

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE PELBD PRODUZIDOS COM
CATALISADORES TIPO ZIEGLER-NATTA E METALOCÊNICOS**

Eder Luís Felipetto

Engenheiro Químico

Porto Alegre

1998

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Escola de Engenharia

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais

**AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA DE PELBD PRODUZIDOS COM
CATALISADORES TIPO ZIEGLER-NATTA E METALOCÊNICOS**

Eder Luís Felipetto

Orientador: Prof. Dra. M. Madalena C. Forte

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

Porto Alegre

1998

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dra. M. Madalena C. Forte

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Griselda Bandeira de Galland - IQ - UFRGS / RS

Dr. Telmo Francisco Manfron Ojeda - Tecnologia - OPP Petroquímica S.A./ RS

Prof. Dr. Carlos Artur Ferreira - DEMAT - UFRGS / RS

Prof. Dra. M. Madalena C. Forte - DEMAT - UFRGS / RS

*Dedico esta Tese para as pessoas
mais importantes de minha vida:*

Avelino e Ignez, meus pais;

*Libera Beal Massutti, minha avó (in
memória);*

e Cláudia, minha noiva.

AGRADECIMENTOS

“Todo o trabalho, para ser bem realizado, necessita do apoio de diversas pessoas, muitas delas nem ligadas ao mesmo.”

Em especial, agradeço a(o):

- ◆ Prof^ª. Dra. **M. Madalena C. Forte**, pela sua grande dedicação como orientadora deste trabalho e grande aprendizado proporcionado durante todo este período.
- ◆ Prof. Dr. **Carlos A. Ferreira**, pela coorientação deste trabalho e oportunidades proporcionadas durante esta etapa.
- ◆ **OPP Petroquímica S.A. e OPP Polietilenos S. A. (Site Sul)**, pelo apoio recebido e oportunidade da realização deste trabalho.
- ◆ Eng. **Edson Maia**, Superintendente da OPP Petroquímica S. A. (1995-1997)
- ◆ Eng. **Roberto Ambros**, Responsável pela Produção da OPP Polietilenos S.A. pela oportunidade de realização do mestrado.
- ◆ Eng. **Antônio A. Quadros**, Superintendente de Tecnologia da OPP Petroquímica, pelo apoio recebido dos Laboratórios da Tecnologia.
- ◆ Ao grupo de Ciência de Polímeros da Tecnologia da OPP Petroquímica, em especial **Adilson, Pizzol, Paulo, Sartori e Shinichi**.
- ◆ Engenheiros **Eduardo, Sérgio, Fábio e Heitor**, Colegas de trabalho pelas discussões durante a operação das plantas de polietilenos da OPP Polietilenos S.A.

- ♦ **Operadores do Setor de Operação da OPP Polietilenos S.A.**, por toda sinergia e amizade.
- ♦ **Técnicos e profissionais dos Laboratórios de Tecnologia da OPP Petroquímica**, pelas análises realizadas, apoio na resolução de problemas e discussões técnicas.

Agradeço também aos estagiários do setor de tecnologia da OPP Petroquímica S.A. e do setor de operação da OPP Polietilenos S.A., do período de realização deste trabalho pela colaboração prestada em todas as etapas deste trabalho.

A todos os funcionários do PPGEM e colegas do LAPOL.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVO E METODOLOGIA	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Histórico dos Catalisadores Ziegler-Natta e Metalocênicos	4
3.2. Diferenças entre Polímeros Obtidos com Catalisador Ziegler-Natta e Metalocênicos	12
3.3. Degradação de Polietilenos	19
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	30
4.1 Equipamentos e Condições Analíticas.....	30
4.1.1. <i>Preparação das amostras</i>	30
4.1.2. <i>Misturador Haake-Rheomix</i>	30
4.1.3. <i>Preparação dos Filmes</i>	31
4.1.4. <i>Forno Filtrante</i>	31
4.1.5. <i>Viscosidade Intrínseca (VI)</i>	32
4.1.6. <i>Espectroscopia no Infravermelho</i>	32
4.1.7. <i>Índice de Fluidez (IF)</i>	33
4.1.8. <i>Densidade (DE)</i>	33
4.1.9. <i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	34
4.1.10. <i>Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)</i>	35
4.1.11. <i>Tensão de Ruptura</i>	36
4.1.12. <i>Fracionamento por Gradiente de Temperatura</i>	37
4.2. Amostras de Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) Utilizadas neste Trabalho.....	38
4.2.1. <i>Obtenção de Amostras de PELBD no Laboratório</i>	39

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1 Escolha das Condições de Degradação das Amostras de PELBD	41
5.2 Avaliação da Degradação de Amostras de Polietileno Lineares	50
5.2.1 Avaliação da Densidade	51
5.2.2 Avaliação do Índice de Fluidez	53
5.2.3 Avaliação da Viscosidade Intrínseca	55
5.2.4 Avaliação do Teor de Comonômero (FTIR)	57
5.2.5 Avaliação do Índice de Carbonilas (FTIR)	59
5.2.6 Avaliação da Tensão de Ruptura	60
5.2.7 Avaliação Térmica (DSC)	62
5.2.8 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	64
5.2.9 Fracionamento por Gradiente de Temperatura.....	68
5.3 Análise Geral dos Resultados.....	77
5.4 Degradação em Nível Industrial.....	79
6. Conclusões	81
7. Sugestões Para Trabalhos Futuros	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Curva “S” para a produção de polietileno.....	4
Figura 3.2 - Equações propostas para o mecanismo de polimerização de etileno com catalisador Ziegler-Natta.....	8
Figura 3.3 – Estrutura do catalisador de metalloceno (a) halogeneto de biciclopentadienil e (b) halogeneto de ciclopentadienilamina (monociclopentadienil).....	9
Figura 3.4 - Esquema de equações propostas para o mecanismo de terminação de cadeia em polimerização com catalisador metalocênico.....	10
Figura 3.5 - Evolução estrutural do polietileno.....	11
Figura 3.6 - Representação de sítios ativos e moléculas poliméricas em catalisadores convencionais e metalocênicos.....	13
Figura 3.7 - DPM do polímero obtido com catalisador metalocênico e Ziegler-Natta.....	14
Figura 3.8 - Concentração do comonômero versus peso molecular do polímero....	15
Figura 3.9 - Variação do ponto de fusão com a densidade de PELBD produzidos com catalisadores homogêneos e heterogêneos.....	16
Figura 3.10 - Vantagens dos polímeros obtidos com catalisadores metalocênico frente aos obtidos com catalisadores Ziegler-Natta.....	17
Figura 3.11 - Densidades comparativas dos polietilenos obtidos com catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos.....	18
Figura 3.12 - Esquema geral de reações de oxidação-térmica de polímeros.....	22
Figura 3.13 - Esquema de reações com formação de ligação cruzada e cisão de cadeias [40].....	23
Figura 3.14 - Variação do torque através do tempo em um misturador de câmara fechado para diferentes polietilenos (PELBD e PEAD) [43].....	25
Figura 4.1 - Esquemas do misturador Haake-Rheomix. (A) aquecedor; (B) rotores; (C) câmara; (D) ar de refrigeração.....	32
Figura 4.2 - Representação esquemática do sistema de fracionamento por gradiente de temperatura.....	39
Figura 4.3 - Unidade de polimerização de etileno e alfa-oleofinas.....	41

Figura 5.1 - Variação do Índice de fluidez em função do tempo de degradação de amostras de PEBLD para determinação do melhor tempo de degradação.....	43
Figura 5.2 - Variação da densidade em função do tempo de degradação de amostras de PEBLD para determinação do melhor tempo de degradação.....	45
Figura 5.3 - Variação da Viscosidade Intrínseca em função do tempo de degradação das amostras de PELBD para determinação do melhor tempo de degradação.....	47
Figura 5.4 - Espectro de FTIR da amostra de PELBD PL 1880 (MET/C8) antes e após a degradação de 2, 4, 6 e 8 horas.....	48
Figura 5.5 - Variação do índice de carbonilas em função do tempo de degradação de amostras selecionadas para determinação do melhor tempo de degradação.....	49
Figura 5.6 - Avaliação comparativa da densidade das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas.....	52
Figura 5.7 - Variação do índice de fluidez das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas.....	54
Figura 5.8 - Variação da viscosidade intrínseca das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas.....	56
Figura 5.9 - Variação do teor de comonômero das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas.....	58
Figura 5.10 - Índice de carbonilas das amostras de PELBD degradados por 4 horas.....	59
Figura 5.11 - Variação da tensão de ruptura das amostras de PELBD antes e após a degradação.....	61
Figura 5.12 - Termograma (DSC) da amostra Exceed 350 não degradada - temperatura de cristalização.....	63
Figura 5.13 - Termograma (DSC) da amostra Exceed 350 não degradada - temperatura de fusão.....	63
Figura 5.14 - Curvas de GPC da amostra LFH 118 (Z-N/C6) antes e após degradação de 4 horas.....	65

Figura 5.15 - Curvas de GPC da amostra FB 41 (Z-N/C8) antes e após degradação de 2 horas	66
Figura 5.16 - Curvas de GPC da amostra Exceed 350 (MET/C6) antes e após degradação de 4 horas	66
Figura 5.17 - Curvas de GPC da amostra PL 1880 (MET/C8) antes e após degradação de 2 horas.	67
Figura 5.18 - Variação da massa molecular em função da temperatura de eluição da amostra LFH 118 antes e após a degradação de 4 horas.	70
Figura 5.19 - Distribuição da fração mássica em função da temperatura de eluição da amostra de PELBD FB 41 antes e após a degradação de 2 horas.	72
Figura 5.20 - Distribuição da fração mássica em função da temperatura de eluição da amostra de PELBD Exceed 350 antes e após degradação de 4 horas.	74
Figura 5.21 - Distribuição da fração mássica em função da temperatura de eluição da amostra de PELBD PL 1880 antes e após degradação de 2 horas	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Estágio de desenvolvimento de metallocenos.....	11
Tabela 3.2 - Principais diferenças entre os catalisadores metallocênicos e Ziegler-Natta	13
Tabela 3.3 - Propriedades do PELBD tradicional e do obtido com catalisador de metalloceno (mPELBD).....	19
Tabela 4.1 - Amostras de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) utilizadas.....	40
Tabela 5.1 - Viscosidade Intrínseca de amostras de PELBD degradadas em tempos inferiores a uma hora.....	41
Tabela 5.2 - Amostras de polietileno utilizadas na determinação do melhor tempo de degradação.....	42
Tabela 5.3 - Índice de fluidez das amostras de PELBD antes e após a degradação para determinação do melhor tempo de degradação.....	43
Tabela 5.4 - Densidade das amostras de PELBD antes e após a degradação para avaliação do melhor tempo de degradação.....	45
Tabela 5.5 - Viscosidade intrínseca das amostras de PELBD antes e após a degradação para avaliação do melhor tempo de degradação.....	46
Tabela 5.6 - Índice de carbonilas das amostras de PELBD antes e após a degradação para avaliação do melhor tempo de degradação.....	48
Tabela 5.7 - Densidade das amostras (DE) de PELBD antes e após degradação por 4 horas.....	51
Tabela 5.8 - Índice de fluidez (IF) das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas.....	53
Tabela 5.9 - Viscosidade intrínseca (VI) das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas.....	55
Tabela 5.10 - Teor de comonômero das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas.....	57
Tabela 5.11 - Resultados da análise de tensão de ruptura das amostras de PELBD antes e após degradação por 4 horas.....	60

Tabela 5.12 - Temperaturas de fusão, cristalização e percentagem de cristalização de amostras de PELBD antes e após a degradação (DSC).	62
Tabela 5.13 - Valores médios de pesos moleculares (\bar{M}_n , \bar{M}_w e \bar{M}_z) e da distribuição de pesos moleculares (\bar{M}_w/\bar{M}_n) das amostras de PELBD antes e após degradação.	65
Tabela 5.14 - Fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD LFH 118 (Z-N/C6), antes e após a degradação de 4 horas, obtendo-se o percentual mássico e o número de metilas por 1000 carbonos (CH ₃ /1000C)	69
Tabela 5.15 - Fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD FB 41 (Z-N/C8) antes e após a degradação de 2 horas, obtendo-se o percentual mássico.	71
Tabela 5.16 - Fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD Exceed 350 antes e após a degradação de 4 horas, obtendo-se o percentual mássico e número de metilas por 1000C.	73
Tabela 5.17 - Fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD PL 1880 antes e após a degradação de 2 horas, obtendo-se o percentual mássico.	75
Tabela 5.18 - Variação em percentagem dos valores das propriedades analisadas em nove experimentos de análise das amostras degradadas em relação as	78

RESUMO

Este trabalho consistiu na avaliação da degradação de polietilenos linear de baixa densidade (PELBD), produzidos com catalisadores Ziegler-Natta e Metalocênicos e comonômeros olefínicos tipo buteno, hexeno e octeno.

A degradação dos polietilenos foi acompanhada através de análises de índice de fluidez, densidade, viscosidade intrínseca, tensão de ruptura, índice de carbonilas e teor de comonômero (FTIR). Foram também utilizadas as técnicas de GPC (cromatografia de permeação em gel), DSC (calorimetria diferencial de varredura) e TREF (fracionamento por gradiente de temperatura).

Pela avaliação dos resultados das análises pode-se observar que na degradação termo-oxidativa dos PELBD ocorreram dois tipos de reações, ou seja, formação de reticulações e quebra de cadeias. As alterações nas propriedades foram avaliadas a fim de se verificar o comportamento das amostras de PELBD, frente a degradação causada pelo calor, cisalhamento e presença de oxigênio. A degradação das amostras foi realizada em um misturador Haake.

O processo de degradação em PELBD foi dependente de vários fatores, mas principalmente das condições de processamento do polímero. O tempo de residência, velocidade dos rotores e temperatura utilizados no misturador Haake são fatores que tiveram influência significativa no processo de degradação causando variações nas propriedades do polímero. Verificou-se também que a degradabilidade dos PELBD variou com a sua estrutura molecular a qual depende do tipo de catalisador, tipo e teor de comonômero e processo de produção. Os PELBD produzidos com catalisadores Ziegler-Natta tendem a quebrar as cadeias após a degradação, enquanto que os PELBD produzidos com catalisadores metalocênicos tendem a reticulação das cadeias após a degradação.

ABSTRACT

This work consisted in the evaluation of the linear low density polyethylene (LLDPE) degradation. These were produced by Ziegler-Natta and metallocene catalysts and olefins comonomers such as butene, hexene and octene.

The polyethylene degradation was followed by analysis of melt index (MI), density (De), intrinsic viscosity (IV), rupture tension, carbonyl index and comonomer content (FTIR). GPC (gel permeation chromatography), DSC (differential scanning calorimetric), TREF (Temperature ration elution fraction) were also used. Was seen that in the thermo-oxidative degradation two types of reaction may happen, that is crosslink and chain scission. Changes in the properties had followed with the aim of to verify the behavior of the LLDPE sample, produced with different catalysts (Ziegler-Natta and metallocene) and different comonomer towards the degradation caused by the heat, shear and oxygen presence. The degradation was realized in the Haake mixer.

From the results it was verified that the degradation process in LLDPE is dependent of several factors, being the main the polymer process condition. The residence time, rotors speed and temperature used in the Haake mixer are factors that had hard influence in the degradation process and they were responsible for polymer properties variation. It was also verified that the LLDPE degradability changed with its molecular structure that depends on the catalyst, comonomer and production process. The LLDPE produced with Ziegler-Natta catalyst tend to chain scission after degradation, while the LLDPE produced with metallocene catalyst tend to crosslink after degradation.

1. INTRODUÇÃO

O surgimento no mercado de novos polietilenos lineares, produzidos com catalisadores diferentes dos até então utilizados, deverá mudar significativamente a aplicação destes nos diversos tipos de processamento de sopro e injeção. A principal diferença entre os polietilenos lineares está na sua estrutura química, determinada pelo sistema catalítico e processo de polimerização.

O processamento de polietilenos lineares de baixa densidade (PELBD) ocorre normalmente acima de seu ponto de fusão (150 a 250°C), obtendo-se com isso economia de energia, aumento da produtividade e menor desgaste dos equipamentos utilizados no processamento (extrusoras, injetoras e outras).

Nas condições de processamento de polietilenos a altas temperaturas, a presença de oxigênio (ar ambiente) propicia a ocorrência de reações indesejáveis, levando a degradação do polímero. Estas degradações termo-oxidativas aliadas ao cisalhamento causado pelas extrusoras ou injetoras, podem alterar significativamente as características iniciais ou propriedades do polímero. A degradação de polímeros pode ser evitada durante o processamento (sopro ou injeção) pela incorporação de agentes antioxidantes. Porém, na reciclagem dos polímeros (reextrusão, reinjeção), este torna-se mais suscetível a degradação.

A degradação do polímero causa em filme extrusados rompimento do balão da extrusora ou escorrimento e, em produtos injetados, falhas nas peças, sendo estes problemas dependentes do tempo de residência do polímero na injetora, do tipo de polietileno (PEBD (Polietileno de Baixa Densidade), PELBD, PEAD (Polietileno de Alta Densidade)), da temperatura de processamento, entre outros.

O interesse no controle da degradação termo-oxidativa pelos transformadores ou empresas de terceira geração tem aumentado continuamente, com o objetivo de se conhecer melhor o comportamento dos polímeros processados. A degradação atualmente tem sido uma preocupação também dos fornecedores de equipamentos de processamento, os quais já estão produzindo extrusoras com selagem de nitrogênio, para se evitar a degradação termo-oxidativa do polímero.

Levando-se em consideração que atualmente existem polietilenos lineares de diferentes composições químicas, neste trabalho de Dissertação foi desenvolvido um estudo sobre a degradação destes polietilenos, afim de se avaliar a relação entre a estrutura e a estabilidade dos mesmos.

As amostras de polietileno foram selecionadas conforme o tipo de catalisador utilizado na sua produção (Ziegler-Natta ou metalocênicos), responsável pela homogeneidade ou não da distribuição do comonômero na cadeia polimérica, e tipo de comonômero (buteno, hexeno ou octeno).

2. OBJETIVO E METODOLOGIA

O presente trabalho tem como objetivo avaliar comparativamente a degradação termo-oxidativa de PELBD produzidos com catalisadores tipo Ziegler-Natta e Metalocênicos.

Para tanto a seguinte metodologia foi desenvolvida:

- I. Determinar tempo e temperatura de degradação que permita se observar variações significativas nas características e propriedades dos PELBD produzidos com diferentes catalisadores e comonômeros;
- II. Estudar o processo da degradação, através da variação do índice de fluidez, densidade, viscosidade intrínseca, índice de carbonilas, teor de comonômero e tensão de ruptura dos polímeros, e da análise das amostras por GPC, DSC e fracionamento por gradiente de temperatura;
- III. Verificar que tipos de reações podem ocorrer na degradação dos PELBD;
- IV. Comparar as propriedades (químicas e físicas) das amostras de PELBD antes e após degradação;
- V. Verificar nas amostras degradadas de PELBD, produzidos com catalisadores Ziegler-Natta e/ou metalocênicos e diferentes comonômeros (buteno, hexeno e octeno), as principais diferenças ocorridas devido ao processo de degradação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Histórico dos Catalisadores Ziegler-Natta e Metalocênicos

Ao longo dos últimos anos, sucederam-se diferentes gerações de tecnologias de produção de poliolefinas [1]. A Figura 3.1 mostra as principais revoluções na evolução das poliolefinas, em geral situando no tempo o aparecimento ou produção de novos polímeros em função do catalisador empregado no processo de polimerização [2].

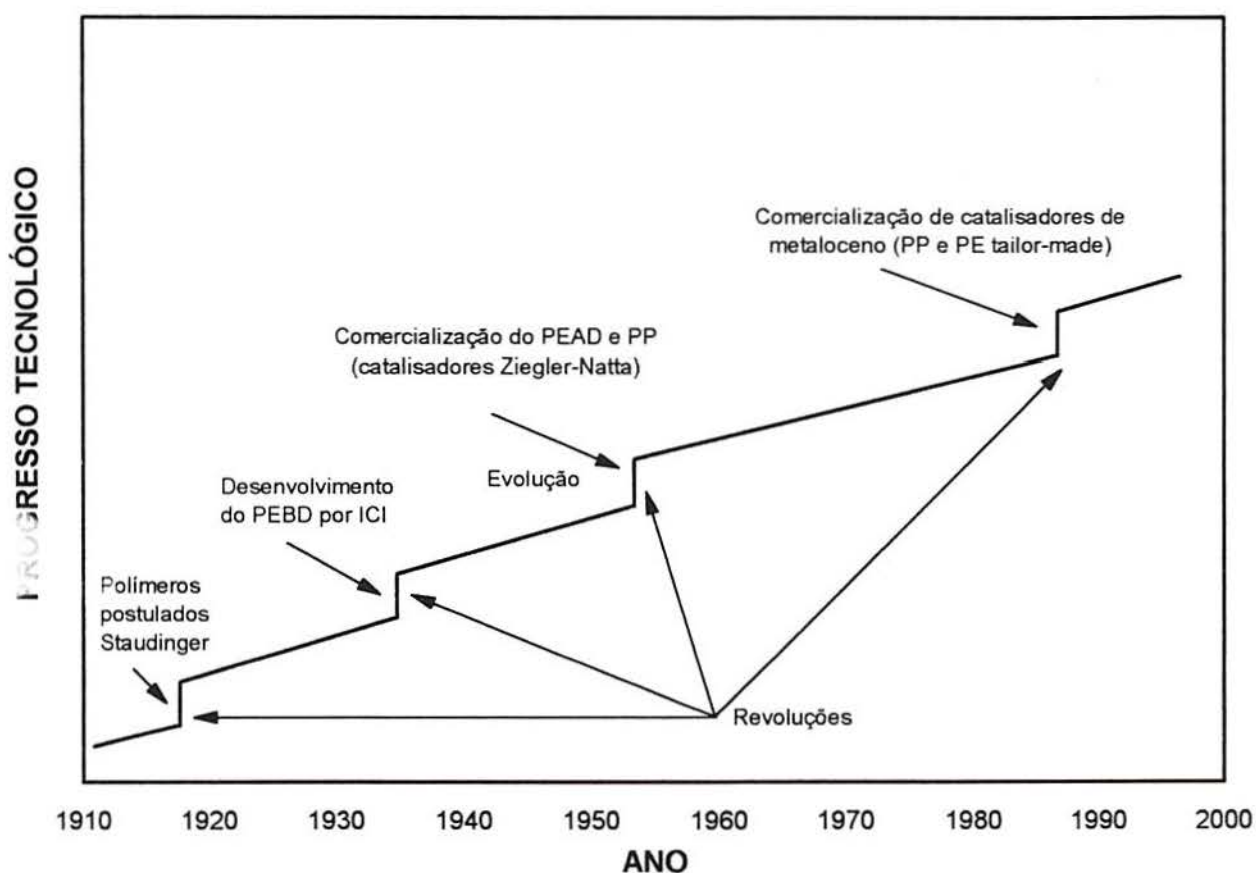


Figura 3.1 - Ciclo de desenvolvimento das poliolefinas

Em 1936, pesquisadores da ICI Ltda. [3], descobriram que o eteno poderia ser polimerizado sob condições de altas pressões (1000 a 3000 bar) e altas temperaturas (150 a 300°C) [4]. Esta polimerização, via radical livre, permite a produção de polietileno de baixa densidade (PEBD), com densidade em torno de 0,920 g/cm³. Este processo a altas temperatura e pressão pode ser aplicado

somente na polimerização de eteno e não de alfa-olefinas superiores, devido ao tipo de produto formado, ou seja, polímeros não estereoregulares de cadeias altamente ramificadas e cristalinidade moderada.

Para se compreender melhor a evolução do desenvolvimento dos polímeros a base de etileno e alfa-olefinas, e a melhoria alcançada nas propriedades destes polímeros, faz-se necessário conhecer a evolução do desenvolvimento dos catalisadores que propiciaram a produção em escala comercial destas poliolefinas.

Um grande avanço no campo da química de polímeros sintéticos a base de olefinas foi obtido a partir de 1953 quando, acidentalmente, K. Ziegler e colaboradores [5] observaram que haletos de metal de transição ($TiCl_4$, $ZrCl_4$), associados a composto do tipo alquil alumínio (AlR_3), em meios hidrocarbonetos inertes, poderiam polimerizar eteno a baixas pressões e temperaturas, produzindo polietileno linear de alta densidade (HDPE) [6]. Na mesma época G. Natta e colaboradores [7] verificaram, estudando este tipo de catalisador, a possibilidade de se produzir polímeros estereoregulares na polimerização de α -olefinas a partir de haletos de metal de transição em estado de valência mais baixo ($TiCl_3$, VCl_3). Em 1963, K. Ziegler e G. Natta receberam o prêmio Nobel de química e, em homenagem aos dois pesquisadores, estes catalisadores foram denominados Ziegler-Natta.

Os catalisadores Ziegler-Natta foram aperfeiçoados e podem ser classificados como catalisadores de 1ª, 2ª, 3ª e 4ª geração, segundo o seu desenvolvimento para a produção de polipropileno [8,9]. Atualmente os catalisadores Ziegler-Natta comerciais são principalmente a base de tetracloreto de titânio, suportado em cloreto de magnésio e doadores de elétrons ativados por compostos alquil-alumínio, e são utilizados tanto na produção de polipropileno como de polietileno.

Os catalisadores Ziegler-Natta de 1ª geração, à base de $TiCl_3$, apresentam alta estereoespecificidade, porém possuem baixa atividade na polimerização, pois menos de 1% dos átomos de titânio possuem atividade de polimerização. Os átomos de titânio restantes presentes no catalisador atuam apenas como suporte dos átomos superficiais.

A evolução dos catalisadores Ziegler-Natta foi sempre fortemente influenciada por fatores relacionados com o desenvolvimento das poliolefinas, tais como [10,11]:

(i) eliminação das etapas de desativação do catalisador e remoção de resíduos catalíticos do polímero;

(ii) aumento da produção de polímero estereoregular e de alto peso molecular por eliminação da fração atática no reator;

(iii) controle do peso molecular e distribuição do peso molecular dos polímeros produzidos;

(iv) desenvolvimento de processos industriais de maior flexibilidade que permitissem o uso de diferentes tipos de catalisadores e comonômeros;

(v) produção de polímeros com tamanho de partícula e densidade controladas;

(vi) produção "in situ" de ligas poliolefinicas à base de eteno e alfa-olefinas ou polímeros "Tailor-made" (sob-medida) para o desenvolvimento de compostos para aplicações especiais.

O desenvolvimento dos catalisadores Ziegler-Natta de segunda geração ou suportados incluem compostos de titânio trivalente não suportado e produtos resultantes do tratamento de compostos de magnésio com compostos de metal de transição. Estes possibilitaram uma grande simplificação dos processos de polimerização, principalmente com relação a purificação dos polímeros obtidos [12].

Os polímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta apresentam pesos moleculares extremamente altos, distribuição de peso molecular variável e, em alguns casos, se constata evidência de polímero vivo [13,14].

Os catalisadores Ziegler-Natta de terceira e quarta geração, utilizados desde meados de 1960, possuem alta atividade. O cloreto de magnésio anidro é utilizado como suporte e até 70 % dos átomos de titânio suportados apresentam atividade catalítica [8]. Os resíduos de catalisador permanecem no polímero a nível de ppm e com estes catalisadores os custos de fabricação do polímero reduz em torno de 20 %, em comparação com processos a base de catalisador comercial. Os

catalisadores de quarta geração diferem daqueles de terceira por permitirem o controle da morfologia do polímero produzido [9,15]. Exemplos comerciais de processos que utilizam catalisadores de quarta geração são os processos “Spheripol” e “Spherilene” da Montell S.A. para a produção de polipropileno e polietileno, respectivamente.

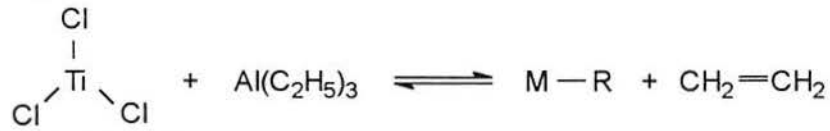
O controle do peso molecular de polímeros pode ser feita através da temperatura de reação mas, a nível de produção, é obtida pela adição de agentes de transferência de cadeia em especial o hidrogênio [16]. Também os comonômeros utilizados para controlar a densidade, como buteno-1 e hexeno-1, diminuem o peso molecular do polímero [17]. A incorporação estatística de comonômeros de cadeias curtas pela copolimerização de eteno com alfa-olefinas, principalmente buteno-1 e hexeno-1, altera significativamente a densidade e a cristalinidade do polímero que, em conjunto com o peso molecular médio, determinam as propriedades mecânicas e reológicas dos polímeros [17,18]. Com relação ao comportamento reológico do polímero, a distribuição do peso molecular é extremamente importante no processamento, e esta pode ser regulada, dentro de certos limites, pela modificação do sistema catalítico. O metal de transição, os seus ligantes, o grau de oxidação, o suporte, o tipo de cocatalisador, e os parâmetros reacionais da polimerização exercem influência sobre o peso molecular do polímero e a distribuição de pesos moleculares (DPM), avaliada pela relação entre o peso molecular médio de peso (\bar{M}_w) e o peso molecular numérico médio (\bar{M}_n). Nos polietilenos comerciais produzidos com catalisadores Ziegler-Natta, os valores de polidispersividade Q ($Q = \bar{M}_w / \bar{M}_n$) variam em torno de 4 a 20 [19].

A Figura 3.2 apresenta um esquema das equações propostas para o mecanismo de polimerização de eteno com catalisador Ziegler-Natta [20]:

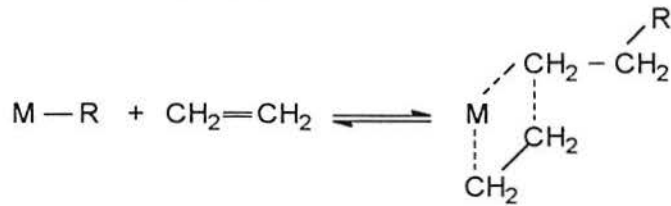
Neste esquema, a terminação de cadeias por hidrogenação é o processo mais comum e permite um controle de peso molecular, com reativação do centro catalítico para a formação de uma nova molécula.

Nas décadas de 80 e 90, a evolução tecnológica na produção de poliolefinas voltou-se para o aprimoramento da arquitetura molecular com vistas à obtenção de polímeros com propriedades e performance melhoradas, sendo os processos de polimerização uma consequência do tipo e natureza do catalisador empregado.

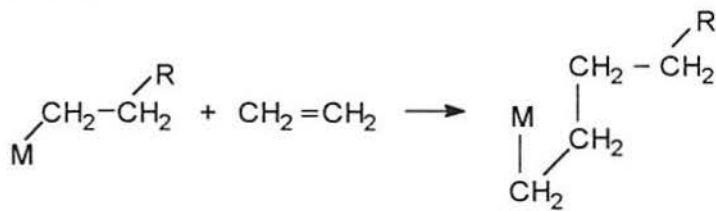
♦ Iniciação



M = Metal de Transição (Ti); R = C₂H₅

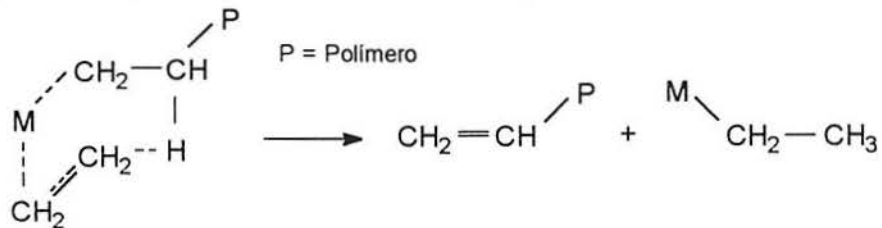


♦ Propagação de Cadeia

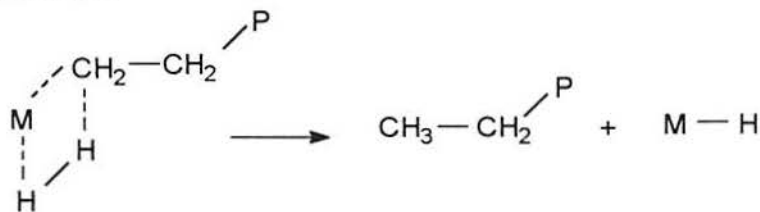


♦ Terminação de Cadeia

- Por β-eliminação com transferência de H para o monômero



- Por Hidrogenação



- Por β-eliminação formando hidretos

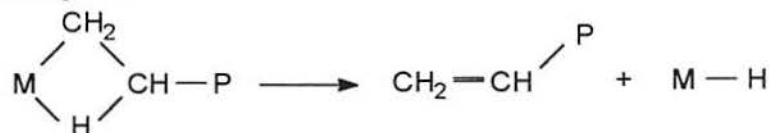


Figura 3.2 - Equações propostas para o mecanismo de polimerização de etileno com catalisador Ziegler-Natta

Os catalisadores a base de compostos de metallocenos, desenvolvidos recentemente, constituem a mais nova geração de catalisadores no ciclo de desenvolvimento das poliolefinas.

Os catalisadores metallocênicos apesar de serem conhecidos desde os anos 50, somente em meados da década de 70 foram utilizados com sucesso na polimerização de etileno por Kaminsky e colaboradores [8], na Universidade de Hamburgo, quando utilizaram como cocatalisador os metilaluminoxanos (MAO). A partir do início dos anos 80, pesquisas envolvendo estes catalisadores culminaram com o desenvolvimento de espécies extremamente ativas e estereoespecíficas, possíveis de serem utilizadas em processos industriais de obtenção de poliolefinas.

Os catalisadores metallocênicos são complexos organometálicos de metais de transição (usualmente zircônio e titânio), com diferentes tipos de ligantes unidos ao metal, dos quais pelo menos um deles é um anel ciclopentadienil, como pode ser verificado na Figura 3.3. Conforme o metal de transição, os metallocenos são referidos como zirconocenos, titanocenos, hafnocenos, cromocenos, etc.

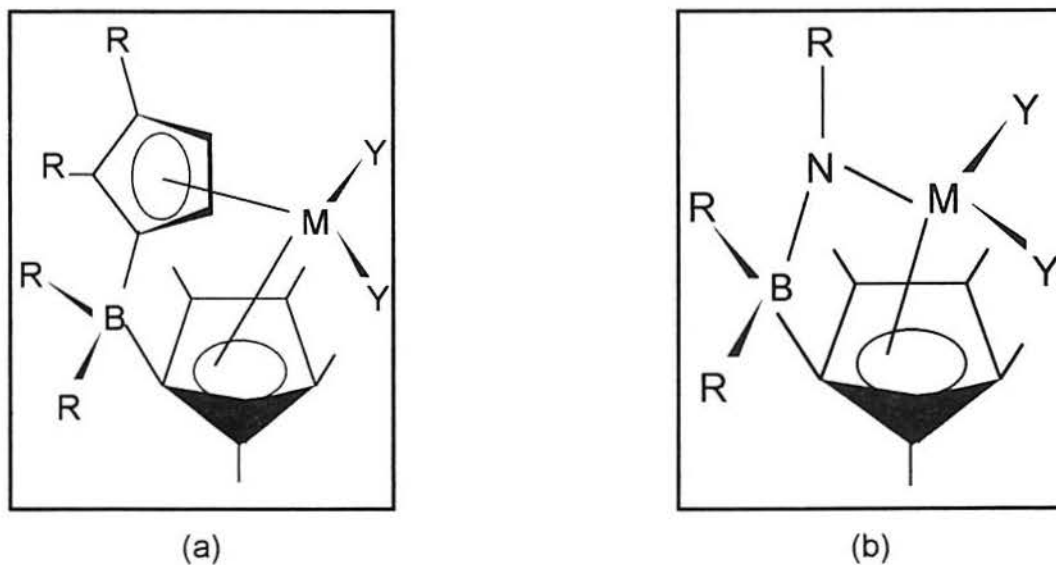


Figura 3.3 – Estrutura do catalisador de metalloceno (a) halogeneto de biciclopentadienil e (b) halogeneto de ciclopentadienilamina (monociclopentadienil)

Quando um dos anéis do catalisador é substituído por um heteroátomo ligado ao anel de ciclopentadieno (Cp) por uma ponte (Figura 3.3(a)), devido este heteroátomo ser menor que o anel Cp, existe um melhor acesso do comonômero ao

metal, o que permite a incorporação de alfa-olefinas superiores tais como 1-octeno, 1-deceno, etc. Após a descoberta de Kaminsky e colaboradores, outros grupos de pesquisadores, principalmente em laboratórios industriais, desenvolveram novos catalisadores de com grande potencial comercial.

Os polímeros produzidos com catalisadores metalocênicos, com relação aqueles produzidos com catalisadores Ziegler-Natta, apresentam características diferenciadas, tendo distribuição de pesos moleculares estreita e distribuição de comonômeros na cadeia principal homogênea. Estes catalisadores também apresentam maior habilidade em polimerizar e copolimerizar alfa-olefinas superiores. Estes novos catalisadores tem permitido uma utilização mais ampla de tipos e teores de incorporação de comonômero na cadeia principal polietilênica e a obtenção de produtos com microestruturas uniformes. A descoberta dos catalisadores metalocênicos abriu a possibilidade de obtenção de produtos não obtidos até então com os catalisadores Ziegler-Natta. No PELBD tradicional, obtido com catalisador Ziegler-Natta, o comonômero se incorpora mais na fração de polietileno de baixo peso molecular resultando na sua fácil extração, o que é uma desvantagem no mercado de embalagens de alimentos. O catalisador metalocênico permite uma melhor composição, ocorrendo igual teor de incorporação de comonômero tanto na fração de baixo como de alto peso molecular.

A utilização dos catalisadores metalocênicos para polimerização de alfa-olefinas tem permitido um melhor entendimento do mecanismo de reação, responsável pelo crescimento da cadeia do polímero bem como da química do centro catalítico e sua estereoespecificidade [21].

O mecanismo de reação com um catalisador homogêneo metalocênico tem demonstrado que a espécie catalítica é de natureza catiônica, ocorrendo as mesmas etapas de iniciação e propagação com coordenação e inserção da olefina no centro ativo como no mecanismo bimetálico já proposto [22,23]. O crescimento da cadeia de polímero pode ser finalizado de várias maneiras, como pode ser observado no esquema proposto na Figura 3.4, ou seja: (i) através de β -eliminação de hidrogênio, levando a formação de uma cadeia de polímero contendo um grupo vinílico terminal e um hidreto metálico que, por sua vez, pode ser ativado novamente através da inserção de outra olefina ou através de um grupo alquílico do

cocatalisador; (ii) através da reação de transferência de cadeia do polímero para o cocatalisador; (iii) ou transferência para o comonômero ou em especial o hidrogênio e; (iv) por abstração de α -metil [24, 25].

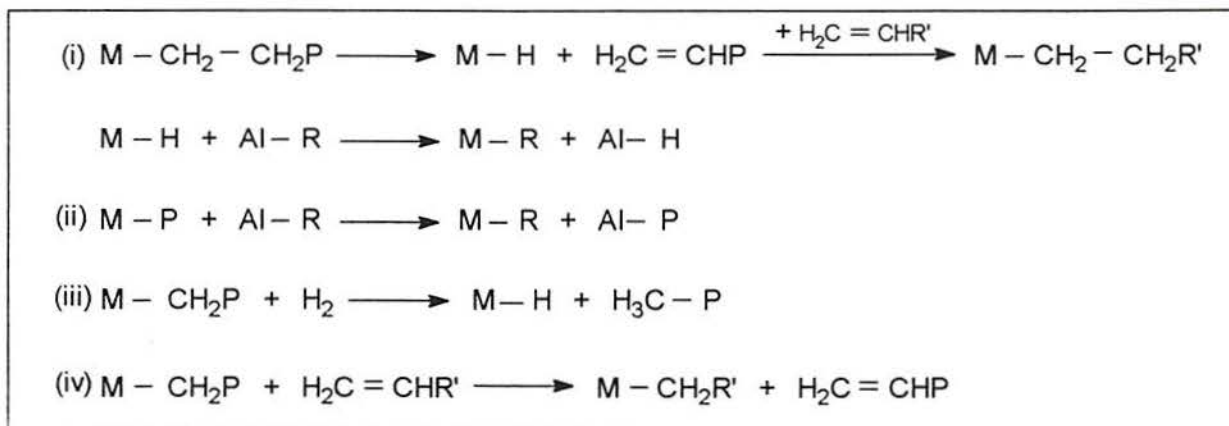


Figura 3.4 - Esquema de equações propostas para o mecanismo de terminação de cadeia em polimerização com catalisador metalocênico

O polietileno linear de baixa densidade pode ser obtido por vários processos de polimerização com estruturas diferenciadas como pode ser visto na Figura 3.5 [26]. A estrutura e propriedades desses polietilenos tem sido amplamente investigadas, verificando-se que suas propriedades mecânicas estão fortemente relacionadas ao tipo de estrutura macromolecular, que por sua vez é dependente do tipo de catalisador e processo industrial empregados [21].

