

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

**MODIFICAÇÃO DE POLIETILENOS DE ALTA DENSIDADE PROVENIENTES DE
DIFERENTES SISTEMAS CATALÍTICOS ATRAVÉS DA INSERÇÃO DE
RAMIFICAÇÕES.**

Simone da Silva Staub

Dissertação para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Porto Alegre

2020

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

**MODIFICAÇÃO DE POLIETILENOS DE ALTA DENSIDADE PROVENIENTES DE
DIFERENTES SISTEMAS CATALÍTICOS ATRAVÉS DA INSERÇÃO DE
RAMIFICAÇÕES.**

Simone da Silva Staub
Engenharia Química

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

Área de Concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre
2020

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

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

Banca Examinadora:

Dra. Ana Cristina Fontes Moreira - UERJ

Dr. Fernando Castiglia Franceschini - Braskem

Dr. Jorge Manuel Jardim da Silva - Braskem

Prof. Dr. Afonso Reguly
Coordenador do PPGE3M

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a
minha filha, que com sua imensa paciência, me
permitiu concluir esse trabalho e a Deus por me
conceber a oportunidade de realizá-lo.

AGRADECIMENTOS

- À Deus, por me dar força para concluir esse trabalho.
- À minha filha Luiza, pela sua paciência e por acreditar em mim.
- Aos meus pais, Milton e Maria, pelas provocações e cobranças para eu concluir o trabalho.
- À minha querida e dedicada orientadora Ruth, que apesar da minha demora e dos meus prazos não cumpridos, não duvidou da minha capacidade e me incentivou a escrever. Obrigada pelos puxões de orelha e paciência!
- Aos meus líderes, Cristiane de Azeredo, Rita Sarmento e Paulo César dos Santos por me permitirem alcançar esse objetivo.
- Aos meus colegas Adriane Simanke, Ana Paula Azeredo e Fernando Franceschini pela força e discussões.
- Aos colegas que iniciaram essa grande jornada comigo: Caroline, Fernando, Priscila, Regina, Tamy e posteriormente, Camila e Tadeu, com certeza a presença de vocês tornou tudo mais fácil.
- À Braskem, pelo fornecimento do material.
- Ao Centro de Tecnologia e Inovação da Braskem pelo suporte na execução de todas as análises.
- Aos analistas e colegas da Braskem que me auxiliaram nas análises: Ananda Steffens, Antônio Marchi Netto, Bruna Mendonça, Carla Kremer, Iure Cassel e Priscila dos Santos.
- A minha cachorra Nina que fez questão de ficar horas sentada ao meu lado enquanto eu escrevia.

TRABALHOS PUBLICADOS

- STAUB, S. S., SANTANA, R. M. C., FRANCESCHINI, F. INFLUÊNCIA DA INSERÇÃO DE RAMIFICAÇÕES NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E TÉRMICA DO PEAD. In: **14° Congresso Brasileiro de Polímeros – 14° CBPOL**, Águas de Lindóia, SP - Brasil, 2017.

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1 - PRODUÇÃO MUNDIAL DE PEAD.....	16
FIGURA 2 - PROCESSOS DE TRANSFORMAÇÃO DE PLÁSTICOS.....	17
FIGURA 3 - ESTRUTURA QUÍMICA DO PE.	20
FIGURA 4 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA CADEIA DE PEAD.	21
FIGURA 5 - DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR TÍPICA DE RESINAS DERIVADAS DE CATALISADORES METALOCENO, ZIEGLER-NATTA E ÓXIDO DE CROMO.	23
FIGURA 6 - DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR COM A COMPOSIÇÃO DO COMONÔMERO E DISTRIBUIÇÃO DE SCB PARA: A) PE MONOMODAL COM CATALISADOR ZN; B) PE BIMODAL COM CATALISADOR ZN.....	24
FIGURA 7 - REATORES TIPO TANQUE AGITADO - CSTR.	26
FIGURA 8 - REATORES TIPO <i>LOOP</i>	27
FIGURA 9 - DIAGRAMA DE UM PROCESSO DE EXTRUSÃO REATIVA.....	28
FIGURA 10 - TIPOS DE INSATURAÇÕES NO PE: A) DUPLA LIGAÇÃO PENDENTE; B) DUPLA LIGAÇÃO TERMINAL; C) DUPLA LIGAÇÃO TRANS.	31
FIGURA 11 - DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR PARA PEAD VIRGEM E PEAD COM PERÓXIDO.....	35
FIGURA 12 - REPRESENTAÇÃO DA CADEIA MOLECULAR DO TRIGONOX 101 [®]	37
FIGURA 13 - FLUXOGRAMA DA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS.	39
FIGURA 14 - EQUIPAMENTO DE RESISTÊNCIA DO FUNDIDO, RHEOTENS, ACOPLADO NA SAÍDA DE UMA EXTRUSORA.....	44
FIGURA 15 - ILUSTRAÇÃO DE UM TUBO DE ESCR COM AS TIRAS DOBRADAS E DO CORPO DE PROVA. ...	48
FIGURA 16 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO NA PRESSÃO DA MATRIZ DA EXTRUSORA PARA AS AMOSTRAS BASE CROMO E BASE ZN.	49
FIGURA 17- RESULTADO DE IF EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO.	51
FIGURA 18 - DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DAS AMOSTRAS CR E ZN OBTIDAS POR GPC.	54
FIGURA 19 - DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR GPC: A) BASE ZN E B) BASE CR.	56
FIGURA 20 - CURVAS DE VISCOSIDADE INTRÍNSECA VERSUS MASSA MOLAR DAS AMOSTRAS ANALISADAS: A) BASE ZN E B) BASE CR.	58
FIGURA 21 - CURVAS DE VISCOSIDADE COMPLEXA X FREQUÊNCIA ANGULAR DAS AMOSTRAS A) BASE ZN E B) BASE CR.....	59
FIGURA 22 - VALOR DE VISCOSIDADE COMPLEXA NA TAXA DE 0,06 s ⁻¹ VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO.	60
FIGURA 23 - CURVAS DE G' VERSUS FREQUÊNCIA ANGULAR PARA AS AMOSTRAS: A) BASE ZN E B) BASE CR.	61
FIGURA 24 - CURVAS DE TAN DELTA VERSUS MÓDULO COMPLEXO PARA AS AMOSTRAS: A) BASE ZN E B) BASE CR.	62

FIGURA 25 - CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISLHAMENTO PARA AS AMOSTRAS A) BASE ZN E B) BASE CR.	65
FIGURA 26- CURVAS DE FORÇA MÁXIMA X EXTENSIBILIDADE DAS AMOSTRAS A) BASE ZN E B) BASE CR.	68
FIGURA 27- VALORES DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD DAS AMOSTRAS ANALISADAS.	70
FIGURA 28 - RESULTADOS DE ESCR PARA AS AMOSTRAS IMERSAS EM SOLUÇÃO DE: A)100 E B) 10 % DE IGEPAL®	71

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - EFEITO DAS RAMIFICAÇÕES SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS.	22
TABELA 2 - RESULTADOS COMPILADOS DO TRABALHO DE BERSTED, 1985.	35
TABELA 3 – PROPRIEDADES DOS POLÍMEROS UTILIZADOS.	36
TABELA 4 - COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES GERADAS.	37
TABELA 5 - CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS DE PEAD.	38
TABELA 6 - RESULTADOS DE DENSIDADE E IFS DAS AMOSTRAS ANALISADAS.	50
TABELA 7 – MICROESTRUTURA DO POLÍMERO EM FUNÇÃO DOS RESULTADOS DE RMN ⁻¹³ C E ¹ H.	52
TABELA 8 - VALORES DE MASSAS MOLARES E POLIDISPERSÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS POR GPC. .	55
TABELA 9 - VALORES DE ER, LCBI, EA E H ₀ CALCULADOS PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS.	64
TABELA 10 - VALORES DE INCHAMENTO DO EXTRUDADO DAS AMOSTRAS ANALISADAS.	66
TABELA 11 - RESULTADOS DE XC, TM, TC E ΔHM DAS AMOSTRAS ANALISADAS POR DSC.	69

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

AOP = Antioxidante primário
AOS = Antioxidante secundário
ASTM = *American Society for Testing and Materials*
Cr = Cromo
CSTR = *Continuous stirred tank reactor* ou reator tipo tanque agitado
DMM = Distribuição de massa molar
DSC = *Differential Scanning Calorimetry* ou Calorimetria diferencial exploratória
 E_a = Energia de ativação
 E_H = Energia de ativação horizontal
ESC = Environmental stress cracking ou tensofissuramento ambiental
ESCR = *Environmental stress cracking resistance* ou resistência ao tensofissuramento ambiental
ER = Índice de elasticidade
 E_v = Energia de ativação vertical
FTIR = *Fourier transform infrared spectroscopy* ou Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier
 G' = Módulo de armazenamento
 G'' = Módulo de perda
GPC = *Gel permeation chromatography* ou Cromatografia de permeação em gel
IF = Índice de fluidez
IR5 = Infravermelho
ISO = *International Organization for Standardization*
LCB = *Long chain branching* ou ramificação de cadeia longa
LCBI = *Long chain branching index* ou índice de ramificação de cadeia longa
LS = *Light scattering* ou Espalhamento de luz
MFI = *Melt flow index* ou Índice de fluidez do fundido
MM = Massa molar
 M_n = Massa molar numérica média
 M_w = Massa molar ponderal média
 M_z = Massa molar z
NMR ou RMN = *Nuclear Magnetic Resonance* ou Ressonância Magnética Nuclear

