



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN
18 a 22 de outubro de 2015

EFEITO DA ESTRUTURA MOLECULAR NA SOLDA DE FILMES SOPRADOS A BASE DE POLIETILENO

Paula C. Dartora¹ (D), Francisco P. dos Santos² e Ana C. F. Moreira^{3*}

1 - LAPOL - Laboratório de Materiais Poliméricos / UFRGS, Porto Alegre - RS

2 - LAMOCA - Instituto de Química / UFRGS, Porto Alegre, RS

3 - Instituto Politécnico/IPRJ - Universidade do Estado do Rio de Janeiro/UERJ, Nova Friburgo - RJ

Resumo: Filmes soprados de dois polietilenos, com estruturas moleculares diferentes, foram produzidos em extrusora semi-industrial. Análises de ¹³C NMR e Crystaf foram realizadas para uma completa caracterização micro-estrutural dos materiais. A propriedade de solda e a cinética de cristalização foram avaliadas e seus resultados relacionados com as respectivas microestruturas. Foi observado que a distribuição de ramificações curtas (sequência média de comonômero, hexeno nH) na cadeia principal de polietileno, é o principal fator que controla o processo inicial de solda. A distribuição de comonômero de forma completamente alternada (MD 100%) possibilita a formação de cristais com baixa temperatura de fusão. O processo total de solda é controlado por: distribuição de cristais, difusão molecular e formação de emaranhados de cadeia na interface. Desta forma, o polietileno com baixa temperatura de fusão e estrutura linear mostrou uma elevada resistência de solda a quente. Já o polietileno com ramificação longa mostrou um retardo no processo, levando a uma menor velocidade ou potencial de solda.

Palavras-chave: polietileno metalocênico, solda a quente, cinética de cristalização, microestrutura.

Polyethylenes in Blown Films: Effect of Molecular Structure on Sealability and Crystallization Kinetics

Abstract: Two polyethylenes (PE) different in molecular structure were selected and films from them were produced using a semi-industrial blown film extrusion line. ¹³C NMR and Crystaf tests were performed on the PE resins to assess their molecular structure. Sealability properties of the films were evaluated as well as crystallization kinetics and the results are discussed in relation to the molecular structures of the resins. It was found that distribution of short chain branching (average comonomer sequence nH or nO) on the backbone of the polyethylene chains are the main factor that control the beginning of sealability. The placement of comonomer completely random on the polymer backbone (MD 100%) generated crystals with smaller size that show a lower melting peak. Sealing was controlled by crystal distribution, chain diffusion and entanglement formation at the interface. PE with lower melting point and linear molecular structure showed greater hot tack strength. PE with long chain branching showed a delay on seal process leading on lower sealing speed.

Keywords: metallocene polyethylene, hot tack, sealability, kinetic crystallization, microstructure.

Introdução

Os polietilenos são um dos mais interessantes polímeros. A variedade de grades e resinas é enorme devido ao grande universo de variáveis para sua produção, por exemplo: sistema catalítico, processo de produção, a tecnologia e o tipo e quantidade de comonômero utilizado. A combinação destes fatores leva a produção de diferentes tipos de polietilenos, como por exemplo em relação densidade e cristalinidade, ou mesmo em relação as ramificações curtas ou longas e a distribuição destas ramificações e massa molar e distribuição de massa molar. Estas possibilidades levam a utilização de polietileno em muitas áreas de aplicação. Em especial o polietileno linear de baixa densidade (PELBD ou LLDPE), é responsável por cerca de 30% do consumo mundial de polietileno [1]. A sua principal aplicação é como embalagens flexíveis, como por exemplo: embalagens de arroz, feijão e açúcar. Estas embalagens são produzidas de bobinas de filmes com espessuras entre 30 e 100 micras. Portanto, a integridade da embalagem é uma das principais exigências dos fabricantes de alimentos. As propriedades de solda: a frio e a quente, são fundamentais para estes tipos de polietilenos. Outras propriedades também são importantes, como resistência à tração, ao rasgo e ao impacto, mas propriedades de solda são o fator determinante.

A equação básica para a solda de embalagens flexíveis é: calor+tempo+pressão=solda. Estes três fatores estão intimamente relacionados - um aumento ou uma redução em algum destes fatores têm um impacto, positivo ou negativo, nos outros. Este processo em termos micro-estruturais em polímeros semicristalinos, pode ser descrito como: fusão + alto-difusão + solidificação/cristalização do polímero [2,3]. A primeira fase ocorre quando calor e pressão são aplicados na superfície do filme, levando a fusão da fração cristalina do polímero. Na segunda etapa do processo, os segmentos de cadeia de cada lado do filme começam a se difundir através da interface e geram emaranhados poliméricos. A terceira e última etapa é o resfriamento ou cristalização gerando o filme selado