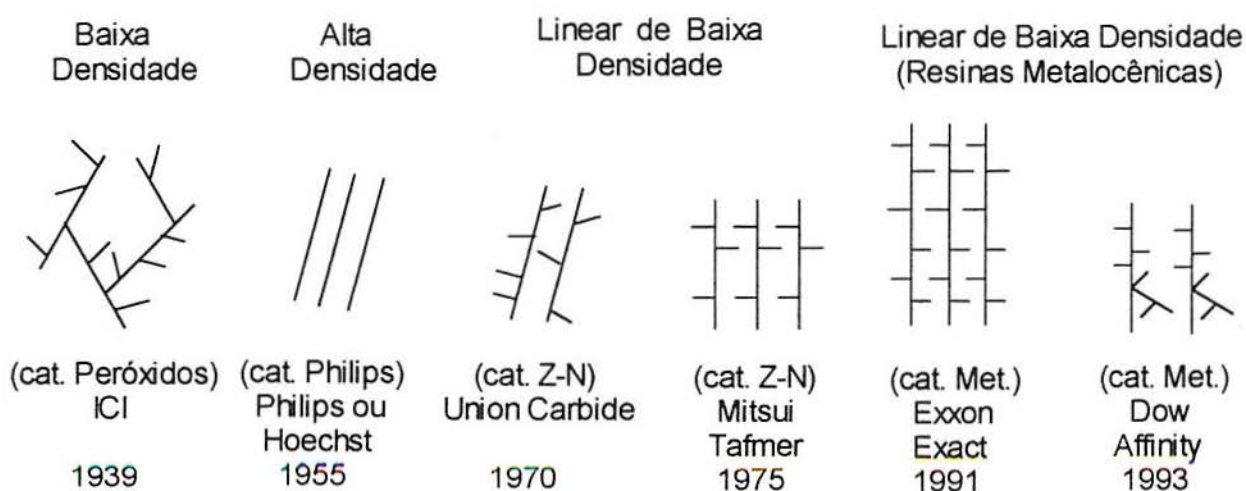


Figura 3.5 - Evolução estrutural do polietileno

As resinas obtidas com catalisadores metalocênicos desenvolvidas e patenteadas em grandes variedades, foram obtidas pela polimerização de eteno e alfa-olefinas por um grande número de companhias. Esses complexos organometálicos já estão sendo usados em escala piloto para obtenção de vários grades de polietileno, polipropileno e outras poliolefinas, podendo ser futuramente utilizados nos processos industriais existentes de polietileno e polipropileno [27].

O interesse em catalisadores metallocenos tem aumentado continuamente e pode ser verificado pelo número crescente de patentes depositadas. Até 1988, cinqüenta famílias deste tipo de catalisador foram descritas em literatura de patentes e, até 1994, o número de patentes alcançou a casa dos oitocentos. A Tabela 3.1 apresenta o estágio de evolução da tecnologia de metallocenos, onde verifica-se que muitas empresas ainda estão em pleno desenvolvimento de pesquisas em fase de planta piloto [28].

Tabela 3.1 - Estágio de desenvolvimento de metallocenos

EMPRESA	TECNOLOGIA	ESTÁGIO
Exxon	Tecnologia Exxpol processo solução, alta pressão da Mitsubishi.	Planta de 15.000 t/a em operação desde 1991. Foi a primeira a produzir PE.
Dow	Produz PELBD com octeno-1, POP-plastomer e POE-elastomer.	Converteu a planta convencional de 60.000 t/a de PEAD.
Mitsui	Processo de solução para PE, densidade até 0,86 g/cm ³ . Disporia de processo fase gás.	Planta comercial em construção.
Mobil	Anuncia resinas de polietileno de alta dureza, em fase gasosa.	Desenvolvimento em fase de planta piloto.
Hoechst, Quantum, Shell, Idemitsu, BP, Mitsubishi, Fina, Himont, Chisso	Tecnologia em desenvolvimento	Em fase de Projeto e Desenvolvimento

3.2 Diferenças entre Polímeros Obtidos com Catalisador Ziegler-Natta e Metalocênicos

Os catalisadores de metaloceno também chamados catalisadores “single-site” (SSC), têm sítios ativos idênticos, isto é, todos os seus sítios ativos tem a mesma reatividade e a mesma acessibilidade à molécula do monômero. Isto conduz à formação de moléculas de igual tamanho e portanto de alta estereoregularidade e distribuição de peso molecular estreita. No caso da produção de copolímeros, apresenta distribuição uniforme do comonômero ao longo da cadeia polimérica. A Figura 3.6 mostra visualmente as principais diferenças entre os catalisadores metalocênicos e Ziegler-Natta na produção de PEBDL [29].

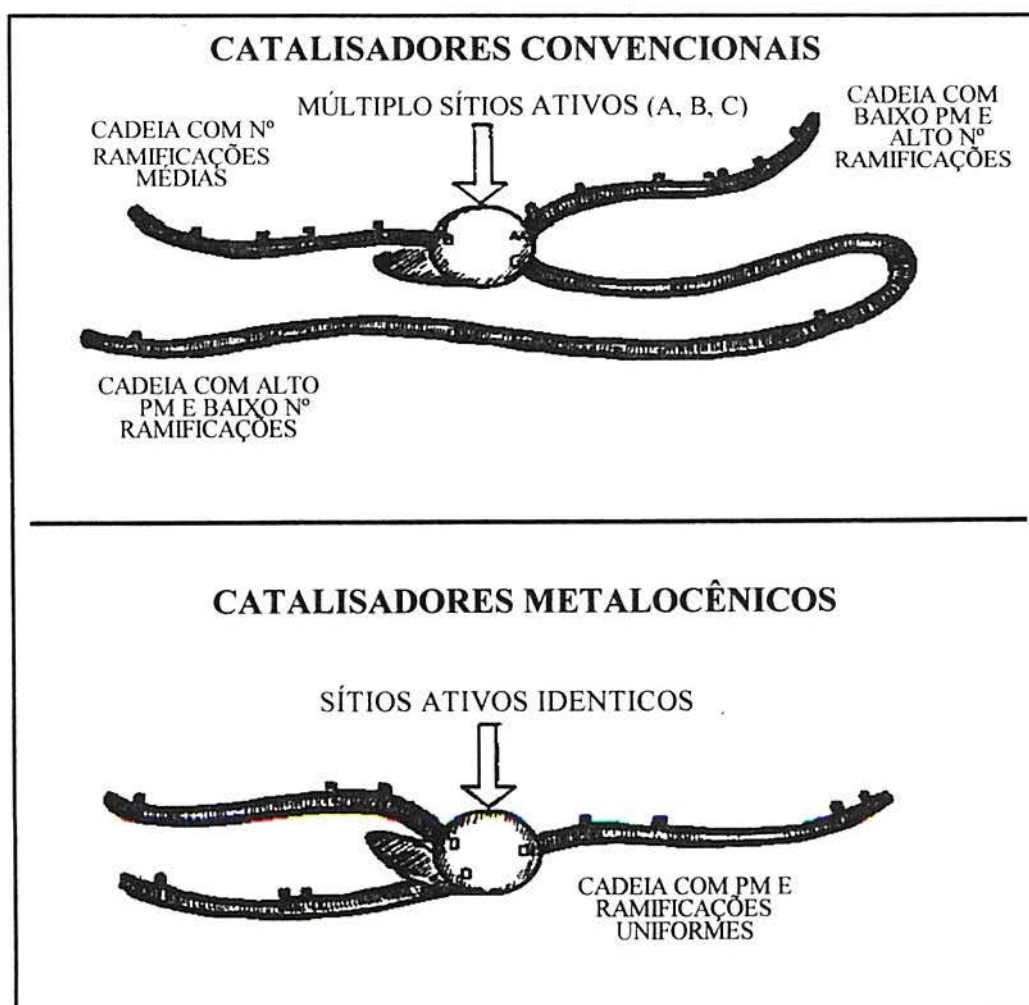


Figura 3.6 - Representação de sítios ativos e moléculas poliméricas em catalisadores convencionais e metalocênicos

Devido a apresentarem um único tipo de espécie de centro ativo de coordenação bem definida, torna-se possível correlacionar a estrutura do metalloceno com as propriedades dos polímeros tal como peso molecular, microestrutura, cristalinidade e propriedades mecânicas [30].

A Tabela 3.2 mostra comparativamente as principais diferenças nas características os catalisadores metallocênicos e os catalisadores de Ziegler-Natta.

Tabela 3.2 - Principais diferenças entre os catalisadores metallocênicos e Ziegler-Natta

CARACTERÍSTICAS	CATALISADOR	
	ZIEGLER-NATTA	METALOCENOS
Sítios Ativos	Múltiplos	Semelhantes
Co-catalisadores	Alquil-Alumínios Comuns	MAO e Ânions Não-Coordenantes(Ncas)
Distribuição de Peso Molecular (DPM)	Larga	Estreita
Distribuição do Comonômero	Não-Uniforme	Uniforme
Fração Solúvel em Xileno	Alto	Baixo

Os polímeros obtidos com catalisadores Ziegler-Natta apresentam distribuição de peso molecular mais larga e incorporação de comonômero não-uniforme com decréscimo desta para as cadeias de alto peso molecular [31]. A única poliolefina obtida com catalisador Ziegler-Natta comparável as resinas metallocênicas com distribuição de peso molecular estreito é o Tafmer, plastômero desenvolvido pela Mitsui Petroquímica CO., produzido com catalisador a base de vanádio [32]. A Figura 3.7 apresenta as curva de distribuição de peso molecular de um polímero produzido com catalisador Ziegler-Natta versus Metalloceno [33].

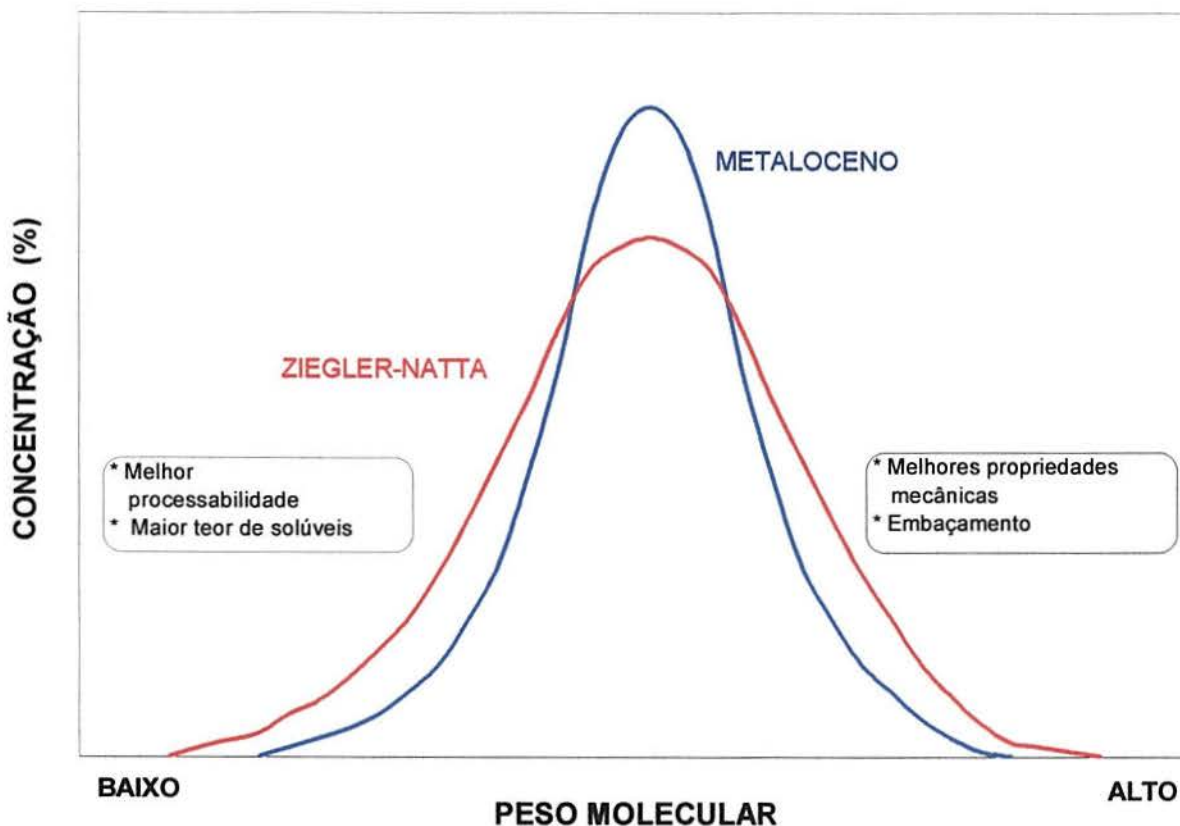


Figura 3.7 - DPM do polímero obtido com catalisador metallocênico e Ziegler-Natta

Nos polímeros convencionais obtidos com catalisador Ziegler-Natta, as frações de baixo peso molecular, com alto teor de comonômero e menor cristalinidade, embora por um lado contribuam para melhorar a processabilidade da resina atuando como plastificantes, por outro lado, são facilmente extraíveis e tem a capacidade de migrar do produto final [34]. As frações de alto peso molecular, com baixo teor de comonômero, apresentam melhores propriedades mecânicas mas formam grandes cristais que desviam a passagem de luz, resultando no embaçamento do filme do polímero. As resinas obtidas com catalisadores metallocênicos, em função de possuírem DPM mais estreita e incorporação de comonômero mais uniforme propiciam melhor balanço de propriedades, ao mesmo tempo em que evitam as desvantagens já citadas para os PELBD convencionais. A Figura 3.8 [35] mostra a concentração de comonômero em relação ao peso molecular dos polímeros produzidos com catalisadores metallocênicos e Ziegler-Natta.

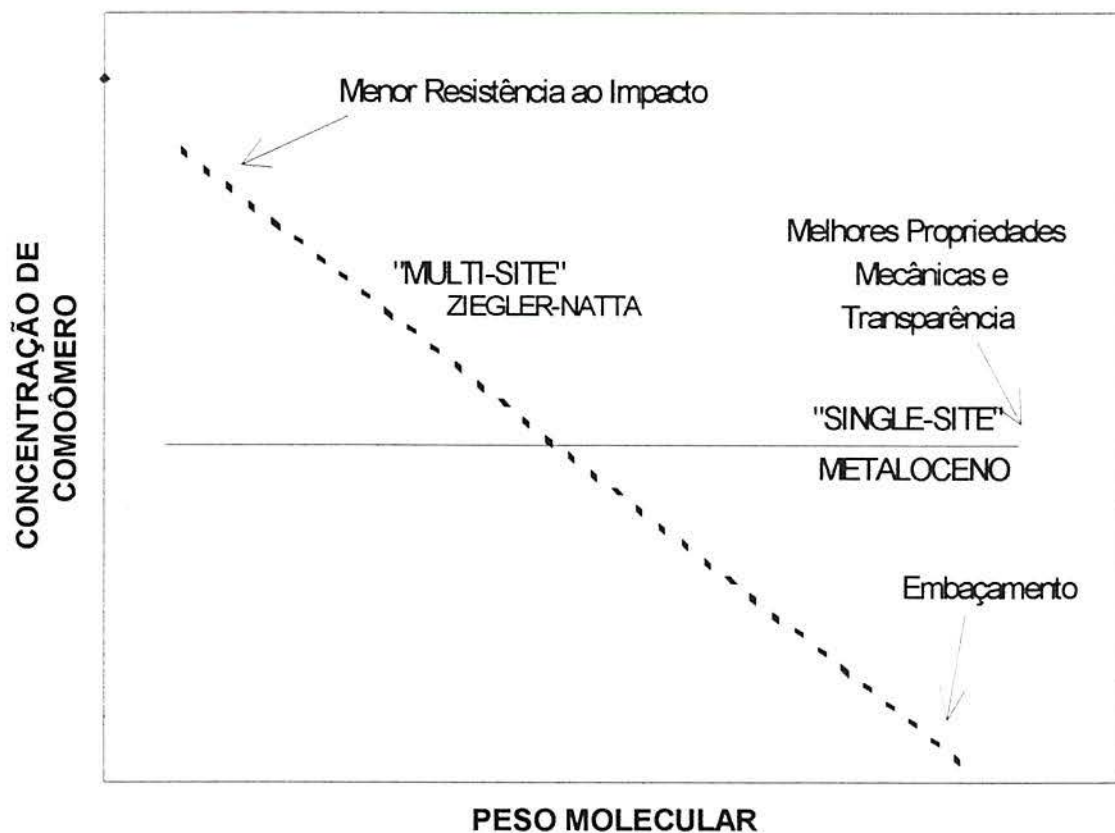


Figura 3.8 - Concentração do comonômero versus peso molecular do polímero

A empresa americana Exxon, produtora de resinas poliolefinicas com catalisador metalocênico (Tecnologia Exact™), lançou no mercado os primeiros produtos em 1991 e rapidamente aumentou a gama de copolímeros lineares de etileno para densidades de até 0,930 g/cm³. As resinas da Mitsui, denominadas Tafmer™, apresentam distribuição de peso molecular estreita, baixos teores de fração extraível em xileno e excelente qualidade nas propriedades óticas. Estes produtos podem ser distinguidos dos copolímeros lineares de eteno convencionais através de seu ponto de fusão, o qual é mais baixo que um material obtido com catalisador Ziegler-Natta heterogêneo.

A Figura 3.9 [30] mostra o ponto de fusão das resinas homogêneas (obtidas com catalisadores metalocênicos) variando de forma linear com sua densidade, e com isso pode-se estabelecer temperaturas de fusão aproximadas, através da densidade. Este caminho não tem sido possível para resinas heterogêneas (obtidas com catalisadores Ziegler-Natta) com altos pontos de fusão [30].

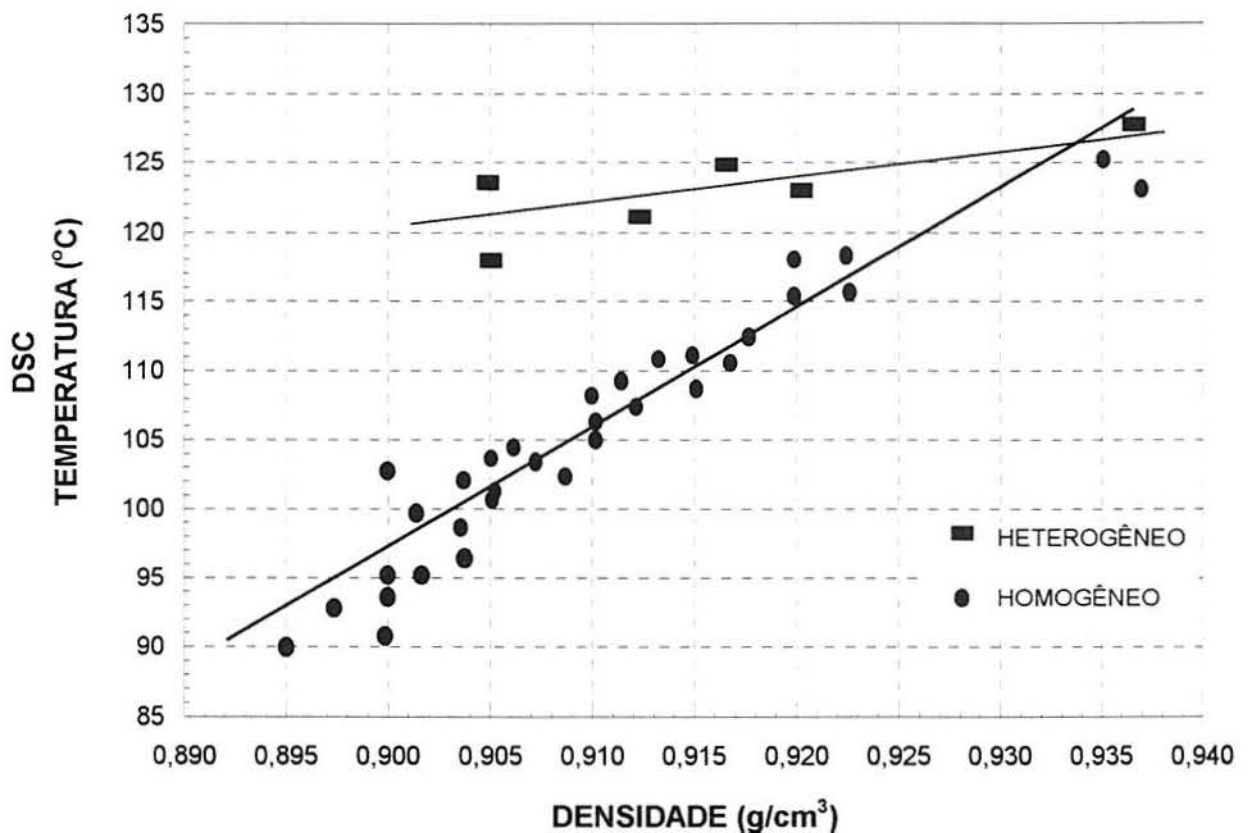


Figura 3.9 - Variação do ponto de fusão com a densidade de PELBD produzidos catalisadores homogêneos e heterogêneos.

Os PELBD Exact™ e Tafmer™ apresentam algumas vantagens, como por exemplo nas propriedades mecânicas, sobre os produtos obtidos com catalisadores Ziegler-Natta. Entretanto a distribuição de peso molecular mais estreita deste muitas vezes leva a limitações de processamento.

A Dow Chemical nos últimos anos introduziu outros produtos na família de polietilenos lineares, conhecidos como Affinity™ e Engage™. Através da tecnologia denominada Insite™ produz, a partir do etileno e alfa-olefinas, polietilenos lineares homogêneos com ramificações longas. Esta nova classe de copolímeros de etileno apresentam comportamento de processamento igual ao PEBD, altamente ramificado, obtido através do processo de polimerização via radical livre. O catalisador metallocênico utilizado pela Dow Chemical possibilita a ocorrência de ramificações de cadeia longa pela eliminação e incorporação simultânea de alfa-

olefinas superiores, levando a formação de produtos com baixa densidade e ponto de fusão não elevados [35].

Os polietilenos obtidos com catalisadores metallocênicos possuem melhores propriedades elétricas, mecânicas, óticas e térmicas em relação a outros polietilenos. Na produção destas resinas pode-se modelar o polímero para um nicho de aplicação específica, com vistas a uma melhor performance do produto final [29].

A Figura 3.10 resume algumas das vantagens dos polietilenos lineares produzidos com catalisadores metallocênicos frente aos Ziegler-Natta [29].

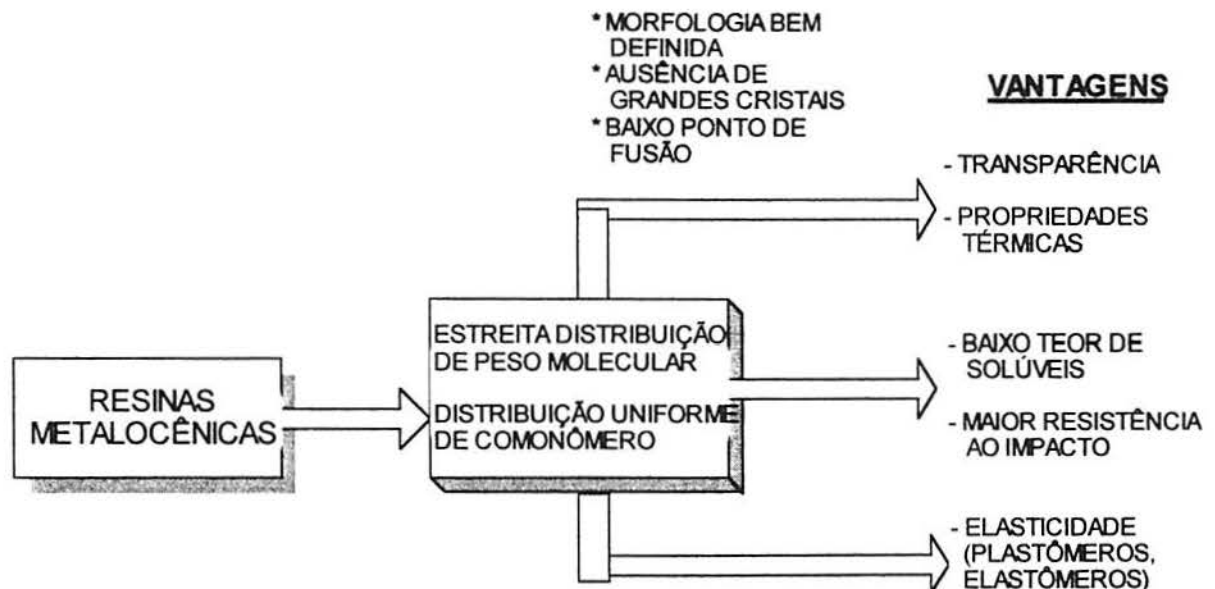


Figura 3.10 - Vantagens dos polímeros obtidos com catalisadores metallocênico frente aos obtidos com catalisadores Ziegler-Natta

Os polietilenos obtidos com catalisadores metallocênicos cobrem uma grande faixa de aplicação, verificado através da densidade, dos polietilenos já existentes e produzidos com outros tipos de catalisador, além de alcançar mercados restritos de outros produtos como EVA (Etileno acetato de vinila), EPDM (Etileno propileno dieno monômero) e PVC (Poli(cloreto de vinila)). A Figura 3.11 apresenta as faixas de densidades dos polietilenos convencionais versus polietilenos obtidos com metallocenos.

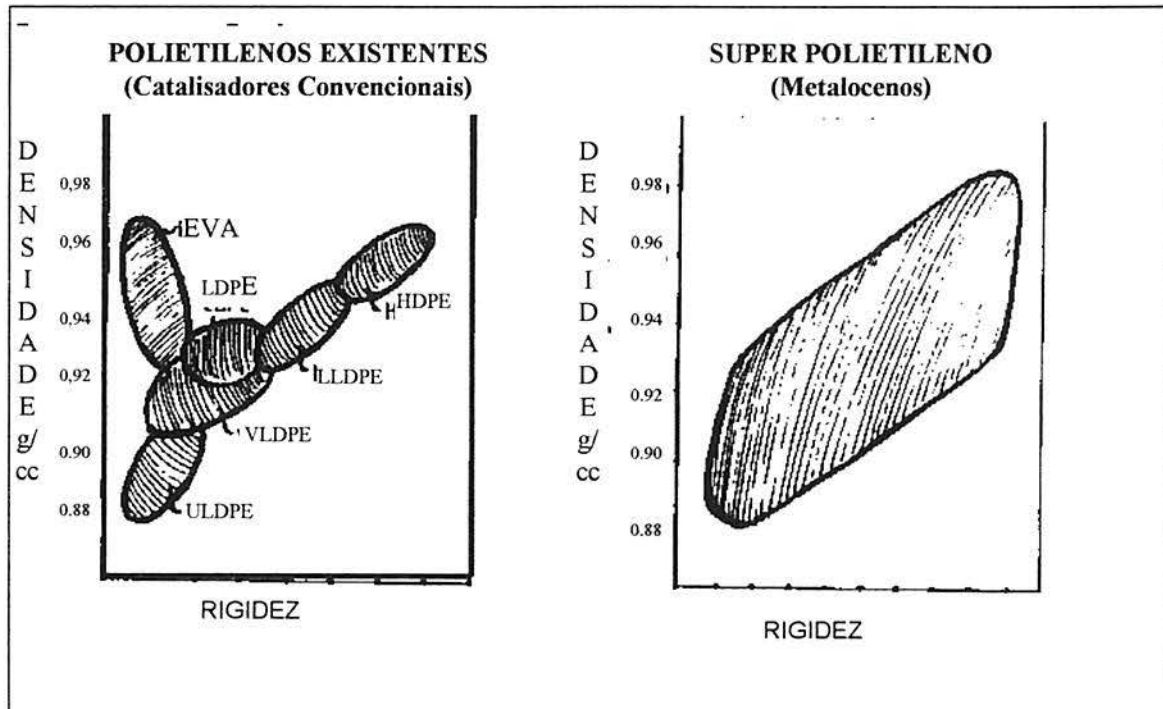


Figura 3.11 - Densidades comparativas dos polietilenos obtidos com catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos

A Tabela 3.3 correlaciona algumas propriedades dos dois tipos de PELBD obtidos com catalisadores Ziegler-Natta e metalocênico [36]. Nesta tabela observa-se a vantagem das propriedades dos produtos obtidos com catalisadores metalocênicos em relação aos produzidos com catalisadores convencionais (Ziegler-Natta), principalmente nas propriedades mecânicas como tensão de ruptura, impacto e resistência ao rasgo [37].

Tabela 3.3 - Propriedades do PELBD tradicional e do obtido com catalisador de metalloceno (mPELBD)

Propriedades	Polímeros	
	PELBD convencional	mPELBD
Comonômero(buteno-1) conc-mol%		
Fração de baixo peso molecular	> 5	< 1
Fração de alto peso molecular	<< 5	> 5
Densidade (g/cm ³)	0,918	0,913
Extraíveis em hexano (%)	8,1	2,3
Tensão de ruptura (kgf/cm ²)	266	370
Impacto (g/m)	40	170
Resistência ao rasgo (Elmendorf-Dear) (kg/m)	24	65

3.3 Degradação de Polietilenos

Em polímeros a degradação normalmente esta associada a cisão da cadeia macromolecular e redução do peso molecular. Entretanto, em alguns casos, reações de combinação das cadeias quebradas, pode causar aparecimento de géis. Em termos gerais, a degradação envolve usualmente modificações químicas no polímero e estas modificações refletem na performance do material polimérico. Através da alteração química do polímero, causada pela degradação, tem-se algumas aplicações onde a degradação pode ser requerida para melhorar as propriedades de um polímero específico. Tem-se como exemplo o ajuste do peso molecular de um termoplástico, através da adição de peróxidos e controle da cisão de cadeia e da combinação destas [38].

Todos os polímeros podem ser degradados quimicamente por calor (temperatura), sendo que em alguns casos estes são mais afetados devido a

concentração de oxigênio existente no ambiente [39]. Polietilenos, bem como a maioria das poliolefinas, são processados ordinariamente acima de seus pontos de fusão [40]. O potencial de energia economizada e o aumento de vazão do polímero, devido a uma diminuição na viscosidade do fundido, é um incentivo para processamentos a altas temperaturas [41]. Nas condições de processamento de um polímero a altas temperaturas, a presença de oxigênio pode causar o aparecimento de reações não desejáveis. Estas reações químicas, mesmo em pequena extensão, têm efeitos significativos nas propriedades físicas do polímero. A formação de estruturas com ligações cruzadas entre as cadeias do polímero pode levar a formação de géis e pode ter influência considerável nas propriedades mecânicas do polímero [42].

As reações de degradação que ocorrem em polietilenos são dependentes dos parâmetros de processamento, como tempo de residência, razão de resfriamento, temperaturas do material fundido, teor de oxigênio, e outras, e podem aparecer de três maneiras principais, segundo Hamid, Amin e Maadhah: [39]

1 - Reticulação: São reações de degradação que podem levar a formação de reticulações nos polietilenos, ocorrendo predominantemente reações nos grupos vinílicos, o que acarreta no aumento do peso molecular.

2 - Cisão de Cadeia: Esta reação é resultado da produção de radicais livres ao longo da cadeia principal do polímero. Estes radicais livres causam uma divisão da macromolécula em moléculas menores de vários comprimentos. Quando um radical livre é formado nas cadeias moleculares do polietileno, ocorre cisão de cadeia, produzindo uma molécula com um final insaturado e outra com um terminal de cadeia livre. Este radical livre pode combinar-se com um hidrogênio do carbono terciário, produzindo um novo radical, ou pode combinar-se com um outro radical livre formando uma outra molécula, normalmente alcanos. Múltiplas divisões produzem moléculas suficientemente pequenas que podem volatilizar [39], sendo isto acompanhado por uma rápida diminuição do peso molecular [43].

3 - Despolimerização: Despolimerização é uma reação na qual o polímero reverte para o monômero. Quando o polímero degrada por despolimerização via radical livre, a molécula quebra-se para produzir uma molécula pequena insaturada e um radical livre terminal [43].

Quando tem-se o aparecimento das reações de degradação ou oxidação térmica, estas podem levar a formação de reticulações nos polietilenos, o que acarretará no aumento do peso molecular. Outras reações que podem ocorrer com o aparecimento da degradação é a quebra ou cisão de cadeias, sendo que esta favorece o aumento do número de cadeias de baixo peso molecular.

O incremento do peso molecular por reações de ligação cruzada e as reações de quebra das cadeias são simultâneas e dependentes da temperatura, sendo que as temperaturas entre 240 e 280°C são as mais propícias para a ocorrência destas reações. A presença de oxigênio acelera significativamente a reação de degradação e, assim, a presença de ar durante a extrusão facilita o processo de degradação. O ciclo da degradação é iniciado pela formação de radicais, os quais são favorecidos pela presença de oxigênio. Devido a este fato, atualmente, as extrusoras tem sido fabricadas com dispositivos para selagem com nitrogênio [44].

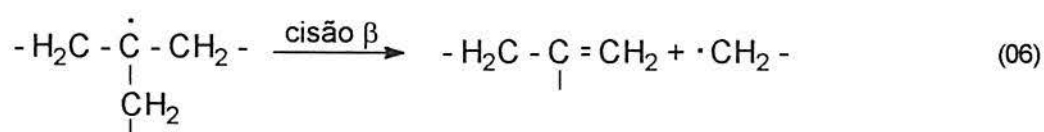
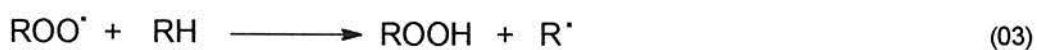
Independente do tipo de polímero, a distribuição de pesos moleculares ou a polidispersividade variam durante o processamento do mesmo, visto que as ligações cruzadas e reações de cisão de cadeia ocorrem após um certo tempo de processamento [45].

Um esquema geral proposto para as reações de oxidação térmica do polietileno é mostrado na Figura 3.12, incluindo as etapas de iniciação, propagação e terminação das reações [42]. As degradações termo-oxidativas e termo-mecânicas, que ocorrem simultaneamente, induzem a série de reações de 03 a 10 da Figura 3.12, sendo estas responsáveis pelo aumento ou diminuição do PM.

◆ Iniciação



◆ Propagação



◆ Terminação

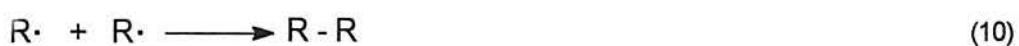
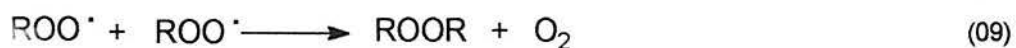


Figura 3.12 - Esquema geral de reações de oxidação-térmica de polímeros

A Figura 3.13 apresenta as reações propostas para a formação de ligações cruzadas e para a cisão de cadeias poliméricas. A oxidação térmica pode influenciar o peso molecular do polímero (PM) de duas maneiras: uma pela formação de ligações cruzadas via reação de oxidação e recombinação de radicais alquila R• com radicais RO• ou ROO•, conforme as equações 08, 10 e 11, e outra pela cisão

de cadeias formando cadeias menores, conforme as equações 06 e 13 destacadas na Figura 3.13.

Em degradações térmicas em ausência de oxigênio, nem todos os radicais de alquila $R\bullet$ são transformados em radicais $ROO\bullet$. Em altas concentrações de grupos vinílicos, os radicais alquila $R\bullet$ podem ser adicionados a dupla ligações da cadeia principal, conforme a equação 12 da Figura 3.13.

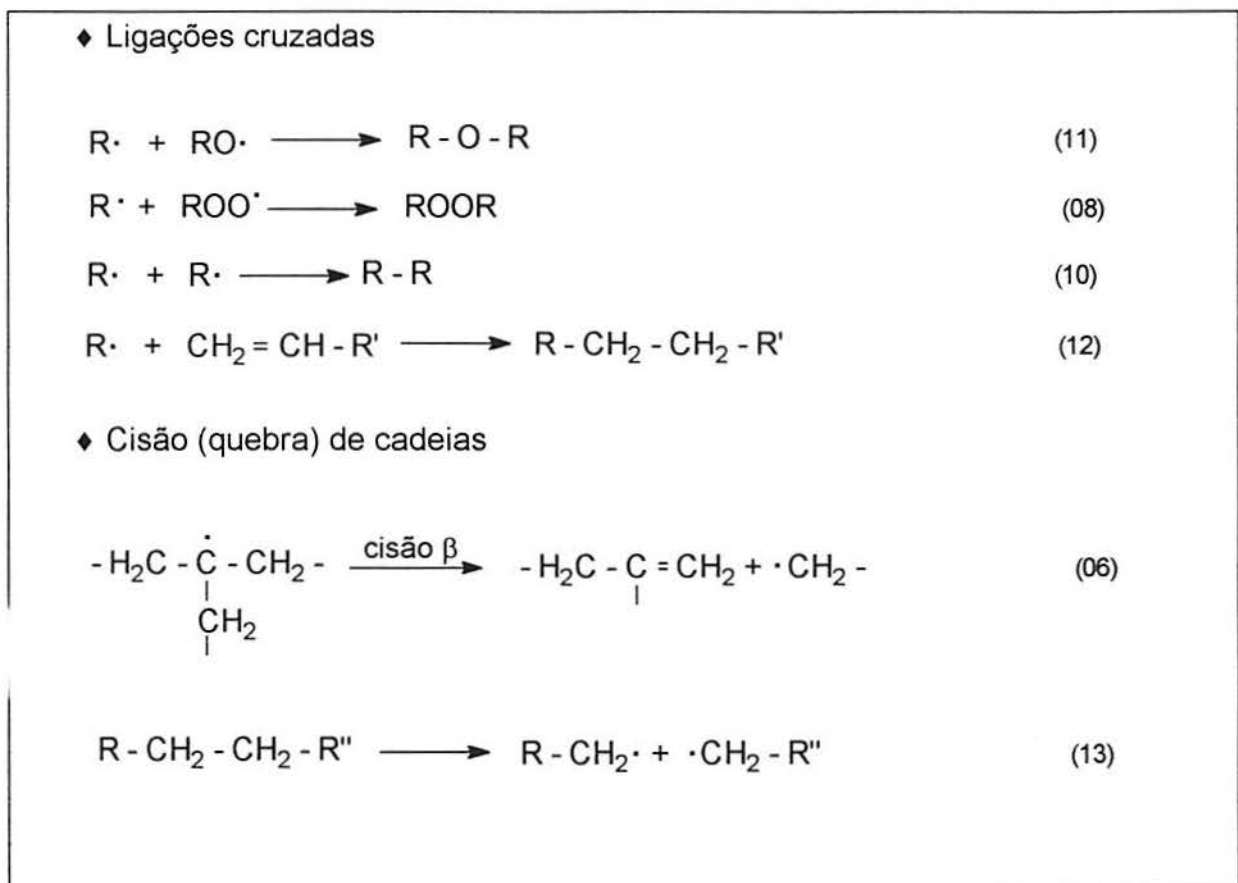


Figura 3.13 - Esquema de reações com formação de ligação cruzada e cisão de cadeias [42].

A cisão de cadeias ocorre principalmente devido a reações de oxidação, conforme equação 06, ou pela quebra da ligação de carbono (C-C), conforme a equação 13 (Figura 3.13).

Todas as reações de degradação mencionadas influenciam significativamente na distribuição de pesos moleculares. Conforme a equação 12, a

adição de radicais livres aos grupos vínicos deve ser seguida de uma diminuição da concentração destes grupos presentes no polímero original.

Gol'dberg e Zaikov [46] sugerem que o aumento ou diminuição do peso molecular do polímero pode ser correlacionado com a concentração inicial de grupos vínicos, tendo com isso alterações nas curvas de distribuição de pesos moleculares [42].