η_0 = Viscosidade zero

η^* = Viscosidade complexa

PE = Polietileno

PEAD = Polietileno de Alta Densidade

PEBD = Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL = Polietileno de Baixa Densidade Linear

PP = Polipropileno

ppr = Partes por cem

ppm = Partes por milhão

SCB = *Short chain branching* ou ramificação de cadeia curta

T_c = Temperatura de cristalização

TCB = Triclorobenzeno

TCE-d = Tetracloroetano deuterado

T_m = temperatura de fusão

VIS = Viscosímetro

X_c = grau de cristalinidade

ZN = Ziegler-Natta

ΔH_m = Entalpia de fusão

RESUMO

O avanço do mercado de transformadores de polímeros, com máquinas de ciclos cada vez mais rápidos, faz com que pequenas mudanças na estrutura molecular das resinas afetem sua performance durante o processamento. Visando entender como pequenas alterações na cadeia polimérica podem afetar seu desempenho, foi estudada a influência da inserção de ramificações na cadeia do polietileno de alta densidade (PEAD), através da modificação com baixas concentrações de peróxidos via extrusão reativa, sobre as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas. Foram utilizados dois polietilenos com aproximado índice de fluidez (IF) e densidade, mas produzidos com dois sistemas catalíticos diferentes: cromo e Ziegler-Natta (ZN). Os resultados mostram a eficiência da extrusão reativa, com geração de ramificações que levaram a uma queda nos valores de IF e densidade. Resultados reológicos demonstram um acréscimo da viscosidade zero, módulo de armazenamento e resistência do fundido com o aumento da concentração de peróxido, além dos cálculos reológicos demonstrarem a presença de ramificações longas. Comportamento de inchamento do extrudado não sofreu alterações com a modificação. Análise de géis não detectou presença de estruturas reticuladas e por cromatografia de permeação em gel observou-se o aumento de massa molar e deslocamento em direção a frações de alta massa molar, principalmente para as amostras provenientes do catalisador cromo. Também se verificou presença de ramificações de cadeias longas (LCB), inclusive para as amostras de polietileno puras. Resultados de ressonância magnética nuclear (RMN) detectaram presença de insaturações, sendo que a concentração de vinila terminal é maior na amostra base cromo que na amostra base ZN, o que contribui para as reações de acoplamento durante o processamento com peróxido. Através da análise de calorimetria diferencial exploratória (DSC), verificou-se a diminuição na entalpia de fusão e na cristalinidade das amostras modificadas, sendo resultado da presença de ramificações longas que impedem a formação de cristais. Observou-se aumento da resistência ao impacto com a adição de peróxido e queda na propriedade de resistência ao tensofissuramento para todas as amostras modificadas.

ABSTRACT

The advancement of the polymer transformers market, with machines of increasingly fast cycles, makes small changes in the molecular structure of polymers affect their performance during processing. In order to understand how small changes in the polymer chain can affect its performance, the influence of branches insertion in the high density polyethylene (HDPE), through reactive extrusion modification with low concentrations of peroxides, on the rheological, thermal and mechanical properties, was studied. Two polyethylene's with the approximate melt flow index (MFI) and density, but produced with two different catalytic systems: chromium and Ziegler-Natta (ZN) were used. Results showed the efficiency of reactive extrusion, with the generation of branches that led to a drop in the values of MFI and density. Rheological results demonstrated an increase in zero shear viscosity, storage modulus and melt strength with increasing peroxide concentration, demonstrating the presence of long branches, although die swelling had not changed with the modification. Gel content did not detect the presence of crosslinked structures, but gel permeation chromatography showed an increase in molar mass, with increased of the highest molar mass fractions, especially for chromium catalyzed samples. It was also identified the presence of long chain branching (LCB) in the neat HDPE samples. Nuclear magnetic resonance (NMR) results detected the presence of unsaturations, and the concentration of terminal vinyl is higher in the chromium-based sample than in the ZN-based sample, which contributes to the coupling reactions during peroxide processing. Differential scanning calorimetry (DSC) analysis, showed a decrease in the melting enthalpy and crystallinity of the modified samples, resulting from the presence of long branches that disturb crystals formation. An increase in impact strength was observed with the addition of peroxide and a decreased in the Environmental stress cracking resistance property for all modified samples.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS.....	19
2.1 GERAL	19
2.2 ESPECÍFICOS.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE	20
3.2 TIPOS DE CATALISADORES	23
3.3 PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO	25
3.4 EXTRUSÃO REATIVA.....	27
3.5 RAMIFICAÇÕES NO POLIETILENO DE ALTA DENSIDADE.....	30
3.6 TÉCNICAS DE IDENTIFICAÇÃO DE RAMIFICAÇÕES.....	32
4. MATERIAIS E METODOLOGIA.....	36
4.1 MATERIAIS.....	36
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	37
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	38
4.4 DENSIDADE POR DESLOCAMENTO DE LÍQUIDO	39
4.5 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ DO FUNDIDO (MFI)	40
4.6 REOMETRIA ROTACIONAL	40
4.7 REOMETRIA CAPILAR	42
4.8 INCHAMENTO DO EXTRUDADO.....	42
4.9 RESISTÊNCIA DO FUNDIDO – MÉTODO FIBER SPINNING.....	43
4.10 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO GEL.....	44
4.11 CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO EM GEL (GPC).....	45
4.12 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO 13 E HIDROGÊNIO (RMN) ...	45
4.13 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	46
4.14 RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD.....	46
4.15 RESISTÊNCIA AO TENSOFISSURAMENTO (ESCR).....	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
5.1 EXTRUSÃO REATIVA.....	49
5.2 PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS	50
5.3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	51
5.4 PROPRIEDADES REOLÓGICAS	58
5.5 PROPRIEDADES TÉRMICAS	68

5.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE TENSOFISSURAMENTO	70
6.	CONCLUSÃO	72
7.	BIBLIOGRAFIA.....	74

1. INTRODUÇÃO

Polietileno (PE) é um dos polímeros mais usados globalmente, tendo em 2016 uma produção mundial de 103 milhões de toneladas, sendo que destes, 47,5 milhões foram de PEAD, o que corresponde a um percentual de 46 % do total produzido. (HDPE PRODUCTION CAPACITY, PRICE AND MARKET, [s.d.]

Entre os produtores observa-se que, nos últimos anos houve uma mudança na maior área de produção de PEAD da América do Norte para a região da Ásia e do Oriente Médio, ocasionado pelo incremento na capacidade de produção dessa região, como pode ser visto na Figura 1. Estima-se que o mercado de PEAD tenha um crescimento de U\$ 84 bilhões até 2023. (HDPE PRODUCTION CAPACITY, PRICE AND MARKET, [s.d.]

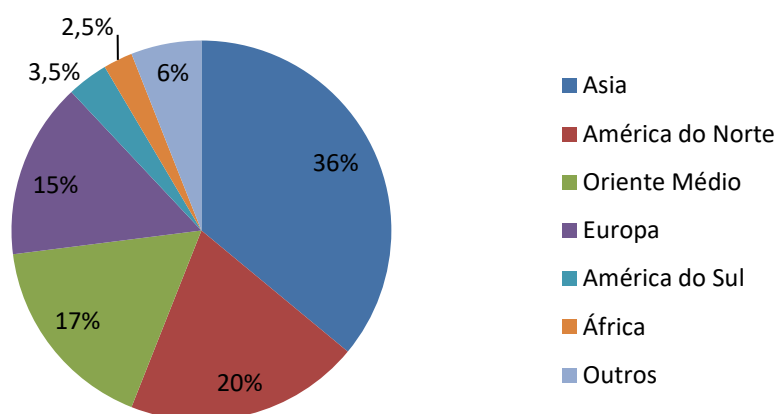


Figura 1 - Produção mundial de PEAD.

(adaptado Plastics insight, 2018)

No Brasil o PEAD é o segundo material polimérico mais consumido, com 13,5 %, atrás somente do Polipropileno (PP), com consumo de 20,3 %, tendo seu maior uso na indústria da construção civil e de embalagens. A grande demanda é atribuída a características como: durabilidade, impermeabilidade, leveza, resistência química e mecânica. (ABIPLAST, 2018)

Além de suas excelentes propriedades, o PEAD apresenta vantagens devido a sua característica de poder ser manufaturado através de vários processos de transformação, como extrusão de filmes, de perfis, sopro, rotomoldagem e injeção.

Entre os processos produtivos, a extrusão e a injeção correspondem ao maior percentual de transformação de polímeros. Já entre os processos de extrusão pode-se destacar a extrusão de filmes (39 %), de perfis (25 %) e de sopro (10 %), como pode ser observado na Figura 2. O PEAD é uma matéria-prima amplamente usada nestes processos, entre as principais aplicações pode-se mencionar: sacolas, filmes, bombonas, embalagens rígidas, tubos, isolamento de fios, entre outras. (POLIETILENO (PE): TIPOS, APLICAÇÕES E PROPRIEDADES DO MATERIAL, [s.d.]

