.

Além disso, a amostra P2 produzida em modo condensado apresentou o maior teor de LCB dentre todas as amostras. Isso deve ter ocorrido, pois este modo baixa a temperatura do reator e isto causa menor mobilidade dos macromônmeros. O que maximiza a formação de LCB na tecnologia Fase Gás é a baixa mobilidade do macromônmero e a alta concentração do macromônmero em torno dos sítios ativos. O efeito da presença de ramificações longas no aumento da viscosidade foi confirmado pelos resultados da análise de reometria rotacional. A amostra que apresentou maior viscosidade a baixas frequências foi a P2 que é a amostra que possui maior teor de LCB e menor IF5.

O teor de LCB nestes materiais influencia no processamento por extrusão. As resinas com maior teor de LCB apresentam maior estabilidade de balão ao serem processadas em extrusora de filme tubular e também apresentaram 25% de aumento de produtividade em máquina. Porém, deve-se estudar a influência do teor de LCB nas propriedades mecânicas.

Dessa forma, é possível concluir que resinas iguais produzidas em unidades industriais diferentes, mesmo que sejam da mesma tecnologia, possuem diferenças de microestrutura e isso influencia no processamento destes materiais já que influencia diretamente nas ramificações e, conseqüentemente, na viscosidade das resinas.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência do teor de LCB nas propriedades mecânicas das resinas de PEAD produzidas em tecnologia Fase Gás;
- Quantificar o teor de LCB destas resinas utilizando outras técnicas analíticas;
- Realizar testes piloto com o objetivo de identificar e controlar a inserção de macromônmeros nas resinas produzidas em tecnologia Fase Gás;
- Verificar a influência da morfologia do catalisador no teor de LCB.

8. BIBLIOGRAFIA

- (1) Acesso em 08 de Fevereiro de 2014, disponível em www.braskem.com
- (2) Acesso em 08 de Fevereiro de 2014, disponível em www.plastivida.org.br
- (3) ECONOPLAST - Boletim econômico de novembro/2013.
- (4) Acesso em 05 de Março de 2014, disponível em www.gopolymers.com/plastic-types/polyethylene-pe-plastic.html
- (5) Acesso em 04 de março de 2014, notícia de 28/06/2012, disponível em www.definicao.com.br/plasticoemrevista.
- (6) Canevarolo Jr., S. Ciência de Polímeros. 2ª edição, São Paulo. Ed. Artliber, 2006.
- (7) Callister, W. D. Materials Science and Engineering An Introduction. 7ª edição, New York, 1991.
- (8) Guillet, J. E. Applied Polymer Science: Applied Polymer Symposia, 1979.
- (9) Miles D. C., Briston, J. H. Polymer Technology, Temple Press Book, London, 1965.
- (10) Mark, H. M.; Bikales, N. M.; Overberg, C. G.; Menges, G. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John-Wiley & Sons, New York , Volume 6, 1986.
- (11) Coutinho, F. M. B., Mello, I. L., Santa Maria, L. C. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polímeros: Ciência e Tecnologia, vol. 13, nº 1, p. 1-13, 2003.
- (12) ASTM D-5033-90, Standard Guide for Development of ASTM Standards Relating to Recycling and Use of Recycled Plastics, 2000.
- (13) Silva, A. L. N. Preparação e Avaliação de Propriedades Térmicas, morfológicas, Mecânicas e Reológicas de Misturas à Base de Polipropileno e Poli(etileno-co-1-octeno). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil (1999).
- (14) Abdel-Bary, Elsayed M. Handbook of plastic films. Rapra Technology Limited, UK, 2003.
- (15) Subramanian, P. M. Resources, Conservation and Recycling, 2000, 28, 253.
- (16) Williams, T.P. and Williams, E.A. Journal of Analytical Applied Pyrolysis 51, 1999.
- (17) Ansems, A.M.M. Proceedings of Recycle. Davos, Switzerland, 1993.