A degradação de polietilenos lineares é influenciada por vários fatores, como o tipo, teor e distribuição do comonômero, insaturação do produto e resíduo catalítico. Catalisadores Ziegler-Natta a base de titânio produzem polímeros com baixo teor de insaturações. Polietilenos produzidos com catalisadores Philips, que são catalisadores a base de cromo, apresentam poucas insaturações devido a alta reatividade deste tipo de catalisador. Polietilenos produzidos com catalisadores Ziegler-Natta a base de vanádio apresentam médio teor de insaturações no produto final [44].

As propriedades dos polietilenos são determinadas principalmente pela estrutura da cadeia polimérica. A viscosidade do polímero, no estado fundido, é afetada principalmente pela existência de cadeias longas e ramificadas, que possibilitam a formação de entrelaçamentos. As propriedades dependentes da cristalinidade do polímero, como ponto de fusão, densidade, tensão de ruptura, permeabilidade, entre outras, são influenciadas pelo tipo, número e distribuição das ramificações na cadeia polimérica.

Para o processamento de polímeros, temperaturas de 100 a 300°C são freqüentemente requeridas com pressões de 3 a 280 MPa, na qual pode resultar na sua degradação. A resistência dos polímeros a degradação é afetada por condições de processamento térmico, tal como extrusão, injeção e pode ocorrer alto grau de degradação se não otimizadas durante o processamento. Processos de fusão de polímeros virgens ou extrusões repetidas de polímeros reciclados podem aumentar a degradação e introduzir grupos oxigenados, que também aceleram a fotodegradação. Durante o processo de transformação do material polimérico, são produzidas tensão residuais no produto. Portanto torna-se necessário um período de relaxação ou de alívio das tensões (recozimento), para evitar mudanças nestes produtos, manifestando-se por quebra ou rachaduras.

propriedades dos polímeros causadas pela degradação deste durante o seu processamento. A degradação do PELBD em um misturador de câmara fechado, com baixa pressão de oxigênio, pode ser considerada como uma degradação térmica induzida por oxigênio. O processo inicia com a formação e decomposição de hidroperóxidos e, nas etapas de propagação e terminação, ocorrem reações entre radicais alquila. Neste tipo de misturador foi verificado, através de gráficos de torque versus tempo de degradação, uma tendência de diminuição do torque devido a quebra das cadeias ou aumento deste devido a formação de ligações cruzadas. A Figura 3.14 mostra um gráfico de torque versus tempo medido em um misturador de câmara fechado a temperatura de 200°C e velocidade dos rotores de 50 rpm, em diferentes polietilenos (PELBD e PEAD).

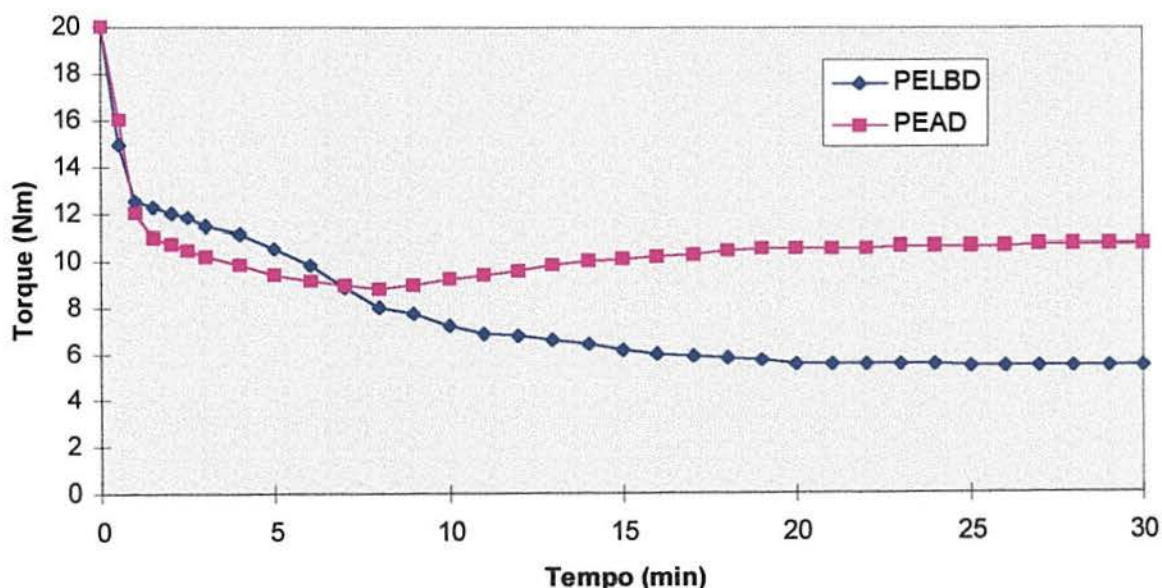


Figura 3.14 - Variação do torque através do tempo em um misturador de câmara fechado para diferentes polietilenos (PELBD e PEAD) [47]

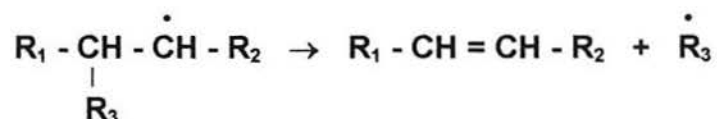
Em amostras de PELBD degradadas, Földes e colaboradores detectaram baixas concentrações de grupos hidroperóxidos, presentes antes da degradação, e o aumento da concentração de grupos carbonila com o tempo de degradação. Este aumento ocorre devido a captura do oxigênio do ar pelas cadeias poliméricas, quando no estado fundido. Em espectros de FTIR, a absorção máxima dos grupos carbonílicos (C=O) ocorre na frequência de 1720 cm^{-1} , sendo a maioria grupos tipo

quando no estado fundido. Em espectros de FTIR, a absorção máxima dos grupos carbonílicos (C=O) ocorre na frequência de 1720 cm⁻¹, sendo a maioria grupos tipo cetônicos. Conforme Luongo [48] a absorção verificada a 1410 cm⁻¹ pode ser atribuída a grupos cetônicos (C=O) de cadeias parafínicas longas, localizadas entre dois grupos metílicos. A concentração dos grupos cetônicos ou a concentração total de grupos carbonílicos é aproximadamente igual nos PELBD degradados, principalmente no estágio inicial de oxidação. Em relação a concentração dos grupos vinílicos no PELBD, esta diminuiu rapidamente com conseqüente aumento do conteúdo de oxigênio no estágio inicial da degradação, e nos estágios seguintes, esta tende a valores de equilíbrio.

A partir do estudo realizado em um misturador de câmara fechado, Földes e colaboradores fizeram as seguintes observações:

1. Cadeias poliméricas rompem-se podendo formar ligações cruzadas;
2. Ocorre incorporação de oxigênio nas cadeias poliméricas, principalmente na forma de grupos cetônicos;
3. O conteúdo de grupos vinílicos diminui e conseqüentemente a concentração total de grupos insaturados.

Eles observaram que a degradação dos PELBD deve iniciar nos grupos insaturados, uma vez que houve uma diminuição imediata de grupos vinílicos (H₂C=CH₂). A formação de grupos vinílicos é característica de reações de radicais secundários sob baixa pressão de oxigênio. O mecanismo de formação pode ser explicado pela recombinação ou isomeração do grupo com radical livre. Holmtröm e Sorvik [49] consideram possível a ocorrência da seguinte reação:



A quebra de cadeia ou redução do peso molecular pode ser detectada na maioria dos polietilenos degradados no misturador de câmara fechado, enquanto o efeito do aumento da cadeia de polímeros, devido a recombinação de radicais, é predominante após um certo tempo de degradação. O processo de cisão das cadeia promove um incremento na concentração dos grupos de metilas terminais.

Para melhor entendimento do processo de degradação de PELBD, Földes e colaboradores realizaram também um estudo comparativo com PEAD degradado nas mesmas condições. A diferença na degradação destes foi atribuída a três fatores:

1. No PELBD, a concentração inicial de grupos insaturados e a concentração dos grupos vinílicos é maior do que no PEAD;
2. A estabilidade do PELBD é decrescida pela presença de átomos de carbono terciário;
3. No PELBD não aditivado, no período inicial de degradação, hidroperóxidos iniciam imediatamente a oxidação do polímero. O PEAD não aditivado não contém hidroperóxidos.

Durante a degradação do PEAD, a baixa pressão de oxigênio, a recombinação dos radicais de hidrocarbonetos parece ter um papel importante, enquanto no caso do PELBD o processo de cisão das cadeias é predominante [47].

As propriedades físicas dos polietilenos são dependentes da estrutura química e da morfologia do polímero. Mudanças da estrutura química devido a degradação induzem, também, mudanças nas propriedades físicas e mecânicas do polímero degradado.

A entalpia de fusão do polietileno degradado decresce devido a mudanças na cristalinidade e nas fases amorfas, sendo que isto pode ser causado pela incorporação de grupos oxigenados nas cadeias. Após degradados, foi verificado nos PELBD que a sua T_m (temperatura de fusão) apresenta pequenas mudanças. A temperatura de fusão dos cristais não depende somente da composição química, mas é determinado primeiramente pela espessura cristalina, energia livre interfacial e pelos defeitos dos cristais. As mudanças químicas no PELBD não provocam variações significativas nos parâmetros determinantes do grau de cristalinidade e temperatura de fusão, como a incorporação de ramificações laterais butílicas dentro da cadeia linear.

A medida das propriedades mecânicas, como tensão de ruptura do PELBD, diminui após a degradação, sendo este resultado da quebra das cadeias do polímero durante a degradação, com conseqüente diminuição da elongação do

polímero. No PELBD, onde tem-se as ramificações laterais butílicas, este comportamento é esboçado principalmente através do número de cadeias unidas entre os cristalitos. A diminuição nas propriedades de tensão é devido, provavelmente, à diminuição da massa molecular do polímero. Através dos resultados de tensão de ruptura, Földes e colaboradores concluíram que todas as conseqüências nas mudanças das propriedades físicas dependem de mudanças na estrutura química do polímero [50].

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Equipamentos e Condições Analíticas

4.1.1 Preparação das amostras

As amostras de polietilenos foram utilizadas como tal e após sofrerem degradação em misturador Haake - Rheomix, em tempo, temperatura e velocidade de rotação pré-determinados. Para a análise de espectroscopia no infravermelho (no FTIR) as amostras foram utilizadas sob forma de filme e, para a análise de GPC (Cromatografia de Permeação em Gel) e TREF (Fracionamento por Gradiente de Temperatura), as amostras degradadas foram filtradas em um forno filtrante, para retirada dos géis formados durante a degradação, e que possivelmente obstruiriam os capilares das colunas de GPC e TREF.

4.1.2 Misturador Haake-Rheomix

O Misturador Haake-Rheomix foi o equipamento utilizado para degradação das amostras de polietilenos. Este misturador normalmente é utilizado para fazer mistura de polímeros (batch), em escalas laboratoriais. Foram utilizadas 30 g de amostra em cada ensaio de degradação.

O misturador Haake-Rheomix é utilizado na avaliação de propriedades reológicas de amostras de polímero ou torque versus tempo. O misturador tem como principais peças dois rotores em forma de parafusos aleatórios, o que facilita a mistura e homogeneidade da amostra, conforme pode ser visto na Figura 4.1.

Os testes de degradação foram realizados a temperatura de 250°C, velocidade de rotação de 32 rpm e tempos variados entre 0 a 8 horas. O controle da temperatura da amostra, durante o seu processamento foi realizado através de termopares.

As degradações dos polietilenos foram realizadas em batelada sendo que, antes do início de cada experimento, realizou-se purgas de 15 minutos com o polímero, para eliminação de impurezas ou contaminantes da câmara e rotores.

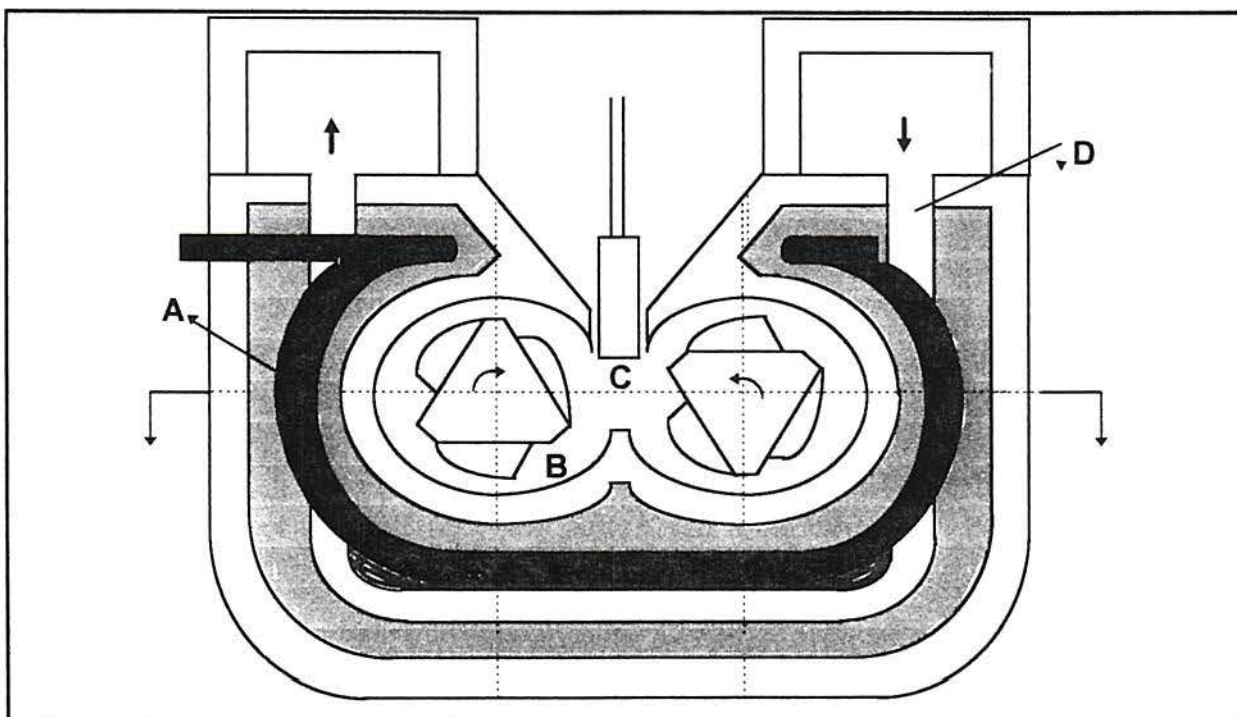


Figura 4.1 - Esquema do misturador Haake-Rheomix. (A) aquecedor; (B) rotores; (C) câmara; (D) ar de refrigeração

4.1.3 Preparação dos Filmes

Os filmes foram preparados por prensagem em uma prensa hidráulica tipo "Caver Laboratory Press" modelo C, a uma carga de ± 1500 kgf e temperatura de 170°C . Os filmes apresentaram espessura de 15 à $20\ \mu\text{m}$.

4.1.4 Forno Filtrante

Este método permite a separação, através de filtração a $130\pm 10^{\circ}\text{C}$, de impurezas e géis, presentes no polímero degradado. Assim a solução filtrada pode ser utilizada para determinações analíticas do polímero ou ausência de géis,

impurezas como silicas, etc, que venham a obstruir as colunas de GPC e de TREF. Para proceder a filtragem dissolveu-se o polímero degradado em orto-diclorobenzeno (o-DCB), à 140°C e esta solução foi filtrada à quente.

4.1.5 Viscosidade Intrínseca (VI)

Os índices de viscosidade foram medidos por viscometria em solução em um viscosímetro tipo "sofica", empregando como solvente o decahidronaftaleno (decalina) à 135°C. Utilizou-se nesta análise aproximadamente 60 mg de amostra, pois a viscosimetria é uma técnica de determinação de massas moleculares que requer pequenas quantidades de amostras.

4.1.6 Espectroscopia no Infravermelho

A caracterização dos polímeros por espectroscopia no infravermelho foi realizada num espectrômetro FT-IR Spectrometer Nicolet 710, sendo analisada na faixa espectral de 4000 - 400 cm^{-1} . Nesta frequência a radiação infravermelho, quando absorvida, converte-se em energia de vibração molecular. Este processo também é quantizado, porém o espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, pois cada mudança de energia vibracional corresponde a uma série de mudanças de energia rotacional.

A frequência ou comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força, das ligações e da geometria dos átomos. Com isso o índice de carbonílas é determinado pela utilização da frequência de 1720 cm^{-1} , enquanto que o teor de comonômero é dependente do tipo de comonômero e foi determinado usando-se a frequência de 1378 cm^{-1} , referente as metilas terminais das cadeias (CH_3).

A resolução nominal do equipamento empregado para as análises foi de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$ na faixa utilizada. Os filmes analisados apresentam espessura em torno de 20 μm e foram preparados conforme descrito no item 4.1.3. O número de varreduras realizadas pelo espectrômetro foi de 32.

4.1.7 Índice de Fluidez (IF)

O índice de fluidez é um valor ou indicador extremamente utilizado para verificar-se o peso molecular de termoplásticos. É um parâmetro empiricamente definido e altamente influenciado pelas propriedades físicas e estruturais do polímero. De modo aproximado, é inversamente proporcional ao peso molecular médio e ao tamanho das moléculas de polietileno. O princípio de determinação do índice de fluidez se baseia na massa ou quantidade de resina que escoar na forma fundida através de uma matriz capilar de dimensões padronizadas, durante um intervalo de tempo pré determinado. O equipamento utilizado para realização desta análise foi um plastômetro do tipo Microtest 4107 B e a norma seguida foi a ASTM 1238. A temperatura do teste foi 190°C e carga de 2,16 kg, sendo a quantidade de amostra utilizada 25 g, o número de análises realizadas para cada amostra foram três e a reprodutividade do método é para um nível de confiança de 95 %.

4.1.8 Densidade (DE)

A obtenção dos valores de densidade com exatidão é importante, uma vez que existe uma estreita relação entre as propriedades do polímero e sua densidade. As densidades das amostras foram determinadas pelo método da coluna de Gradiente de Densidade, no qual a amostra, após preparação e condicionamento, é colocada na coluna com composição não uniforme de água e álcool isopropílico, construída de modo que exista um gradiente linear de densidade e mantida sob temperatura constante. Após o sistema atingir o equilíbrio hidrostático, isto é o equilíbrio entre o amostra e a solução, determina-se a densidade da amostra por interpolação em relação aos padrões de densidade presentes na coluna.

A densidade das amostras é afetada pelas condições de condicionamento, tempo de fervura para eliminação da história térmica anterior, estabilização e corte do corpo de prova, com isso para essa análise foi mantido uma homogeneidade destas condições.

4.1.9 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A cromatografia de permeação em gel (“gel permeation chromatography”), também conhecida por cromatografia de exclusão de volume (“size exclusion chromatography” ou SEC), consiste em uma técnica de fracionamento de polímeros no qual uma amostra de polímero, em solução diluída (por exemplo a 0,1% massa/volume), é injetada em uma corrente de solvente através de colunas recheadas com resina ou géis porosos. A resina apresenta tamanhos de poros diferenciados de maneira que moléculas menores penetraram em um maior número de poros, permanecendo retidas por mais tempo no interior da coluna, enquanto que as moléculas maiores, excluídas da maioria dos poros, eluem da coluna mais rapidamente. Como resultado, são separadas frações de polímeros de diferentes massas moleculares em função do tempo de eluição. Rigorosamente, a técnica separa moléculas de acordo com o volume hidrodinâmico destas, e não pela massa molecular real. A concentração mássica das moléculas que eluem da coluna a cada instante é avaliada por um detetor, tipicamente, um refratômetro diferencial.

Nas análises de polietilenos cristalinos usualmente são empregados solventes aromáticos clorados e temperatura de 130 - 140°C. A técnica de GPC apresenta limitações na análise de massas moleculares muito baixas ($M_w < 10^2$ g/mol), que são mais propensas a serem adsorvidas nas colunas e apresentam difusão axial, e de massas moleculares muito altas ($M_w > 10^7$ g/mol), que podem não se dissolver ou ficarem retidas nas colunas. A razão M_w/M_n é universalmente empregada para indicar a polidispersão de uma amostra polimérica.

As amostras analisadas neste trabalho foram dissolvidas em 1,2,4 triclorobenzeno (TBC) a aproximadamente 0,1% de razão massa/volume. As análises foram realizadas em um cromatógrafo Waters modelo 150 C, com fase móvel de TCB aditivado com 0,05% de 2,6-dibutil-4-metil-fenol (antioxidante BHT). O volume de injeção empregado foi de 250 μ L e o detetor foi um refratômetro diferencial.

4.1.10 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

A análise térmica constitui um grupo de técnicas onde uma propriedade física de uma substância é medida em função da temperatura, com auxílio de um programa de temperatura controlada. DSC (“differential scanning calorimetry”) é uma técnica na qual mede-se a energia requerida para manter a temperatura da amostra analisada igual à de um material inerte de referência. A geometria de célula que contém as amostras e a posição dos termopares são tais que permitem converter diferenças de temperatura em fluxo de calor fornecido ou retirado da amostra que pode ser quantificado com auxílio de calibração.

O calorímetro pode ser operado isotermicamente, no modo estático, ou dinamicamente, no modo de varredura, a diversas taxas de aquecimento e resfriamento. O DSC pode ser empregado para detectar mudanças físicas e químicas em um material acompanhadas por liberação ou absorção de calor, enquanto a temperatura é elevada, reduzida ou mantém-se constante. Para evitar degradação termo-oxidativa, os polímeros são normalmente analisados em atmosfera inerte (p. e. nitrogênio). O DSC é muito empregado na determinação das temperaturas de fusão, cristalização e transição vítrea, entre outras aplicações.

A determinação precisa das temperaturas de fusão, de cristalização e de transição vítrea por DSC ou qualquer outra técnica é muito difícil, devido a interferência do efeito da taxa de aquecimento ou resfriamento. O emprego de baixas taxas de aquecimento pode causar recozimento dos cristais, provocando seu aperfeiçoamento e espessamento, e deslocando a temperatura de fusão até um valor mais alto que seria o real. Por outro lado, taxas muito altas de aquecimento podem superaquecer a amostra e provocar acentuados gradientes térmicos no seu interior. Como os vários métodos existentes empregam critérios diversos para a determinação da fusão, os valores encontrados ainda podem diferir de alguns graus, mesmo em iguais taxas de aquecimento.

Para análises de DSC, foi empregado um calorímetro diferencial modelo DSC 2910, da TA instruments, com unidade de controle TA 4000. As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio de $50 \pm 5 \text{ cm}^3/\text{min}$. As amostras, sob forma de filme, foram colocadas em cápsulas de alumínio e fechadas com tampa de alumínio

para análises. O padrão de referência empregado consiste em uma cápsula de alumínio vazia com tampa (sem amostra em seu interior). O método básico na determinação das curvas de fusão e cristalização consistiu de:

- a) Aquecimento prévio a 10°C/min, até 150°C mantendo-se essa temperatura por 5 minutos para eliminação de toda a história térmica anterior da amostra ;
- b) Resfriamento até -50°C, sempre a 10°C/min, para obtenção de cristais em condições reprodutíveis;
- c) Reaquecimento a 10°C/min, até 150°C.

4.1.11 Tensão de Ruptura

A tensão na ruptura foi realizada para a avaliação das propriedades mecânicas das amostras degradadas ou não degradadas. Esta análise foi utilizada para se avaliar a resposta mecânica dos materiais ou polímeros devido principalmente a difícil manipulação das amostras degradadas em outras análises. As amostras para o teste de tensão de ruptura devem possuir espessura, comprimento e largura definidos e estar em forma de "placas". Estas dimensões devem ser bem controladas pois influenciam no resultado final e devem também ser adequadas ao equipamento utilizado para medir a tensão de ruptura.

A tensão de ruptura pode variar com a preparação, velocidade e ambiente do teste, de modo que estes fatores devem ser controlados. Para determinar a tensão de ruptura, utilizou-se a norma ASTM D638 e o equipamento Instron modelo 4202.

4.1.12 Fracionamento por Gradiente de Temperatura

O fracionamento por gradiente de temperatura consiste na separação de uma amostra polimérica em frações homogêneas formadas por moléculas de estrutura química ou massa molecular semelhantes. A técnica se baseia na diferença de solubilidade da amostra em diversos solventes ou misturas destes.

A solubilidade das moléculas depende: a) da sua estrutura química; b) de sua estereoquímica; c) do seu peso molecular. Moléculas estruturalmente diferentes podem ser fracionadas variando-se o solvente e/ou a temperatura. A interação polímero-solvente pode ser estimada com base no parâmetro de solubilidade de Hildebrand, no parâmetro de interação de Flory-Huggins e em outros parâmetros propostos recentemente. Contudo as teorias são normalmente desenvolvidas para polímeros amorfos ou cristalinos solúveis em solventes comuns, já que a possibilidade da molécula cristalizar reduz a sua solubilidade e dificulta previsões termodinâmicas.

O princípio do fracionamento por gradiente de temperatura baseia-se na introdução de uma solução diluída de polímero em uma coluna recheada com sílica e termostatizada de maneira que o polímero mantenha-se solubilizado. A cristalização do polímero é induzida por um abaixamento lento de temperatura e a solubilidade das frações é controlada por um incremento na temperatura e pela passagem de solvente através da coluna. O solvente utilizado nesta técnica foi ortodichloro-benzeno (odcb). As frações recolhidas são, precipitadas, filtradas e quantificadas, podendo ser posteriormente caracterizadas. A Figura 4.2 apresenta um diagrama esquemático do sistema de fracionamento utilizado na OPP Petroquímica, sendo as colunas em aço inox.

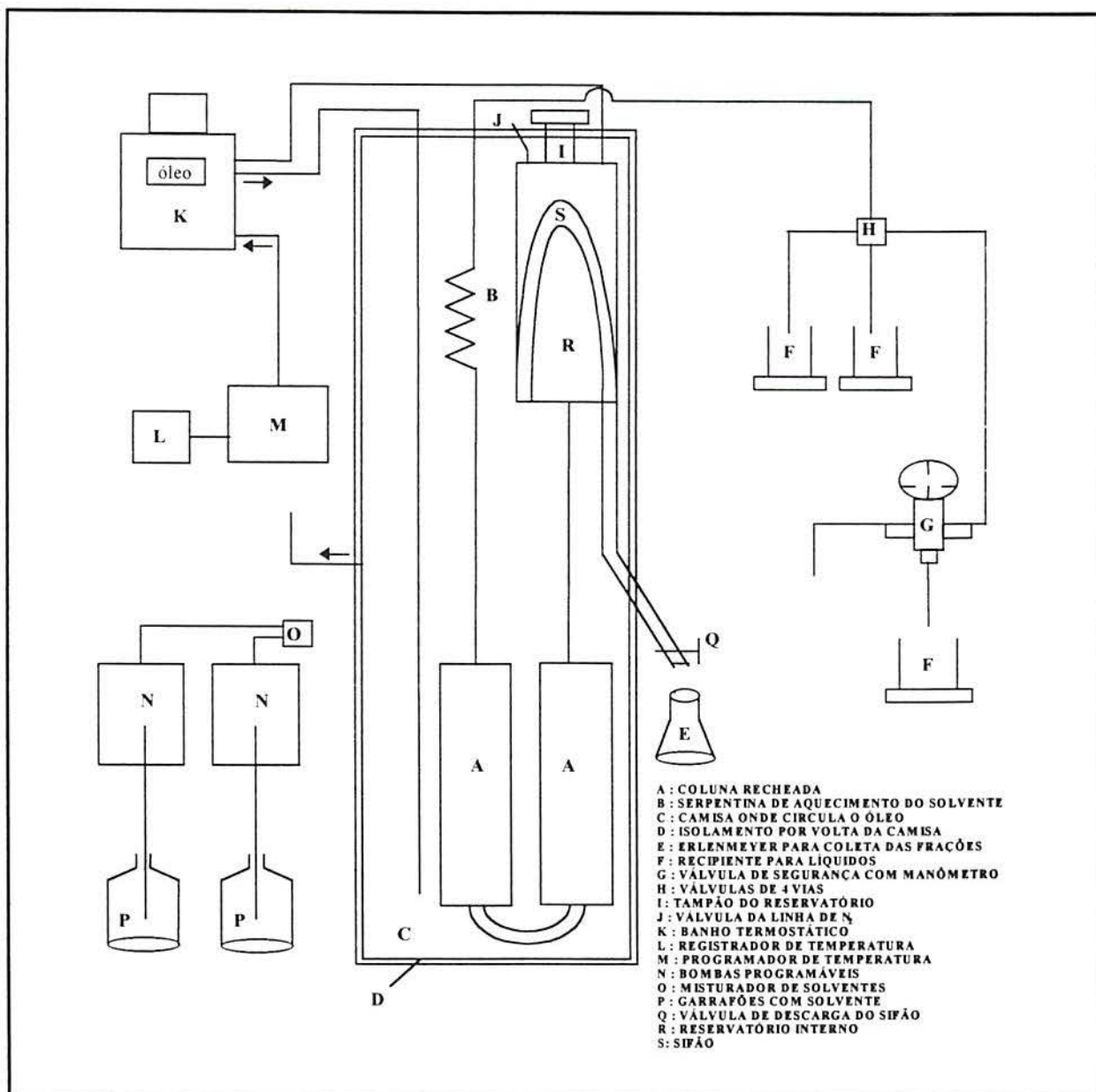


Figura 4.2 - Representação esquemática do sistema de fracionamento por gradiente de temperatura.

4.2 Amostras de Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) Utilizadas neste Trabalho

Para a realização deste trabalho, selecionou-se amostras de polietileno linear de baixa densidade (PELBD), comerciais produzidas com catalisadores Ziegler-Natta e metallocênico e obtidas em laboratório. Pré-determinou-se que as amostras deveriam apresentar índice de fluidez e densidade similares. A Tabela 4.1 contém

as amostras de PELBD selecionadas, a sua procedência, o catalisador utilizado, e características principais.

As amostras de procedência comercial são naturalmente aditivadas no seu processo de peletização, e apresentam principalmente como aditivos antioxidantes, normalmente irganox e irgafos. As amostras polimerizadas no laboratório foram aditivadas conforme a necessidade dos testes às quais foram submetidas.

Tabela 4.1 - Amostras de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) utilizadas

Nome Comercial	Catalisador	Empresa Fabricante	Comonômero	Teor de Comon. (massa %)	IF (g/10')	De (g/cm ³)
LF 118	Z-N	OPP	Buteno	9 %	1,10	0,9212
LFH 118	Z-N	OPP	Hexeno	9 %	0,94	0,9220
LFH 318	Z-N	OPP	Hexeno	6 %	2,78	0,9208
LFH 0726	Z-N	OPP	Hexeno	8 %	0,73	0,9272
FB 41	Z-N	POLITENO	Octeno	12 %	1,02	0,9192
Exceed 350	MET	EXXON	Hexeno	8 %	0,97	0,9186
PL 1880	MET	DOW	Octeno	12 %	1,00	0,9115
PF 1140	MET	DOW	Octeno	14 %	1,70	0,9115
B 1024	MET	Laboratório	Hexeno	2,6 %	0,04	0,9300
B 1026	MET	Laboratório	Hexeno	7,7 %	0,70	0,9176
B 1092	MET	Laboratório	Hexeno	4 %	0,08	0,9282
B 1097	MET	Laboratório	Hexeno	10 %	1,50	0,9151

4.2.1 Obtenção de Amostras de PELBD no Laboratório

As amostras de PELBD B1024, B1026, B1092 e B1097 foram produzidas em laboratório (OPP Petroquímica/Triunfo, RS) em um Reator Büchi de vidro de dois

litros, com temperatura controlada, equipado com agitador mecânico e válvulas para admissão de gases e reagentes, conforme mostrado na Figura 4.3.

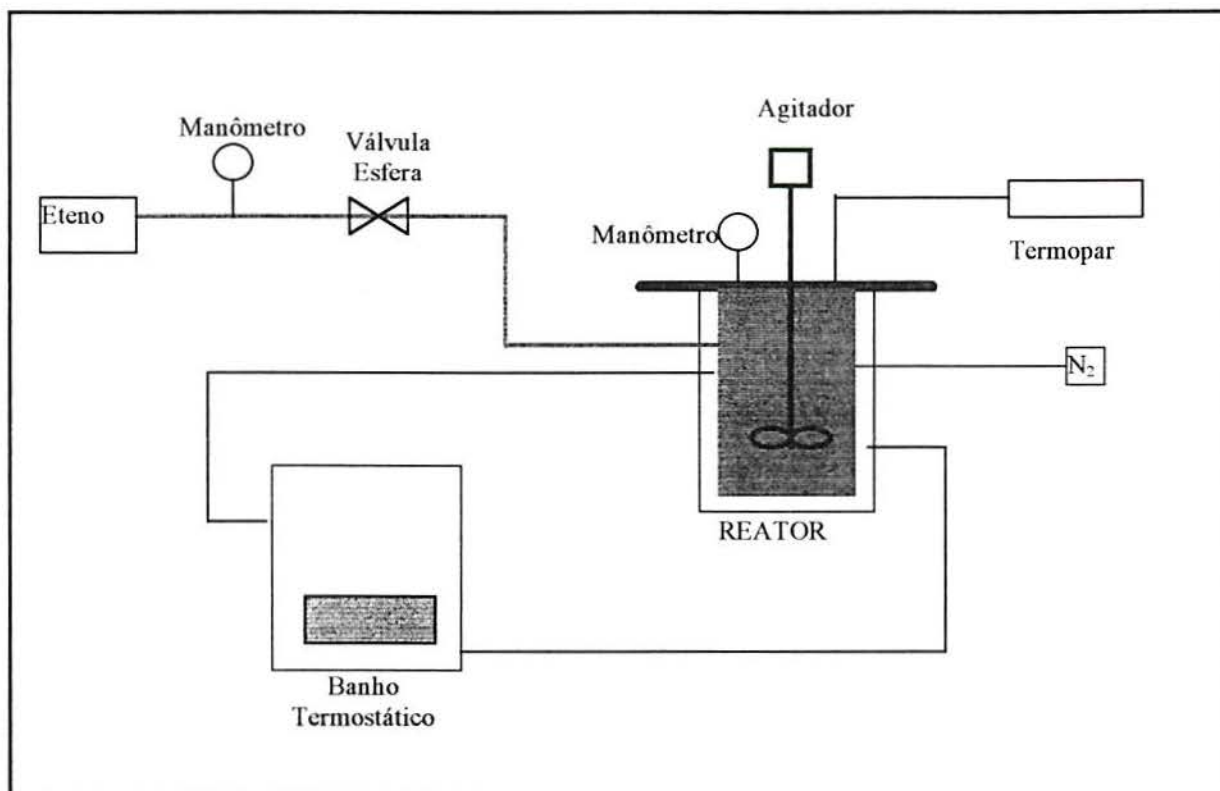


Figura 4.3 - Unidade de polimerização de eteno e alfa-oleofinas

Antes de cada polimerização o reator é purgado por aproximadamente 1 hora com eteno a 70°C, e logo após adiciona-se ao reator 1 litro de hexano, o comonômero e o cocatalisador em quantidades pré-determinadas. Após 30 minutos, adiciona-se uma solução do catalisador metallocênico em tolueno e após 20 minutos de pré-contato dos componentes catalíticos, o reator é pressurizado com eteno, sendo a polimerização realizada a 6 bar de pressão, temperatura de 60°C e tempo de uma hora. O polímero obtido é precipitado em metanol, lavado e seco em estufa a 60°C por 4 horas.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Escolha das Condições de Degradação das Amostras de PELBD

Objetivando-se realizar um estudo comparativo da degradação de polietilenos produzidos tanto com catalisadores Ziegler-Natta como metalocênicos, buscou-se determinar, na primeira parte deste trabalho, a que temperatura, tempo e velocidade dos rotores do misturador as amostras deveriam ser submetidas para que se verificasse a degradação das mesmas. Com relação a temperatura, realizou-se teste a 200°C, sendo que nesta temperatura a degradação não foi muito efetiva. Conforme dados da literatura [41] e discussão técnica com profissionais da área, optou-se por temperaturas entre 240 e 280°C, as quais são mais propícias para a ocorrência de reações de degradação em polietilenos. Foi utilizada a temperatura de 250°C para a degradação das amostras a qual mostrou-se bastante efetiva. A rotação dos rotores foi determinada conforme experimentos usualmente utilizados para este tipo de misturador, sendo definida em 32 rpm. A escolha do melhor tempo de degradação das amostras, foi precedida de um teste preliminar, utilizando-se tempos inferiores a uma hora e duas amostra de PELBD obtidas com catalisadores diferentes (Ziegler-Natta e metalocênico). A variável utilizada para a avaliação da degradação das amostras, nesta etapa, foi a viscosidade intrínseca. A Tabela 5.1, apresenta os resultados de viscosidade intrínseca obtidos para as duas amostras submetida a tempos de degradação inferiores a uma hora.

Tabela 5.1 - Viscosidade Intrínseca de amostras de PELBD degradadas em tempos inferiores a uma hora.

Tempo de degradação (min)	Viscosidade Intrínseca a 135°C (dL/g)	
	LFH 318 (Z-N / C ₆)	PL 1880 (MET / C ₈)
0	1,60	1,60
10	1,58	1,59
30	1,57	1,57
60	1,55	1,50

Pelos resultados da viscosidade intrínseca das amostras verificou-se que em tempos de degradação inferiores a uma hora não houve variação significativa desta, ou uma resposta diferenciada das amostras. Em prosseguimento a definição do melhor tempo de degradação, 5 amostras de polietileno foram selecionadas para degradação em tempos superiores a uma hora. A Tabela 5.2 mostra as amostras utilizadas para determinação do tempo de degradação. Estas amostras foram selecionadas buscando-se diversidade de catalisadores, utilizados na sua preparação, bem como de comonômeros e similaridade na sua aditivação.

Tabela 5.2 - Amostras de polietileno utilizadas na determinação do melhor tempo de degradação.

Amostras de PE	Catalisador	Comonômero
LF 118	Ziegler-Natta	Buteno
LFH 118	Ziegler-Natta	Hexeno
FB 41	Ziegler-Natta	Octeno
Exceed 350	Metalocênico	Hexeno
PL 1880	Metalocênico	Octeno

A avaliação da degradação ou modificação das amostras de polietileno antes e após degradação, em tempos de 2, 4, 6 e 8 horas, temperatura de 250°C e rotação dos eixos do misturador de 32 rpm, foi feita através do índice de fluidez (IF), densidade (De), viscosidade intrínseca (VI) e índice de carbonilas (FTIR). Os resultados obtidos nesta etapa estão mostrados nas Tabelas 5.3 a 5.6 e, a variação destes parâmetros com o tempo de degradação pode ser verificada nas Figuras 5.1 a 5.4.

A Tabela 5.3 e a Figura 5.1 mostram os valores e a variação do índice de fluidez com o tempo de degradação das amostras de PELBD, para determinação do melhor tempo de degradação a ser adotado.

Tabela 5.3 - Índice de fluidez das amostras de PELBD antes e após a degradação para determinação do melhor tempo de degradação.