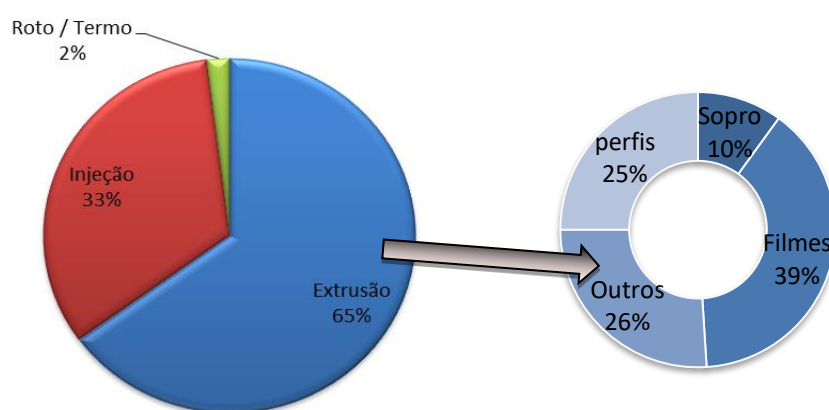


Figura 2 - Processos de transformação de plásticos.

(adaptado *Mais polímeros*, n.d.)

Com a evolução do mercado de transformadores de polímeros termoplásticos, os processos de transformação se tornaram cada vez mais competitivos e de ciclos rápidos, o que ocasionou consequentemente, o estreitamento da janela de processamento dos polímeros, fazendo com que, pequenas mudanças na estrutura molecular da cadeia polimérica, já alterem sua eficiência durante o processamento. Somado a esse fator, é amplamente aceito na literatura, que o PE pode sofrer degradação em algum estágio de sua manufatura, principalmente durante o processamento, quando o polímero é exposto a altas temperaturas, ao oxigênio e cisalhamento mecânico durante um

tempo de residência que pode variar de poucos segundos até vários minutos. Essa termo-degradação pode gerar reações de cisão ou reticulação no PE, afetando sua resistência do fundido, causando fratura do fundido, gerando géis em filmes e alterando a viscosidade. (JOHNSTON et al., 1996)

Sabe-se que a presença de ramificações na cadeia dos polímeros ocasiona tanto mudanças nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas dos produtos finais, quanto nas suas características de processamento. (BERSTED, 1985; SANCHES, 2002)

Muitos trabalhos relatam a presença de ramificações em polietilenos produzidos com catalisadores metalocenos, porém polímeros produzidos a partir de catalisadores cromo (Cr) também possuem ramificações em suas estruturas, sendo que neste caso, é muito mais difícil controlar sua formação durante a polimerização. (MORANDI; SILVA, 2014)

Embora polímeros polimerizados via catalisador ZN, sejam tradicionalmente vistos como polímeros lineares, estudos de Yu e Rohlfing (YU; ROHLFING, 2013), demonstraram que mesmo PEAD produzidos com catalisadores ZN apresentam ramificações longas em suas cadeias.

Estudos relatam que os níveis de LCB influenciam em todos os tipos de processos de moldagem, como por exemplo, nas propriedades de inchamento e resistência do fundido do *parison* durante a moldagem por sopro, na estabilidade, orientação, fratura do fundido e viscosidade extensional em extrusão de filme balão, na resistência do fundido em resinas de geomembrana, no efeito de *sag* durante extrusão de tubos com grande diâmetro e em várias propriedades mecânicas do produto final. (MCDANIEL, 2010; MCDANIEL; ROHLFING; BENHAM, 2003)

Com o intuito de entender como pequenas alterações na estrutura polimérica podem interferir no processamento e nas propriedades do PEAD, será estudado como a inserção de ramificações através do uso de baixa concentração de peróxido orgânico via extrusão reativa, influenciam no comportamento reológico, térmico e mecânico das amostras.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

A dissertação tem como objetivo geral estudar as propriedades reológicas, térmicas e mecânicas do PEAD modificado com a inserção de ramificações através do uso de baixas concentrações de peróxido, via extrusão reativa, visando correlacionar os resultados com a estrutura molecular e os efeitos no processamento.

2.2 Específicos

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Induzir a geração de ramificações no PEAD via extrusão reativa, utilizando baixas concentrações de peróxido orgânico;
- Avaliar o efeito da inserção de ramificações no comportamento reológico das amostras;
- Avaliar a influência da inserção de ramificações nas propriedades térmicas;
- Estudar o efeito da modificação realizada no PEAD sobre as propriedades de tensofissuramento e mecânica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será abordado o referencial teórico fundamental para esse trabalho, com foco no PEAD base cromo e base ZN, no processo de extrusão reativa e na influência de ramificações.

3.1 Polietileno de Alta Densidade

A molécula do PEAD consiste basicamente de uma cadeia principal longa composta por átomos de carbonos ligados covalentemente entre si, com um par de átomos de hidrogênio ligado em cada carbono e com uma extremidade terminada com grupo metil e a outra com um grupo metil ou vinil, dependendo do método de polimerização, conforme pode ser visto na Figura 3. (BENHAM; MCDANIEL, 1999; PEACOCK, 2000)

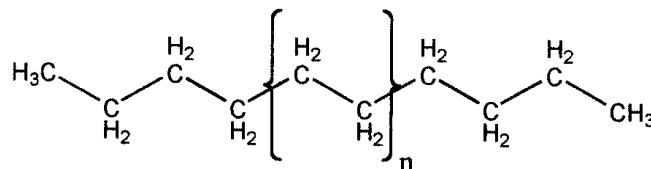


Figura 3 - Estrutura química do PE.

(PEACOCK, 2000)

Entre os tipos de polietilenos, o PEAD é considerado um polímero predominantemente linear, representado esquematicamente na Figura 4, sendo seu principal método de obtenção a polimerização do etileno por catalisadores de metais de transição em processos de Suspensão, conhecido como *Slurry*, Solução ou Fase Gás. Os sistemas catalíticos multi-sítios mais utilizados mundialmente para a produção de PEAD são o de óxido de cromo e o Ziegler à

base de cloreto de titânio. (BENHAM; MCDANIEL, 1999; MAINKA, 2018; MORANDI; SILVA, 2014)

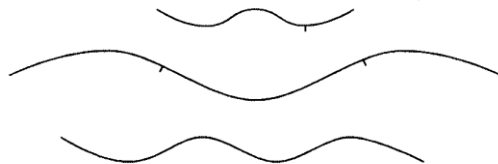


Figura 4 - Representação esquemática da cadeia de PEAD.
(PEACOCK, 2000)

Como característica dessa linearidade tem-se, uma maior eficiência na orientação, no alinhamento e no empacotamento das cadeias, permitindo que as forças intermoleculares (Van Der Waals) possam agir mais intensamente, gerando uma cristalinidade acima de 90 %, o que confere ao PEAD a sua alta densidade, maior que 0.935 g/cm³. (BENHAM; MCDANIEL, 1999; COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003)

Pode-se reduzir a densidade e, portanto, interromper a cristalinidade, caso se adicione ramificações de cadeias curtas (SCB – *Short Chain Branching*), através da copolimerização de alfa-olefinas, como, 1-buteno ou 1-hexeno na cadeia principal do PEAD em baixas concentrações (menor que 5 % da composição total). Como resultado tem-se, por exemplo, o aumento da resistência ao tensofissuramento ambiental (ESCR - *Environmental Stress Cracking Resistance*), devido ao aumento da concentração de moléculas de amarração (*tie-molecules*). (BENHAM; MCDANIEL, 1999; COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003; PEACOCK, 2000; SPALDING; CHATTERJEE, 2017)

Além do SCB, alguns tipos de PEAD também contêm pouquíssima quantidade de ramificações de cadeias longas, talvez de 1 ramificação para cada 10.000 carbonos. Essas ramificações são definidas como sendo longas o suficiente para afetar as propriedades reológicas dos polímeros, que apresentam sensibilidade acima de 140 carbonos. (BENHAM; MCDANIEL, 1999)

As propriedades mecânicas sofrem grande influência da massa molar, do teor de ramificações, da estrutura morfológica e da orientação. A massa molar afeta as propriedades devido, principalmente, ao seu efeito na cinética de cristalização, cristalinidade final e ao caráter morfológico da amostra. Já o aumento no teor de ramificações reduz a cristalinidade e altera as propriedades mecânicas (BENHAM; MCDANIEL, 1999; COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003), conforme pode ser observado na Tabela 1, onde é possível comparar a influência da presença de ramificações sob as propriedades mecânicas de um PEAD altamente linear obtido com catalisador suportado (1 CH₃/1000C) e um PEAD ZN com poucas ramificações (3 CH₃/1000C). Comparando, primeiramente, os dois PEAD altamente linear com IF de 5 e 11 g/10 min, não se observa mudança significativa nas propriedades mecânicas, apesar da diferença no valor de IF, ou seja, da MM. Por outro lado, quando se compara o PEAD linear de IF 5 g/10min com o PEAD com poucas ramificações de IF aproximado (6 g/10min) já se observa uma queda no valor do módulo elástico, de 1550 para 1000 MPa e aumento da resistência ao impacto.

Tabela 1 - Efeito das ramificações sobre as propriedades mecânicas.