Muitos pesquisadores têm avaliado as correlações entre microestrutura e solda [1-4], mas este assunto não está completamente elucidado. O desenvolvimento de novos sistemas catalíticos sempre introduz uma nova variável na microestrutura destes materiais. Este é o caso dos polietilenos metalocênicos. Os sistemas metalocênicos foram introduzidos nos anos 90, e são reconhecidos como sistemas capazes de produzir polietilenos com elevada homogeneidade de comonomero e uma estreita distribuição de massa molar [4]. Estes tipos de polietilenos tiveram uma dificuldade muito grande de aceitação no mercado, pois apresentavam elevada viscosidade de fundido, levando a uma queda de produção nas extrusoras. Por este motivo, uma nova geração de catalisadores metalocênicos foi desenvolvida, e foi nomeada de "fácil processamento" (easy flow). Esta nova geração de LLDPE metalocênico foi introduzida no mercado mais tarde, por volta do ano 2000.

De forma para investigar o processo de solda, algumas caracterizações microestruturais foram realizadas e as correlações propostas. As amostras foram avaliadas em termos de massa molar e sua distribuição, teor de ramificações curtas e longas e também suas distribuições, suas propriedades térmicas e a cinética de cristalização.

Experimental

Materiais

Dois polietilenos metalocênicos (mPE) foram usados neste trabalho: mPE1 (1,0g/10min; 0,917g/cm³) e mPE2 (0,6g/10min e 0,918g/cm³). mPE1 e mPE2 são copolímeros a base de 1-hexeno produzidos pela Braskem com diferentes gerações de catalisadores metalocênicos. O primeiro é um catalisador convencional e o segundo é do tipo "fácil processamento".

As análises microestruturais foram realizadas conforme Tabela 1.

Tabela 1: Condições empregadas nas análises estruturais.

Análise	Equipamento	Condições
13C NMR [5]	Varian Wibe bore 400	50mg de polímero em ortodichlorobenzeno (0,7mL) e tetrachloroetano-d ₂ (0,2mL).
GPC	Viscotek-Malver HT-GPC	150°C em 1,2,4-trichlorobenzeno, com fluxo volumétrico de 1 mL/min
DSC	TA Q1000 DSC	Sob nitrogênio. Aquecimento 1: até 200°C; Resfriamento: de 200°C até -20°C. Aquecimento 2: de -20°C até 200°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min. A temperatura de fusão (T _m) e a entalpia da fusão (ΔH _f) foram obtidas da segunda curva de aquecimento.

Cinética de Cristalização

O estudo de cinética de cristalização foi realizado em um equipamento modelo Q20 da TA. Foi empregada uma taxa de aquecimento de 10°C/min, de 25 a 200°C. As amostras foram mantidas a 200°C por 5 min e então foram resfriadas a 10°C/min até a temperatura de interesse. Para cada amostra, três temperaturas de isoterma foram escolhidas, baseadas na observação da cristalização dinâmica realizada de 200 a 25°C com uma taxa de resfriamento de 10°C/min. Os resultados obtidos foram usados para determinar os parâmetros da Equação de Avrami, conforme mostra a Eq.1.

$$X(t) = 1 - \exp(-k_a t^{n_a}) \quad (1)$$

onde $X(t)$ é a cristalinidade relativa no tempo t ; n_a , é o índice de Avrami (informação da geometria do cristal); e k_a , é a taxa constante de cristalização isotérmica que contém as taxas de nucleação e crescimento de cristal [6].

Preparo dos filmes

As amostras de filme foram produzidas em um extrusora de filme soprado semi-industrial, Carnevalli CHD. O perfil de temperatura usado para as amostras foi de 180 a 200°C, com velocidade de rosca de 800rpm, 600mm de linha de nevoa, 1.8mm de abertura de matriz, 200mm diâmetro de matriz, 2.2:1 razão de sopro e 40µm de espessura nominal. PEBD foi usado em todas as amostras para replicar o que é usado em embalagens flexíveis (PELBD 80/ PEBD 20).

Solda a quente

A resistência a solda a quente (hot tack) foi obtida em um equipamento da Hot Tack Tester 4000 fornecido pela J&B instruments. O método padrão é descrito na norma ASTM F-1921. Esta norma apresenta duas condições: A e B, que dependem da espessura da amostra. As amostras de filme foram cortadas com largura de 25mm junto com um filme de Mylar® para prevenir a colagem do polietileno nas placas quentes. O tempo de resfriamento é na faixa de 0.2 a 0.8s. O tempo de contato usado foi na faixa de 0.25 to 2s. Os demais parâmetros foram utilizados conforme determina a norma na condição B.

Potência de Solda

De forma a avaliar a potência da solda, o tempo de contato foi variado de 0,2 a 2 segundos. Os resultados obtidos foram relacionados na forma de curvas de força em função do tempo de contato, para cada temperatura, conforme mostra a Fig. 1. Os resultados para a potência foram obtidos da região linear do gráfico. A equação da reta foi obtida por regressão linear.