Tempo de Degradação	Índice de Fluidez (IF) (g PE/10 min) *				
	LF 118 (Z-N / C ₄)	LFH 118 (Z-N / C ₆)	FB 41 (Z-N / C ₈)	Exceed 350 (MET / C ₆)	PL 1880 (MET / C ₈)
0 h	1,10	0,94	1,02	0,97	1,00
2 h	0,06	0,08	0,19	0,27	0,18
4 h	0,17	0,24	0,02	0,39	0,02
6 h	0,19	0,20	0,01	0,01	0,03
8 h	0,16	0,25	0,08	0,12	0,03

* Condições de análise: T = 190°C ; Peso = 2,16 kg

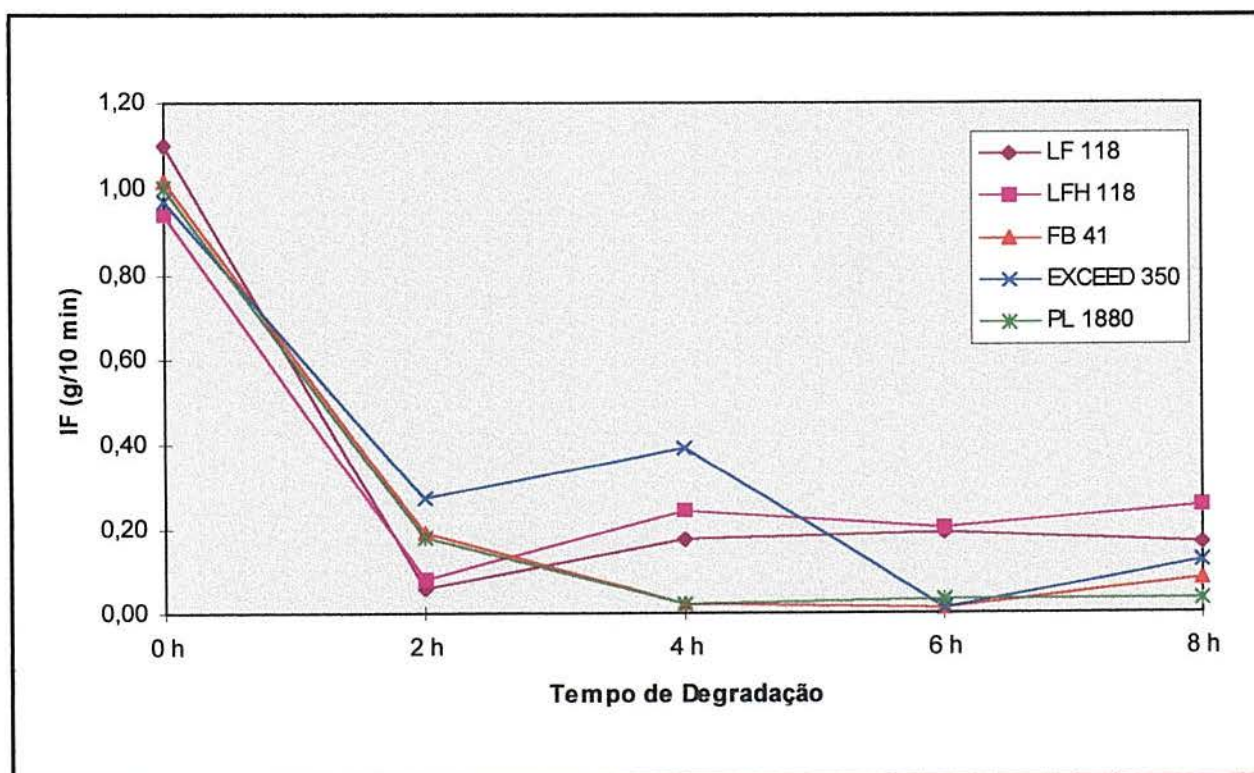


Figura 5.1 - Variação do Índice de fluidez em função do tempo de degradação de amostras de PELBD para determinação do melhor tempo de degradação.

Os valores iniciais do índice de fluidez das amostras não degradadas situados em torno de 1,0 g/10min, decresceram significativamente para amostras com degradação de 2 horas. As amostras de polietileno obtidas com catalisador Ziegler-Natta e comonômeros buteno e hexeno (LF 118 e LFH 118) apresentaram igual comportamento, ou seja, após 2 horas de degradação, os valores de IF tornaram-se muito próximos de zero, e após 4 horas de degradação apresentaram valores 3 vezes superior a este, permanecendo quase invariáveis até degradações de 8 horas. Isto demonstra que nestas amostras após 2 horas de degradação, existe a formação de ligação cruzada ou reticulações, e após 4 horas de degradação ocorre a quebra das cadeias com aumento do IF. Os polietilenos obtidos tanto com catalisador Ziegler-Natta (FB 41) como com metalocênico (PL 1880) e comonômero octeno também apresentaram igual variação dos valores de IF com o tempo de degradação. A amostra de polietileno obtido com catalisador metalocênico e comonômero hexeno (Exceed 350) apresentou comportamento um pouco diferente das demais com valor de IF, consideravelmente, baixo somente após 6 horas de degradação.

Os resultados de índice de fluidez das amostras apresentaram comparativamente diferenças mais significativas para o tempo de degradação de 4 horas. A diminuição dos valores de IF das amostras demonstra que todas sofreram degradação com o tempo de tratamento, com aumento do tamanho de cadeias.

A Tabela 5.4 e a Figura 5.2 mostram os valores e variação da densidade das amostras de polietilenos, selecionadas para determinação do melhor tempo de degradação.

Tabela 5.4 - Densidade das amostras de PELBD antes e após a degradação para avaliação do melhor tempo de degradação

Tempo de Degradação	Densidade dos Polietilenos (De) (g/cm ³)				
	LF 118 (Z-N / C ₄)	LFH 118 (Z-N / C ₆)	FB 41 (Z-N / C ₈)	Exceed 350 (MET / C ₆)	PL 1880 (MET / C ₈)
0 h	0,9212	0,9222	0,9192	0,9186	< 0,9115
2 h	0,9248	0,9249	0,9235	0,9230	< 0,9115
4 h	0,9263	0,9265	0,9272	0,9272	< 0,9115
6 h	0,9261	0,9263	0,9257	0,9284	< 0,9115
8 h	0,9249	0,9276	0,9263	0,9238	< 0,9115

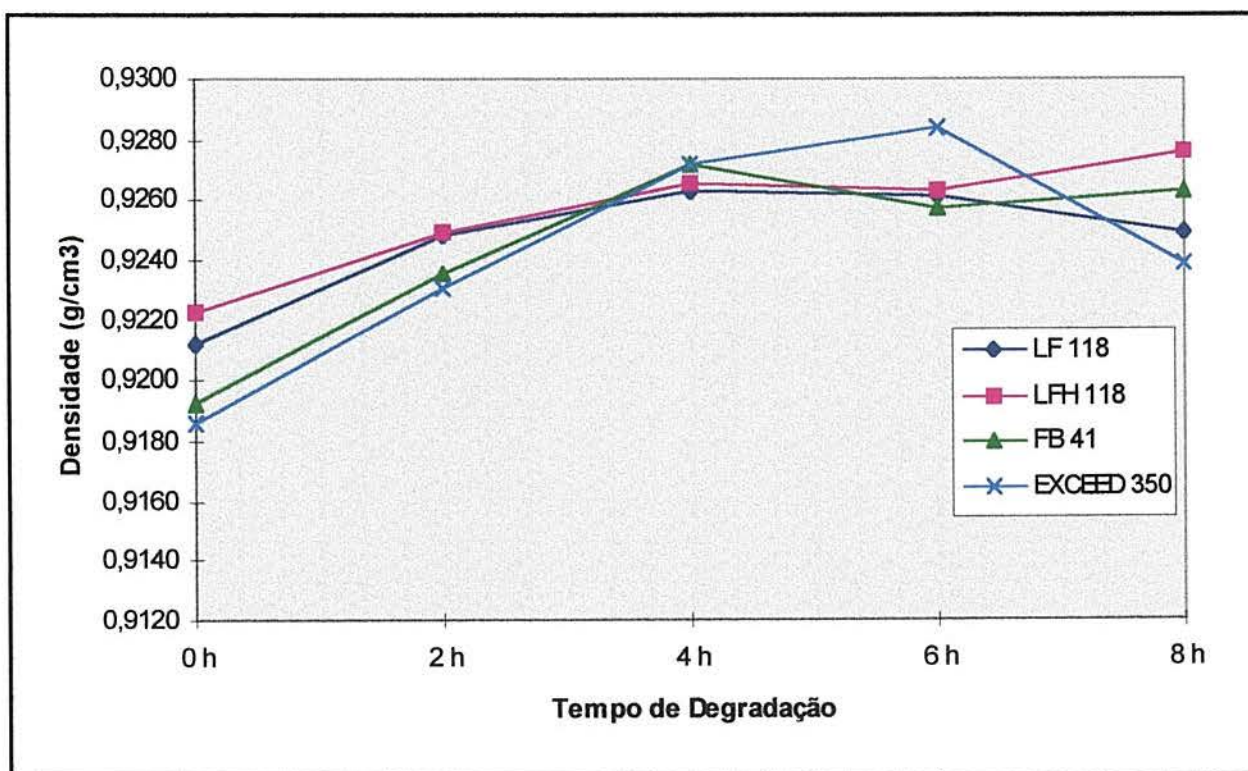


Figura 5.2 - Variação da densidade em função do tempo de degradação de amostras de PELBD para determinação do melhor tempo de degradação.

Observa-se pelos resultados de densidade que as amostras degradadas tiveram um leve acréscimo em seus valores, demonstrando uma variação do grau de cristalinidade e aumento do fator de empacotamento das amostras degradadas. Para o tempo de degradação de 4 horas, observou-se valores de densidade mais elevados, o que demonstra uma modificação mais significativa no tempo de ensaio. Para a amostra de PELBD PL 1880, obtida com catalisador metallocênico e comonômero octeno, não foi possível determinar-se os valores de densidade, uma vez que estes situam-se abaixo do valor mínimo da faixa padrão da coluna de gradiente de densidade utilizada para as análises de densidade.

A Tabela 5.5 e Figura 5.3 apresentam os resultados de viscosidade intrínseca das amostras de polietilenos para os tempos de degradação mencionados anteriormente.

Tabela 5.5 - Viscosidade intrínseca das amostras de PELBD antes e após a degradação para avaliação do melhor tempo de degradação

Tempo de Degradação	Viscosidade Intrínseca (VI) (dL/g)				
	LF 118 (Z-N / C ₄)	LFH 118 (Z-N / C ₆)	FB 41 (Z-N / C ₈)	Exceed 350 (MET / C ₆)	PL 1880 (MET / C ₈)
0 h	2,01	2,05	2,06	2,03	1,60
2 h	1,72	1,66	2,09	1,80	1,61
4 h	1,46	1,39	1,22	1,69	0,96
6 h	1,28	1,27	*	1,22	1,02
8 h	1,39	1,13	1,10	1,69	1,00

* Não foi possível realizar esta análise devido a formação de géis.

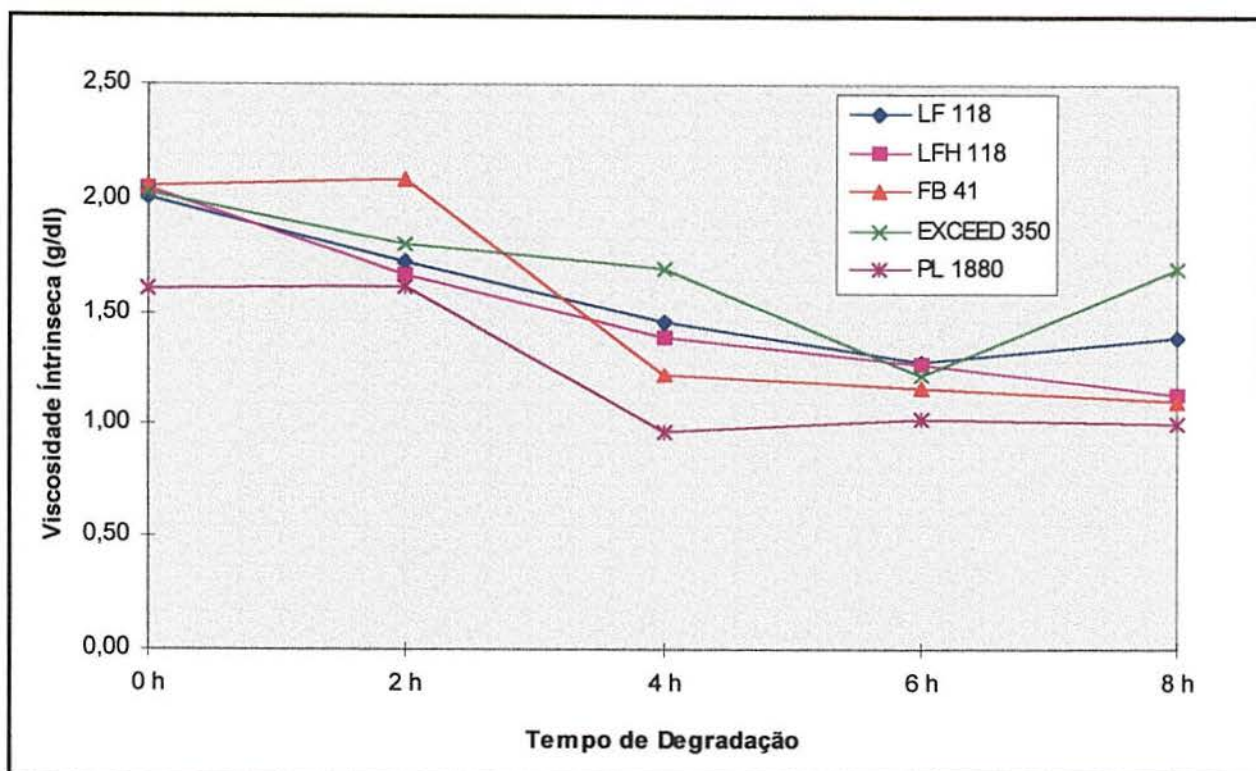


Figura 5.3 - Variação da Viscosidade Intrínseca em função do tempo de degradação das amostras de PELBD para determinação do melhor tempo de degradação.

Para as amostras de PELBD degradadas observou-se uma diminuição de valores da viscosidade intrínseca com a degradação, e estes apresentaram maior dispersividade entre si para o tempo de degradação de 4 horas. Para tempos de degradação superiores a 4 horas a variação da viscosidade intrínseca não foi muito significativa, com exceção da amostra Exceed 350 (MET/C₈) que apresentou maior valor de viscosidade. A aparente contradição entre os valores de IF, que sugerem aumento nas massas moleculares, e os da viscosidade intrínseca, que sugerem sua diminuição, é provavelmente devido que a solução para determinação da viscosidade intrínseca é filtrada, eliminando os géis.

Outra análise utilizada para a determinação do melhor tempo de degradação foi a análise do índice de carbonilas por infravermelho (FTIR). A Figura 5.4 mostra os espectros de FTIR obtidos para a amostra PL1880 (MET/C₈), antes e após degradação de 2, 4, 6 e 8 horas, utilizados para a determinação do índice de carbonilas.

A Tabela 5.6 e Figura 5.5 mostram os valores e variação do índice de carbonila dos polietilenos lineares com o tempo de degradação.

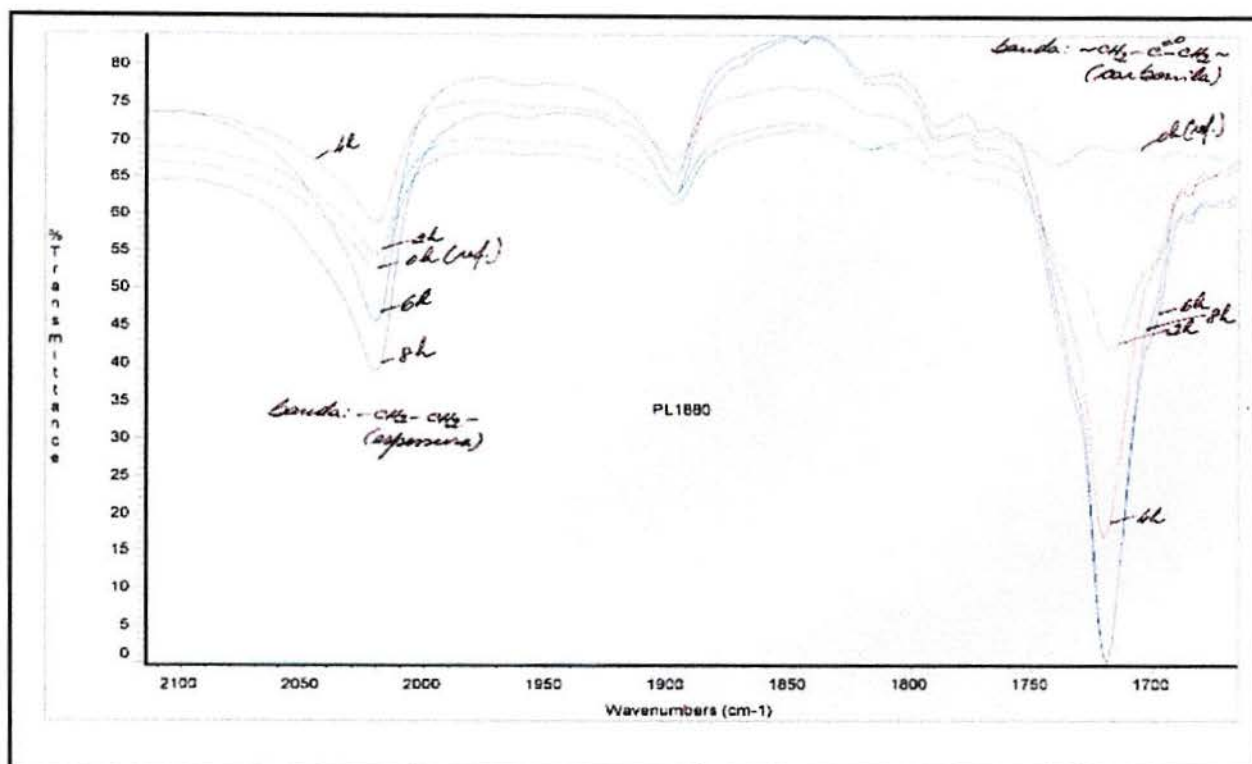


Figura 5.4 - Espectro de FTIR da amostra de PELBD PL 1880 (MET/C₈) antes e após a degradação de 2, 4, 6 e 8 horas.

Tabela 5.6 - Índice de carbonilas das amostras de PELBD antes e após a degradação para avaliação do melhor tempo de degradação

Tempo de Degradação	Índice de Carbonilas (FTIR) (%)				
	LF 118 (Z-N / C ₄)	LFH 118 (Z-N / C ₆)	FB 41 (Z-N / C ₈)	Exceed 350 (MET / C ₆)	PL 1880 (MET / C ₈)
0 h	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2 h	2,24	2,20	2,50	2,19	1,48
4 h	2,45	3,13	4,38	3,00	3,66
6 h	4,74	3,48	3,91	3,02	1,93
8 h	2,60	3,76	4,63	3,97	1,82

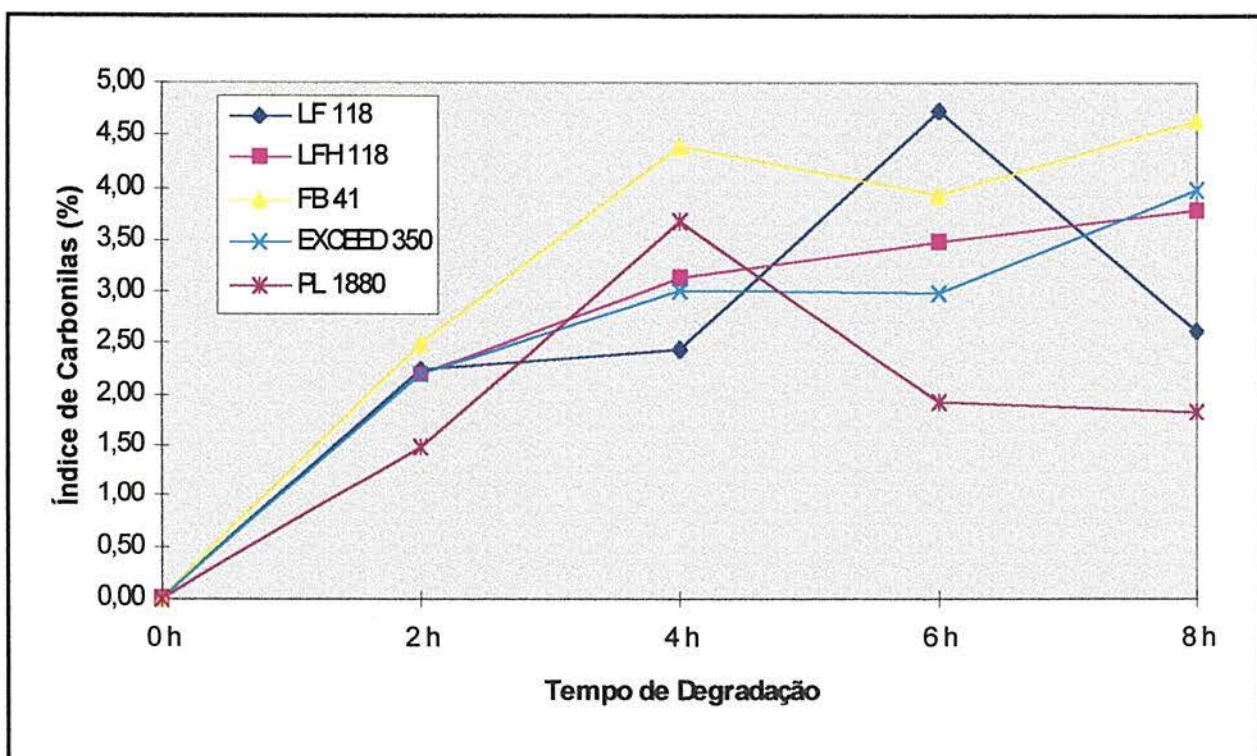


Figura 5.5 - Variação do índice de carbonilas em função do tempo de degradação de amostras selecionadas para determinação do melhor tempo de degradação.

Os valores do índice de carbonila das amostras de polietilenos degradadas, foram obtidos a partir de espectros de FTIR, utilizando-se a banda de absorção a 1720 cm^{-1} , referente a absorção da carbonila e a banda a 2020 cm^{-1} , referente a absorção da etila, para a determinação da espessura do filme da amostra. Os valores de índice de carbonila (IC) para todas as amostras foram crescentes com o tempo de degradação, e tanto mais dispersos quanto maior o tempo de degradação. As amostras PL 1880 (MET/C₈) e LF 118 (Z-N/C₄), após o tempo de degradação de 4 horas, apresentaram comportamento diferenciado das demais.

Com relação aos tempos de degradação utilizados de 2, 4, 6, e 8 horas, verificou-se que as amostras degradadas apresentavam uma variação mais significativa, com relação aos parâmetros observados, no tempo de degradação de 4 horas. Este tempo de degradação de 4 horas foi adotado para as avaliações comparativas de todas as amostras de PELBD, porque neste se observou uma diferença mais acentuada do comportamento ou parâmetros das amostras avaliadas.

5.2 Avaliação da Degradação de Amostras de Polietileno Lineares

Nesta etapa do trabalho, avaliou-se a degradação de amostras de PELBD no misturador Haake em tempo de 4 horas, temperatura de 250°C e velocidade dos rotores de 32 rpm. As amostras de PELBD selecionadas para o estudo compõem um total de 12, sendo 5 produzidas com catalisadores Ziegler-Natta e 7 produzidas com catalisadores metalocênicos, conforme mostrado na Tabela 4.1. Destas amostras 8 foram produzidas comercialmente por diferentes empresas e 4 foram preparadas em laboratório. As amostras produzidas comercialmente são, normalmente, aditivadas com antioxidantes, em torno de 2000 ppm que, em condições normais de uso destes produtos, inibem a sua degradação. As amostras preparadas em laboratório não foram aditivadas propositalmente, sendo assim mais suscetíveis a degradação.

Após a degradação das amostras de PELBD no misturador Haake, estas foram caracterizadas e comparadas com a amostra não degradada com relação aos seguintes parâmetros:

- Densidade (De)
- Índice de Fluidez (IF)
- Viscosidade Intrínseca (VI)
- Teor de Comonômero e Índice de Carbonílas (FTIR)
- Tensão de Ruptura

Para uma melhor comparação do efeito da estrutura da cadeia macromolecular, no processo de degradação, as seguintes amostras foram selecionadas para uma análise mais detalhada do produto final da degradação:

1. LFH 118 - Catalisador Ziegler-Natta e comonômero hexeno (Z-N/C₆).
2. FB 41 - Catalisador Ziegler-Natta e comonômero octeno (Z-N/C₈).
3. Exceed 350 - Catalisador metalocênico e comonômero hexeno (MET/C₆).
4. PL 1880 - Catalisador metalocênico e comonômero octeno (MET/C₈).

As amostras selecionadas foram produzidas comercialmente, contendo igual teor de antioxidante. As análises as quais foram submetidas, além das já mencionadas anteriormente, foram:

- Análise Térmica (DSC - Calorimetria Diferencial de Varredura)
- Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

- Fracionamento por Gradiente de Temperatura (TREF)

Os resultados obtidos nas caracterizações ou análises em geral serão apresentados e discutidos segundo o parâmetro analisado, ou o método de análise utilizado, para uma melhor avaliação da influência da estrutura ou tipo de PELBD no processo de degradação da amostra.

5.2.1 Avaliação da Densidade

A Tabela 5.7 e Figura 5.6 apresentam os valores e variações observadas com relação a densidade das amostras de PELBD antes e após degradação por 4 horas.

Tabela 5.7 - Densidade das amostras (DE) de PELBD antes e após degradação por 4 horas.

AMOSTRAS	De (g/cm ³)	
	0 hora	4 horas
LF 118 (Z-N/C ₄)	0,9212	0,9263
LFH 118 (Z-N/C ₆)	0,9220	0,9265
LFH 318 (Z-N/C ₆)	0,9208	>0,9300*
LFH 0726 (Z-N/C ₆)	0,9272	>0,9300*
FB 41 (Z-N/C ₈)	0,9192	0,9272
Exceed 350 (MET/C ₆)	0,9186	0,9272
PL 1880 (MET/C ₈)	<0,9115*	<0,9115*
PF 1140 (MET/C ₈)	<0,9115*	<0,9115*
B 1024 (MET/C ₆)	>0,9300*	>0,9300*
B 1026 (MET/C ₆)	0,9176	0,9210
B 1092 (MET/C ₆)	0,9282	>0,9300*
B 1097 (MET/C ₆)	0,9151	0,9178

* Resultados superiores ou inferiores a faixa de densidade da coluna de gradiente de densidade.

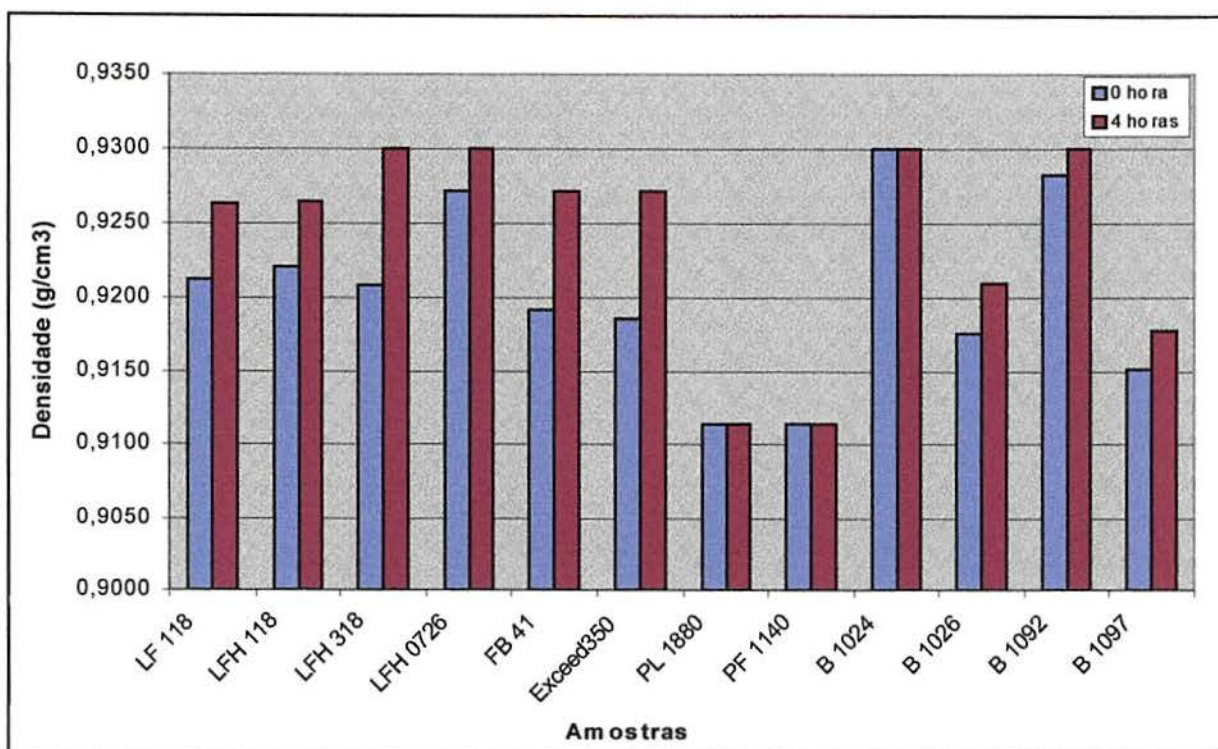


Figura 5.6 - Avaliação comparativa da densidade das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas.

A densidade das amostras foi determinada em uma coluna de gradiente de densidade com faixa de valores entre 0,9115 a 0,9300 g/cm³. Apesar da densidade de algumas amostras ficarem acima ou abaixo dos valores máximo e mínimo da coluna, os resultados de densidades das amostras degradadas foram, em geral, superiores a aquelas das amostras não degradadas. O aumento da densidade das amostras degradadas demonstra uma variação do grau de cristalinidade e também um melhor empacotamento do polímero após a degradação. Esta melhora no empacotamento das amostras de PELBD degradadas, diminui a energia livre associada as cadeias desordenadas emergentes das extremidades dos cristalitos e com isso possivelmente tem-se uma menor faixa de temperatura de fusão. As amostras de PELBD comerciais foram mais suscetíveis em apresentar maiores densidades após a sua degradação.

5.2.2 Avaliação do Índice de Fluidez das Amostras de PELBD

Os valores de índice de fluidez (IF) das amostras degradadas apresentaram variações mais significativas que as observadas para a densidade, e permitem uma melhor avaliação da degradação, ou tipo de degradação, que pode estar ocorrendo nas amostras de PELBD. O índice de fluidez é um resultado relacionado com propriedades reológicas dependentes não só da medida da massa molecular, mas também da distribuição das massas moleculares. A Tabela 5.8 e a Figura 5.7 apresentam os valores e variação do IF das amostras degradadas e não degradadas.

Tabela 5.8 - Índice de fluidez (IF) das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas.

AMOSTRAS	IF (g/10 min)	
	0 hora	4 horas
LF 118 (Z-N/C ₄)	1,10	0,17
LFH 118 (Z-N/C ₆)	0,94	0,24
LFH 318 (Z-N/C ₆)	2,78	3,65
LFH 0726 (Z-N/C ₆)	0,73	0,82
FB 41 (Z-N/C ₈)	1,02	0,02
Exceed 350 (MET/C ₆)	0,97	0,39
PL 1880 (MET/C ₈)	1,00	0,02
PF 1140 (MET/C ₈)	1,70	4,50
B 1024 (MET/C ₆)	0,04	0,01
B 1026 (MET/C ₆)	0,70	0,30
B 1092 (MET/C ₆)	0,08	0,01
B 1097 (MET/C ₆)	1,50	0,80

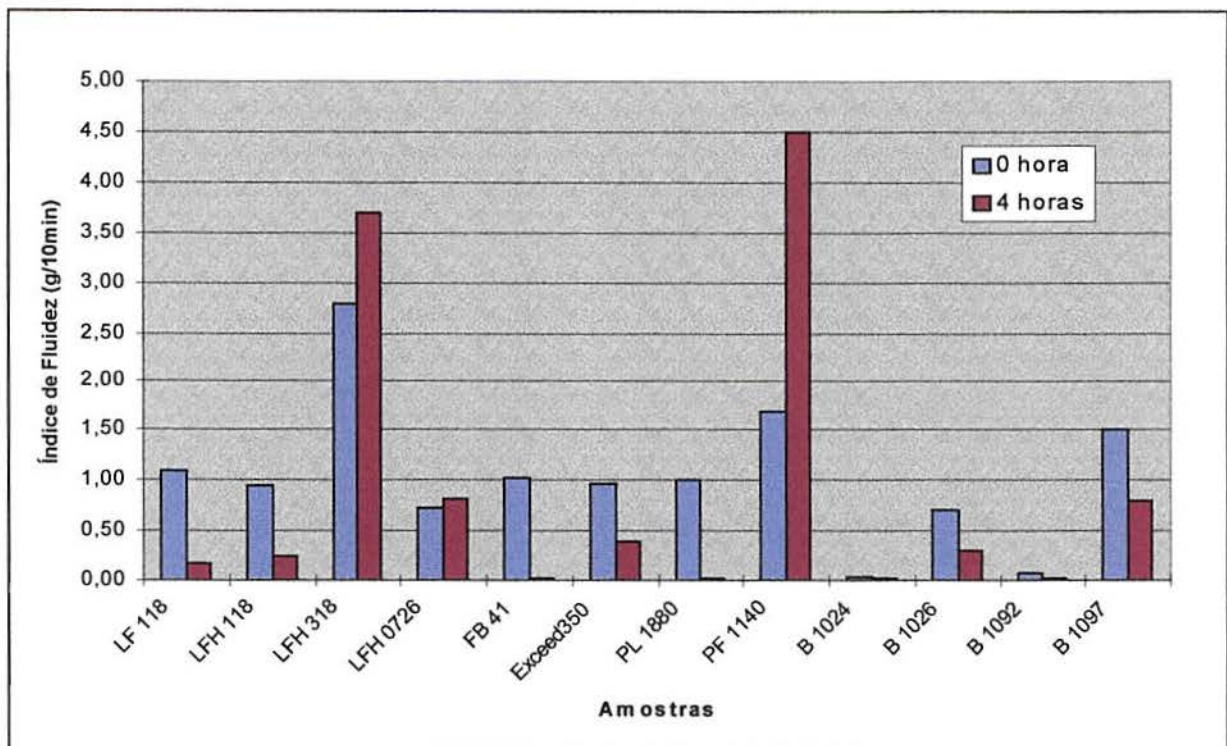


Figura 5.7 - Variação do índice de fluidez das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas.

Pelos resultados obtidos de índice de fluidez, verifica-se que nove das doze amostras degradadas (75% das amostras) apresentaram uma diminuição do valor de IF, o que demonstra um possível aumento da massa molecular das amostras degradadas e a reticulação das cadeias destas amostras.

Três amostras degradadas (25% das amostras) apresentaram maior valor de IF do que a correspondente não degradada, demonstrando que neste caso a degradação por quebra de cadeias não foi seguida de uma recombinação destas. Moléculas de cadeias menores, quando fundidas, atuam como plastificantes, facilitando o escoamento da amostra fundida pelo capilar do plastômetro. As amostras que apresentam maior IF após a degradação (LFH 318, LFH 0726 e PF 1140), também apresentaram inicialmente maiores valores de IF dentre as amostras de PELBD analisadas.

5.2.3 Avaliação da Viscosidade Intrínseca

Os resultados da avaliação da viscosidade intrínseca das amostras degradadas e não degradadas estão mostrados na Tabela 5.9 e na Figura 5.8.

Tabela 5.9 - Viscosidade intrínseca (VI) das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas

AMOSTRAS	VI (g/dl)	
	0 hora	4 horas
LF 118 (Z-N/C ₄)	2,01	1,46
LFH 118 (Z-N/C ₆)	2,05	1,39
LFH 318 (Z-N/C ₆)	1,60	1,14
LFH 0726 (Z-N/C ₆)	2,15	1,32
FB 41 (Z-N/C ₈)	2,06	1,22
Exceed 350 (MET/C ₆)	2,03	1,69
PL 1880 (MET/C ₈)	1,60	0,96
PF 1140 (MET/C ₈)	1,39	1,02
B 1024 (MET/C ₆)	1,74	ND
B 1026 (MET/C ₆)	1,46	1,43
B 1092 (MET/C ₆)	1,64	1,40
B 1097 (MET/C ₆)	1,38	ND

ND = Não Determinado devido amostras com géis.

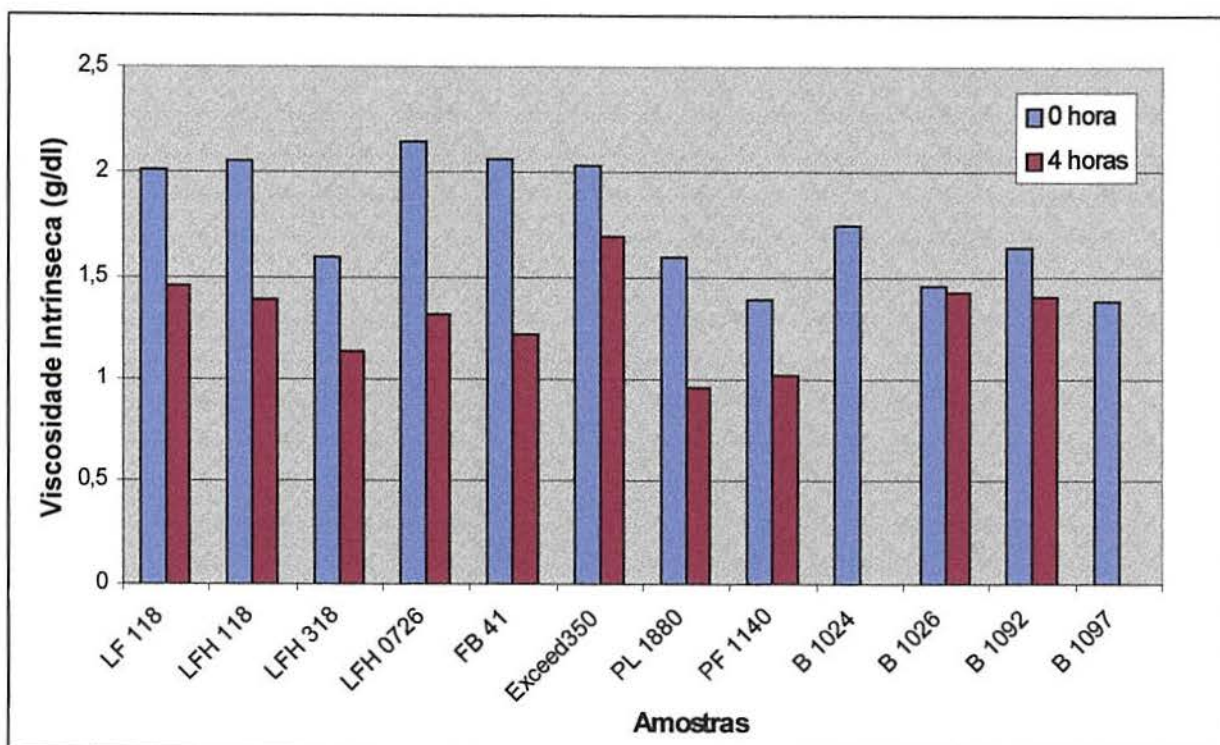


Figura 5.8 - Variação da viscosidade intrínseca das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas

Os valores de viscosidade intrínseca das amostras B 1024 (MET/C₆) e B 1097 (MET/C₆) não foram possíveis de serem determinados após a degradação por 4 horas, devido a formação de géis nas amostras.

Todas as amostras de PELBD, após degradação, apresentaram uma diminuição da viscosidade intrínseca independente do seu tipo, se obtida com catalisador Ziegler-Natta ou metallocênico, teor e/ou tipo de comonômero. Observou-se também que a diminuição da viscosidade intrínseca na maioria das amostras degradadas foi em média 27% do valor inicial das amostras não degradadas. A viscosidade intrínseca é diretamente proporcional ao peso molecular viscométrico médio do polímero e, provavelmente, através desta relação pode-se dizer que houve uma redução no peso molecular das amostras degradadas. Esta contradição aparente entre alguns resultados de IF, que sugerem aumento dos peso molecular das amostras após a degradação, e os resultados de viscosidade intrínseca, que sugerem a diminuição dos pesos moleculares e devido a filtragem que é realizada na determinação da viscosidade intrínseca, retirando com isso os géis (cadeias reticuladas com elevado peso molecular), que poderiam obstruir os capilares do

viscosímetro.

5.2.4 Avaliação do Teor de Comonômero (FTIR)

A Tabela 5.10 e a Figura 5.9 mostram os valores e variação do teor de comonômero das amostras degradadas e não degradadas, determinados através de espectrometria no infravermelho (FTIR), utilizando-se a banda de absorção de 1378 cm^{-1} , relativa as absorções de metilas terminais (CH_3). (espectros de cada amostra no Anexo 1).