(adaptado COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003)

Propriedade	PEAD Linear ~ 1 CH ₃ / 1000 C		PEAD ZN com poucas ramificações ~ 3 CH ₃ / 1000 C	
	5	11	6	0,9
Índice de Fluidez (g/10 min)	5	11	6	0,9
Densidade (g/cm ³)	0,968	0,966	0,970	0,955
Ponto escoamento (MPa)	33	31	29	29
Deformação no ponto escoamento (%)	9	9	20	20
Resistência à tração (MPa)	20	30	22	30
Alongamento máximo (%)	900	990	1000	1000
Módulo elástico (MPa)	1550	1400	1000	900
Resistência ao impacto (kJ/m ²)	9	50	20	30

3.2 Tipos de Catalisadores

A principal diferença entre os tipos de PEAD comerciais existentes no mercado está no tipo do sistema de iniciação de polimerização utilizado. Os catalisadores mais empregados mundialmente para polimerizar a baixas pressões são o Ziegler-Natta e o óxido de cromo. (COUTINHO; MELLO; MARIA, 2003; MCDANIEL, 2010)

O catalisador ZN é amplamente usado na indústria de PEAD. É composto por organoalumínio, como por exemplo, trietilalumínio e tetracloreto de titânio. A massa molar do polímero é controlada através do processo por transferência de cadeia, normalmente com hidrogênio. Geralmente, produz um PEAD com distribuição de massa molar (DMM) intermediária entre o catalisador metaloceno, que produz uma DMM muito estreita e os produzidos com catalisadores óxidos de cromo, que possuem uma DMM mais ampla, conforme observado na Figura 5. Essa diferença na largura da DMM se deve ao número de sítios ativos presentes no catalisador. (BENHAM; MCDANIEL, 1999; MCDANIEL, 2010; MCDANIEL; ROHLFING; BENHAM, 2003; MORANDI; SILVA, 2014)

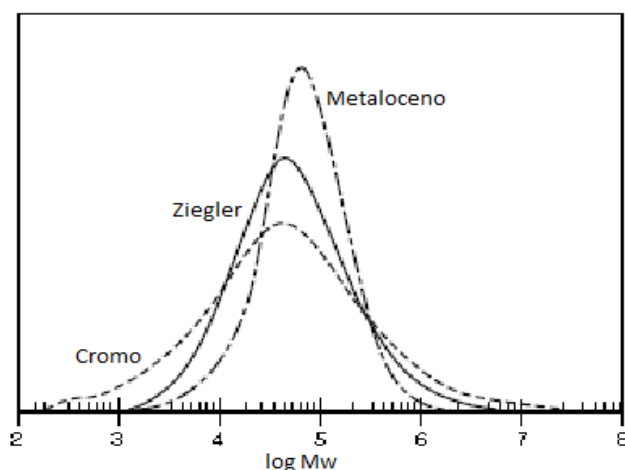


Figura 5 - Distribuição de Massa Molar típica de resinas derivadas de catalisadores metaloceno, Ziegler-Natta e óxido de cromo.

(BENHAM; MCDANIEL, 1999)

Além disso, pode se produzir PEAD com diferentes DMM conhecidos como monomodais ou bimodais. Os bimodais consistem de 2 ou mais modas poliméricas as quais diferem em relação à massa molar e à concentração de ramificações (comonômero), tendo como principal característica aumentar a processabilidade e propriedades mecânicas quando comparados com um monomodal. No processo de bimodais com catalisadores ZN, a maior concentração de SCB ocorre na fração de maior massa molar, devido à adição de comonômeros no segundo reator, enquanto na produção de monomodais os comonômeros adicionados incorporam preferencialmente na fração de baixa massa molar, conforme demonstrado na Figura 6. (ABEDINI; YOUSEFI; KHONAKDAR, 2017; CHENG, 2008; DAFTARIBESHELI, 2009; HUBERT et al., 2001; KNUUTTILA; LEHTINEN; NUMMILA-PAKARINEN, 2004; VERNON; SYED, 2002)

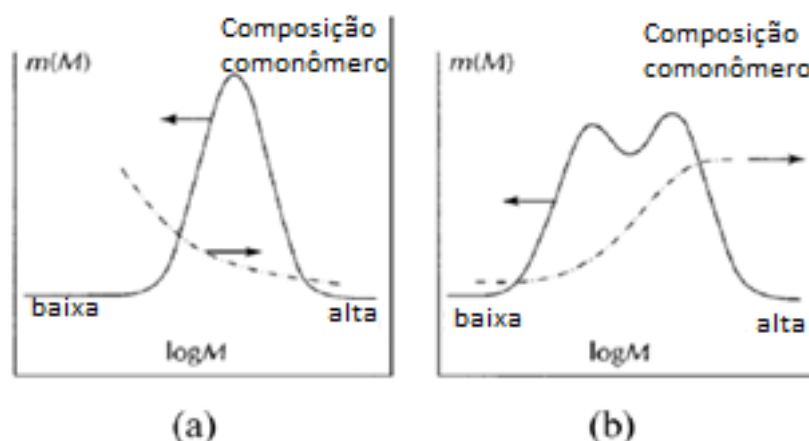


Figura 6 - Distribuição de massa molar com a composição do comonômero e distribuição de SCB para: a) PE monomodal com catalisador ZN; b) PE bimodal com catalisador ZN.

(adaptado CHENG, 2008)

Há também o processo Phillips, que utiliza catalisador a base de óxidos de cromo suportado em sílica ou alumina. O controle da massa molar se dá principalmente pela temperatura da reação, não sendo muito sensível ao hidrogênio como os catalisadores ZN. O catalisador Phillips, em contraste com

os catalisadores Ziegler e metalloceno, é um dos vários catalisadores de polimerização que não contém um alquil ligante inicial a partir do qual cresce a cadeia. Consequentemente, o mecanismo de polimerização requer várias etapas adicionais, que devem preceder a polimerização em si. (MCDANIEL, 2010)

3.3 Processo de Polimerização

Existem diversas tecnologias comerciais para a produção de PEAD, desenvolvidas por diferentes companhias, entre elas podemos destacar o processo em solução, o processo fase gás e o processo em suspensão. As amostras avaliadas neste estudo foram produzidas a partir do processo em suspensão.

A principal diferença entre os processos são as condições de reação. No processo em solução a polimerização ocorre em meio líquido, utilizando um solvente que dissolve o polímero. Já no processo em fase gás, a polimerização ocorre em um reator de leito fluidizado com partículas de polímero e o uso de um gás inerte. (MAINKA, 2018)

No processo em suspensão a polimerização ocorre em meio líquido, utilizando um diluente hidrocarboneto em que o polímero não se dissolve, permanecendo suspenso no meio. O processo pode ser realizado em um reator do tipo tanque agitado ou em um reator tipo *loop*. (MAINKA, 2018; MORANDI; SILVA, 2014)

O processo em suspensão tipo tanque agitado (CSTR - *Continuous Stirred Tank Reactor*) consiste de dois reatores contínuos que podem ser operados em série ou paralelo para produzir polímeros monomodais, com distribuição de massa molar ampla ou estreita, ou bimodais utilizando catalisadores ZN. Existem atualmente no mercado diversas tecnologias para a produção de bimodais, entre elas podemos citar a utilização de alta concentração de hidrogênio no primeiro reator, produzindo polímero de baixa massa molar (MM) e no segundo reator uma menor concentração de hidrogênio, produzindo

polímero de alta massa molar, somado a adição de comonômeros e maior concentração de etileno, conforme representado na Figura 7. (DAFTARIBESHELI, 2009; KNUUTTILA; LEHTINEN; NUMMILA-PAKARINEN, 2004; MAINKA, 2018; VERNON; SYED, 2002)

A mistura de monômero, comonômero, hidrogênio e hexano como diluente, são constantemente alimentadas no reator com pressão entre 5 a 20 bar e temperatura entre 60 a 90 °C, posteriormente a suspensão é separada por centrifugação e o polímero seco. (DAFTARIBESHELI, 2009; MAINKA, 2018; VERNON; SYED, 2002)

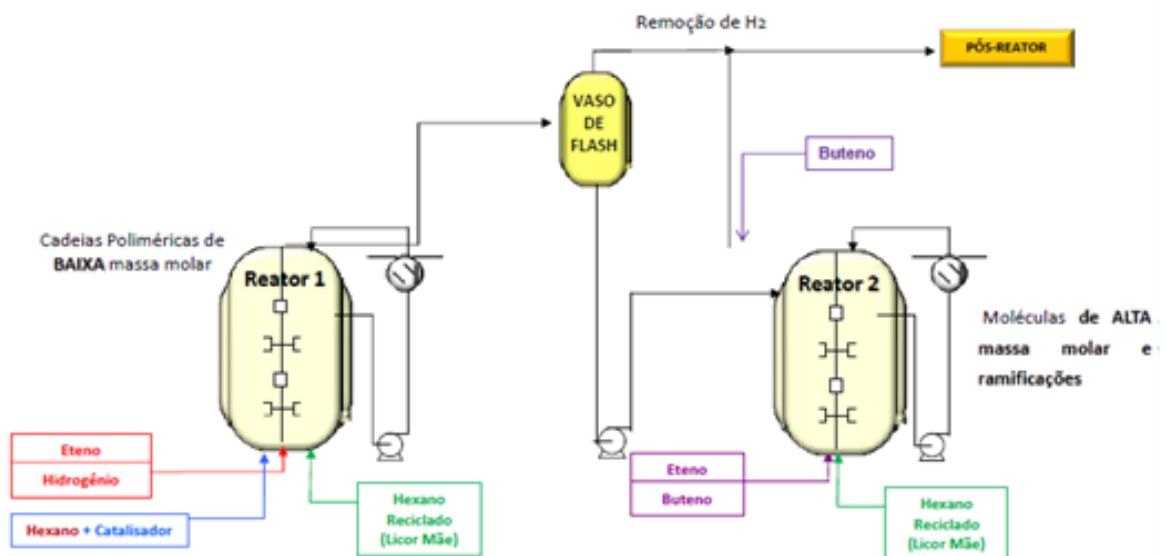


Figura 7 - Reatores tipo tanque agitado - CSTR.