Como a largura do filme é constante e igual a 25mm, a força resultante foi correlacionada em função do tempo. A nova variável obtida pode ser chamada de "potência de solda", uma vez que o trabalho realizado por uma força em uma distância dividido pelo tempo é a potência ($W=F.d/t$). Finalmente, a potência de solda foi correlacionada graficamente como uma função da temperatura para cada polímero.

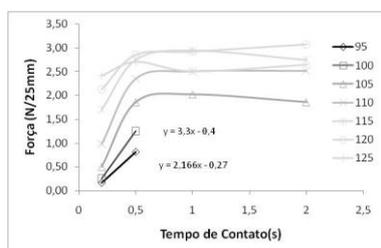


Figura 1: Correlação entre força e tempo de contato e a equação de reta obtida.

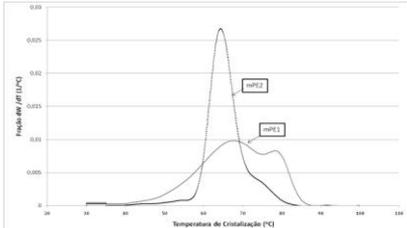
Resultados e Discussão

As resinas mPE foram selecionadas devido ao seu elevado emprego em embalagens de alto valor agregado. As caracterizações em relação à massa molar, Crystaf e NMR são mostradas na Tabela 2. Estes resultados já foram previamente apresentados e discutidos em trabalhos anteriores [7].

A análise de ^{13}C NMR permite calcular algumas informações estruturais a partir das tríades. Estes parâmetros são extremamente importantes para desvendar a real configuração estrutural das resinas metalocênicas. Os parâmetros mais usados são: SCB/1000C e teor de comonômero em % molar. No entanto, também pode-se obter o comprimento médio da seqüência de comonômero, nH e de monômero, nE, como reportado por Randall [5].

As amostras apresentam o mesmo teor de comonômero incorporado. Todos os demais fatores mostram uma grande similaridade, como nE, nH e MD. No entanto, o comportamento de cristalização é completamente diferente, provavelmente devido a presença de cerca de 4.7 LCB/10000C no mPE2 [8].

Tabela 2: Parâmetros moleculares obtidos por ¹³C NMR e Crystaf e GPC.

Dados	mPE1	mPE2
Mn, Mw (Kg/mol)	50, 140	31, 121
Mw/Mn	2.9	3.9
SCB/1000C	13.4	12.9
Comonômero % mol	2.9	3.0
Sequencia de monômero (nE)	33.8	35.5
Sequencia de comonômero (nH)	1.03	1.02
MD %	96.98	97.18
Crystaf		

H= 1-hexeno; E = etileno

Com relação à solda, esta pode ser avaliada a quente ou a frio. [1,2]. Uma curva típica de solda a quente mostra um valor máximo de força em relação à temperatura. Esta é a resistência da solda, como mostra a Fig. 2. Outros parâmetros importantes são: janela de selagem e temperatura inicial de selagem [4]. Estes parâmetros são mostrados na Tabela 3 para as amostras.

Podemos observar uma pequeno decréscimo na força de selagem e um deslocamento da temperatura de selagem para maiores temperaturas, quando comparamos mPE2 com mPE1. Resultados similares foram obtidos por Simanke et al. para este mesmo grade de mPE1 [1]. O fator que pode explicar esta diferença no comportamento de solda para o mPE2 é a presença de ramificações longas, uma vez que as ramificações curtas são praticamente iguais ao do mPE1. Portanto, o início do processo de solda é o mesmo, pois é governado pelas ramificações curtas, mas a segunda e terceira etapas (auto-difusão e cristalização) são fortemente influenciadas pela presença de ramificações longas. Para confirmar esta proposta as análises de cinética de cristalização foram realizadas

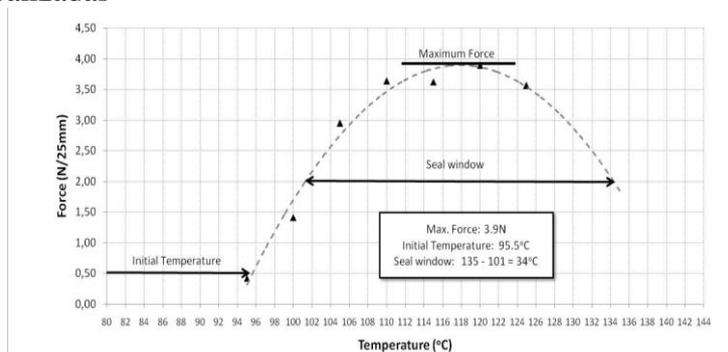


Figure 2: Curva típica de solda a quente e parâmetros de solda.