Tabela 5.10 - Teor de comonômero das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas

AMOSTRAS	Teor de comonômero (massa %)	
	0 hora	4 horas
LF 118 (Z-N/C ₄)	8,0	8,5
LFH 118 (Z-N/C ₆)	8,0	10,8
LFH 318 (Z-N/C ₆)	5,3	11,4
LFH 0726 (Z-N/C ₆)	7,5	8,1
FB 41 (Z-N/C ₈)	12,7	14,0
Exceed 350 (MET/C ₆)	8,0	8,7
PL 1880 (MET/C ₈)	16,4	19,2
PF 1140 (MET/C ₈)	21,9	22,0
B 1024 (MET/C ₆)	1,2	2,8
B 1026 (MET/C ₆)	9,0	8,7
B 1092 (MET/C ₆)	4,3	5,2
B 1097 (MET/C ₆)	10,2	9,9

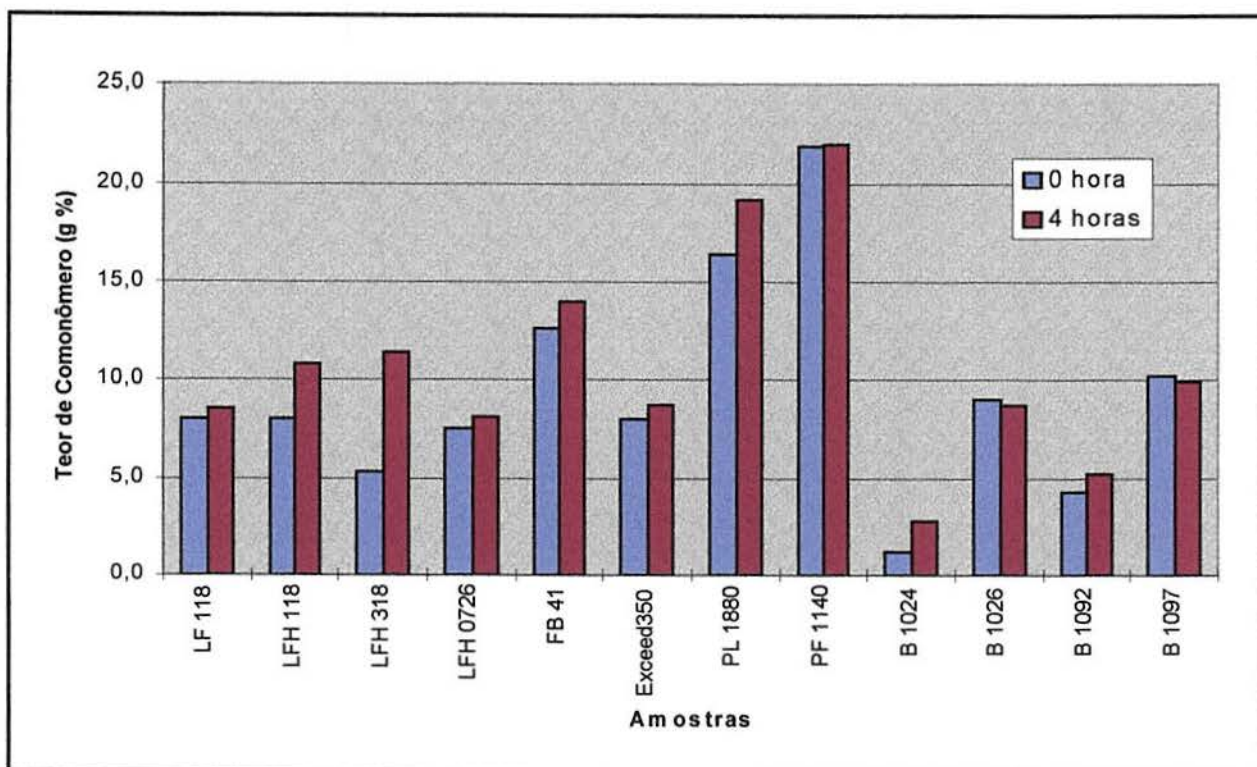


Figura 5.9 - Variação do teor de comonômero das amostras de PELBD antes e após a degradação por 4 horas.

De uma maneira geral as amostras de PELBD degradadas apresentaram teores de comonômero levemente superiores as amostras correspondentes não degradadas. Observou-se que os PELBD produzidos com catalisadores Ziegler-Natta, quando degradados apresentam, proporcionalmente, maiores valores de teor de comonômero do que os produzidos com catalisadores metallocênicos. Das quatro amostras de PELBD produzidos em laboratório com catalisadores metallocênicos e que não tiveram aditivção, quando degradadas, verificou-se que em dois casos (B 1026 e B 1097) o teor de comonômero apresentou uma pequena redução em relação ao PELBD não degradado. Nestes dois casos ocorreu, provavelmente, a recombinação ou reticulação das cadeias em maior quantidade, diminuindo o número de metilas terminais.

5.2.5 Avaliação do Índice de Carbonilas (FTIR)

Os valores do índice de carbonilas das amostras foram obtidos a partir do espectro de FTIR de cada amostra degradada, considerando a banda de absorção de 1720 cm^{-1} , e estão mostrados na Figura 5.10.

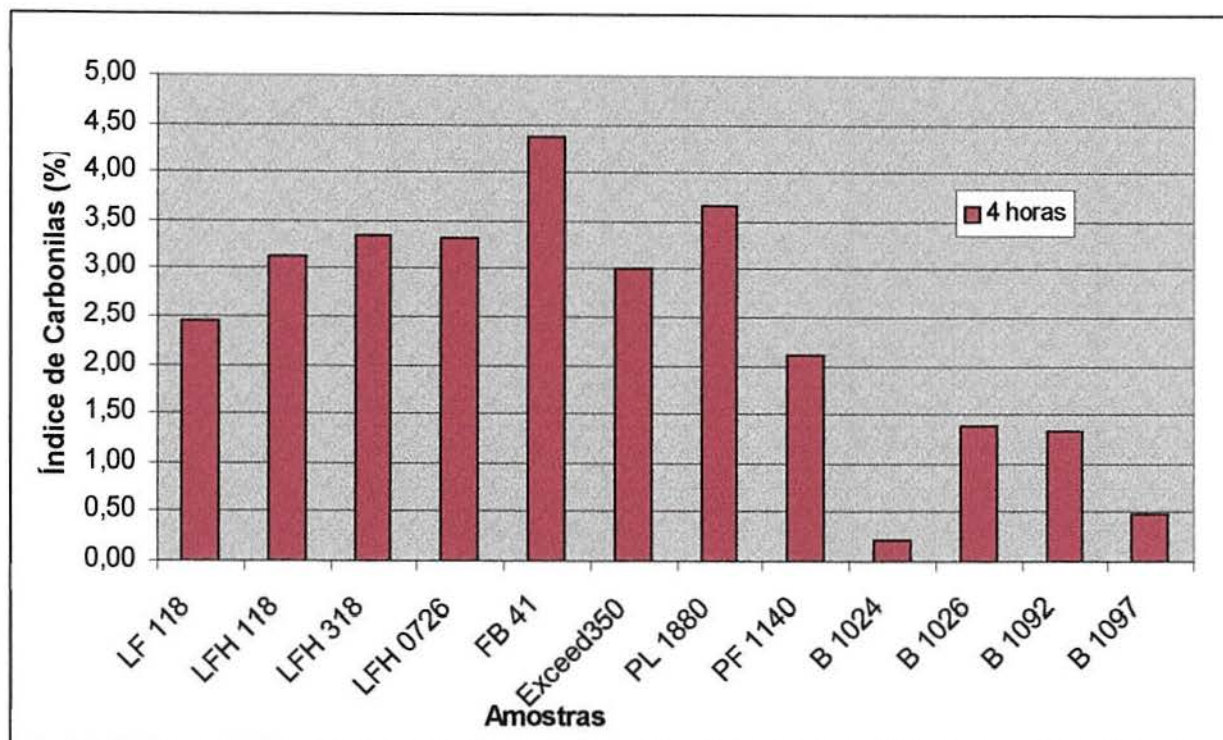


Figura 5.10 - Índice de carbonilas das amostras de PELBD degradados por 4 horas

Os resultados de índice de carbonilas das amostras degradadas no misturador Haake por 4 horas, mostram que aquelas preparadas no laboratório, sem antioxidante, apresentam valores de índice de carbonilas menores que os das amostras comerciais. Nas amostras de PELBD produzidas com catalisadores Ziegler-Natta observa-se um aumento gradativo do índice de carbonilas a medida que o tamanho da cadeia do comonômero aumenta, ou seja, o valor do índice de carbonilas cresce na ordem: buteno (LF 118) < hexeno (LFH 118, LFH 318 e LFH 0726) < octeno (FB 41). Nas amostras de PELBD obtidas com catalisadores metalocênicos não observou-se esta relação, sendo que a amostra PF 1140 (MET/C₈) apresentou um índice de carbonilas menor do que a amostra Exceed 350 (MET/C₆). A formação dos grupos carboxílicos durante as reações de degradação

ocorre devido a introdução de oxigênio nas cadeias macromoleculares do PELBD, que facilitam a quebra das cadeias. Após a quebra destas cadeias, pode ocorrer a combinação das mesmas, tendo-se a presença do oxigênio nestas cadeias moleculares. Esta combinação das cadeias resulta normalmente em grupos carbonilas, como cetonas, que formam-se mais provavelmente em cadeias longas, pois a energia de ligação C-C decresce com o aumento do comprimento da cadeia [43], como pode-se observar nas equações da Figura 3.13. Portanto, cadeias macromoleculares com comonômeros maiores (por exemplo, octeno), normalmente apresentam índice de carbonilas mais elevados.

5.2.6 Avaliação da Tensão de Ruptura

A Tabela 5.11 e Figura 5.11 mostram os valores obtidos de tensão de ruptura das amostras de PELBD analisados. Para a análise de tensão de ruptura, foram utilizados oito amostras de PELBD, sendo cinco obtidas com catalisador Ziegler-Natta e três com catalisador metallocênico.

Tabela 5.11 - Resultados da análise de tensão de ruptura das amostras de PELBD antes e após degradação por 4 horas.

AMOSTRAS	Tensão de Ruptura (MPa)	
	0 horas	4 horas
LF 118 (Z-N/C ₄)	13,21	2,66
LFH 118 (Z-N/C ₆)	16,28	2,70
LFH 318 (Z-N/C ₆)	11,85	7,32
LFH 0726 (Z-N/C ₆)	15,38	2,42
FB 41 (Z-N/C ₈)	14,88	4,02
Exceed 350 (MET/C ₆)	16,94	2,08
PL 1880 (MET/C ₈)	11,62	5,53
PF 1140 (MET/C ₈)	9,38	4,75

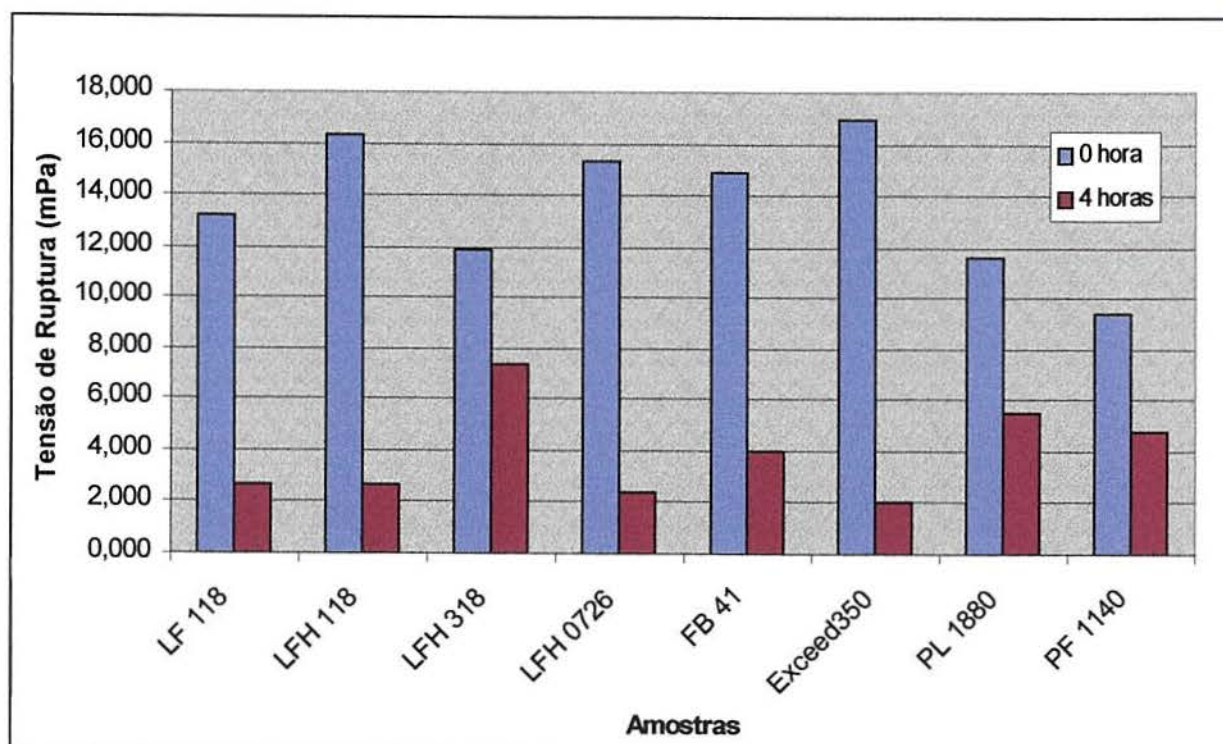


Figura 5.11 - Variação da tensão de ruptura das amostras de PELBD antes e após a degradação.

Os resultados de tensão de ruptura mostram que esta propriedade diminui consideravelmente nas amostras de PELBD degradadas, independente da sua natureza. Os valores de tensão de ruptura nas amostras degradadas foram em média 70% menor do que aquelas das amostras não degradadas. As propriedades mecânicas das amostras de PELBD são significativamente prejudicadas devido o processo de degradação. As propriedades mecânicas de um material polimérico dependem da estrutura física e química das macromoléculas e estas são bastante alteradas durante a degradação, devido a quebra das cadeias e tipo de combinação das mesmas.

As três amostras de PELBD LFH 318 (Z-N/C₆), PL 1880 (MET/C₈) e PF 1440 (MET/C₈), que inicialmente apresentam os menores valores de tensão de ruptura após a degradação, passam a apresentar dentre todas as amostras degradadas os maiores valores de tensão de ruptura. Estes resultados demonstram que estas três amostras, além de terem as suas estruturas alteradas, possivelmente não sofreram reticulações de suas cadeias e conseqüente não formações de géis, sendo que os géis propiciam a menores resultados de tensão de ruptura.

Verificando-se a viscosidade intrínseca destas três amostras (LFH 318, PL 1880 e PF 1140), observa-se baixos valores de VI para estas amostras após a degradação, caracterizando a possível presença de moléculas de baixo peso molecular, isto moléculas não reticuladas. Isto também é verificado pelo aumento no IF de duas destas amostras (LFH 318 e PF 1140) após a degradação.

5.2.7 Avaliação Térmica (DSC)

A análise de DSC foi realizada para quatro amostras de PELBD, a fim de se verificar o comportamento térmico de algumas das amostras estudadas, obtidas com diferentes catalisadores e comonômeros. A Tabela 5.12 mostra os valores obtidos de temperaturas de cristalização e fusão e a percentagem de cristalização. Os termogramas das amostras de PELBD antes e após a degradação encontra-se no Anexo 2. As Figuras 5.12 e 5.13 mostram os termogramas obtidos para a amostra Exceed 350 não degradada, onde verifica-se a temperatura de cristalização (neste caso três picos de temperatura) e temperatura de fusão (dois picos de temperatura).

Tabela 5.12 - Temperaturas de fusão, cristalização e percentagem de cristalização de amostras de PELBD antes e após a degradação (DSC).

Amostras	Tempo de degradação	T _c (°C)	T _{m2} (°C)	% cristalização
LFH 118 (Z-N / C ₆)	0 hora	111	125	56
	4 horas	112	124	59
FB 41 (Z-N / C ₈)	0 hora	105	121	54
	4 horas	62, 105, 109	118	55
Exceed 350 (MET / C ₆)	0 hora	65, 96, 107	108, 120	40, 12
	4 horas	107	115, 120	39, 08
PL 1880 (MET / C ₈)	0 hora	84	101	42
	4 horas	89	102	40

Condições de análise: Varredura -50 a 150°C, 10°C/min.

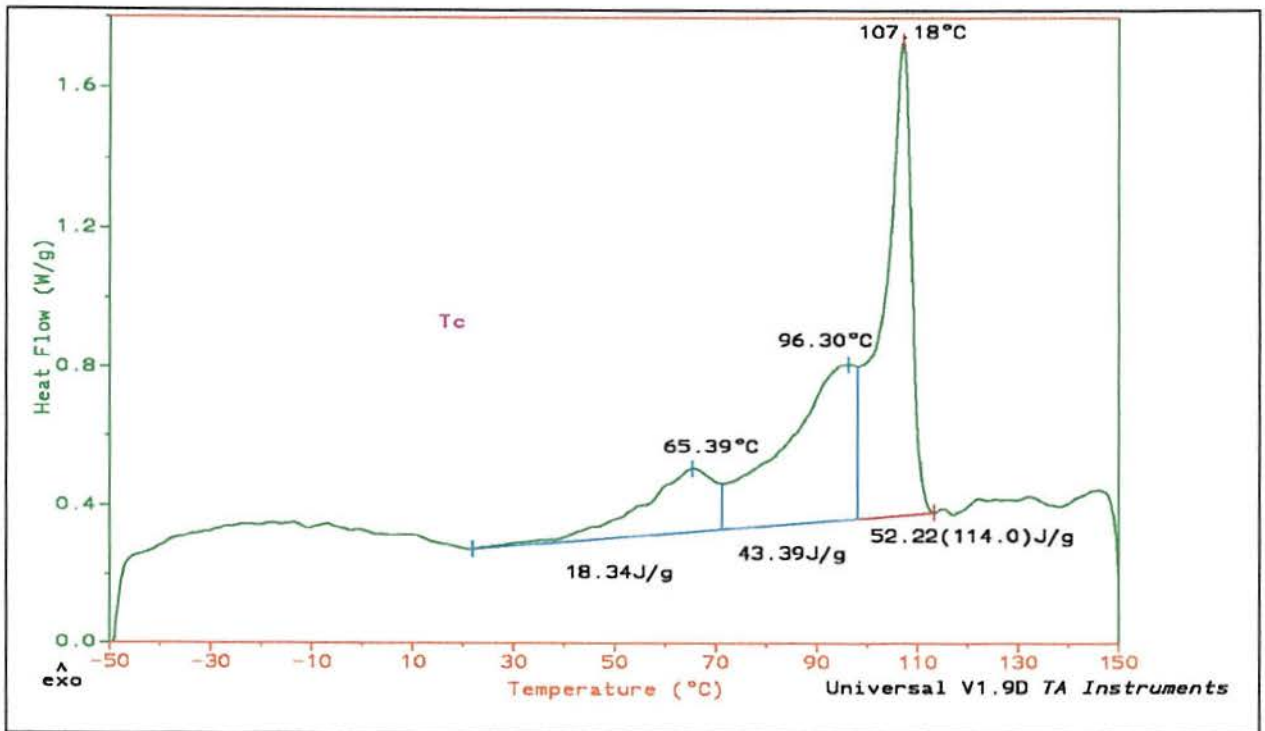


Figura 5.12- Termograma (DSC) da amostra Exceed 350 não degradada - temperatura de cristalização

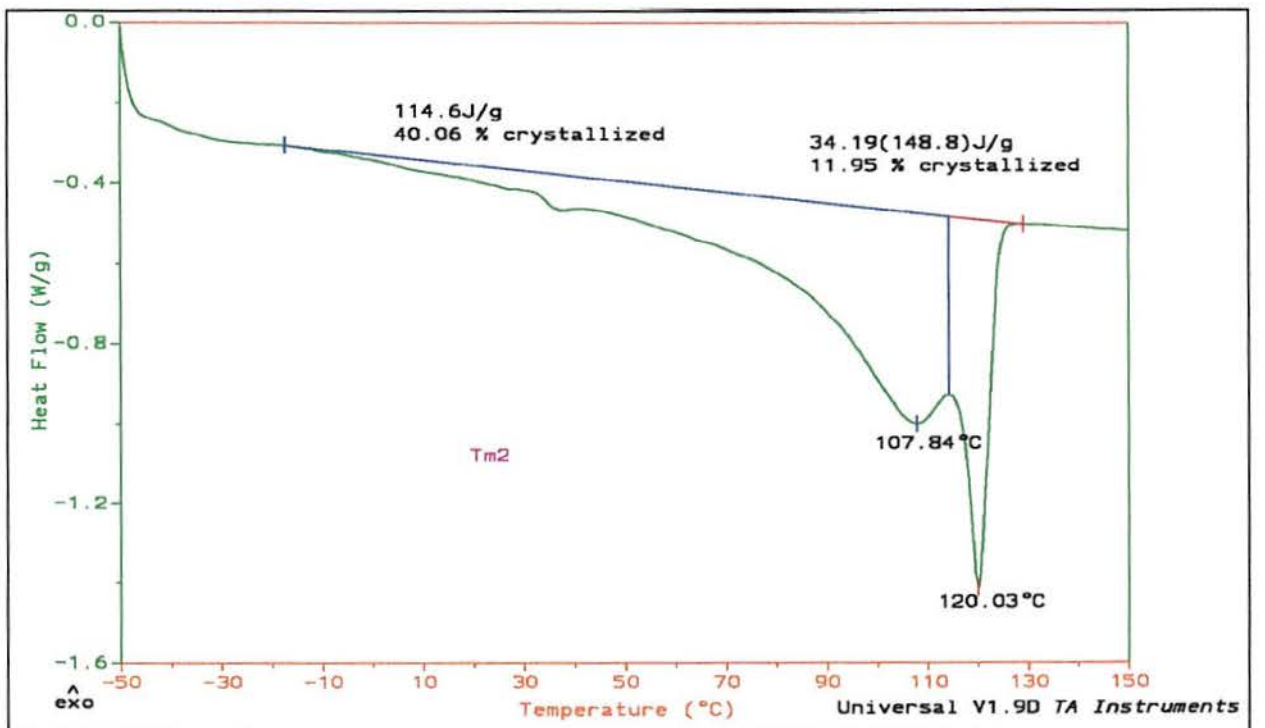


Figura 5.13 - Termograma (DSC) da amostra Exceed 350 não degradada - temperatura de fusão

Pela análise de calorimetria (DSC), observou-se que as amostras de PELBD, após degradação no misturador Haake por 4 horas, praticamente mantiveram ou aumentaram muito lentamente as suas temperaturas de cristalização. As temperaturas de fusão das amostras degradadas, obtidas com catalisadores Ziegler-Natta ou metallocênicos, não apresentaram variação significativa, em relação às não degradadas. O comportamento apresentado por estas amostras pode ser explicado pela variação da estrutura molecular após a degradação, sendo que nas amostras de PELBD obtidos com catalisador metallocênico tem-se um provável reticulação e com isso, aumento no tamanho das cadeias moleculares e aumento da temperatura de fusão. Nas amostras de PELBD obtidas com catalisador Ziegler-Natta tem-se uma diminuição do tamanho das cadeias moleculares após a degradação, conforme verificado pela análise de TREF destas, e conseqüente diminuição da temperatura de fusão. Para a amostra PL 1880 (MET/C₈), observou-se uma grande variação na temperatura de cristalização, aumentando de 84°C para 89°C após a degradação, o que demonstra uma mudança estrutural desta amostra. Conforme pode ser verificado no termograma da amostra FB 41 (Z-N/C₈), esta apresenta apenas um pico de temperatura de cristalização (T_c), ficando após degradada com três picos de T_c. A amostra de PELBD Exceed 350 (MET/C₆) também apresenta mudanças de três picos de T_c para um pico de T_c após degradação. Estas alterações nas T_c destas duas amostras de PELBD, estão relacionadas com a diminuição do peso molecular e a recombinação das cadeias formando cadeias de diferentes comprimentos. Na percentagem de cristalização verifica-se poucas variações nas amostras degradadas em relação as não degradadas.

5.2.8 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Para a realização da análise de GPC, as amostras degradadas foram filtradas em um forno filtrante a quente. Devido a dificuldade na filtragem das amostras degradadas, como, por exemplo, entupimento do filtro, devido a formação de géis, observado para as amostras FB 41 (Z-N/C₈) e PL 1880 (MET/C₈) degradadas por 4 horas, estas foram substituídas por amostras degradadas somente por 2 horas. Apesar da avaliação comparativa ser entre amostras degradadas por 4 horas, optou-se pela análise daquelas degradadas por 2 horas para se ter uma avaliação da variação da DPM destas amostras com a degradação.

A Tabela 5.13 e as Figuras 5.14 a 5.17 mostram, respectivamente, os valores de pesos moleculares e as curvas de distribuição de pesos moleculares das amostras de PELBD antes e após a degradação.

Tabela 5.13 - Valores médios de pesos moleculares (\bar{M}_n , \bar{M}_w e \bar{M}_z) e da distribuição de pesos moleculares (\bar{M}_w/\bar{M}_n) das amostras de PELBD antes e após degradação.

	LFH 118 (Z-N / C ₆)		FB 41 (Z-N / C ₆)		Exceed 350 (MET / C ₆)		PL 1880 (MET / C ₆)	
	0 h	4 h	0 h	2 h	0 h	4 h	0 h	2 h
\bar{M}_w	125600	105100	117600	99700	106300	117700	86200	114700
\bar{M}_n	30100	15900	32000	19700	49200	29800	38400	30800
\bar{M}_z	382000	530000	423200	376200	196700	460600	155900	407300
\bar{M}_w/\bar{M}_n	4,2	6,6	3,7	5,1	2,3	4,0	2,3	3,7

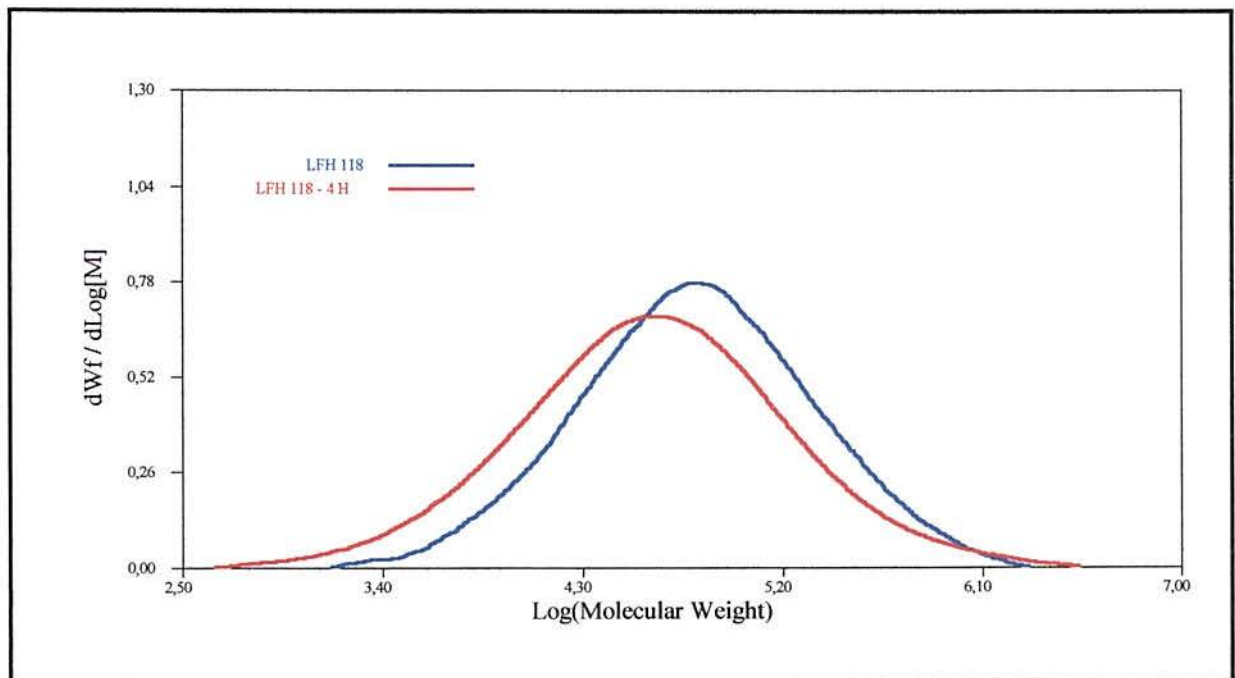


Figura 5.14 - Curvas de GPC da amostra LFH 118 (Z-N/C₆) antes e após degradação de 4 horas.

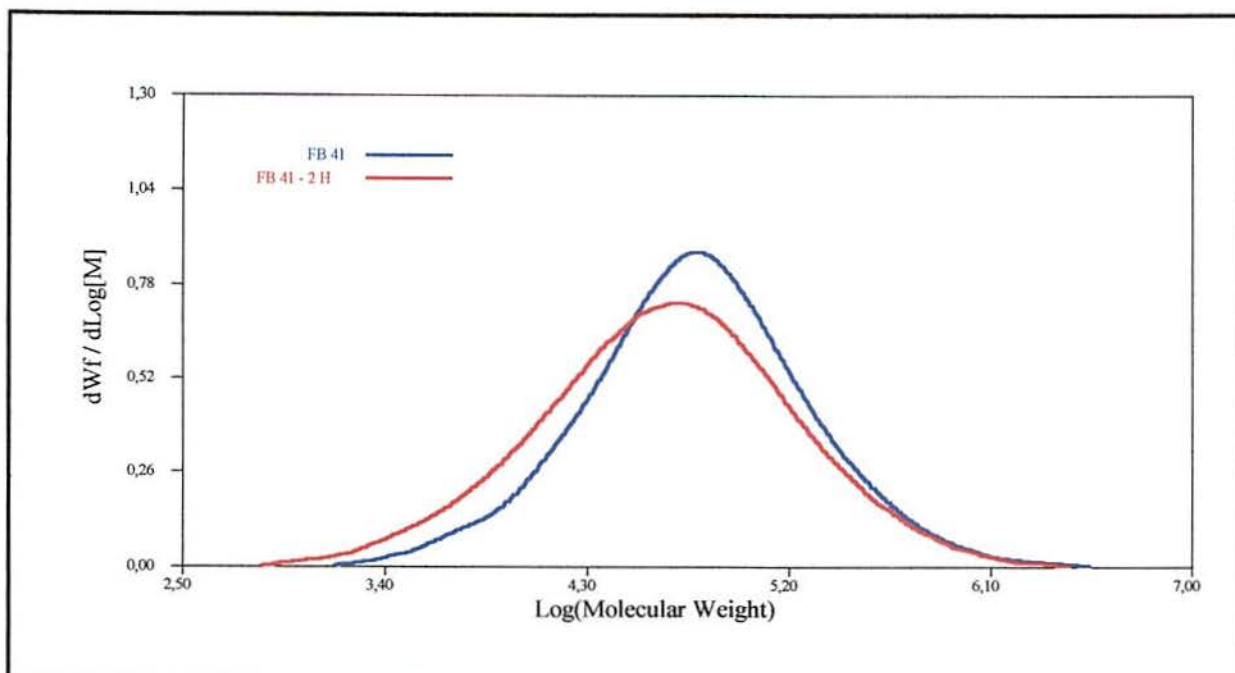


Figura 5.15 - Curvas de GPC da amostra FB 41 (Z-N/C₈) antes e após degradação de 2 horas.

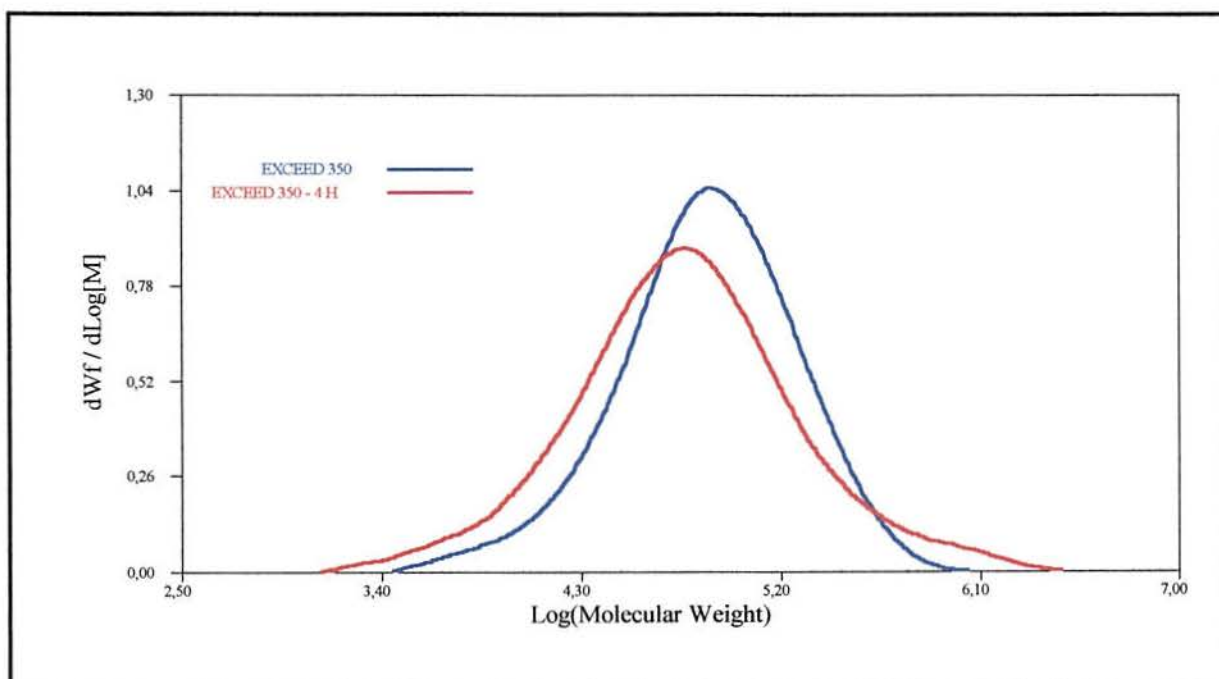


Figura 5.16 - Curvas de GPC da amostra Exceed 350 (MET/C₆) antes e após degradação de 4 horas.

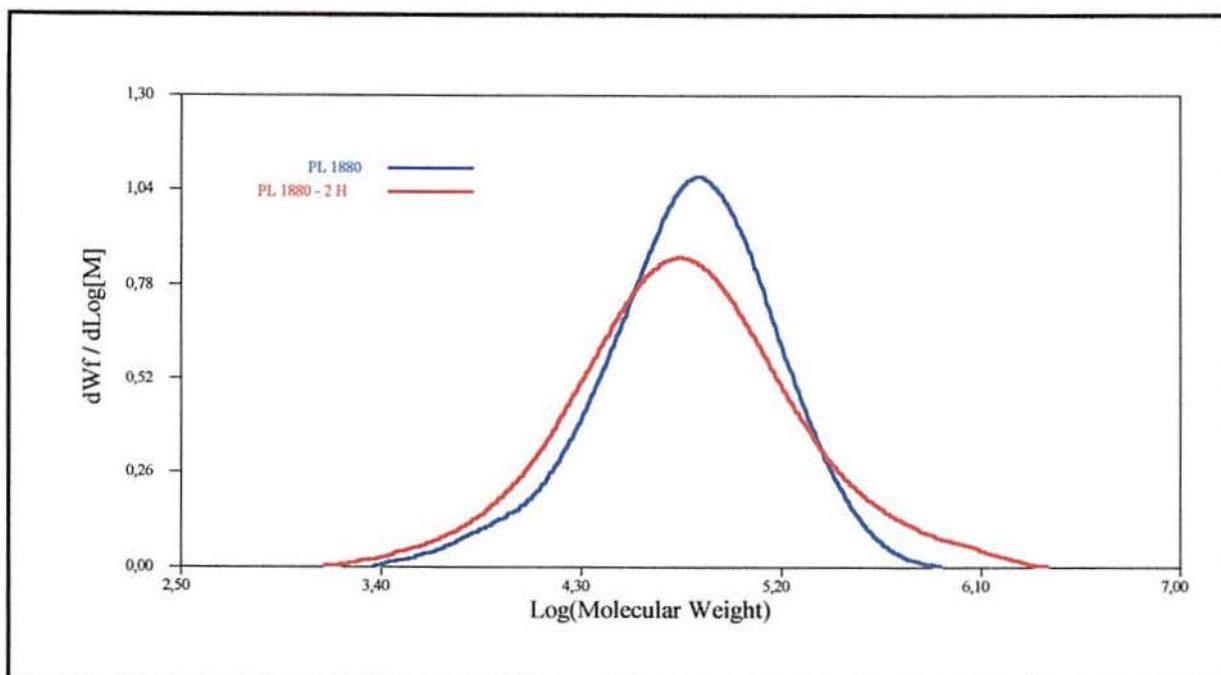


Figura 5.17 - Curvas de GPC da amostra PL 1880 (MET/C₈) antes e após degradação de 2 horas.

Pelas curvas de GPC e pelos valores de Mw/Mn observa-se que as amostras de PELBD, após degradação no misturador Haake, apresentam uma maior polidispersão. Este alargamento na distribuição de peso molecular das amostras degradadas demonstra a ocorrência de alterações na estrutura molecular do polímero, como pode ser observado na variação dos valores de pesos moleculares Mn, Mw e Mz. Observa-se que as amostras de PELBD produzidas com catalisadores Ziegler-Natta, após a degradação, apresentam redução do peso molecular médio ponderal (Mw), enquanto que aquelas produzidas com catalisadores metallocênicos apresentam um aumento deste. Este fato ocorre, provavelmente, devido ao fato das amostras de PELBD, produzidas com catalisadores metallocênicos, possuírem cadeias com pesos moleculares e ramificações uniformes, o que não ocorre com as amostras produzidas com catalisadores Ziegler-Natta, onde as cadeias possuem pesos moleculares e ramificações não uniformes.

O peso molecular médio numérico (Mn) diminuiu em todas as amostras degradadas. O alargamento na distribuição de pesos moleculares (PM) é verificada com grande intensidade em todas as amostras, tanto nas produzidas com catalisadores Ziegler-Natta como nas produzidas com catalisadores metallocênicos.

Porém, a polidispersão das amostras degradadas produzidas com catalisadores metalocênicos foi proporcionalmente maior que as produzidas com catalisadores Ziegler-Natta.

Pelas curvas de GPC das amostras, antes e após a degradação, verifica-se que houve mudanças nos pesos moleculares dos PELBD produzidos com catalisadores Ziegler-Natta e metalocênicos. No caso das amostras de PELBD obtidas com catalisadores Ziegler-Natta, observa-se um alongamento da curva de DPM para a região de menor peso molecular, sugerindo a ocorrência de quebra de cadeias com formação de cadeias moleculares menores. Nas amostras de PELBD obtidas com catalisadores metalocênicos, observa-se um alongamento da curva de DPM tanto para a região de alto como na de baixo pesos moleculares, sugerindo a ocorrência não só de reações de quebra de cadeias como também de combinação destas, levando a formação de cadeias com pesos moleculares maiores.

5.2.9 Fracionamento por Gradiente de Temperatura (TREF)

O fracionamento por gradiente de temperatura foi realizado para 4 amostras de PELBD, sendo duas amostras obtidas com catalisadores Ziegler-Natta (LFH 118 e FB 41) e duas obtidas com catalisadores metalocênicos (Exceed 350 e PL 1880). As frações de PELBD obtidas na análise do TREF (Temperature Ration Elution Fraction) foram solubilizadas a diferentes temperaturas. O fracionamento foi realizado utilizando-se como solvente orto-dicloro-benzeno (odcb). A temperatura na qual cada fração solubiliza está relacionada com a cristalinidade da fração, e a cristalinidade está diretamente relacionada com a estrutura molecular.

As Tabelas 5.14 a 5.17 apresentam a temperatura de eluição e a percentagem da massa da fração eluída naquela temperatura. A análise do número de metilas por mil átomos de carbono ($\text{CH}_3/1000\text{C}$) das amostras degradadas e fracionadas foi realizada somente para aquelas frações onde a variação da massa entre a amostra não degradada e degradada foi significativa.

A Tabela 5.14 e a Figura 5.18 apresentam os resultados obtidos no fracionamento por gradiente de temperatura da amostra LFH 118 (Z-N/ C_6).