(VERNON; SYED, 2002)

No processo suspensão tipo *loop*, o catalisador suportado, etileno, comonômero e hexeno são injetados em um reator de formato *loop* carregado com diluente isobutano. O reator trabalha com pressão em torno de 40 a 70 bar e temperatura entre 70 a 100 °C. Posteriormente o polímero é separado do solvente e dos monômeros não reagidos e direcionado para uma extrusora. O diluente é recuperado e conduzido de volta ao reator. A conversão de etileno é superior a 95 % e o tempo de residência de cerca de 1 h, conforme representado

na Figura 8. (KNUUTTILA; LEHTINEN; NUMMILA-PAKARINEN, 2004; MCDANIEL, 2010)

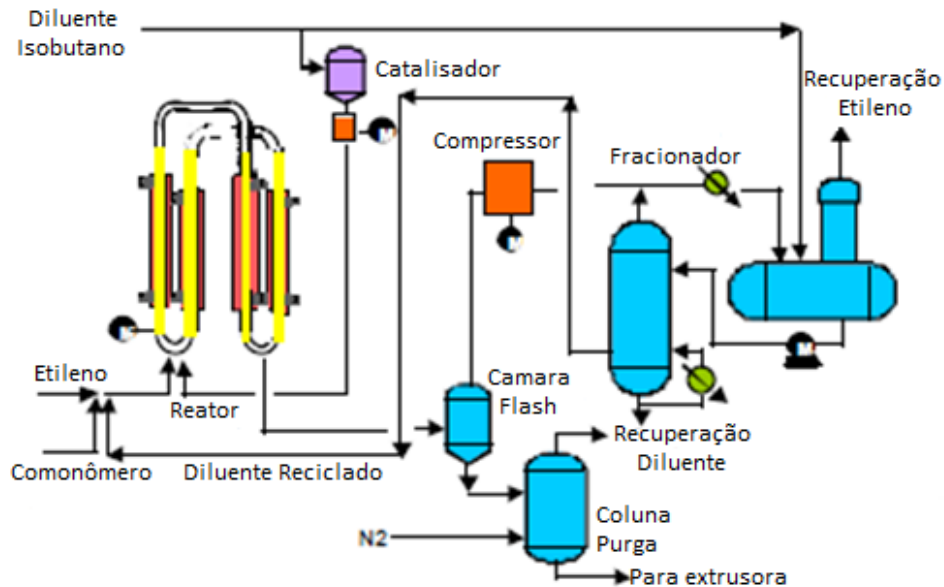


Figura 8 - Reatores tipo *loop*.

(VERNON; SYED, 2002)

3.4 Extrusão Reativa

No processo de extrusão reativa, um polímero é processado através de uma extrusora mono ou dupla rosca onde este reage com um iniciador, como um peróxido, conforme pode ser visto na Figura 9 (MONCADA; HUANG; HORSTMAN, 2016; NIELD; BUDMAN; TZOGANAKIS, 2000). A reação com peróxido é baseada no mecanismo de radicais livres, gerados durante a decomposição térmica do peróxido, que podem atacar as cadeias livres do polietileno fundido, reagindo com este. (KHONAKDAR et al., 2003)

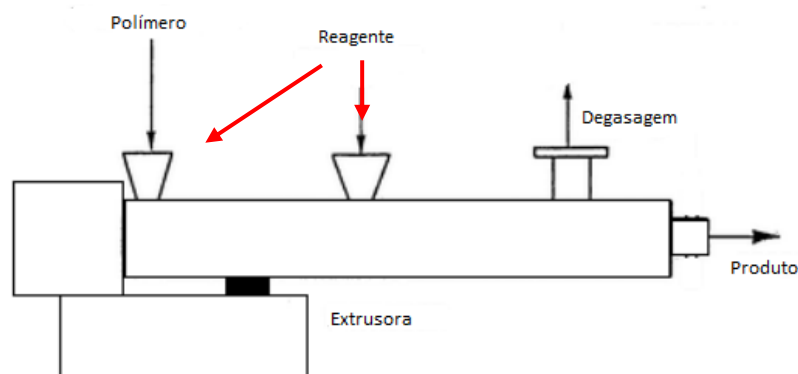


Figura 9 - Diagrama de um processo de extrusão reativa.

(adaptado PARMAR, 2007)

Durante a homólise da molécula do peróxido, os radicais livres abstraem átomos de hidrogênio secundário ou terciário da macromolécula do polietileno gerando macro-radicaís. Esse mecanismo de radicais livres tem dois caminhos: a cisão da cadeia ou a reação de combinação, produzindo ligações em cadeia, como: reticulação, LCB e extensão de cadeia. Esses dois mecanismos ocorrem simultânea e competitivamente, com um dominando em relação ao outro dependendo das condições do experimento, como: temperatura e tempo da reação, a concentração e o tempo de meia-vida do peróxido. Além disso, também é influenciado pela estrutura molecular, como: MM, DMM, presença de carbonos terciários (pontos de ramificação) e insaturações vinil. (BREMNER; RUDIN, 1992; PÉREZ et al., 2002; SANCHES, 2002; SUWANDA; BALKE, 1993a)

HULSE et al., 1981, reportou que polímeros que contêm insaturações vinil reticulam mais rápido e produzem teores de géis mais elevados que polímeros saturados. SAJKIEWICZ; PHILLIPS, (1995), demonstrou que a presença de cadeias ramificadas na molécula do PE afeta a probabilidade de cisão o qual parece depender da concentração inicial de ramificações.

O uso de peróxidos orgânicos em diversos tipos de polietilenos, com a finalidade de gerar cadeias reticuladas, é amplamente discutido por pesquisadores há muitos anos, principalmente em aplicações que requerem o emprego de altas temperaturas durante a vida útil, como por exemplo,

tubulações de água quente, embalagens de alimentos e no recobrimento de fios e cabos (KHONAKDAR et al., 2003; RAMOS et al., 2006). Ou ainda, atuando como gerador de radicais livres para ativar reações de grafitações com anidrido maleico, monômeros ou silanos. (PASSAGLIA; COIAI; AUGIER, 2009). Nestes estudos que visam à geração de cadeias reticuladas, emprega-se maior quantidade de peróxido que varia de 0,5 a 3 % em massa de peróxido no polímero.

Por outro lado, existem poucas publicações que estudam a modificação de PE utilizando baixas concentrações de peróxidos, onde o polietileno modificado ainda é classificado como um termoplástico (PÉREZ et al., 2002; RAMOS et al., 2004), apesar de esses estudos demonstrarem que podem ocorrer mudanças significativas nas propriedades moleculares dos polímeros, como o aumento da massa molar média com o aumento da concentração de peróxido até um ponto crítico, no qual começa a se formar frações de géis insolúveis. (BREMNER; RUDIN, 1990; NIELD; BUDMAN; TZOGANAKIS, 2000; RAMOS et al., 2006; SUWANDA; BALKE, 1993a)

RAMOS et al.(2004), reportou aumento da viscosidade complexa, módulo complexo e da temperatura de cristalização (T_c) em polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) com o aumento da concentração de peróxido de dicumila na concentração de 0 a 0,2 %. PÉREZ et al. (2002) estudou a influência da presença de grupos vinil nas moléculas originais de quatros tipos de PEAD modificados com baixas concentrações de peróxido que resultou no aumento de MM e na DMM. Pesquisadores retratam que um dos efeitos da modificação induzida por peróxidos é a ampliação da DMM que pode ocorrer nas frações de alta massa molar (SUWANDA; BALKE, 1993a), mas também na fração de baixa massa molar, devido à ocorrência de degradação. (LEM; HAN, 1982).

3.5 Ramificações no Polietileno de Alta Densidade

As ramificações na cadeia ocorrem quando o radical terminal responsável pelo crescimento da cadeia abstrai um átomo de hidrogênio de uma cadeia de polietileno pré-existente. O resultado é o término do crescimento no seu local original e a propagação continua em uma nova cadeia. Quando a transferência radical ocorre intramolecularmente resulta em SCB, já a transferência intermolecular dá origem a LCB. A frequência e tipo de ramificações são controlados pelas condições de polimerização. (PEACOCK, 2000)

Na prática, tem sido amplamente aceito que LCB são usualmente da mesma ordem de comprimento que a cadeia principal, influenciando na viscosidade das amostras enquanto SCB contém poucas unidades de repetições e influenciam nas propriedades de cristalização e morfologia dos polímeros. (PARMAR, 2007)

Polietileno produzido com catalisador ZN é usualmente considerado por ter uma arquitetura molecular linear, tendo uma baixa quantidade de ramificações curtas devido à copolimerização com α -olefinas, como 1-buteno e 1-hexeno, porém YU; ROHLFING (2013) verificou a presença de LCB nesses polietilenos. Em contraste, catalisadores Phillips tendem a produzir pequenas quantidades de LCB, ou seja, muitas cadeias não possuem uma cadeia principal linear, mas possuem um formato Y. Isso ocorre devido a insaturação vinila terminal, onde uma cadeia começa a copolimerizar em outra cadeia. A quantidade de LCB presente é aparentemente insignificante, tendo de 0 a 100 ramificações por milhão de átomos de carbono, mas considerando o caso extremo, tem-se 25 % de uma cadeia que pode não ser linear. (MCDANIEL, 2010).