Tabela 3: Parâmetros de solda par as amostras.

Samples	Força Máx. (N/25mm)	Temperatura Inicial (°C)	Janela de solda (°C)
mPE1	3.9	95.5	34 (135-101)
mPE2	3.2	98	34 (141-107)

A Fig. 4 mostra a velocidade de cristalização, k_a , obtida de equação de Avrami, para determinadas temperaturas de isoterma [6].

Desta forma, ficou evidente o atraso na velocidade de cristalização para o mPE2. A 113°C observa-se que a cristalização para o mPE2 é praticamente zero, mas para o mPE1 a cristalização ocorre de

forma rápida ($k_a \sim 0,2$). Outro fator importante é o tempo necessário para atingir 50% da formação de cristais, $t(1/2)$. Na Fig. 4 ao compararmos as duas amostras, na mesma temperatura, um tempo menor indica uma cristalização mais rápida. Assim novamente mPE2 mostra uma cristalização mais lenta do que mPE1 [9]. Desta forma, a presença de alto teor de LCB no mPE2 afeta de forma negativa a velocidade de cristalização e por consequência a capacidade de solda deste material.

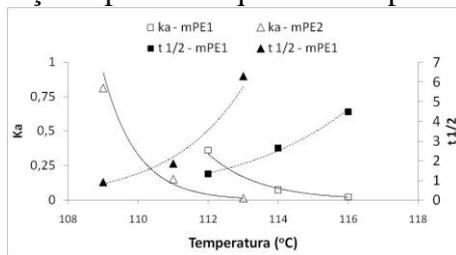


Figura 4: Velocidade de cristalização (k_a) e $t(1/2)$ obtidos pela equação de Avrami.

Realizando o ensaio de solda com a variação no tempo de contato foi possível construir um novo parâmetro de solda: a potência. A Fig. 5 mostra esta relação para as duas amostras.

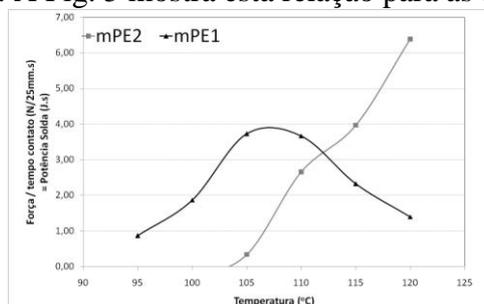


Figura 5: Potência de solda

mPE1 mostra uma rápida cristalização e uma rápida potência de solda em baixas temperaturas (<105°C). Antes da completa fusão das amostras (abaixo da T_m), em temperaturas na faixa de 110 to 115°C, o processo de solda é governado pela cristalização. Isto significa que a última etapa da solda (cristalização) é a força motriz deste processo. Logo, uma rápida cristalização gera uma solda mais eficiente. Após a temperatura de fusão ($T > 115^\circ\text{C}$), a fusão torna-se o fator principal, e a cristalização perde importância pois é muito lenta. Neste momento mPE2 passa a ser o material com maior potência de solda, uma vez que está completamente fundido, permitindo alta mobilidade molecular. Os primeiros passos da solda (fusão e difusão), são mais destacados no mPE2, e a presença de LCB passa a ser um fator positivo para a solda [4], contribuindo com maior teor de entrelaçamento molecular e uma excelente solda.

Conclusões

A elucidação da microestrutura dos materiais por todas as técnicas apresentadas foi fundamental para correlacionar corretamente a característica de potência de solda com a presença das ramificações longas e curtas. O material mPE2 apresenta excelente solda apenas em altas temperaturas, pois a presença do LCB retarda o processo inicial da solda, governado pela cristalização.

Agradecimentos

Os autores gostaria de agradecer A Braskem pela autorização da publicação deste trabalho.

Referências Bibliográficas

1. A. G. Simanke, C. Lemos e M. Pires, *Polymer Testing*, 2013, 32: 279.
2. F.C. Stehling, e P. Meka, *J. Appl. Polymer Sci.*, 1994, 51: 105.
3. C. Mueller, G. Capaccio, A. Hiltner, e E. Baer, *J. Appl. Polymer Sci.*, 1998, 70: 2021.
4. F. Sadeghi, e A. Ajji, *Can. J. Chem. Eng.*, 2014, 92: 1181.
5. E.T. Hsich, e J.C. Randall, *Macromolecules*, 1982, 15: 1402.
6. J. Wagner, S. Abu-Iqyas, K. Monar, e P.J. Phillips, *Polymer*, 1999, 40: 4717.
7. P.C. Dartora, *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
8. S. M. Wharry, *Polymer*, 2004, 45: 2985.
9. B. Yang, M. Yang, W-J. Wang, e S. Zhu, *Polymer Eng. & Sci.*, 2012, 52: 21-34.