Tabela 5.14 - Fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD LFH 118 (Z-N/C₆), antes e após a degradação de 4 horas, obtendo-se o percentual mássico e o número de metilas por 1000 carbonos (CH₃/1000C)

NºFração	Te (°C)	0 hora		4 horas	
		% M	CH ₃ /1000 C	% M	CH ₃ /1000 C
1	25	1,67	-	5,70	-
2	40	3,17	36,7	3,29	-
3	45	3,50	33,5	4,50	-
4	50	2,13	30,4	2,84	-
5	55	4,91	27,2	4,31	-
6	60	3,31	24,1	2,96	-
7	65	3,91	20,9	3,77	-
8	70	7,71	17,8	7,23	23,0
9	75	7,05	14,6	6,97	18,0
10	80	11,94	11,5	7,43	14,0
11	85	6,81	8,3	18,65	12,0
12	90	18,43	5,1	29,38	7,5
13	95	19,65	2,0	3,77	-
14	100	2,44	0,0	0,23	-
15	140	0,13	-	0,49	-

Te = temperatura de eluição; %M = percentagem da massa da fração eluída.

Comparando-se a razão de CH₃/1000 C das frações analisadas da amostra degradada em relação a amostra original, observa-se que houve um aumento destes valores, confirmando a quebra de cadeias, levando a um aumento de CH₃ terminais.

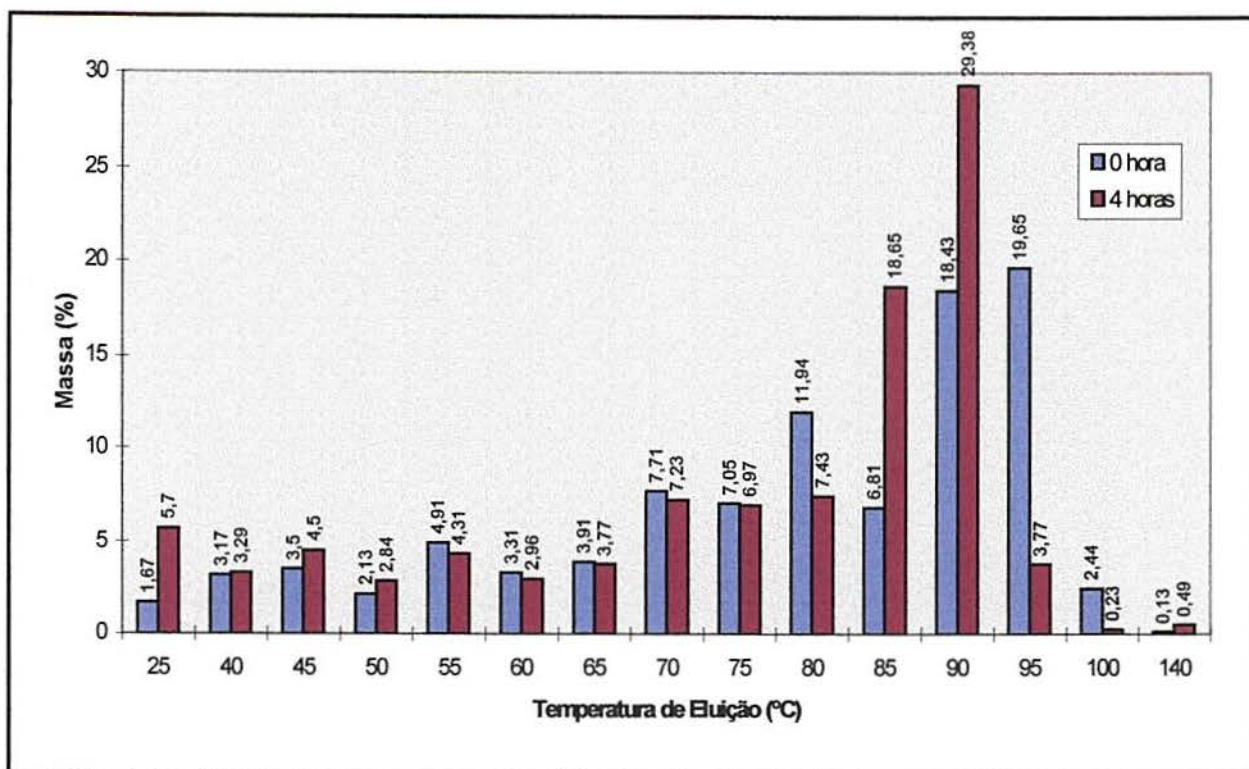


Figura 5.18 - Variação da massa molecular em função da temperatura de eluição da amostra LFH 118 antes e após a degradação de 4 horas.

Na amostra de PELBD LFH 118 degradada, produzida com catalisador Ziegler-Natta e comonômero hexeno, observa-se um aumento das frações mássicas nas temperaturas de eluição de 85 a 90°C (48% da massa total). Também verifica-se na amostra degradada, em relação a não degradada, uma diminuição da massa das frações eluídas nas temperaturas de eluição de 80, 95 e 100°C (redução em até 80%). As frações eluídas entre 55 a 75°C não tiveram variações significativas da massa entre a amostra degradada e não degradada, apenas uma leve tendência a valores menores. Na faixa de temperatura de eluição entre 40 a 50°C, tem-se um leve aumento da massa das frações eluídas. Na fração eluída na menor temperatura, ou seja, a 25°C, relativa a oligomêros, observa-se um aumento significativo desta fração na amostra degradada (aumento de 214%). A variação entre as frações eluídas demonstra que o processo de degradação do PELBD LFH 118 causa preferencialmente quebra das cadeias de maior peso molecular (frações entre 95 e 100°C), com formação de cadeias de pesos moleculares menores, principalmente da ordem de grandeza daquelas eluídas a 85 e 90°C e daquelas moléculas eluídas nas frações de 40 a 50°C e fração de 25°C,

correspondente a oligômeros.

Os resultados obtidos pelo fracionamento por gradiente de temperatura estão de acordo com os obtidos com a curva de DPM, onde não se observa alargamento da curva na região de altos pesos moleculares.

A Tabela 5.15 e a Figura 5.19 apresentam os resultados do percentual mássico obtidos no fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD FB 41 (Z-N/C₈) antes e após a degradação de 4 horas.

Tabela 5.15 - Fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD FB 41 (Z-N/C₈) antes e após a degradação de 2 horas, obtendo-se o percentual mássico.

		0 hora	2 horas
NºFração	Te (°C)	% M	% M
1	25	1,51	3,72
2	40	2,59	3,66
3	45	4,16	3,84
4	50	2,56	2,23
5	55	6,56	6,56
6	60	4,30	4,34
7	65	6,62	5,45
8	70	10,84	13,21
9	75	10,52	13,28
10	80	16,63	16,80
11	85	9,75	7,97
12	90	14,99	13,44
13	95	9,71	2,01
14	100	0,69	0,16
15	140	0,55	0,15

Te = temperatura de eluição; %M = percentagem da massa da fração eluída.

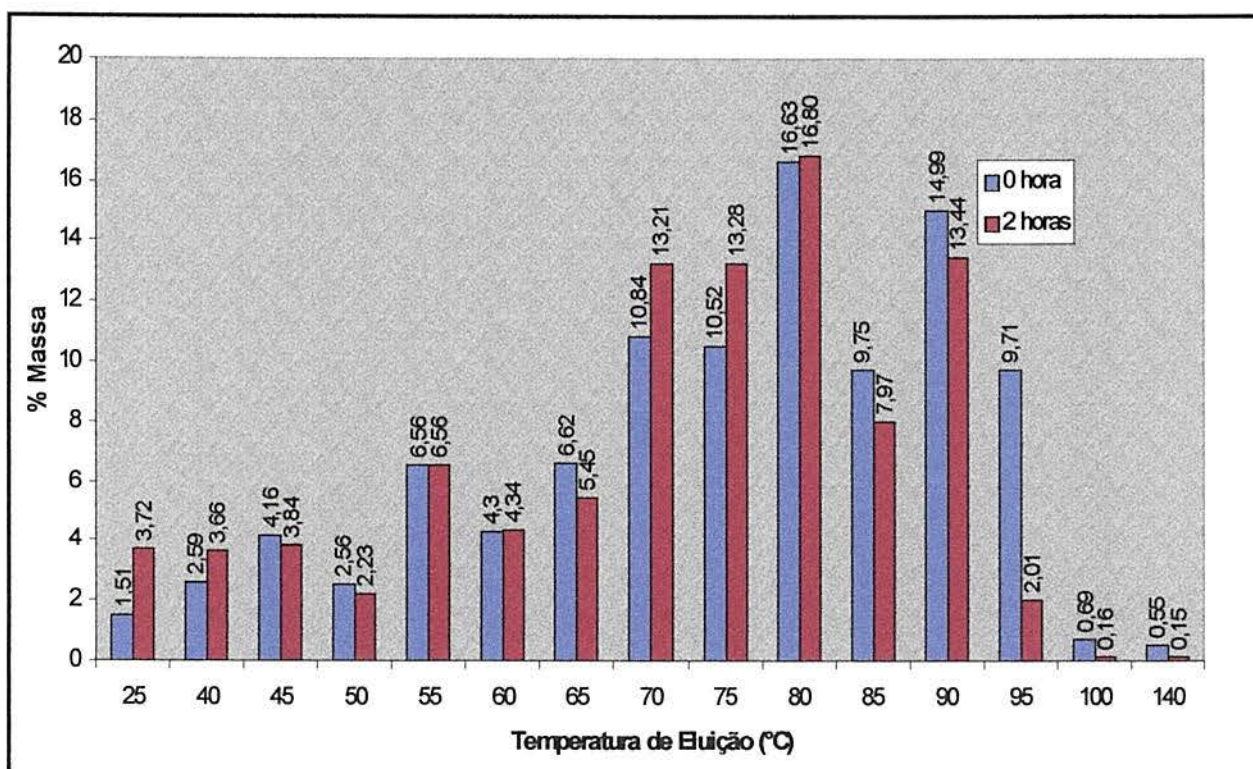


Figura 5.19 - Distribuição da fração mássica em função da temperatura de eluição da amostra de PELBD FB 41 antes e após a degradação de 2 horas.

O fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD FB 41 (Z-N/C₈), antes e após a degradação, apresentou um comportamento similar ao da amostra LFH 118 (Z-N/C₆) observando-se, na amostra degradada, uma diminuição da fração mássica nas temperaturas de eluição mais elevadas, de 85 a 140°C, e conseqüente aumento das frações mássicas nas temperaturas de eluição de 70 e 75°C e nas temperaturas mais baixas, entre 25 e 40°C, onde tem-se a eluição de oligômeros. Entre as frações de 45 a 60°C não observa-se variações significativas nas frações mássicas da amostra de PELBD antes e após a degradação. Pela análise de TREF da amostra obtida com catalisador Ziegler-Natta e comonômero octeno (FB 41), verifica-se que na sua degradação ocorre quebra das cadeias, levando a formação de cadeias moleculares de menor tamanho. A maior quantidade de oligômero (Te = 25°C), após a degradação, demonstra uma possível quebra das cadeias sem a combinação das mesmas. Relacionando os resultados do TREF da amostra de PELBD FB 41 com a curva de DPM, verifica-se que estes resultados estão de acordo, pois observa-se que após a degradação há um alargamento da curva na região de baixos pesos moleculares.

A Tabela 5.16 apresenta os resultados do percentual mássico obtidos no fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD Exceed 350 (MET/C₆) antes e após a degradação de 4 horas, e o número de metilas por 1000C das frações eluídas. Para a amostra degradada, o número de CH₃/1000C foi determinado somente para aquelas frações onde a variação da fração mássica foi mais efetiva.

Tabela 5.16 - Fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD Exceed 350 antes e após a degradação de 4 horas, obtendo-se o percentual mássico e número de metilas por 1000C.

NºFração	Te (°C)	0 hora		4 horas	
		% M	CH ₃ /1000 C	% M	CH ₃ /1000 C
1	25	0,14	43,0	0,49	-
2	40	0,18	35,4	0,90	-
3	45	0,78	32,9	1,79	-
4	50	0,85	30,3	1,68	-
5	55	4,28	27,8	4,25	-
6	60	4,91	25,2	3,88	-
7	65	4,80	22,7	5,34	23,2
8	70	14,78	20,2	1,90	-
9	75	20,87	17,6	8,27	19,5
10	80	22,98	15,1	23,80	16,2
11	85	11,31	12,6	18,15	14,7
12	90	9,62	10,0	22,52	11,2
13	95	2,88	7,5	4,74	-
14	100	0,20	4,9	1,72	-
15	140	0,22	-	0,59	-

Te = temperatura de eluição; %M = percentagem da massa da fração eluída.

Assim como observado para a amostra LFH 118, o número de CH₃/1000C das frações da amostra degradada foi maior do que a não degradada.

A Figura 5.20 mostra o percentual mássico obtido no fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD Exceed 350 (MET/C₆) antes e após a degradação de 4 horas.

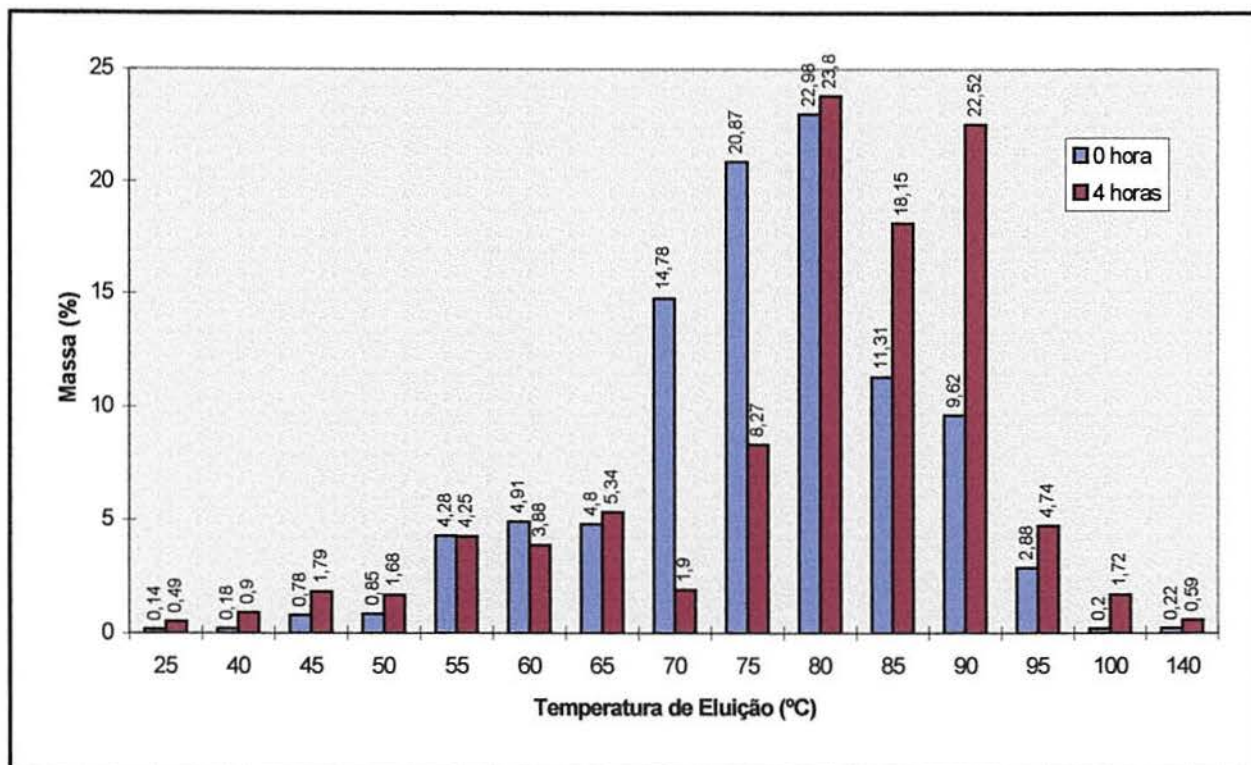


Figura 5.20 - Distribuição da fração mássica em função da temperatura de eluição da amostra de PELBD Exceed 350 antes e após degradação de 4 horas.

Pela Figura 5.20 verifica-se que a amostra de PELBD Exceed 350 degradada, produzida com catalisador metalocênico e comonômero hexeno, com relação a amostra não degradada, apresenta um aumento das frações mássicas nas temperaturas de eluição mais alta, ou seja, de 80 à 140°C, sendo este aumento uma consequência da diminuição das frações mássicas nas temperaturas de eluição entre 70 e 75°C. A diminuição destas frações foi de 71% e o aumento da fração mássica da amostra degradada nas temperaturas de eluição de 80 à 140°C foi de 51%. Conforme a curva de DPM desta amostra, verifica-se este alargamento da curva na região de altos pesos moleculares.

A variação comparativa da fração mássica entre a amostra degradada e a original demonstra a ocorrência de reações de degradação com reticulações

(ligações cruzadas), formando moléculas de maior peso molecular.

A Tabela 5.17 e a Figura 5.21 apresentam os resultados do percentual mássico obtidos no fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD PL 1880 antes e após a degradação de 4 horas.

Tabela 5.17 - Fracionamento por gradiente de temperatura da amostra de PELBD PL 1880 antes e após a degradação de 2 horas, obtendo-se o percentual mássico.

NºFração	Te (°C)	0 hora	2 horas
		% M	% M
1	25	0,10	7,42
2	40	3,36	5,29
3	45	4,07	4,78
4	50	2,20	3,28
5	55	11,09	11,14
6	60	10,30	10,12
7	65	19,04	13,16
8	70	33,87	32,05
9	75	11,06	11,66
10	80	0,82	1,09
11	85	0,08	0,13
12	90	0,12	0,04
13	95	0,12	0,00
14	100	0,01	0,11
15	140	0,02	0,00

Te = temperatura de eluição; %M = percentagem da massa da fração eluída.

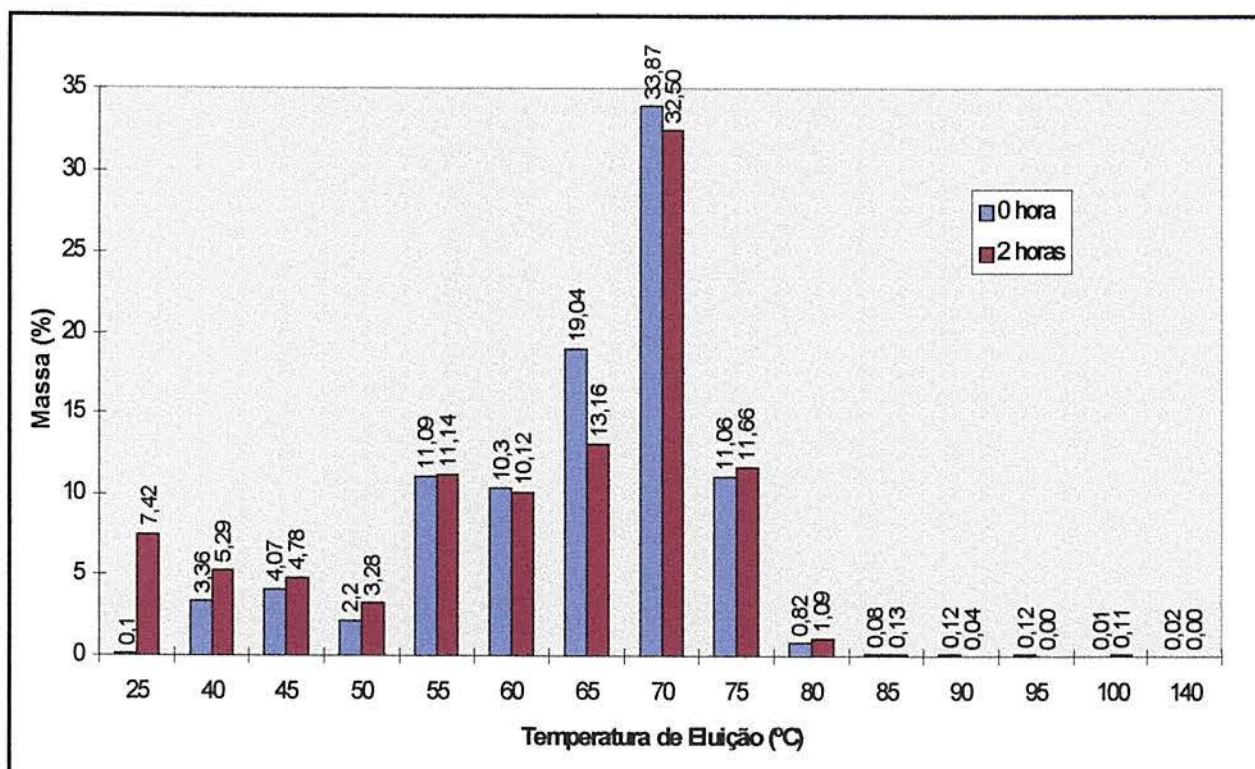


Figura 5.21 - Distribuição da fração mássica em função da temperatura de eluição da amostra de PELBD PL 1880 antes e após degradação de 2 horas.

Pela Figura 5.21 observa-se que, para a amostra de PELBD PL 1880 (MET/C₈), antes e após a degradação por duas horas, não houve variações significativas nas frações mássicas. Somente para a fração mássica a 25°C verificou-se aumento do seu percentual da amostra degradada referente a formação de oligômeros.

Verifica-se pela análise do TREF destas quatro amostras de PELBD não degradadas e degradadas por 4 horas, que as amostras produzidas com catalisadores Ziegler-Natta apresentaram um aumento da fração mássica nas temperaturas de intermediárias e baixas, deslocando a curva de peso molecular para a região de médio e baixo peso molecular, conforme verificado nas curvas de DPM destas amostras (LFH 118 e FB 41). Nas amostras produzidas com catalisadores metalocênicos ocorreu uma tendência ao aumento das frações mássicas nas temperaturas mais elevadas, conforme verificado na amostra Exceed 350.

5.3 Análise Geral dos Resultados

A tabela 5.19 apresenta a variação, em porcentagem, dos valores obtidos para nove propriedades analisadas nas amostras não degradadas e degradadas. Os valores em coloração vermelha representam variações onde houve acréscimo do valor da propriedade na amostra degradada em relação a não degradada. Valores em coloração azul representam um decréscimo da propriedade em relação ao valor inicial da amostra não degradada.

Através da análise geral dos resultados tabelados verifica-se que, para duas amostras LFH 318 e PF 1140 após 4 horas de degradação, o índice de fluidez aumenta, obtendo-se também um aumento as metilas terminais (teor de comonômeros) e os menores resultados da tensão de ruptura. Através destas três análises verifica-se que estas duas amostras sofreram de degradação com quebra das cadeias e formação de cadeias de menor peso molecular.

Tabela 5.18 - Variação em percentagem dos valores das propriedades analisadas em nove experimentos de análise das amostras degradadas em relação as amostras não degradadas.

AMOSTRAS	Variação da Propriedade (%)								
	De (g/cm ³)	IF (g/10')	VI (dL/g)	IC	TC	TR (MPa)	Tc (°C)	Tm (°C)	Mw
LF 118 (Z-N/C ₄)	+ 0,55	- 84,5	- 27,4	+ 2,4	+ 6,2	- 79,8	Nd	Nd	Nd
LFH 118 (Z-N/C ₆)	+ 0,49	- 74,5	- 32,2	+ 3,1	+ 35,0	- 83,4	- 0,9	- 0,8	-16,3
LFH 318 (Z-N/C ₆)	+ 1,00	+ 47,2	- 28,8	+ 3,3	+ 115,1	- 8,2	Nd	Nd	Nd
LFH 0726 (Z-N/C ₆)	+ 0,30	+ 12,3	- 38,6	+ 3,3	+ 8,0	- 84,3	Nd	Nd	Nd
FB 41 (Z-N/C ₈)	+ 0,87	- 98,0	- 40,8	+ 4,3	+ 9,3	- 73,0	+ 1,9	- 2,5	- 15,2
Exceed 350 (MET/C ₆)	+ 0,94	- 59,8	- 16,7	+ 3,0	+ 8,8	- 87,7	Nulo	Nulo	+ 10,7
PL 1880 (MET/C ₈)	-	- 98,0	- 40,0	+ 3,7	+ 17,1	- 52,4	+ 5,9	+ 1,0	+ 33,1
PF 1140 (MET/C ₈)	-	+ 164,7	- 26,6	+ 2,1	+ 57,1	- 49,4	Nd	Nd	Nd
B 1024 (MET/C ₆)	-	- 75,0	Nd	+ 0,2	+ 133,3	Nd	Nd	Nd	Nd
B 1026 (MET/C ₆)	+ 0,37	- 57,1	- 2,05	+ 1,4	- 3,3	Nd	Nd	Nd	Nd
B 1092 (MET/C ₆)	+ 0,19	- 87,5	- 14,6	+ 1,3	+20,9	Nd	Nd	Nd	Nd
B 1097 (MET/C ₆)	+ 0,30	- 46,7	Nd	+ 0,5	+2,9	Nd	Nd	Nd	Nd

De = densidade; IF = índice de fluidez; VI = viscosidade intrínseca; IC = índice de carbonilas; TC = teor de comonômero; TR = tensão de ruptura; Tc = temperatura de cristalização; Tm₂ = temperatura de fusão; Mw = peso molecular; Nd = Não determinado.

Valores em vermelho = acréscimo do valor da propriedade da amostra degradada em relação a não degradada;

Valores em azul = decréscimo do valor da propriedade da amostra degradada em relação a não degradada;

De uma maneira geral os resultados de densidade, índice de fluidez, viscosidade intrínseca, índice de carbonílas, teor de comonômero e tensão de ruptura não apresentaram diferenças significativas de valores ou tendências para as amostras de PELBD degradadas produzidas com catalisadores Ziegler-Natta ou metallocênicos. Pelas análises de GPC e TREF pode-se verificar claramente uma diferença entre as amostras de PELBD produzidas com catalisadores Ziegler-Natta e metallocênicos. Por estas análises verificou-se que após degradadas as amostras de PELBD produzidas com catalisadores Ziegler-Natta, apresentam um deslocamento da curva de DPM para a região de baixos pesos moleculares, enquanto que os polímeros produzidos com catalisadores metallocênicos apresentam um deslocamento da curva de DPM para a região de altos pesos moleculares. Assim as amostras produzidas com catalisadores Ziegler-Natta tem um processo de degradação com predomínio da quebra ou cisão das cadeias, enquanto os polímeros de PELBD produzidos com catalisadores metallocênicos durante a degradação sofrem reticulação de cadeia (ligação cruzada).

5.4 Degradação em Nível Industrial

Industrialmente a degradação em PELBD pode ocorrer nos equipamentos de transformação durante a produção de um produto final ou artefato. A degradação normalmente é evidenciada através do índice de fluidez, que pode ser baixo (escorrimientos) ou alto (pontos de géis).

A utilização de antioxidantes é extremamente imprescindível para se evitar a degradação de um polímero. Na produção dos PELBD, normalmente tem-se uma aditivação com produtos antioxidantes, que são divididos em antioxidantes primários normalmente fenólicos e aminas (capturadores de radicais livres), adicionados 200 a 300 ppm, e antioxidantes secundários normalmente fosfitos ou fosfonitos (reagem com hidroperóxidos por um mecanismo iônico, para inibição de cadeias com radicais livres), que são adicionados entre 1500 a 2000 ppm. Entretanto muitas vezes, dependendo das condições de tempo e temperaturas utilizadas na transformação, o PELBD ainda é suscetível ao ataque do oxigênio, podendo ainda ocorrer degradação em baixa extensão. A melhor maneira de se prevenir a ocorrência de reações de degradação indesejáveis é ter-se conhecimento e controle da degradação do polímero, que poderá ocorrer nas temperaturas de processamento. De uma maneira geral para se evitar a degradação durante a transformação do PELBD, deve-se utilizar temperaturas um pouco acima da sua temperatura de fusão, baixos tempos de residência nos equipamentos de transformação e isolamento destes equipamentos frente ao oxigênio utilizando-se, se possível, selagem com gás inerte (N_2). Tendo-se estes cuidados, a degradação dos PELBD estará minimizada durante a sua transformação em nível industrial. Outra maneira de minimizar-se a degradação a nível industrial é através da aditivação das resinas com antioxidantes.

6. Conclusões

Com relação ao trabalho realizado nesta Dissertação de Mestrado, onde avaliou-se comparativamente a degradação de amostras de PELBD obtidas por diferentes sistemas catalíticos e processos de polimerização, pode-se enumerar as seguintes conclusões.

- I. As propriedades físicas, químicas e mecânicas das amostras de PELBD degradadas são afetadas em relação as amostras não degradadas, devido principalmente a alterações na estrutura molecular dos polietilenos.
- II. As amostras de PELBD produzidas com catalisadores Ziegler-Natta sofrem processos de degradação onde verifica-se um alargamento na curva de distribuição de pesos moleculares.
- III. As amostras de PELBD produzidas com catalisadores metallocênicos apresentam um aumento do peso molecular e um alargamento nas curvas de distribuição de pesos moleculares.
- IV. Os diferentes tipos de comonômero responsáveis pelas ramificações nos PELBD (buteno, hexeno e octeno) não influenciam significativamente o processo de degradação.
- V. A tensão de ruptura das amostras de PELBD degradadas são inferiores às das amostras não degradadas.
- VI. As amostras de PELBD obtidas com catalisadores Ziegler-Natta após degradação, apresentam um pequeno decréscimo na temperatura de fusão, caracterizando cisão de cadeia, enquanto que as amostras obtidas com catalisadores metallocênicos apresentam um pequeno aumento na temperatura de fusão, caracterizando reticulação de cadeia.
- VII. As amostras de PELBD, obtidas com catalisadores Ziegler-Natta, após degradação apresentam, pelo fracionamento por gradiente de temperatura, uma diminuição das frações mássicas de altas temperaturas de eluição para aquelas obtidas a médias e baixas temperaturas de eluição, demonstrando cisão das cadeias destas amostras.

VIII. As amostras de PELBD, obtidas com catalisadores metallocênicos, após degradação apresentam, pelo fracionamento por gradiente de temperatura, um diminuição das frações mássicas de médias temperaturas para as altas temperaturas de eluição, demonstrando que estas amostras sofreram reticulação em suas cadeias.

7. Sugestões Para Trabalhos Futuros

- I. Avaliação da degradação por raios ultravioleta de PELBD produzidos com catalisadores tipo Ziegler-Natta e metallocênicos.
- II. Avaliação da degradação térmica em PELBD com diferentes concentrações de oxigênio e nitrogênio na selagem do equipamento de transformação.
- III. Avaliação da quantidade de antioxidantes nos PELBD em relação a degradação térmica.
- IV. Avaliação da degradação térmica para vários tipos de polímeros como PEBD, PELBD, PEAD, PP, PE, entre outros.
- V. Avaliação do tipo de extrusora (rosa simples, dupla rosca, extrusora com bomba de engrenagens ("gear pump")) na degradação dos polímeros.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Bauman, R.J., "Polyethylene - Tecnology Developments and Market Overview", Chem. System, 20 (1994)
- (2) Forte, M.C., Miranda, M. S., "Metalocenos preparam revolução nos plásticos", Química e Derivados, 28-35, (1995)
- (3) Ballard, D.G.H. "History of Polyolefins", Ed., R.B. Seymoun and T. Cheng, Reidel, Dortrecht, 9 (1986).
- (4) Rudolph, H., Trautvetter, W., and Weirauch, K., "Chemische Technologie", Eds. K. Winnacker and L. Küchel, Muniche, 5,60 (1972)
- (5) Ziegler, K., Holzkamp, E., Breil, H. and H. Martin, "Angew. Chemical", 67, 541 (1955).
- (6) Elschenbroich, Ch. and Salzer, A. "Organometallics: A Consise Introduction", VCH, Alemanha (1989).
- (7) Wilke, G. "Coordination Polymerization". Ed. Chien, J.C.W., New York, Academic Press, 1 (1974).
- (8) Kaminsky, W. "Nachr Chem. Techn. Lab.", 29, 373 (1981).
- (9) Diedrich, B. "Appl. Polym. Symp"., 26, 1 (1975).
- (10) Ballard, D.G.H., Jones, E., Wyatt, R., Robinson, P. " Polymer", 15, 169 (1974).
- (11) Diedrich, B. "Polymer Prepr. Am. Chemical", Soc. Div. Polym. Chem., 16, 315 (1975).
- (12) "Anon. Plástica", 28, 312 (1975).
- (13) Chien, J.C.W. and Hsieh, J.T.T. "Polymer Science", Polymer Chemical, 14, 1915 (1976).
- (14) Wesslau, H. "Makromolecula. Chemical"., 20, 111 (1956).
- (15) Galli, P.; Luciani, L.; Cecchin, G. "Angew. Makromol. Chem.", 94, 63 (1981).
- (16) Tsutsui, T; Kashina, N.; Mizuno, A. "Makromol. Chem. Rapid. Commun.", 11, 565 (1990).

- (17) Böhm, L.L. "Makromol. Chem.", 182, 3291 (1981).
- (18) Payer, W.; Wicke, W.; Cornils, B. "Angew. Makromol. Chem.", 94, 49 (1981).
- (19) Böhm, L.L. "Makromol. Chem.", 89, 1 (1980).
- (20) Ullrich, H.W. Ph.D. "Thesis", University of Hamburg (1977).
- (21) Schut, J.H., "Competition for Mettalocenes could turn ugly", *Plastics World*, janeiro, 33-36 (1995)
- (22) Kaminsky W., Bark A., Steiger R., "J.Molecular Catalysis", 74,109 (1992)
- (23) Böhm, L.L., "Polymer", 19,545 (1978)
- (24) Eshwis, J.J.W., Tan, Y.Y., Meetsma, A., Teuben, J.H., "Organometallics", 11,362 (1992)
- (25) Chien, J.C.W. and Sugimoto, R., "Polymer Science" Part. A, *Polymer Chemical*, 26, 3089 (1988).
- (26) Forte, M.C., "Novas resinas produzidas com catalisadores metalocênicos", *OPP Petroquímica*, (1996)
- (27) SRI International, *Competitive Surveillance*, "The metallocene revolution" (1993)
- (28) Fonte: Arthur D. Little Consultants, EUA (1994)
- (29) Ribeiro Filho, "Metalocenos - Revolução Tecnologica na Ind. de Polímeros", *Petroquisa*, 8-20 (1994)
- (30) Leaversuch, R., "Metallocene resins is the revolution for real", *Modern Plastics International*, 38-40 (1994)
- (31) Lai, S., Plumley, T., "Dow Rheology Index (DRI) for Insite Thechnology Polyolefins, Unique structure-processing relationships", *Antec* (1994)
- (32) Ohgizawa, M., "Mettalocene catalyzed polyethylene with Unique Rheological Property", *Metcon '95* (1995)
- (33) Galimberti, M., et. All, "New copolymers from metallocenes", *Metcon '95* (1995)
- (34) Schut, J.H., "Competition for metallocenes could turn ugly", *Plastics World* (1995)
- (35) Childress, B.C., "Metallocene Catalyzed versus Ziegler-Natta Catalyzed Resins" *Metcon 94* (1994)

- (36) "Metallocenes - The Race to Breed a New Generation of Catalysts", Chemical Week - July, 42-44 (1992)
- (37) Montagna A. A., "Designed Polyolefins", Chemetech October, 45-47 (1995)
- (38) Schwank, D., "Single-site Mettallocene Catalysts Yield Tailor - Made Polyolefin Resins", Modern Plastics International, 40-41 (1993)
- (39) Hamid, S. H.; Amin, M. B.; Maadhah, A. G.; "Handbook of Polymer Degradation"; Marcel Dekker, INC, 55-95 (1992)
- (40) Gugumus, F., "Thermooxidative degradation of polyolefins in the solid state: Part 5. Kinetics of functional group formation in PE-HD and PE-LLD", Polymer Degradation and Stability 55, 21-43 (1997)
- (41) Nugay, N., Tinçer, T., "A Study on Blends of Low and High density polyethylenes: Effect of mixing time on Mechanical, Thermal Properties and Oxidative Degradation", Eur. Polymer J. Vol.30, 473-477 (1994)
- (42) Moss, S. Zweifel, H., "Degradation and Stabilization of High Density Polyethylene during Multiple Extrusions", Polymer Degradation and Stability 25, 217 - 245, (1989)
- (43) Grassie, N., Scott, G.; "Polymer Degradation and Stabilisation", Cambridge University Press, 17-68 (1985)
- (44) Harlin, A., "Thermal-mechanical degradation of linear polyethylene copolymer polymerised with two supported catalyst system", Polymer Degradation and Stability 42, 89-94 (1993)
- (45) Williams, G., Kamal, M. R., Cooper, D. G., "Thermo-oxidative degradation of linear low density polyethylene melts", Polymer Degradation and stability 42, 61-68 (1993)
- (46) Gol'dberg, V.M., Zaikov, G.E., "Polymer Degradation and Stability" 19, 221 (1987)
- (47) Földes, E., Iring, M., Tüdös, F., "Degradation of HDPE and LLDPE in closed mixing chamber: a comparasion; Changes in the chemical structure", Polymer Bulletin 18, 525-532 (1987)
- (48) Luongo, J. P., "J. Polymer Science" 42, 139 (1996)

- (49) Holmström, A, Sörvik, E., "J. Polymer Science Symp." 57, 33 (1976)
- (50) Földes, E., Iring, M., Tüdös, F., "Degradation of HDPE and LLDPE in closed mixing chamber: a comparasion; Changes of some physical and mechanical properties", Polymer Bulletin 20, 89-96 (1988)

ANEXOS

**Anexo 1 – Espectros de FTIR das Amostras de PELBD
Antes e Após a Degradação de 4 horas**

**Anexo 2 – Termogramas (DSC) das Amostras de PELBD
Antes e Após a Degradação de 4 horas**

Anexo 1 – Espectros de FTIR das Amostras de PELBD Antes e Após a Degradação de 4 horas

Espectro 1.1 – Espectro da amostra LF 118 (Z-N/C₄) antes e após a degradação

Espectro 1.2 – Espectro da amostra LFH 118 (Z-N/C₆) antes e após a degradação

Espectro 1.3 – Espectro da amostra LFH 318 (Z-N/C₆) antes e após a degradação

Espectro 1.4 – Espectro da amostra LFH 0726 (Z-N/C₆) antes e após a degradação

Espectro 1.5 – Espectro da amostra FB 41 (Z-N/C₈) antes e após a degradação

Espectro 1.6 – Espectro da amostra Exceed 350 (MET/C₆) antes e após a degradação

Espectro 1.7 – Espectro da amostra PL 1880 (MET/C₈) antes e após a degradação

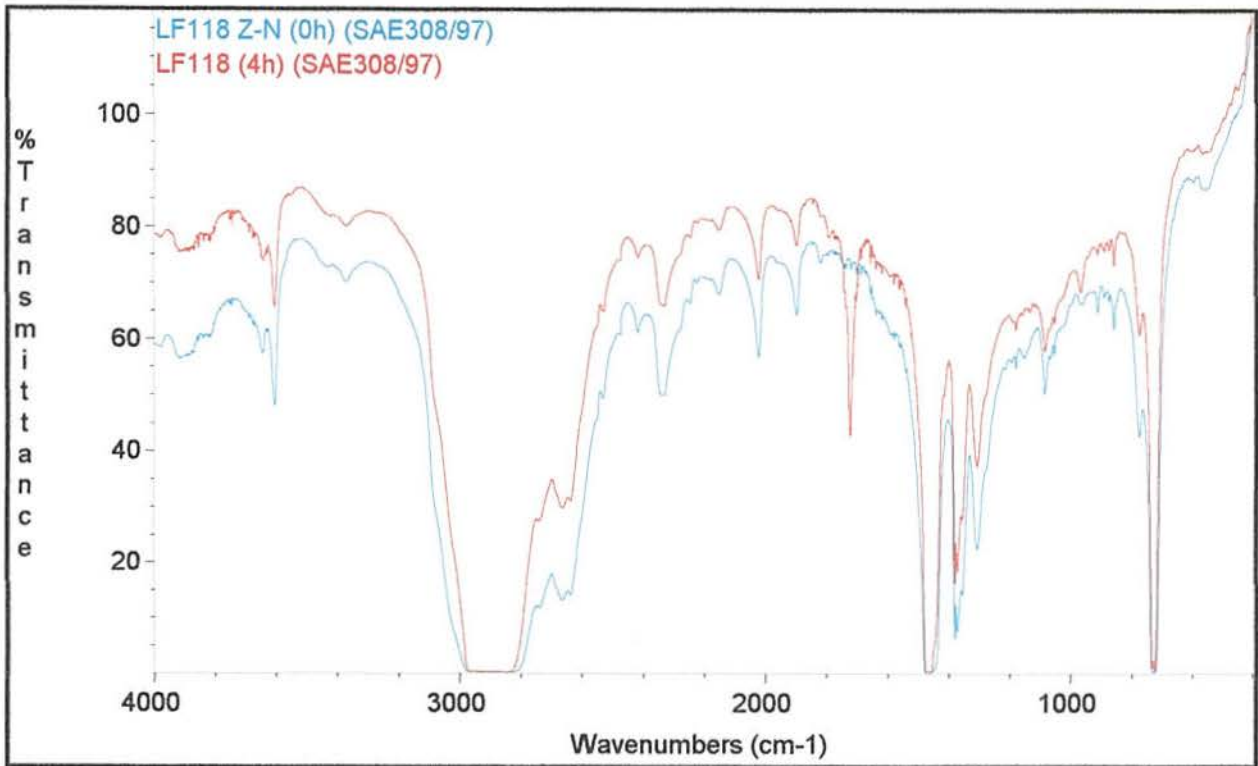
Espectro 1.8 – Espectro da amostra PF 1140 (MET/C₈) antes e após a degradação