A presença de LCB na cadeia polimérica influencia fortemente o comportamento de fluxo dos polímeros, sendo que algumas aplicações requerem a sua presença e em outras tem efeito negativo quando a concentração é muito alta, como por exemplo, a diminuição do inchamento do *parison* durante extrusão de sopro e diminuição no ESCR, quando comparado a

polietilenos com as mesmas massas molares e produzido com processo equivalente. (BENHAM; MCDANIEL, 1999)

Além disso, uma importante, mas pouco abordada, propriedade do polietileno é o grau de insaturações. A insaturação mais comum ocorre no final da molécula e é conhecida por insaturação vinila terminal. Insaturações vinilideno pendente e vinilideno trans ocorrem usualmente em reações de PE modificado sendo o resultado de reações de degradação e ramificação, conforme representado na Figura 10. Diferenças no tipo e na concentração de insaturações interferem nos mecanismos de degradação do PEAD (cisão, ramificação e reticulação), influenciando na degradação termo-mecânica ocorrida durante os processos de transformação de polímeros. (BREMNER; RUDIN, 1990; SUWANDA; BALKE, 1993a)

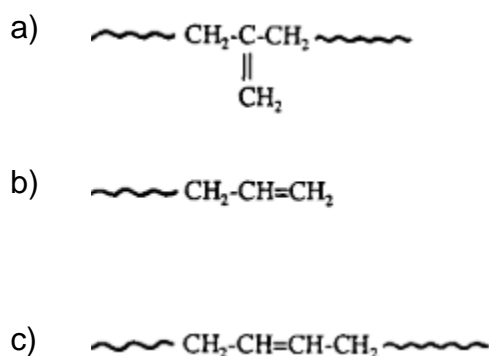


Figura 10 - Tipos de insaturações no PE: a) dupla ligação pendente; b) dupla ligação terminal; c) dupla ligação trans.

(SUWANDA; BALKE, 1993a)

A atribuição de insaturações terminais aumentarem a eficiência de reticulação ou reações de acoplamento tem sido estudada anteriormente por BREMNER; RUDIN, (1990); HULSE et al., (1981), sendo que novas vinilas terminais são produzidas por cisão beta de um radical polimérico secundário, contribuindo para a queda na massa molar ponderal média (M_w), insaturações vinilidenos pendentes são produzidas por cisão de cadeia de um carbono

terciário levando a uma diminuição de LCB e Mw e vinilidenos trans são originados pelo acoplamento de vinila terminal levando a aumento de Mw. O grau de insaturações é usualmente expresso em termos de número de duplas ligações por 1000C e depende do mecanismo de polimerização. (PINHEIRO; CHINELATTO; CANEVAROLO, 2004; SANCHES, 2002; SUWANDA; BALKE, 1993a).

Os pesquisadores CHIRINOS-PADRON et al., (1987), estudaram a degradação oxidativa de PEAD e concluíram que uma diferença de 20 % no grau de insaturações já influencia fortemente o grau de reticulação. PÉREZ et al., (2002) e SUWANDA; BALKE, (1993), verificaram que PEAD's que possuíam maior concentração inicial de grupos vinilas, foram os que apresentaram maior reatividade quando modificados com baixas concentrações de peróxidos, apresentando alterações na estrutura molecular como: aumento de MM ou aumento da DMM com presença de frações de alta massa molar.

3.6 Técnicas de Identificação de Ramificações

Atualmente, os métodos de caracterização de ramificações longas e/ou curtas incluem: ressonância magnética nuclear, cromatografia de permeação em gel (GPC - *Gel Permeation Chromatography*) equipado com triplo detector, espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR- *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) e métodos reológicos. (LIANG et al., 2018; NIELD; BUDMAN; TZOGANAKIS, 2000; PARMAR, 2007)

Estes métodos possuem vantagens e desvantagens, como por exemplo, RMN tem sido utilizada para diagnosticar a quantidade de LCB, mas não consegue distinguir entre ramificações superiores a 6 átomos de carbono. O GPC não é suficiente para classificar as amostras em linear, baixo LCB (normalmente 0,1 LCB/1000C) e alto LCB (1 LCB/1000C), além disso, o GPC com detector de espalhamento de luz apesar de ser um método conhecido para detecção de LCB, não é normalmente sensível o suficiente para detectar baixos níveis de LCB presentes na maioria dos polímeros catalisados com Cr (MAINKA,

2018). Já por reologia, uma ramificação deve ser mais longa que o comprimento crítico de emaranhamento, que para o PE é em torno de 140 carbonos (JANZEN; COLBY, 1999), o que dificulta a completa determinação da DMM de um material baseado somente em reologia. Apesar disso, muitos autores demonstraram que os métodos reológicos, que caracterizam as propriedades viscoelásticas dos polímeros fundidos, são muito sensíveis à presença de ramificações, onde baixas concentrações de LCB já ocasionam o aumento da viscosidade em baixas taxas de cisalhamento e tornam o comportamento pseudoplástico e da elasticidade do fundido mais pronunciado. (BENHAM; MCDANIEL, 1999; LIANG et al., 2018; MAINKA, 2018; NIELD; BUDMAN; TZOGANAKIS, 2000; PARMAR, 2007)

LIANG et al. (2018) modificaram PEAD, em reômetro de torque, através da grafitização com monômeros acrilatos na presença de peróxido (0,1 %). Resultados de FTIR confirmaram a eficiência da grafitização. Medidas de RMN, GPC e reologia revelaram que estruturas com LCB foram formadas e a quantidade de LCB e Mw aumentaram com o aumento da funcionalização do monômero, mas a amostra modificada só com peróxido não apresentou características explícitas da presença de LCB.

NIELD; TZOGANAKIS; BUDMAN (2000) avaliaram resinas de Polietileno de baixa densidade (PEBD) modificadas com baixa concentração de peróxido em processo de extrusão. Os resultados demonstraram uma ampliação da distribuição da massa molar, especialmente nas frações de alta massa molar. Comparações de medidas reológicas e dados de GPC revelaram significativa correlação entre índice de consistência (tempo característico de relaxamento) e Mw.

SHROFF; MAVRIDIS (2001) estudaram a determinação de LCB, em oito PEAD comerciais base cromo e base ZN, por RMN e reologia. Verificaram que através da análise de RMN só foi possível obter informações qualitativas sobre LCB, mas a quantificação forneceu resultados aleatórios e insatisfatórios, inclusive para a amostra de PEAD modificada com peróxido, apesar de várias literaturas demonstrarem a eficiência da técnica em polietilenos polimerizados com catalisadores metallocenos. Por outro lado, foi possível verificar grandes alterações no comportamento reológico, principalmente na viscosidade zero e

consequentemente no índice de LCB reológico, calculado através da Equação 1. É derivado de modo a ser essencialmente independente da MM e DMM.

$$LCBI = \frac{\eta_0^{0,179}}{4,8 ([\eta])} - 1 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

η_0 = viscosidade zero a 190 °C;

$[\eta]$ = viscosidade intrínseca, obtida por GPC através da Equação 2 de Mark-Houwink:

$$[\eta] = KM_v^a \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

$K = 3,63 \times 10^{-4}$

$a = 0,72$ para PE linear ou essencialmente linear

M_v = massa molar viscosimétrica média.

PARMAR (2007), estudou a influência de PEAD virgem e reciclado modificado com peróxido através de análises de reologia, GPC, ESCR e térmicas. Observou que com o aumento da concentração de peróxido a distribuição se desloca para frações de alta massa molar, e o pico máximo da massa diminui. Em concentrações maiores que 0,07 % de peróxido, verificou-se o aumento nas cadeias de alta massa molar, conforme Figura 11. Também constatou aumento da viscosidade e módulo de armazenamento (G') em baixas taxas de cisalhamento. O aumento da concentração de peróxido levou a uma diminuição da cristalinidade e aumento do ESCR.

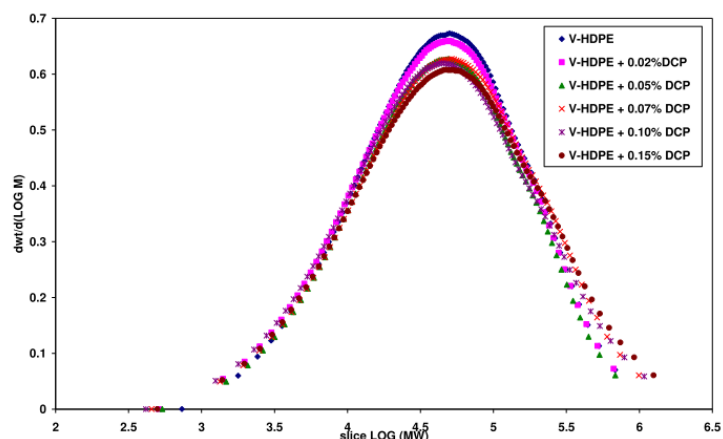


Figura 11 - Distribuição de massa molar para PEAD virgem e PEAD com peróxido.

(PARMAR, 2007)

PÉREZ et al (2002) reportou aumento progressivo no G' , módulo de perda (G'') e viscosidade dinâmica com aumento da concentração de peróxido no processo de modificação de diferentes tipos de PEAD.

BERSTED (1985), estudou a inserção de LCB, através de moldagem por compressão à 190 °C por 15 minutos, no PEAD com uso de baixas concentrações de peróxido de dicumila. Os resultados demonstraram que os resultados de GPC, como M_w e DMM não sofreram mudanças significativas, enquanto é possível observar aumento da viscosidade zero e da Energia de Ativação, com o aumento da concentração de peróxido. A concentração de LCB foi medida via RMN, conforme resultados demonstrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados compilados do trabalho de Bersted, 1985.