- (18) Xie, T.Y. Gas-Phase Ethylene Polymerization - Production Processes, Polymer Properties, and Reactor Modeling. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1994.
- (19) Yamane, M.M. Modificação das propriedades mecânicas do polietileno de alta densidade através de mistura com polietileno linear de baixa densidade. Dissertação de mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.
- (20) Chemical Market resources. Status of Low Pressure PE Process Licensing, 2002.
- (21) Jenkins, I.J.M., Russell, L., Thomas, M., Beret; Samil. Method for fluidized bed polymerization. U.S. Patent 4588790, 1986.
- (22) Budzelaar, P. H. M. Mechanisms of branch formation in metal-catalyzed ethane polymerization. Wires Comput Mol Sci, 2012.
- (23) Ramachandran, R., Beaucage, G., McFaddin, D., Mack, J. M., Galiatsatos, V., Mirabella, F. Branch length distribution in TREF fractionated polyethylene. Polymer 52, 2011.
- (24) Janzen, J., Colby, R.H. Diagnosing long-chain branching in polyethylenes. Journal of Molecular Structure, 1999.
- (25) Shroff, R. N., Mavridis, H. Assessment of NMR and Rheology for the Characterization of LCB in Essentially Linear Polyethylenes. Macromolecules, 2001.
- (26) Shroff, R. N., Mavridis, H. Long-chain-branching index for essentially linear polyethylenes. Macromolecules, 1999.
- (27) Parkinson, M., Klimke, K., Spiess, H. W., Wilhelm, M. Macromol Chem Phys, 2007.
- (28) Tung L.H. A light-scattering study of low pressure polyethylene fractions. Journal of Polymer Science 1959.
- (29) Hogan J.P., Levvet C.T., Werkman R.T. Melt elasticity in linear polyethylene containing long branches. SPE Journal, 1967.
- (30) Servotte A., De Bruille R. Determination of long-chain branching distribution in polyethylene by combination of gel permeation chromatography and viscometry. Die Makromol Chem, 1975.
- (31) Locati G., Gargani L. Detection of branching in polyethylenes systems by rheological measurements. Proc. 7th Int Congr. Rheol., 1976.

- (32) Agarwal R.K., Horska J., Stejskal J., Quadrat O., Kratochvil P. Distribution of molecular weights and branching of high density polyethylene. *J. Appl. Polymer Science*, 1983.
- (33) Bersted B.H., Lee J.D., Richter C.A. Prediction of rheological behavior of branched polyethylene from molecular structure. *J. Appl. Polymer Science*, 1981.
- (34) Hughes J.K. Analysis of long chain branching in high density polyethylene. *SPE Antec. Technol. Papers*, 1983.
- (35) Vega J.F., Santamaría A., Muñoz-Escalona A., Lafuente P. Small-amplitude oscillatory shear flow measurements as a tool to detect very low amounts of long chain branching in polyethylene. *Macromolecules*, 1998.
- (36) Vega J.F., Fernandez M., Santamaría A., Muñoz-Escalona A., Lafuente P. Rheological criteria to characterize metallocene catalyzed polyethylene. *Macromol. Chem. Phys.*, 1999.
- (37) Wood-Adams P.M., Dealy J.M., deGroot A.W., Redwine D. Effect of molecular structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene. *Macromolecules*, 2000.
- (38) Yan D., Wang W.J., Zhu S. Effect of long chain branching on rheological properties of metallocene polyethylene. *Polymer*, 1999.
- (39) Youlu Y., DesLauriers, P. J., Rohlfing, D. C. SEC-MALS method for the determination of long-chain branching and long-chain branching distribution in polyethylene. *Polymer* 46, 2005.
- (40) Lee, H.Y, Kim, D. H., Son, Y. Anomalous Rheological Behavior of Polyethylene Melts in the Gross Melt Fracture Regime in the Capillary Extrusion: Effect of Long-Chain Branching. *Wiley InterScience*, 2007.
- (41) García-Franco, C.A., Lohse, D.J., Robertson, C.G., Georjon O. Relative quantification of long chain branching in essentially linear polyethylenes. *European Polymer Journal* 44, 2008.
- (42) Hamielec, A. E., Soares, J. B. P. Polymerization reaction engineering - metallocene catalysts. *Prog. Polymer. Science*, 21, 1996.
- (43) Beigzadeh, D., Soares, J. B. P., Dueve, T. A. Combined metallocene catalysts: an efficient technique to manipulate long-chain branching frequency of polyethylene. *Macromol. Rapid Commun.* 20, 1999.
- (44) Lai, S. Y., Wilson, J. R., Knight, G. W., Stevens, J. C., Chum, P. W. S. Elastic substantially linear olefin polymers. *U.S. Patent* 5,272,236, 1993.