Espectro 1.9 – Espectro da amostra B 1024 (MET/C₆) antes e após a degradação

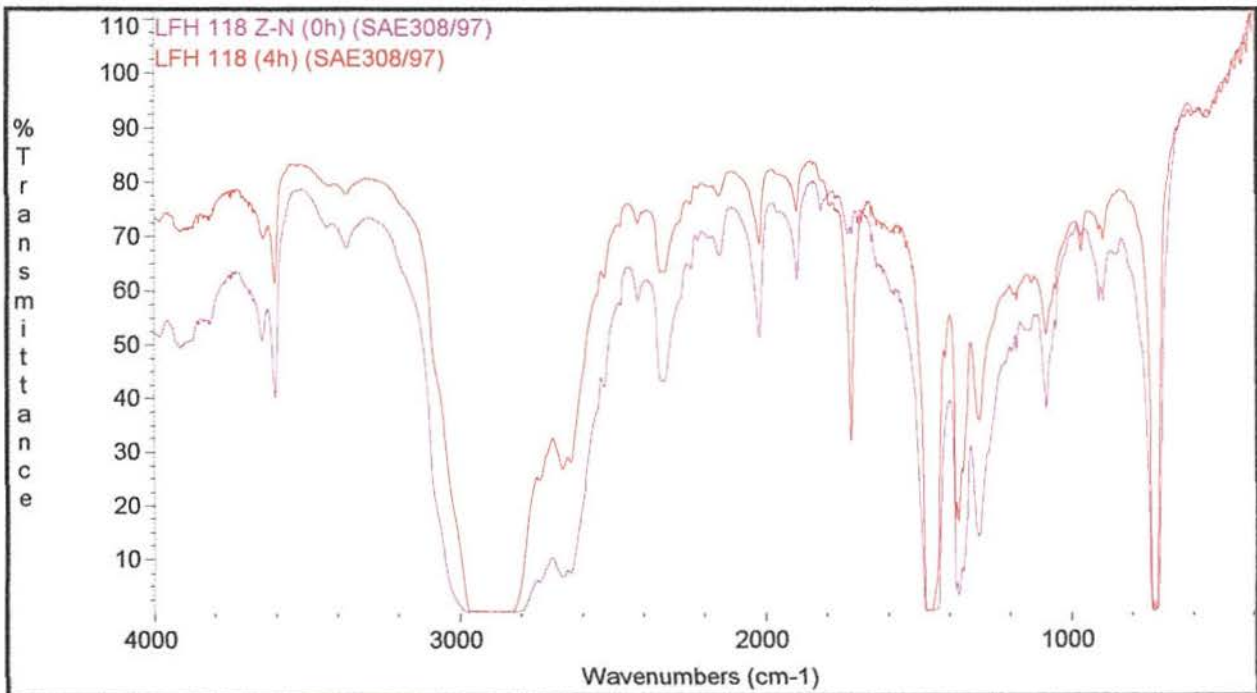
Espectro 1.10 – Espectro da amostra B 1026 (MET/C₆) antes e após a degradação

Espectro 1.11 – Espectro da amostra B 1092 (MET/C₆) antes e após a degradação

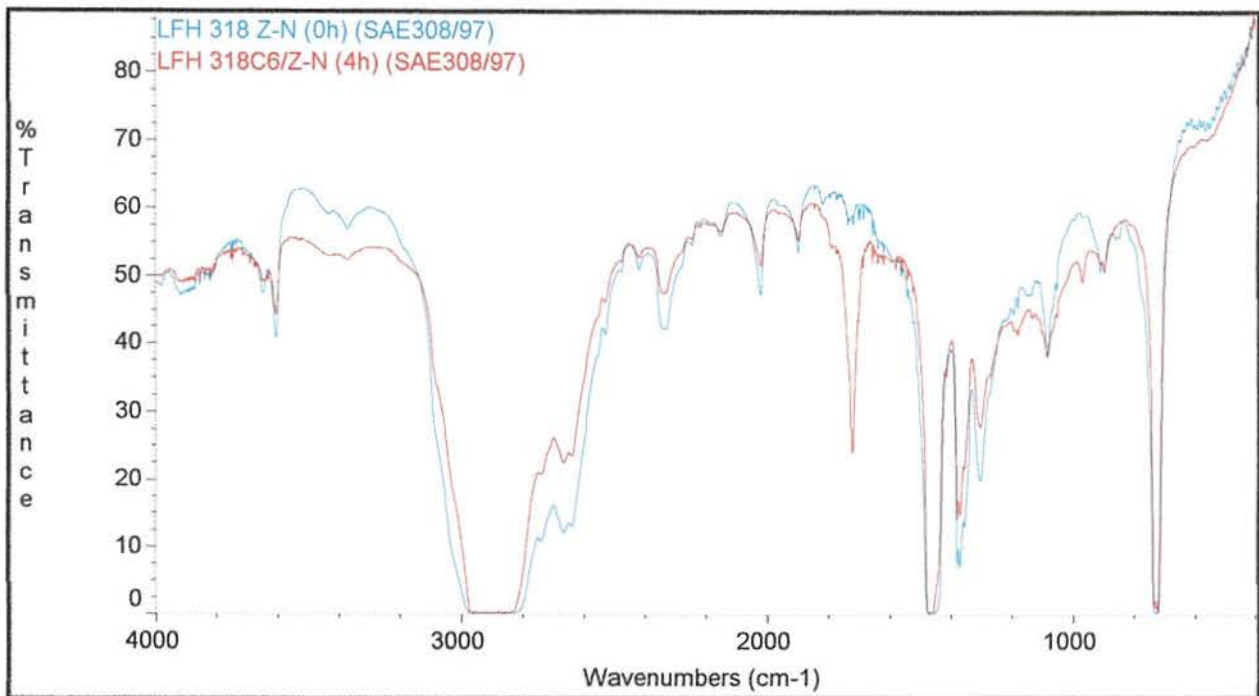
Espectro 1.12 – Espectro da amostra B 1097 (MET/C₆) antes e após a degradação



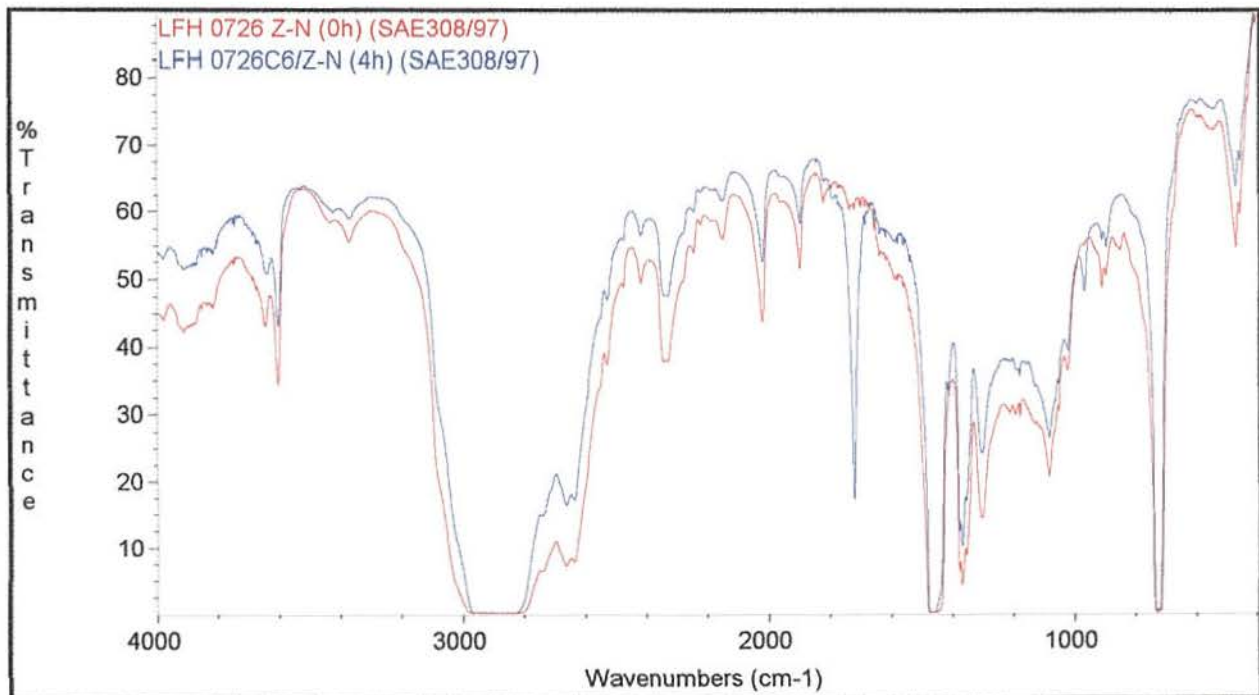
Espectro 1.1 - Espectro da amostra LF 118 (Z-N/C₄) antes e após a degradação



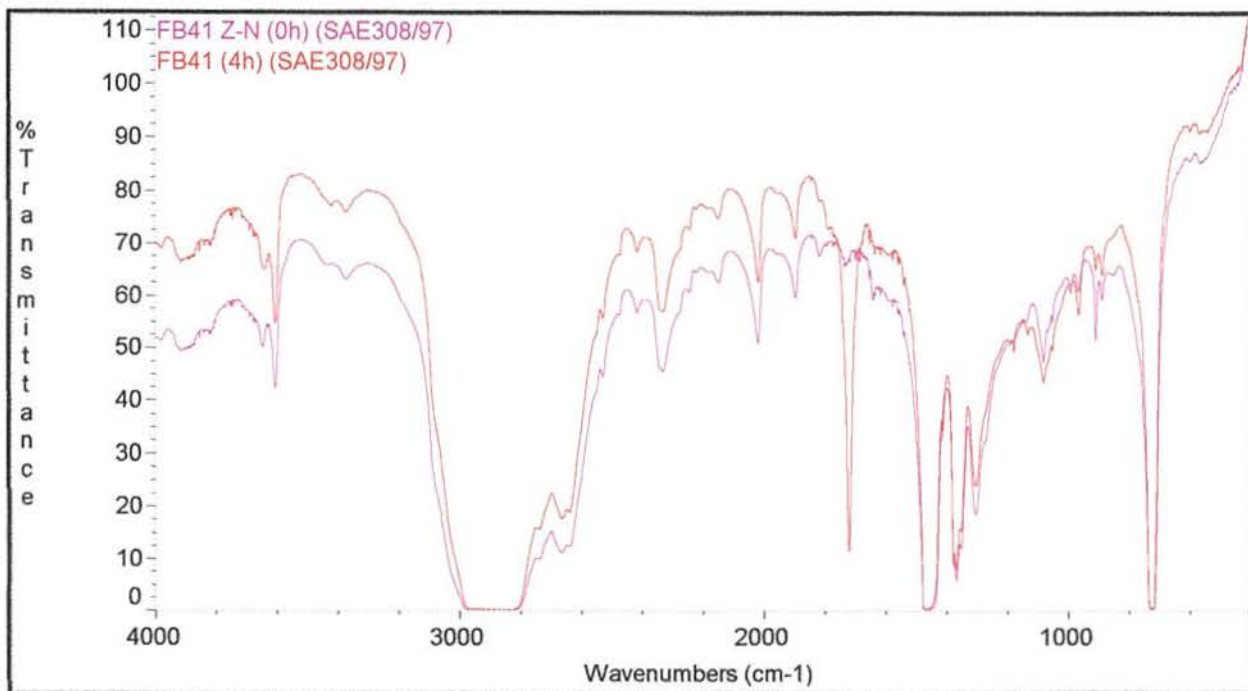
Espectro 1.2 - Espectro da amostra LFH 118 (Z-N/C₆) antes e após a degradação



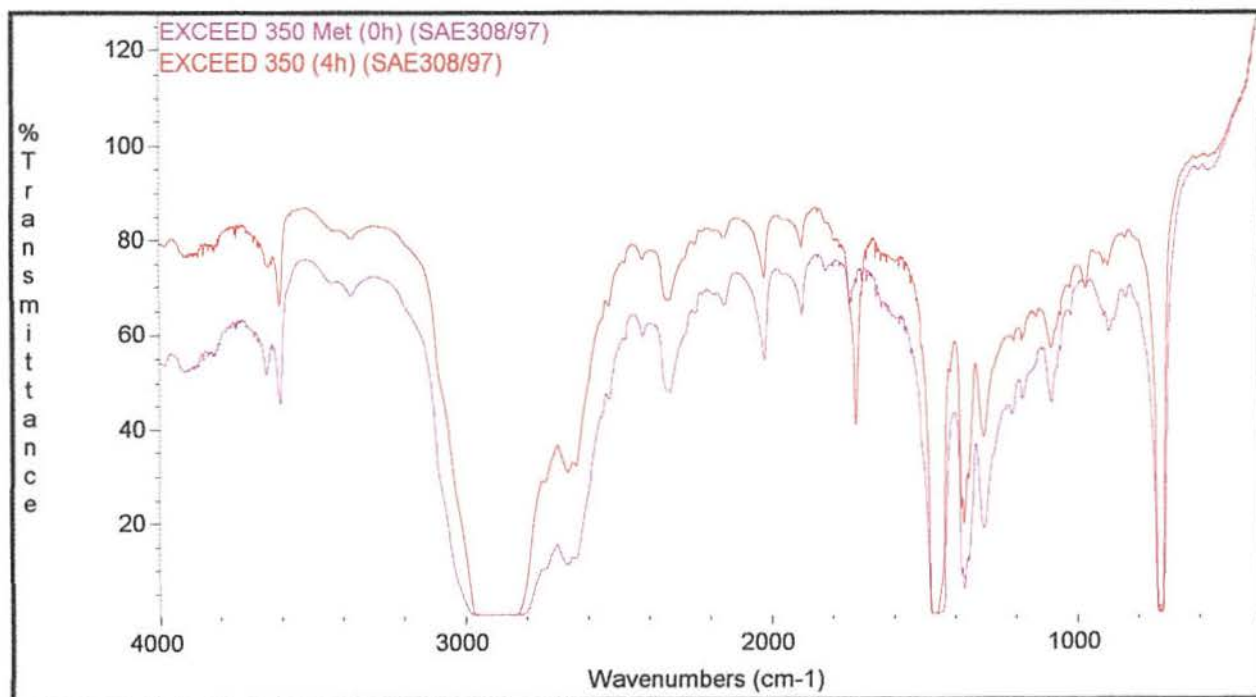
Espectro 1.3 - Espectro da amostra LFH 318 (Z-N/C₆) antes e após a degradação



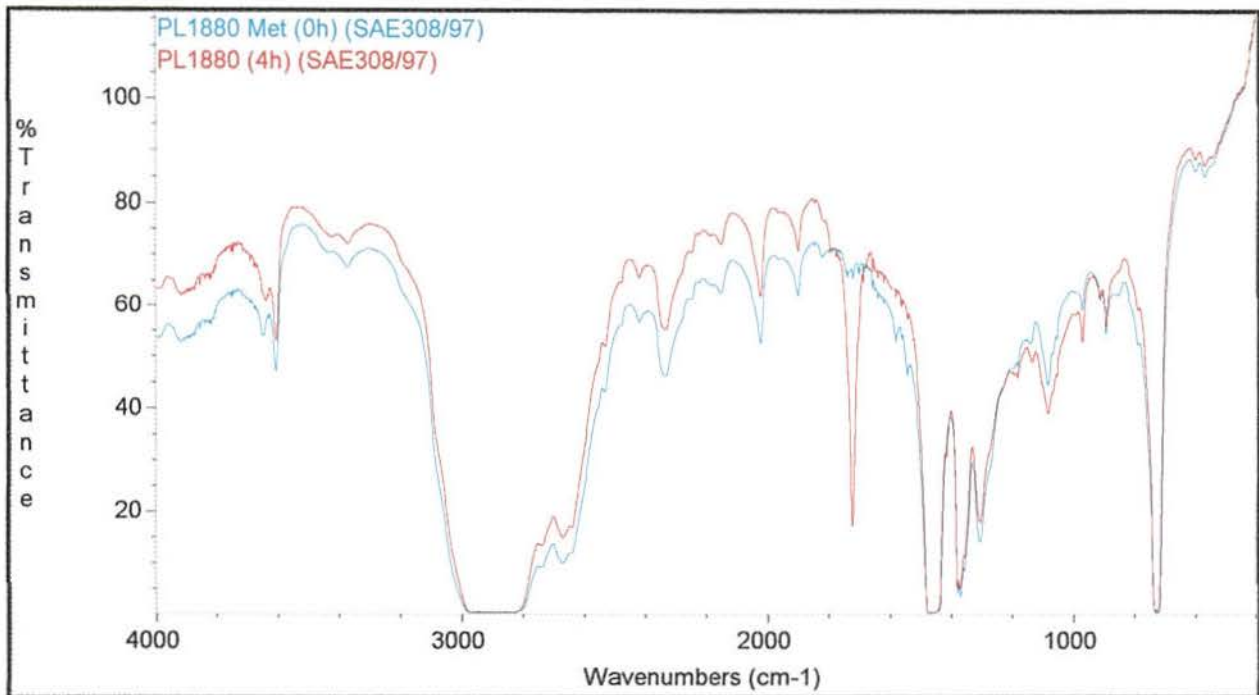
Espectro 1.4 - Espectro da amostra LFH 0726 (Z-N/C₆) antes e após a degradação



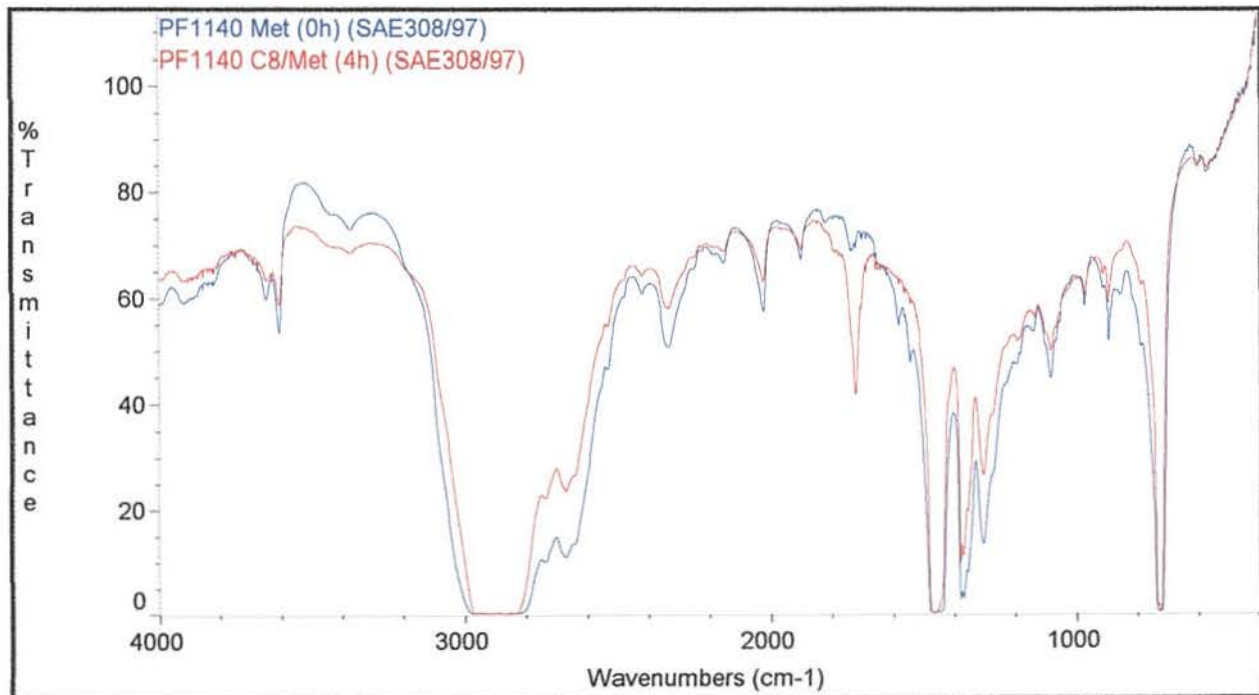
Espectro 1.5 - Espectro da amostra FB 41 (Z-N/C₈) antes e após a degradação



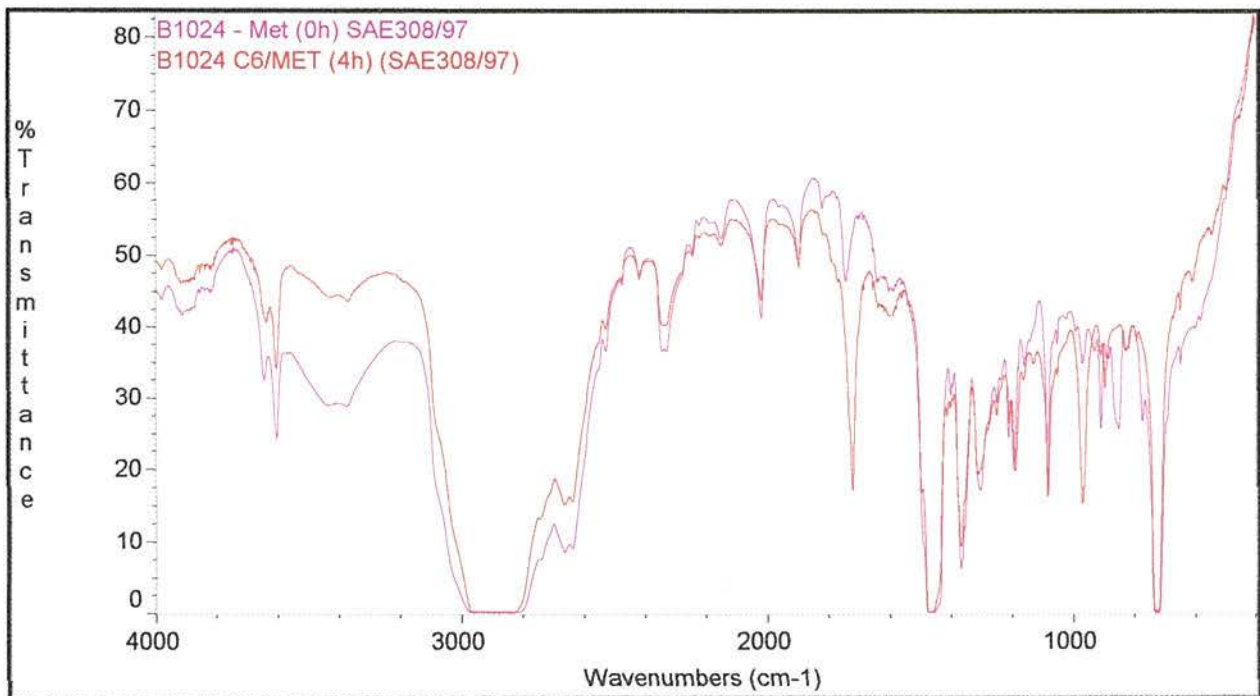
Espectro 1.6 - Espectro da amostra Exceed 350 (MET/C₆) antes e após a degradação



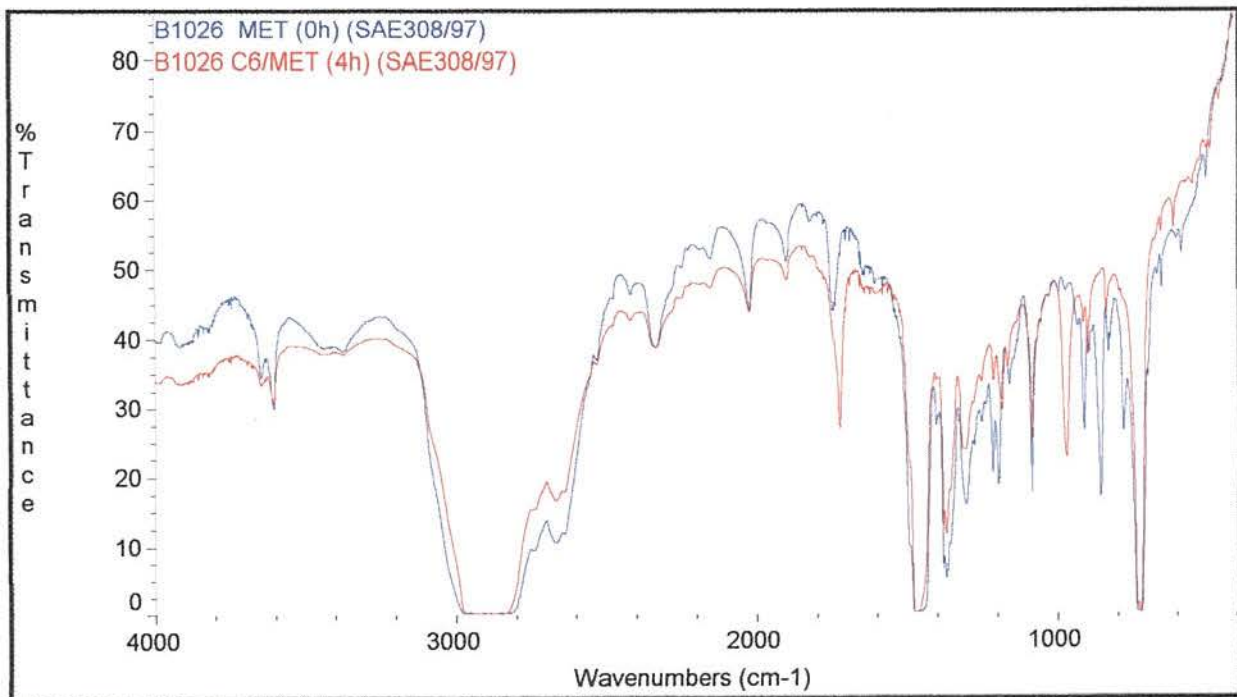
Espectro 1.7 - Espectro da amostra PL 1880 (MET/C₈) antes e após a degradação



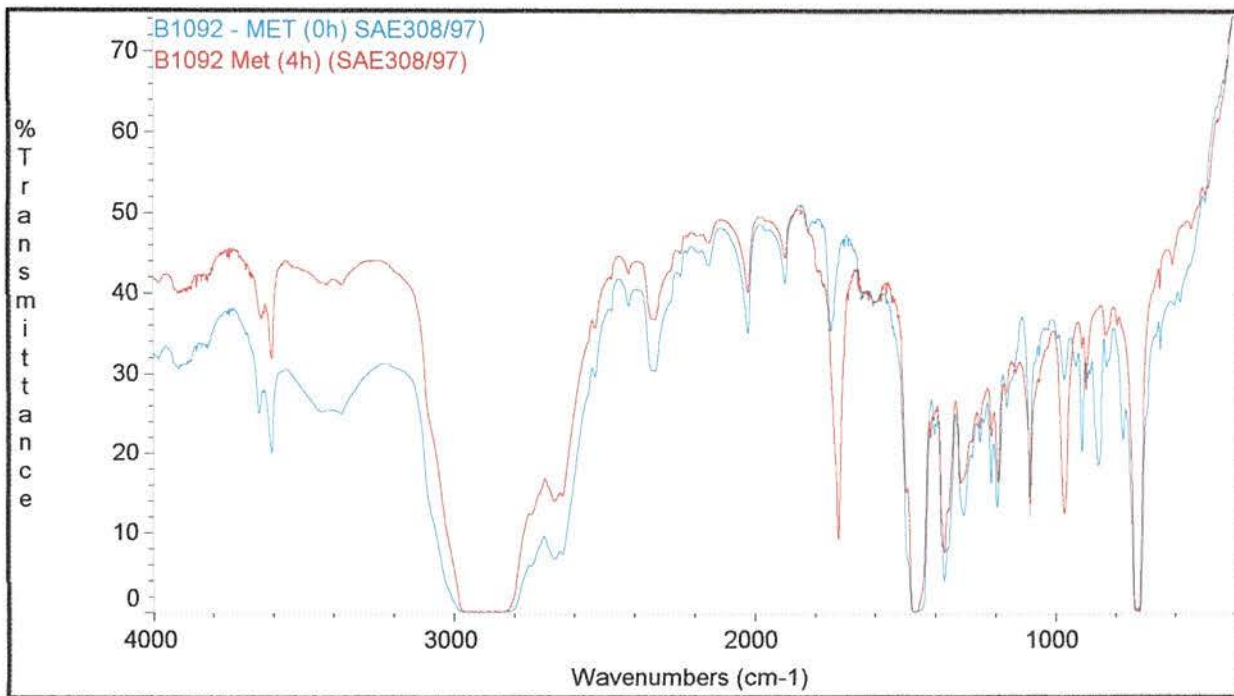
Espectro 1.8 - Espectro da amostra PF 1140 (MET/C₈) antes e após a degradação



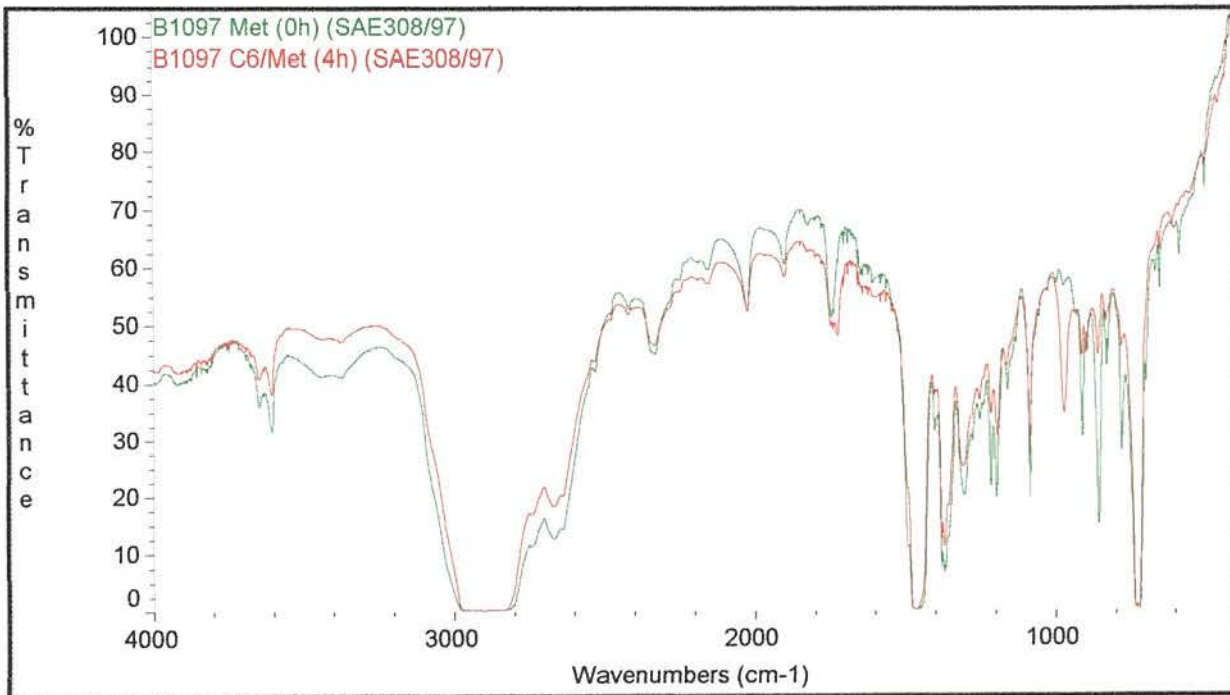
Espectro 1.9 - Espectro da amostra B 1024 (MET/C₆) antes e após a degradação



Espectro 1.10 - Espectro da amostra B 1026 (MET/C₆) antes e após a degradação



Espectro 1.11 - Espectro da amostra B 1092 (MET/C₆) antes e após a degradação



Espectro 1.12 - Espectro da amostra B 1097 (MET/C₆) antes e após a degradação

Anexo 2 – Termogramas (DSC) das Amostras de PELBD Antes e Após a Degradação de 4 horas

Termograma 2.1 – Termograma (DSC) da amostra LFH 118 (Z-N/C₆) não degradada – Temperatura de Cristalização

Termograma 2.2 – Termograma (DSC) da amostra LFH 118 (Z-N/C₆) não degradada – Temperatura de Fusão

Termograma 2.3 – Termograma (DSC) da amostra LFH 118 (Z-N/C₆) degradada por 4 horas – Temperatura de Cristalização

Termograma 2.4 – Termograma (DSC) da amostra LFH 118 (Z-N/C₆) degradada por 4 horas – Temperatura de Fusão

Termograma 2.5 – Termograma (DSC) da amostra FB 41 (Z-N/C₈) não degradada – Temperatura de Cristalização

Termograma 2.6 – Termograma (DSC) da amostra FB 41 (Z-N/C₈) não degradada – Temperatura de Fusão

Termograma 2.7 – Termograma (DSC) da amostra FB 41 (Z-N/C₈) degradada por 4 horas – Temperatura de Cristalização

Termograma 2.8 – Termograma (DSC) da amostra FB 41 (Z-N/C₈) degradada por 4 horas – Temperatura de Fusão

Termograma 2.9 – Termograma (DSC) da amostra Exceed 350 (MET/C₆) não degradada – Temperatura de Cristalização

Termograma 2.10 – Termograma (DSC) da amostra Exceed 350 (MET/C₆) não degradada – Temperatura de Fusão

Termograma 2.11 – Termograma (DSC) da amostra Exceed 350 (MET/C₆) degradada por 4 horas – Temperatura de Cristalização

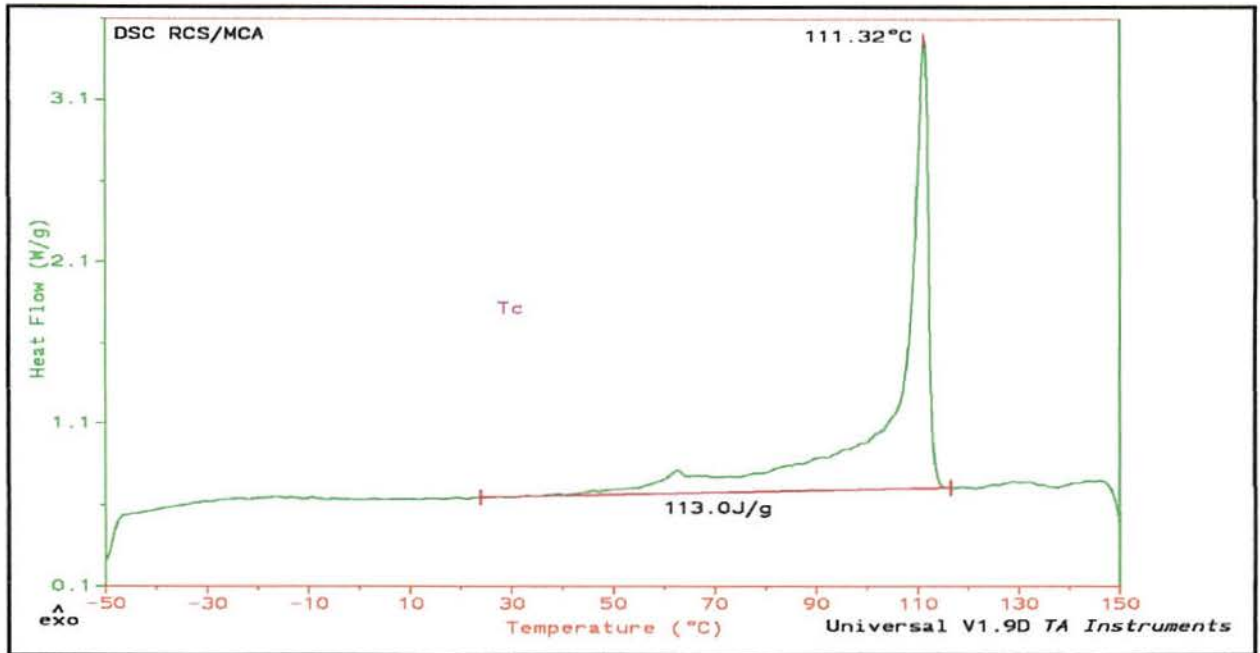
Termograma 2.12 – Termograma (DSC) da amostra Exceed 350 (MET/C₆) degradada por 4 horas – Temperatura de Fusão

Termograma 2.13 – Termograma (DSC) da amostra PL 1880 (MET/C₈) não degradada – Temperatura de Cristalização

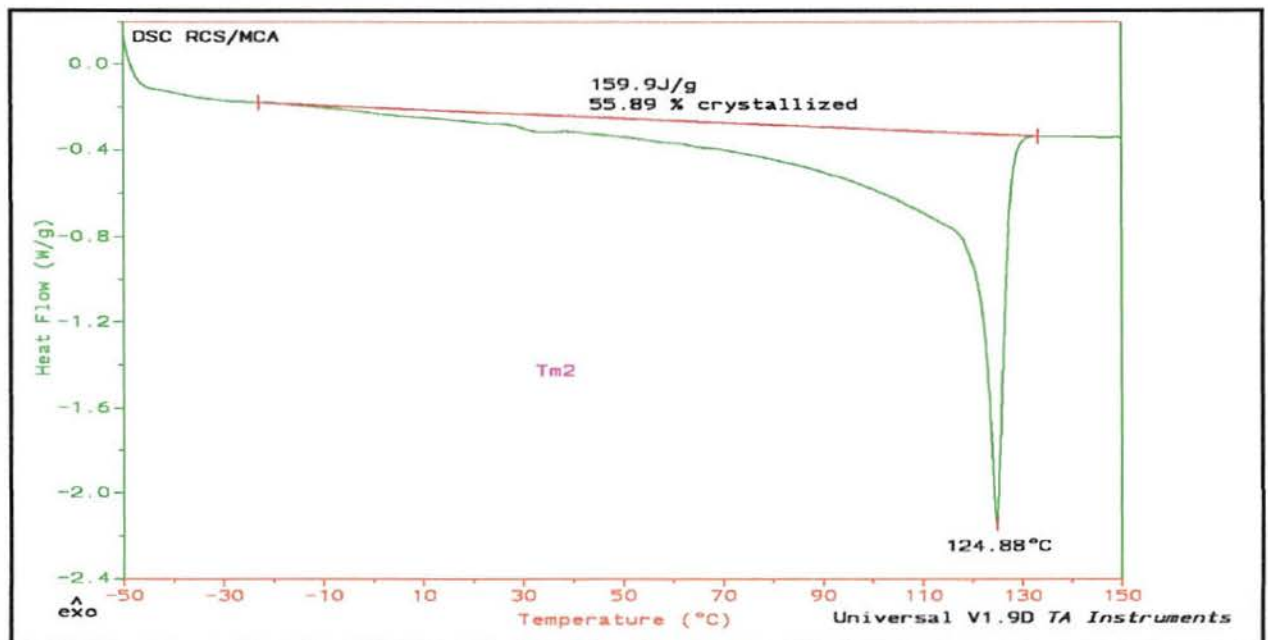
Termograma 2.14 – Termograma (DSC) da amostra PL 1880 (MET/C₈) não degradada – Temperatura de Fusão

Termograma 2.15 – Termograma (DSC) da amostra PL 1880 (MET/C₈) degradada por 4 horas – Temperatura de Cristalização