Amostra	% peróxido	M_w	$M_w \backslash M_n$	RMN (LCB/1000C) ^a	Ea (kcal/mol)	Viscosidade na $\omega = 0,01$ rad/s (Pa.s)
P0	0	161	6,6	0	5,5	2,1E+05
P1	0,01	177	6,4	0,0103	6,2	1,6E+06
P2	0,02	177	6,9	0,0207	6,3	4,2E+06
P3	0,03	187	6,7	0,0311	7,2	8,1E+06
P4	0,04	185	7,9	0,0415	7,5	4,2E+06
P5	0,05	185	7,7	0,052	7,5	1,2E+07

^a Cálculo de ramificação baseado na suposição que uma ramificação tetrafuncional, ou duas LCBs serão produzidas para cada molécula de peróxido.

4. MATERIAIS E METODOLOGIA

4.1 Materiais

Neste trabalho foram utilizadas duas amostras de PEAD sem aditivação, fornecidas pela Braskem S.A., indicadas para o segmento de sopro e que diferem no tipo de sistema catalítico aplicado, um com base Ziegler-Natta e o outro com base Cromo. Na Tabela 3, estão listadas as propriedades dos polímeros utilizados.

Tabela 3 – Propriedades dos polímeros utilizados.

PEAD	Modalidade	Comonômero	IF (190 °C/10 min)	Densidade (g/cm ³)
base Ziegler-Natta	bimodal	C4	0,43	0,959
base Cromo	monomodal	C6	0,34	0,956

Para a indução de ramificações na cadeia do PEAD foi utilizado peróxido orgânico 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)-hexano, de fórmula molecular representada na Figura 12. É comercializado pela Akzo Nobel com o nome de Trigonox 101[®], sendo indicado pelo fornecedor para processamento de degradação do PP na faixa entre 200 e 250 °C. Possui 11 % de oxigênio ativo e tempo de meia-vida de 2,86 segundos a 220 °C. Foi adicionado nas formulações na concentração de 160 e 260 ppm.

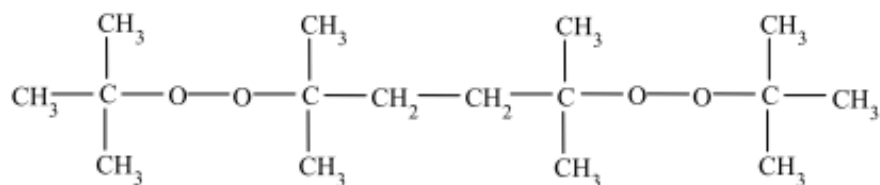


Figura 12 - Representação da cadeia molecular do Trigonox 101®.

(RAMOS et al., 2006)

As seis formulações obtidas foram codificadas de acordo com a base catalítica em ZN ou Cr, respectivo a Ziegler-Natta e Cromo e a concentração de peróxido adicionada, conforme Tabela 4. Para evitar a degradação das amostras durante o processamento na extrusora foi adicionado às formulações 500 ppm de antioxidante primário (AOP), de nome comercial Irganox 1010® e 1000 ppm de antioxidante secundário (AOS), comercializado como Irgafos 168®, ambos produzidos pela empresa BASF.

Tabela 4 - Composição das formulações geradas.

Codificação	Concentração peróxido (ppm)	AOP (ppm)	AOS (ppm)
ZN	0	500	1000
ZN 160	160	500	1000
ZN 260	260	500	1000
Cr	0	500	1000
Cr 160	160	500	1000
Cr 260	260	500	1000

4.2 Preparação das amostras

A extrusão reativa das amostras com o peróxido foi realizada em numa extrusora dupla rosca da marca Coperion modelo ZSK-26, utilizando os

parâmetros mencionados na Tabela 5. As roscas possuem diâmetro de 26 mm e L/D 40, sendo corrotantes e interpenetrantes. O tempo de residência do processamento foi em torno de 36 s, sendo obtido no final 10 kg de cada amostra.

Tabela 5 - Condições de processamento das amostras de PEAD.

Parâmetros Processamento	Valor
Zona 1 (°C)	60
Zona 2 (°C)	190
Zona 3 (°C)	190
Zona 4 (°C)	200
Zona 5 (°C)	200
Zona 6 (°C)	210
Zona 7 (°C)	220
Zona 8 (°C)	220
Cabeçote (°C)	210
Massa (°C)	228
Rotação rosca (rpm)	400
Vazão (kg/h)	25

4.3 Caracterização

Para a caracterização das amostras avaliadas, as análises foram divididas em dois grupos de testes: estruturais e mecânicas mostradas no fluxograma da Figura 13.

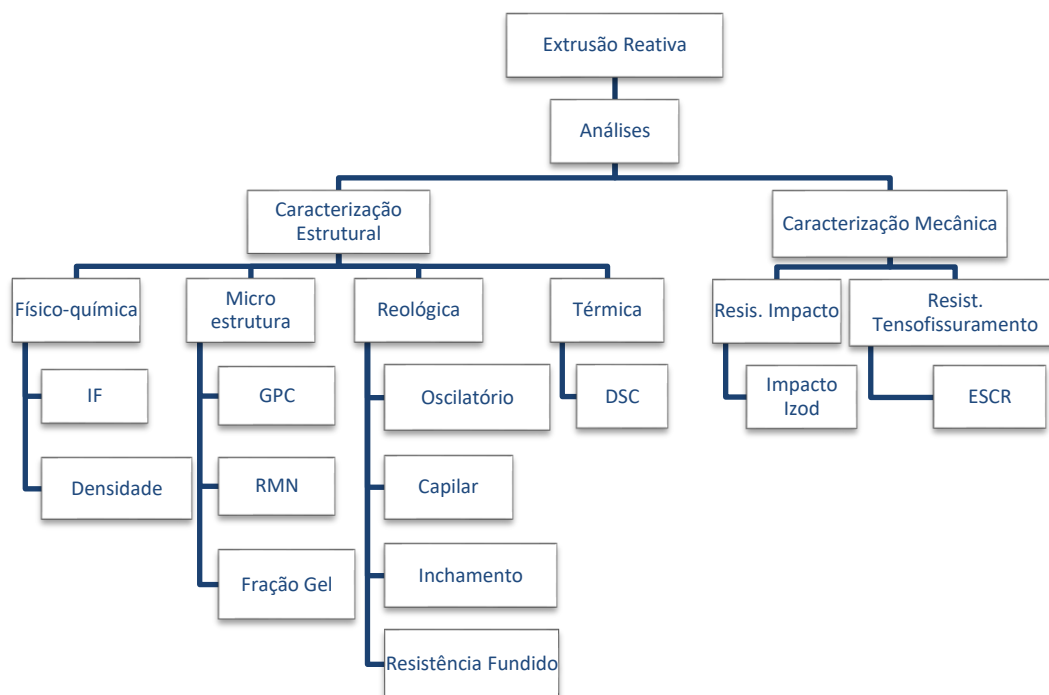


Figura 13 - Fluxograma da caracterização das amostras analisadas.

4.4 Densidade por Deslocamento de Líquido

Grânulos das amostras foram prensados em placas de 3 mm em prensa hidráulica a 190 °C e posteriormente resfriados a taxa de 15 ± 2 °C/min. As placas foram acondicionadas em sala climatizada na temperatura de 23 ± 2 °C e 50 ± 10 % de umidade relativa por um período de no mínimo 40 h. A análise de densidade foi conduzida em uma balança de deslocamento de líquido modelo Toyo Seiki Densimetry H, de acordo com a norma ASTM D792– Anexo 1 (ASTM D792-13, 2013), em triplicata.

4.5 Determinação do índice de Fluidez do Fundido (MFI)

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D1238 (ASTM D1238-13, 2013), utilizando um plastômetro INSTRON CEAST, modelo MF30. As análises foram realizadas diretamente nos grânulos obtidos da extrusão, onde a amostra é compactada dentro de um barril a $190 \pm 0,2$ °C e mantida até fusão, posteriormente o material é extrudado sob carga de 2,16 kg, através de um capilar com dimensões específicas e sua massa coletada e expressa em g/10 min. O teste foi realizado em duplicata.

4.6 Reometria Rotacional

As propriedades viscoelásticas como: viscosidade complexa (η^*), G' , G'' e o tan delta, também conhecido como coeficiente de amortecimento e se dá pela razão entre o G'' e o G' , foram obtidas em experimentos de fluxo cisalhante oscilatório de pequena amplitude em um reômetro rotacional de placas paralelas da TA Instruments, modelo DHR3, com diâmetro das placas paralelas de 25 mm e gap entre placas de 1 mm de acordo com a norma ASTM D4440 (ASTM D4440-15, 2015). Análise preliminar de varredura de tensão foi conduzida para determinar a região de viscoelasticidade linear. As medidas de varredura de frequência foram realizadas em atmosfera de nitrogênio para evitar a degradação das amostras na temperatura de 200 °C, frequência angular de 0,01 a 100 Hz e tensão de 100 Pa. Os corpos de prova foram confeccionados via prensagem a 190 °C, pressão de 400 kgf/cm² durante 2 min para obtenção de corpos de prova com diâmetro de 25 mm e espessura de 3 mm. O ensaio foi realizado em duplicata.