- (45) Swogger, K., Kao, W. C. I. Polyolefins VIII. Technol. Pap., Reg. Technol. Conf. Soc. Plast. Eng. 1993.
- (46) Yang B., Yang M., Wang W. J., Zhu S. Effect of Long Chain Branching on Nonisothermal Crystallization Behavior of Polyethylenes Synthesized With Constrained Geometry Catalyst. Polymer Engineering and Science, 2012.
- (47) Kokko, E. Metallocene-Catalyzed Ethene Polymerization: Long-Chain Branched Polyethylene. Acta Polytechnica Scandinavica. Chemical technology series N° 290. Finland, 2002.
- (48) Youlu Y., Schwerdtfeger E., McDaniel M. Size-Exclusion Chromatography Coupled to Multiangle Light Scattering Detection of Long-Chain Branching in Polyethylene Made With Phillips Catalyst. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry, 2011.
- (49) Doak, K. W., Mark, H. F., Bikales, N. M., Overberger, C. G., Menges, G. Ethylene polymers. In Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York, 1985.
- (50) Youlu Y., Rohlfing, D. C. Evidences of Long-Chain Branching in Ziegler-Natta Polyethylene Resins. Bartlesville, 2013.
- (51) Shroff R., Prasad A., Lee C. Effect of molecular structure on rheological and crystallization properties of polyethylenes. J. Polymer. Science. Polymer Physics, 34, 1996.
- (52) Peacock, A. J. Handbook of Polyethylene: Structures, Properties and Applications. New York, USA, 2000.
- (53) Canevarolo Jr., S. Técnicas de Caracterização de polímeros. São Paulo. Ed. Artliber, 2004.
- (54) Bretas, R. E. S., D'Avila, M. A. Reologia de Polímeros Fundidos. Editora da UFScar. São Carlos, 2000.
- (55) Daftaribesheli, M. Comparison of catalytic ethylene polymerization In Slurry and Gas phase. University of twente-the Netherlands, 2009.
- (56) Zweifel, H. Plastics Additives Handbook. Ciba, 5th edition, 2000.
- (57) Su, F. H., Huang, H.X. Influence of polyfunctional monomer on melt strength and rheology of long-chain branched polypropylene by reactive extrusion. J. Appl. Polymer Science, 2010.

- (58) El Mabrouk, K., Parent, J.S., Chaudhary, B.I., Cong, R. Chemical modification of PP architecture: strategies for introducing long-chain branching. *Polymer*, 2009.
- (59) Moore, E.P. *Polypropylene Handbook*. Munich: Hanser Publishers, 1996.
- (60) McDaniel, M.P. A review of the Phillips supported chromium catalyst and its commercial use for ethylene polymerization. *Advanced Catalysis*, 2010.
- (61) Corradini, P., Guerra, G., Cavallo, L. Do new century catalysts unravel the mechanism of stereocontrol of old Ziegler–Natta catalysts? *Accounts of Chemical Research*, 2004.
- (62) Yang, Q., Jensen, M.D., McDaniel, M.P. Alternative view of long chain branch formation by metallocene catalysts. *Macromolecules*, 2010.
- (63) McDaniel, M.P., Collins, K.S. The influence of porosity on the Phillips Cr/silica catalyst. *Polyethylene Elasticity. Journal of Polymer Science*, 2009.
- (64) Reinking, M. K., Orf, G., McFaddin, D. Novel mechanism for the formation of long-chain branching in polyethylene. *Journal of Polymer Science*, 1998.
- (65) McGrady, C. D., Seay, C. W., Mazahir, S. M., Baird, D. G. Effect of Sparse Long-Chain Branching on the Step-Strain Behavior of a Series of Well-Defined Polyethylenes. *Polymer Engineering and Science*, 2010.