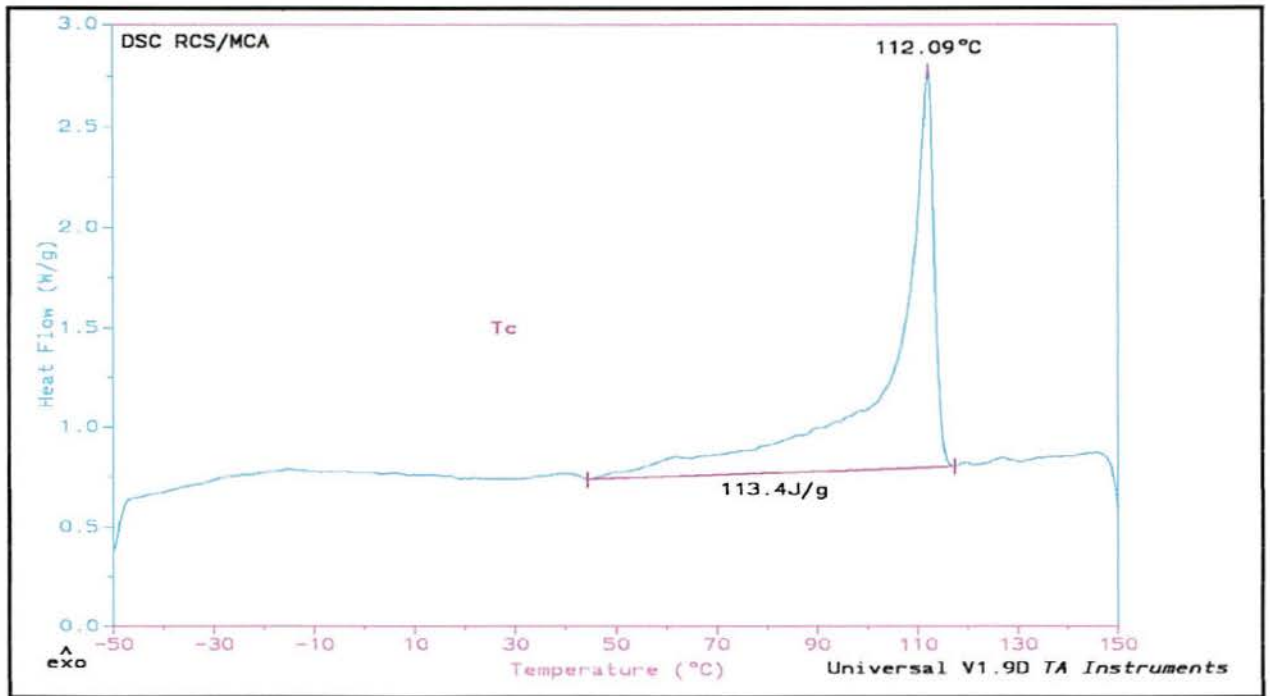
Termograma 2.16 – Termograma (DSC) da amostra PL 1880 (MET/C₈) degradada por 4 horas – Temperatura de Fusão



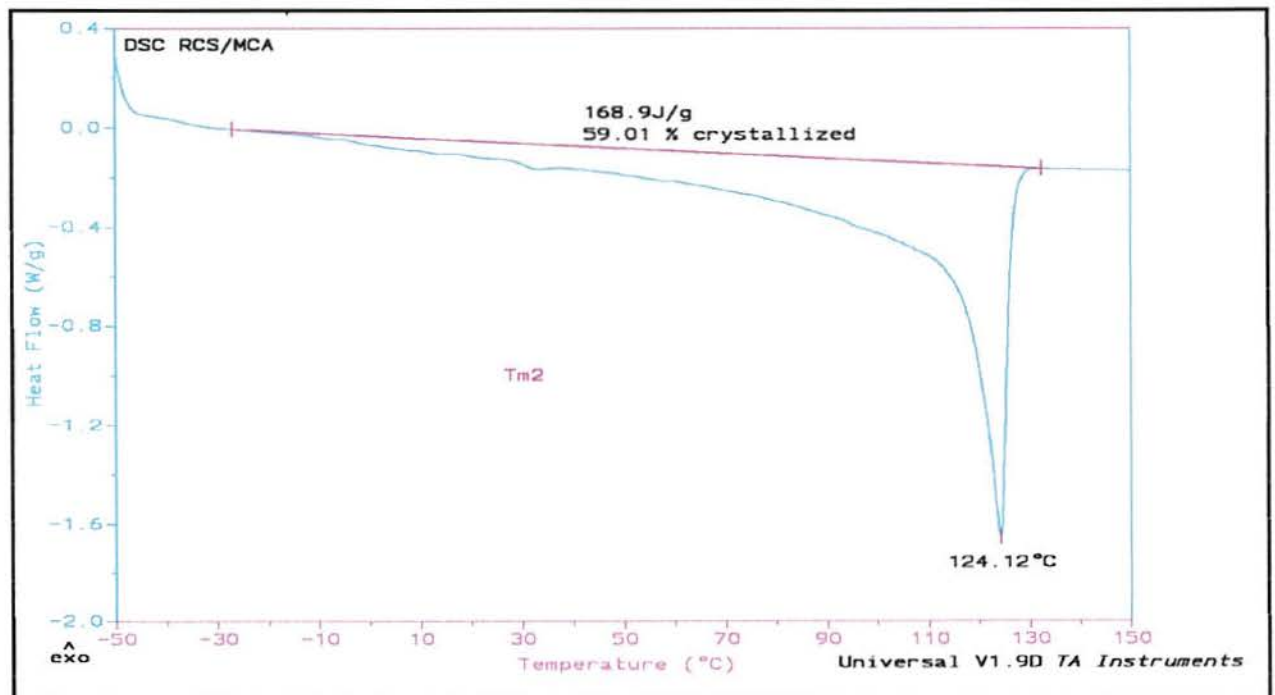
Termograma 2.1 - Termograma (DSC) da amostra LFH 118 (Z-N/C₆) não degradada - Temperatura de Cristalização



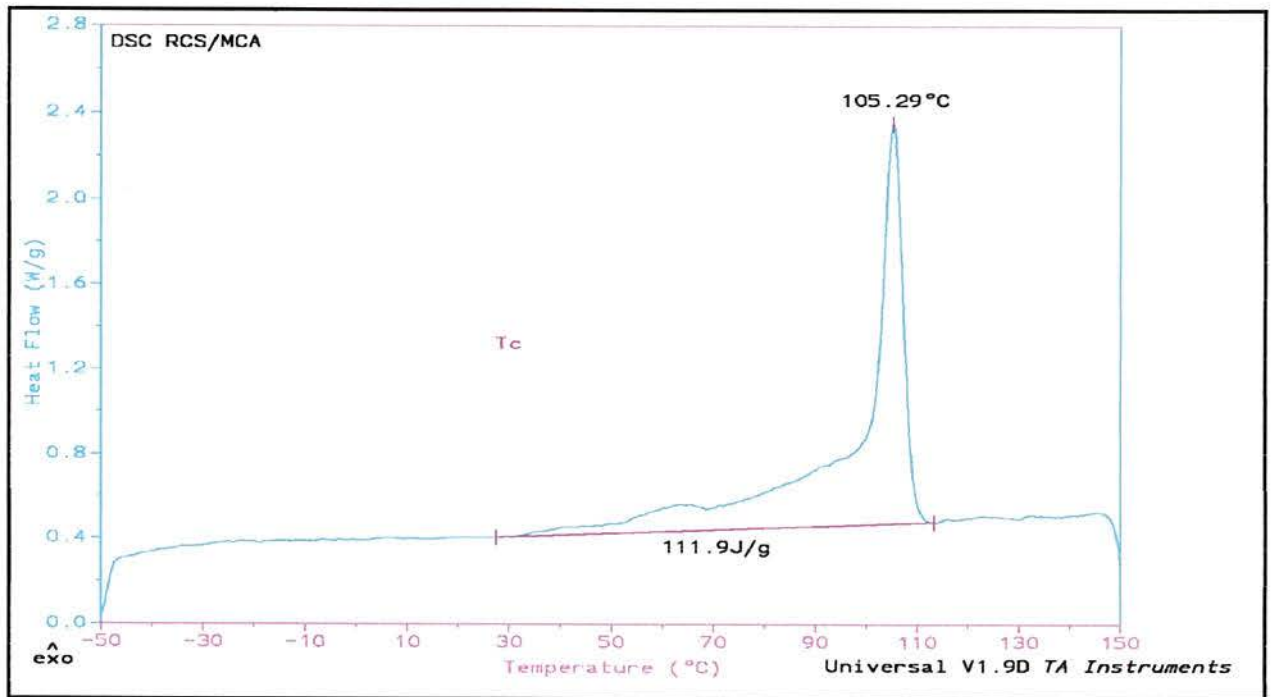
Termograma 2.2 - Termograma (DSC) da amostra LFH 118 (Z-N/C₆) não degradada - Temperatura de Fusão



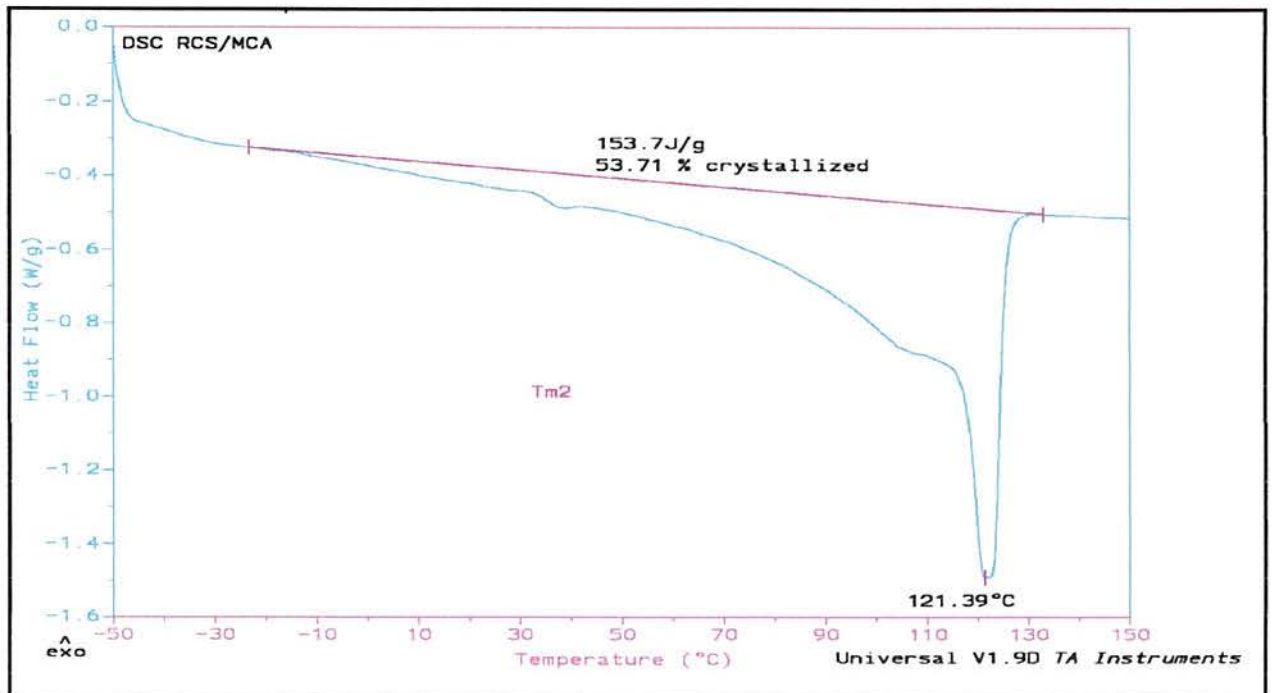
Termograma 2.3 - Termograma (DSC) da amostra LFH 118 (Z-N/C₆) degradada por 4 horas - Temperatura de Cristalização



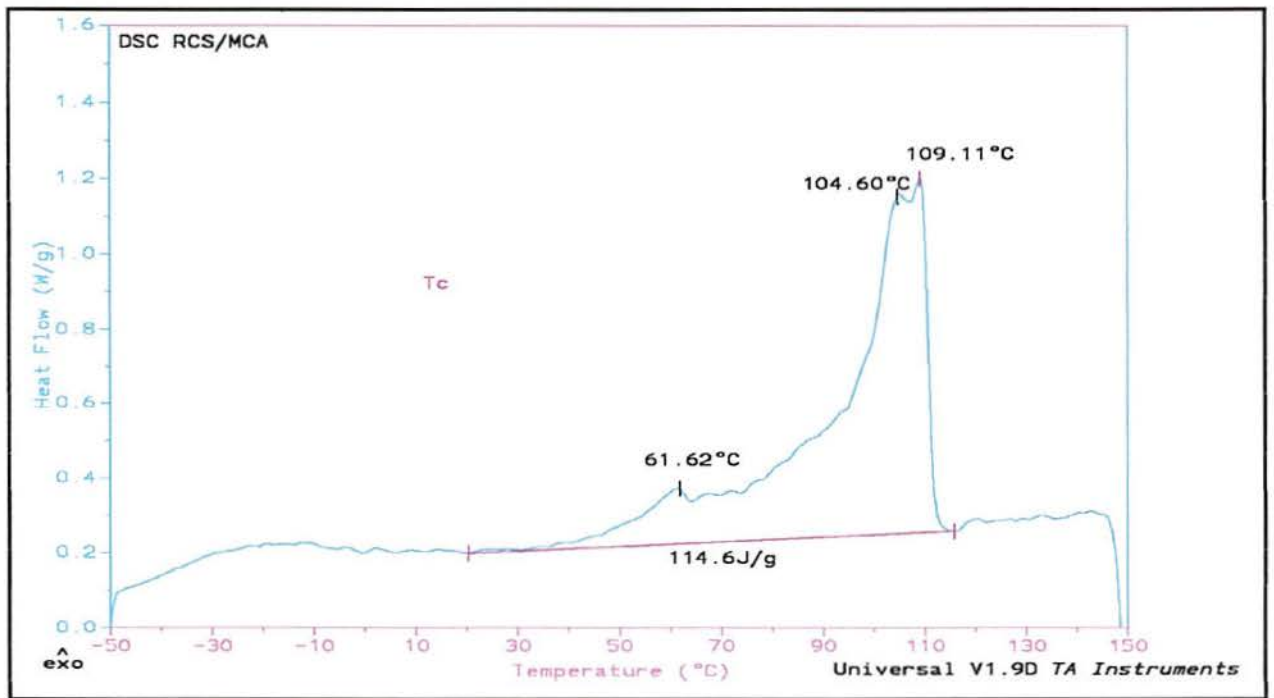
Termograma 2.4 - Termograma (DSC) da amostra LFH 118 (Z-N/C₆) degradada por 4 horas - Temperatura de Fusão



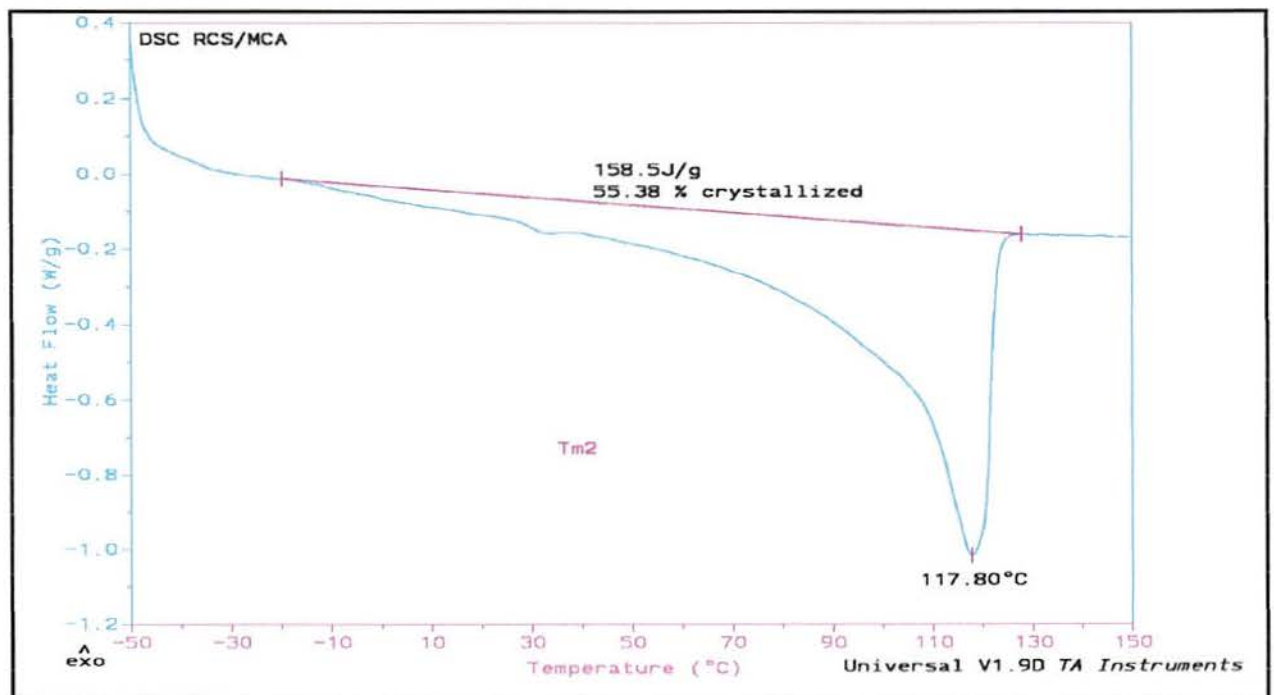
Termograma 2.5 - Termograma (DSC) da amostra FB 41 (Z-N/C₈) não degradada - Temperatura de Cristalização



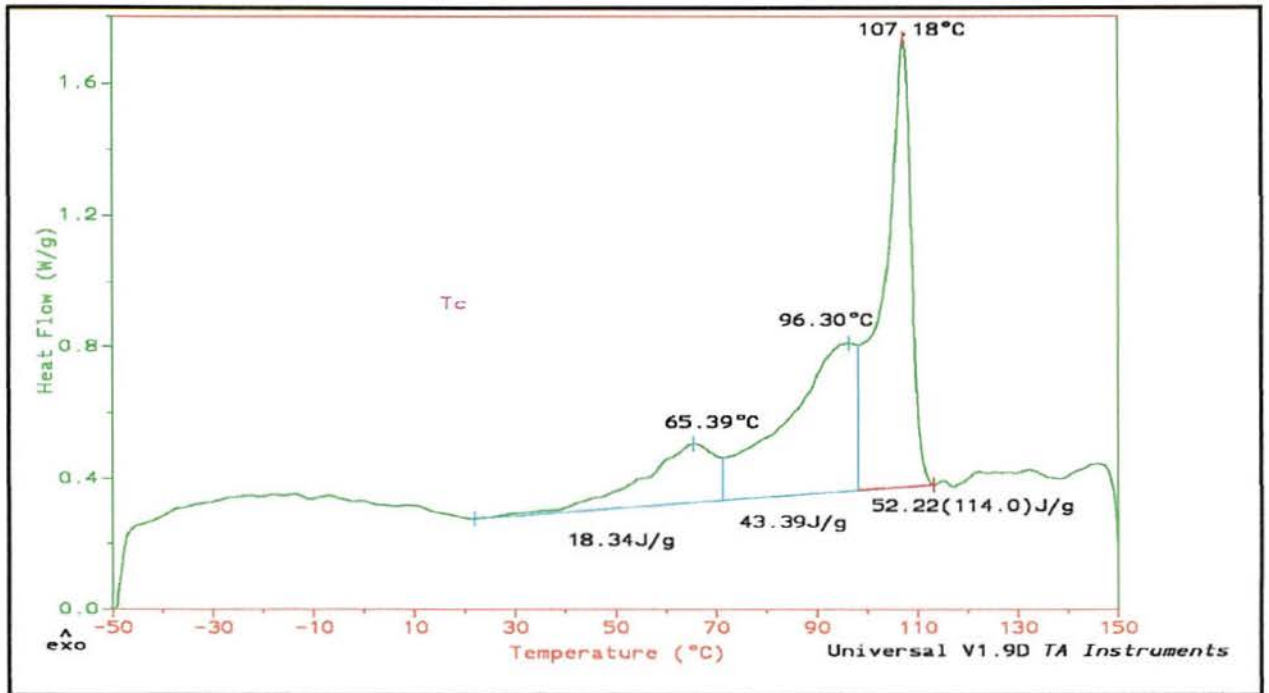
Termograma 2.6 - Termograma (DSC) da amostra FB 41 (Z-N/C₈) não degradada - Temperatura de Fusão



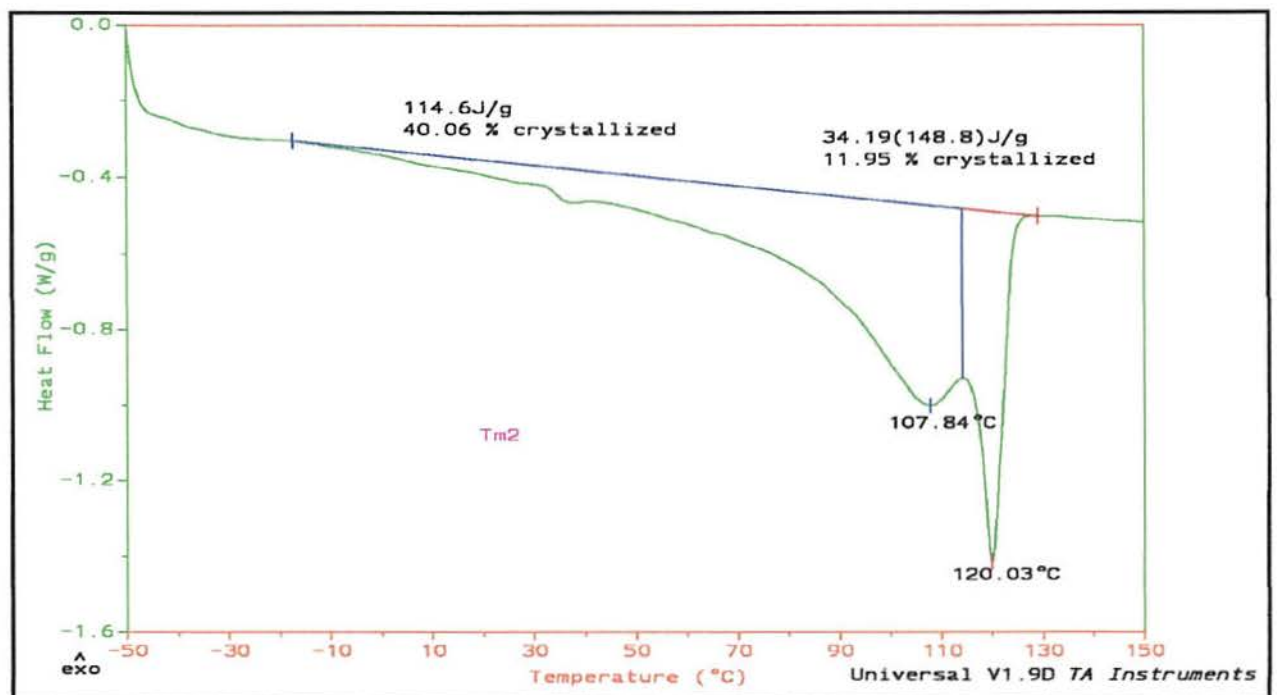
Termograma 2.7 - Termograma (DSC) da amostra FB 41 (Z-N/C₈) degradada por 4 horas - Temperatura de Cristalização



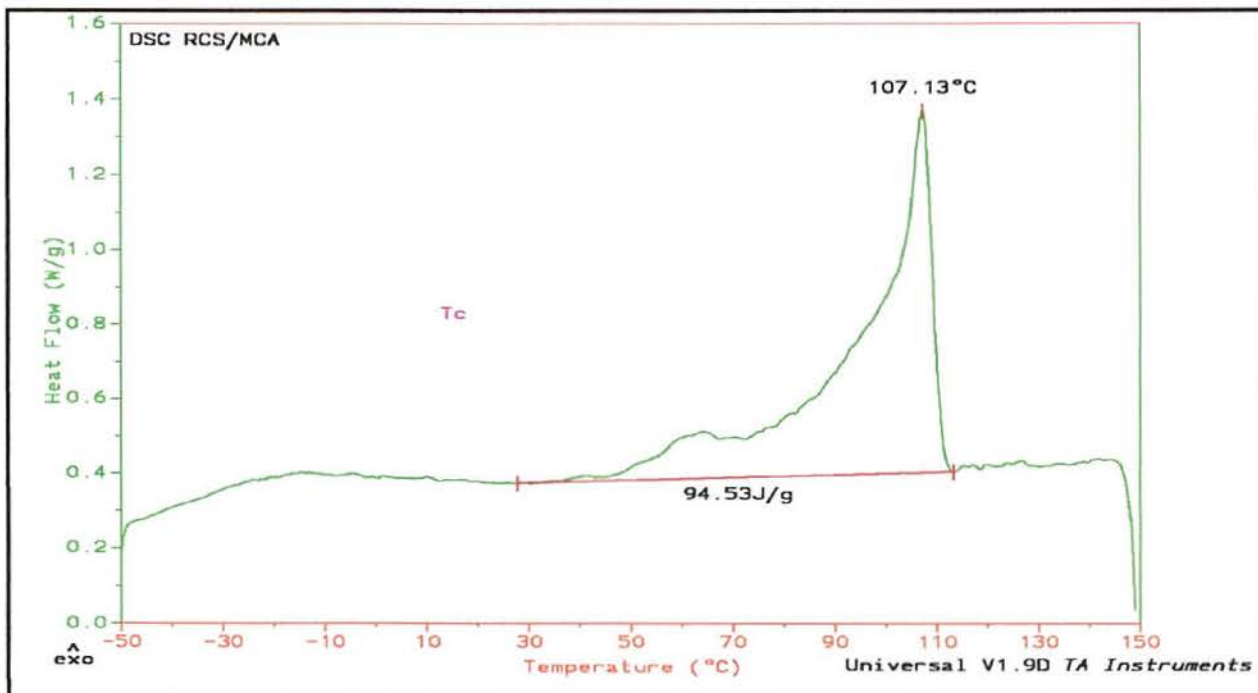
Termograma 2.8 - Termograma (DSC) da amostra FB 41 (Z-N/C₈) degradada por 4 horas - Temperatura de Fusão



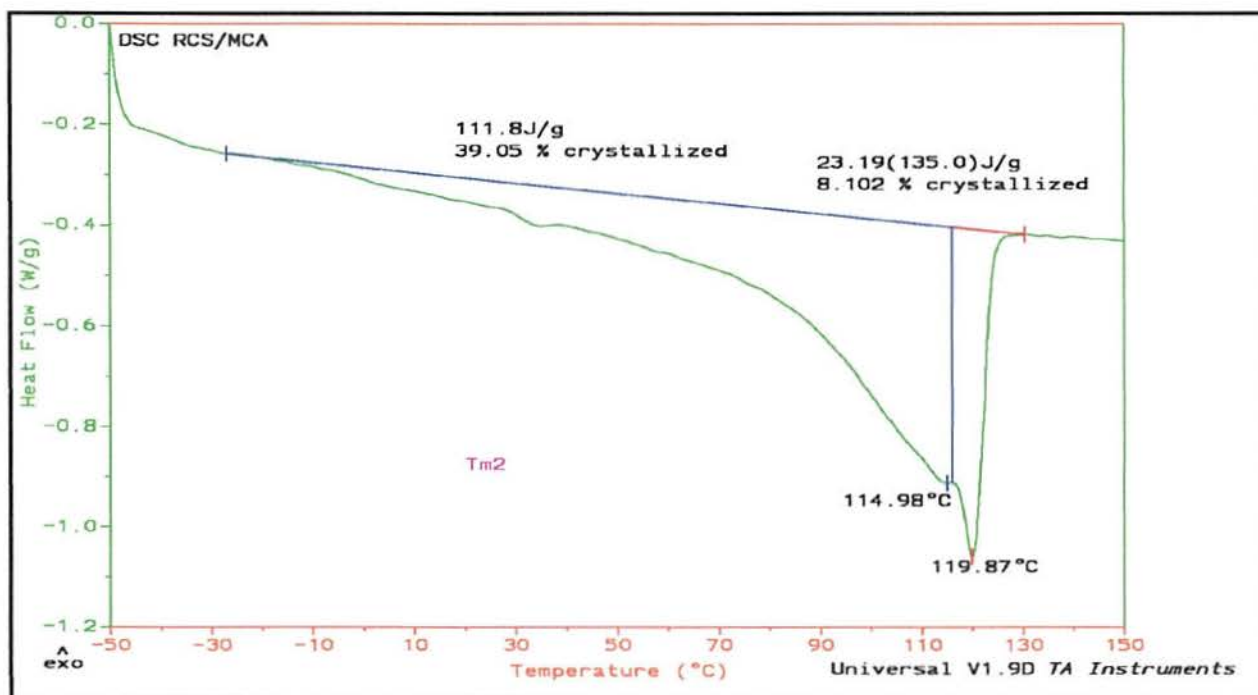
Termograma 2.9 - Termograma (DSC) da amostra Exceed 350 (MET/C₆) não degradada - Temperatura de Cristalização



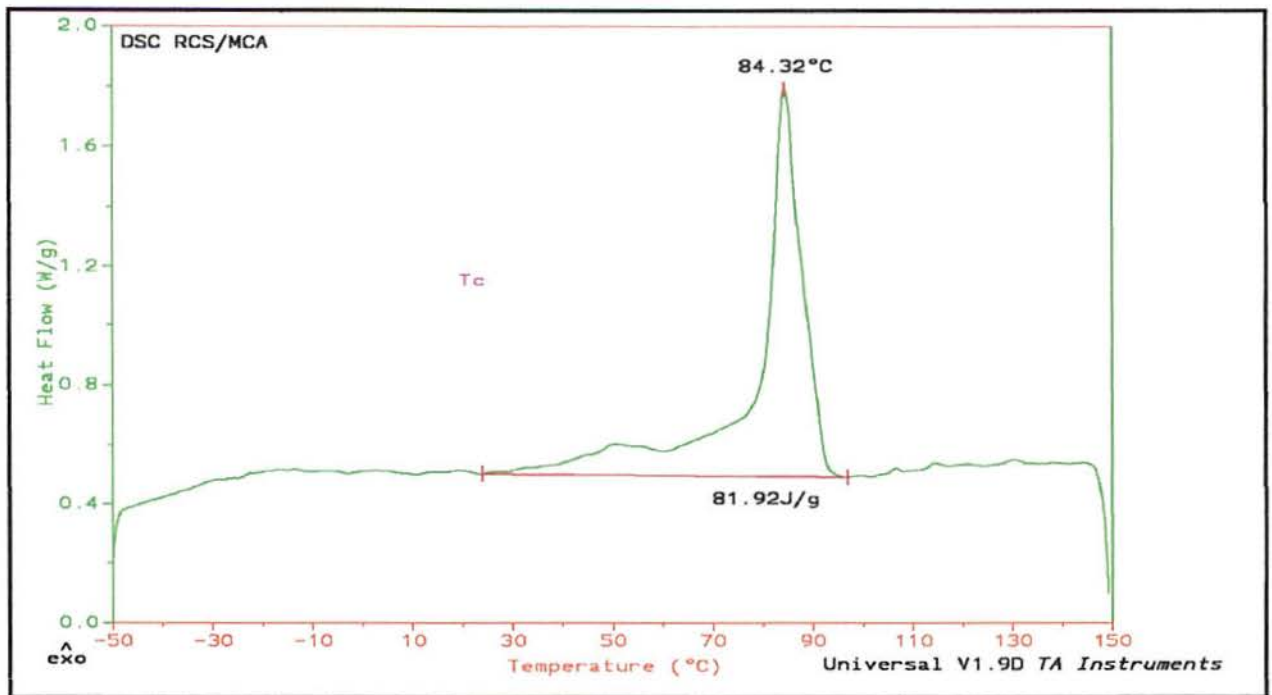
Termograma 2.10 - Termograma (DSC) da amostra Exceed 350 (MET/C₆) não degradada - Temperatura de Fusão



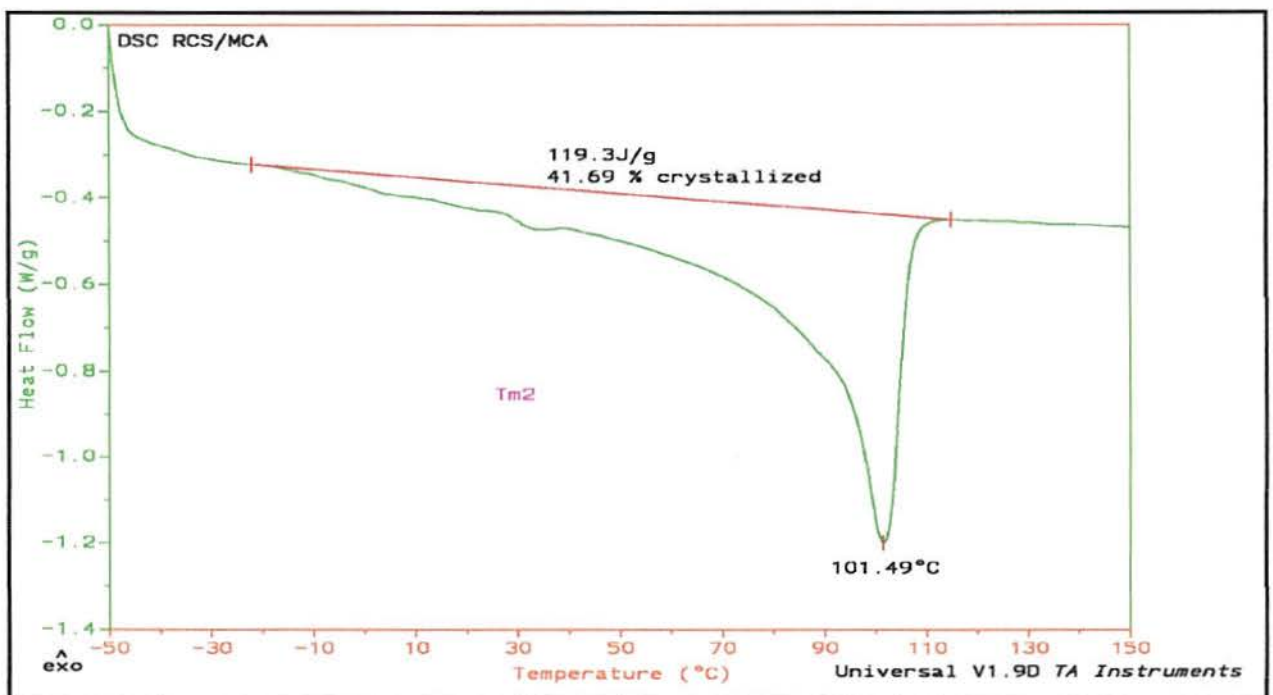
Termograma 2.11 - Termograma (DSC) da amostra Exceed 350 (MET/C₆) degradada por 4 horas - Temperatura de Cristalização



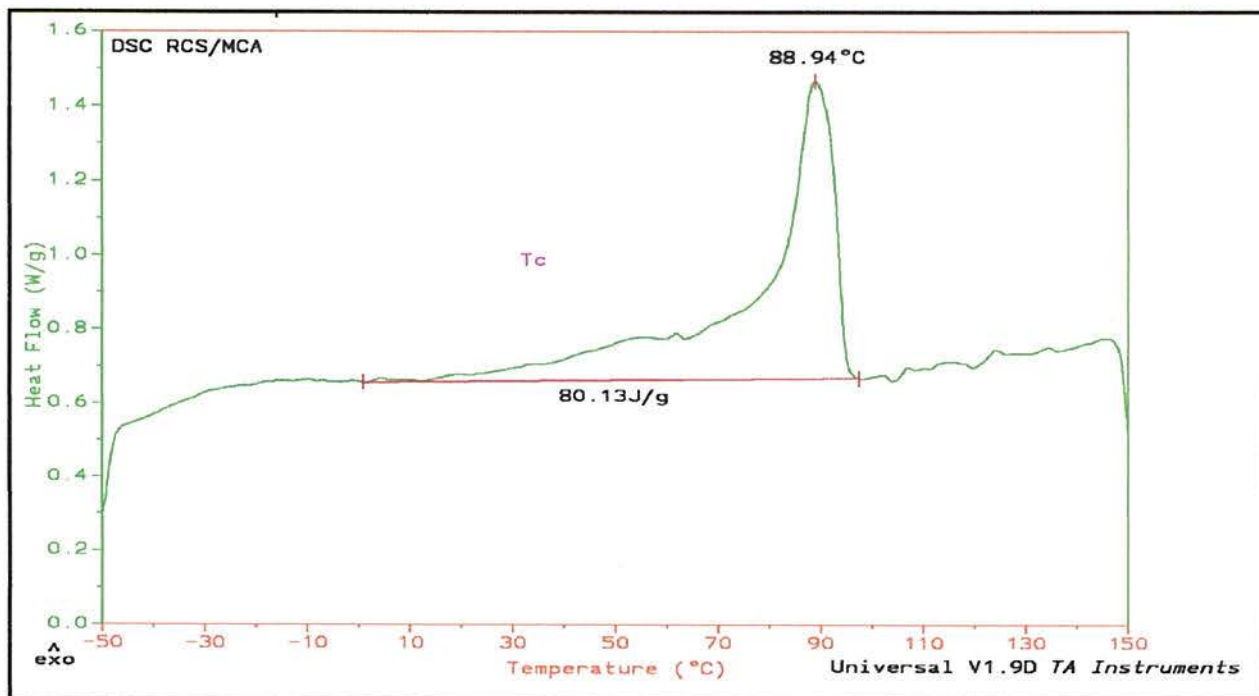
Termograma 2.12 - Termograma (DSC) da amostra Exceed 350 (MET/C₆) degradada por 4 horas - Temperatura de Fusão



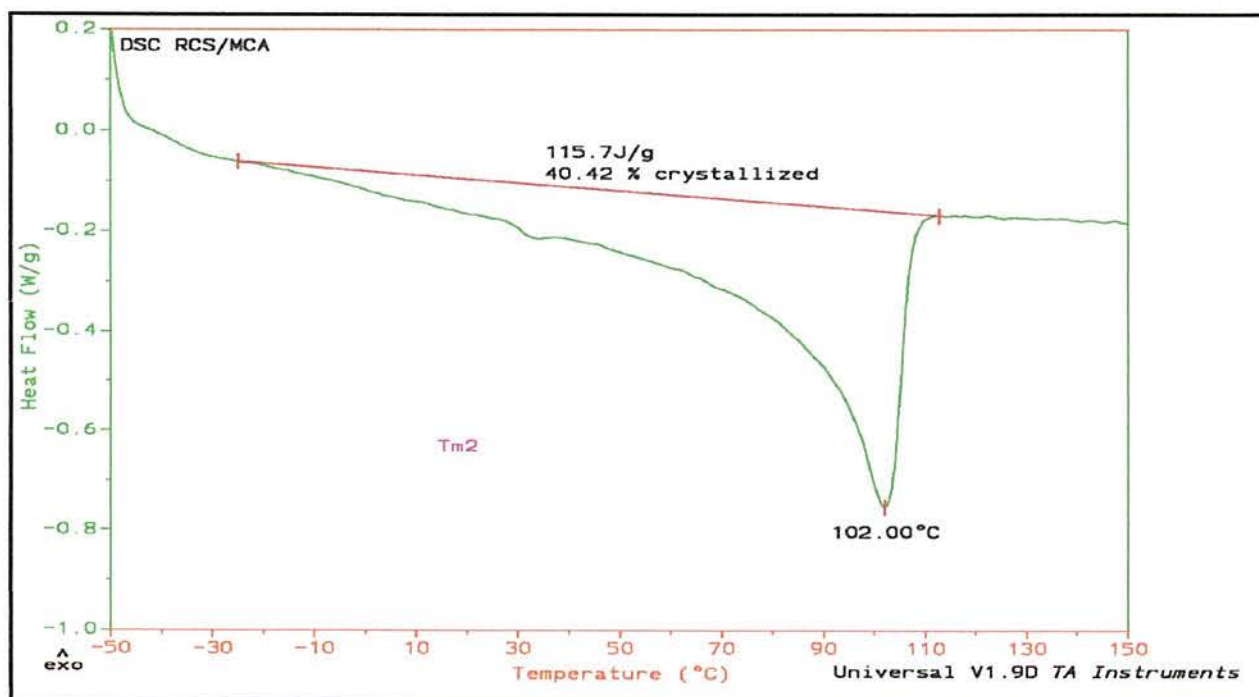
Termograma 2.13 - Termograma (DSC) da amostra PL1880 (MET/C₈) não degradada - Temperatura de Cristalização



Termograma 2.14 - Termograma (DSC) da amostra PL1880 (MET/C₈) não degradada - Temperatura de Fusão



Termograma 2.15 - Termograma (DSC) da amostra PL1880 (MET/C₈) degradada por 4 horas - Temperatura de Cristalização



Termograma 2.16 - Termograma (DSC) da amostra PL1880 (MET/C₈) degradada por 4 horas - Temperatura de Fusão