A viscosidade zero (η_0) foi determinada através da extrapolação da curva de viscosidade para baixas taxas de cisalhamento, através do modelo matemático de Cross, conforme Equação 3.

$$|\eta^*| = \frac{\eta_0}{1 + (\tau\omega)^a} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

η^* = magnitude escalar da viscosidade complexa;

η_0 = viscosidade na taxa de cisalhamento igual a zero;

ω = frequência angular;

a = parâmetro que é inversamente relacionado à amplitude da transição do comportamento newtoniano para o da lei de potência;

τ_η = é o tempo característico de relaxamento viscoso;

Para o cálculo de energia de ativação (E_a), realizou-se a análise de varredura de frequência em 3 temperaturas (180, 200 e 220°C). Nesta metodologia a E_a é a soma das E_a horizontal (E_H) e E_a vertical (E_V), conforme Equação 4:

$$E_a = E_H + E_V \quad \text{Eq. 4}$$

As E_a , E_H e E_V são calculadas pelo fator de deslocamento, conforme equação de Arrhenius:

$$a_T = \left[\frac{E_H}{R} \left(\frac{1}{T+273} - \frac{1}{T_0+273} \right) \right];$$

representa o deslocamento da curva de tan delta na direção horizontal, estando relacionado com a presença de ramificações;

$$b_T = \left[\frac{E_V}{R} \left(\frac{1}{T+273} - \frac{1}{T_0+273} \right) \right];$$

o deslocamento da curva de G' na direção vertical e está relacionado com a variação de densidade do fundido;

Onde:

R : constante universal dos gases (8,314472 J/mol.K.);

T_0 : temperatura de referência (neste caso, 200 °C).

4.7 Reometria Capilar

O propósito da análise de reometria capilar é verificar a resposta reológica de polímeros fundidos em altas taxas de cisalhamento, como as encontradas durante o processamento e também determinar as instabilidades do fundido, como fratura do fundido e pele de cação (*sharkskin*) (PEACOCK, 2000). O polímero fundido dentro de um barril aquecido é empurrado através de um capilar com dimensões conhecidas, pela imposição de pressão exercida por um pistão. A análise foi realizada a 200 °C com capilar de 2 mm de diâmetro e razão de L/D de 20 em um reômetro capilar Göttfert, modelo Rheo-tester 2000, conforme norma ASTM D3835. (ASTM D3835-16, 2016). O ensaio foi realizado em triplicata.

4.8 Inchamento do Extrudado

Durante o processamento, o polímero é submetido a altas taxas de cisalhamento, que geram o desemaranhamento das cadeias poliméricas. Ao sair pela matriz, as cadeias tendem a voltar ao seu estado emaranhado, termodinamicamente mais estável, o que gera o inchamento do extrudado, ou seja, o aumento do diâmetro do polímero fundido ao sair da extrusora, em relação ao diâmetro da matriz do equipamento. O inchamento é uma propriedade relacionada com a natureza viscoelástica do polímero fundido, mais especificadamente, a sua “memória” em recuperar a deformação após remoção da tensão. É um dos fenômenos de maior influência para o processo de sopro, já que influencia na espessura da parede do *parison* formado. (DEN DOELDER; KOOPMANS, 2008).

A análise foi realizada em um reômetro capilar Göttfert modelo Rheo-tester 2000, acoplado a um sensor de medição da espessura a laser localizado a 50 mm da saída do capilar. O teste foi realizado em duplicata a 190 °C, com capilar de diâmetro de 2 mm e comprimento de 20 mm e taxa de cisalhamento

de 100 s^{-1} , conforme norma ISO 11443 (ISO 11443-14, 2014). O cálculo do inchamento é dado em percentual, conforme Equação 5.

$$\text{Inchamento do extrudado (\%)} = \frac{D_e - D_c}{D_c} \times 100 \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

D_e = diâmetro filamento polimérico extrudado

D_c = diâmetro do capilar

4.9 Resistência do Fundido – Método Fiber Spinning

A extensibilidade de polímeros fundidos é de grande importância em processos como fiação de fibras, moldagem por sopro e extrusão de filmes soprados fornecendo a razão máxima de estiro que um filamento fundido pode suportar até romper ou apresentar uma espessura reduzida instável. Para medição da resistência a extensão não isotérmica, é patenteada pela Göttfert uma medida relativa, através do método de fiação em fibras (fiber spinning) e definida como resistência do fundido. Essa medida representa a tensão máxima que pode ser aplicada no polímero fundido antes de romper ou rasgar. (GOTTFERT, [s.d.]; PARMAR, 2007; WAGNER et al., 2002).

No ensaio, conforme a Figura 14, um filamento polimérico é extrudado através de um capilar que posteriormente é puxado sob deformação alongacional controlada onde é medida a força máxima necessária para provocar a ruptura do filamento, a uma dada velocidade de puxamento. A resistência do fundido e a extensibilidade foram obtidas em um equipamento Rheotens modelo 71.97 da Göttfert, acoplado a uma extrusora monorosca Haake, de acordo com a norma ISO 16790 (ISO 16790-05, 2005). As condições

experimentais utilizadas foram: temperatura de extrusão de 190 °C, rotação da rosca de 5 rpm e capilar com 2 mm de diâmetro e 20 mm de comprimento. A distância entre as roldanas foi de 1,6 mm e aceleração de 60 mm²/s. Como resultado foi obtido uma média de 10 leituras.



Figura 14 - Equipamento de Resistência do Fundido, Rheotens, acoplado na saída de uma extrusora.

(GOTTFERT, [s.d.])

4.10 Determinação da Fração Gel

Para avaliar se ocorreu reticulação na cadeia do PE, resultante da extrusão reativa com peróxido, foi determinado o teor de fração insolúvel (fração gel) em xileno, baseado na Norma ASTM D2765 (ASTM D2765-16, 2016). Amostras coletadas do banho aquecido foram pesadas e imersas em xileno em ebulição por 8 h. Após a extração, as amostras foram removidas, lavadas com xileno, secas e pesadas novamente e calculado o percentual de géis conforme Equação 6. O teste foi realizado em duplicata.

$$Teor_{gel} = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Onde:

m_f = massa final

m_i = massa inicial

4.11 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC)

As massas molares (M_n , M_w , M_z) e a polidispersão (M_w/M_n) das amostras foram obtidas através de GPC. As análises foram realizadas no equipamento GPC-IR da Polymer Char, composto por três detectores: infravermelho (IR5), viscosímetro (VIS), ambos da Polymer Char e espalhamento de luz (LS) da Wyatt. Foi usado um conjunto de quatro colunas de leito misto Tosoh com diâmetro médio do poro de 13 μm e limite de exclusão menor que 4×10^8 Da e uma pré-coluna de 5 μm , também da Tosoh. Foi utilizado como solvente o 1,2,4-triclorobenzeno grau HPLC estabilizado com 0,1 g/L de BHT. Foram injetados 200 μL de amostra com concentração de 1 mg/mL a um fluxo de 1 mL/min e temperatura de 140 °C. O teste foi realizado em duplicata

4.12 Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 e Hidrogênio (RMN)

Os experimentos de RMN-13C e 1H foram adquiridos em um sistema Bruker Avance III-HD 500 (125 MHz para 13C), equipado com uma sonda resfriada com hélio gasoso (10K), a 120 °C. As amostras foram preparadas em soluções de triclorobenzeno (TCB) e tetracloroetano deuterado (TCE-d) (80/20 % v/v) em tubos de 10 mm. A sequência utilizada foi de pulso de 30° para 13C

seguido por aquisição de 2,15 s e relaxação de 10 s (maior que 5T1); o desacoplador 1H foi ligado tanto na aquisição quanto na relaxação.

4.13 Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC)

Para a caracterização das propriedades térmicas, como temperatura de fusão (T_m), T_c e grau de cristalinidade (X_c) das amostras, foi utilizado um DSC modelo Q2000 da TA Instruments, de acordo com a norma ASTM D3418 (ASTM D3418-15, 2015). A amostra com massa de 6 ± 1 mg foi aquecida na faixa de temperatura de -20 a 200 °C a uma taxa de 10 °C/min e mantida nessa temperatura por 5 min, apagando sua história térmica. Em seguida é resfriada a uma taxa de -10 °C/min e aquecida novamente. A T_m foi obtida no segundo aquecimento. Neste mesmo equipamento foi avaliada também a cinética de cristalização isotérmica a 125 °C. O teste foi realizado em duplicata.

4.14 Resistência ao Impacto Izod

Para a caracterização das propriedades de impacto foi utilizado o ensaio tipo Izod especificado pela norma ASTM D256 – Método A (ASTM D256-10, 2018), a 23 °C, num equipamento Ceast modelo Resil Impactor utilizando corpos de prova entalhados em entalhadeira Ceast. Os corpos de prova possuem dimensões de: $3,2 (\pm 0,2) \times 12,7 (\pm 0,2) \times 64$ mm, respectivos à espessura, largura e comprimento, sendo o resultado a média de 10 ensaios. As amostras foram acondicionadas por 48 h antes do ensaio à temperatura de 23 ± 2 °C e umidade de 50 ± 10 %.

4.15 Resistência ao Tensofissuramento (ESCR)

A análise de ESCR está associada com a resistência apresentada por um polímero no que se refere a uma falha prematura em condições normais de serviço, quando submetido a uma baixa carga de tensão. Este teste é conduzido na presença de um surfactante aquecido e o tempo até a falha é monitorado (ENDRES, 2004; MCDANIEL, 2010). As falhas que originam o tensofissuramento ambiental (ESC - *Environmental Stress Cracking*) estão associadas à fluência sob baixa tensão e longos períodos, os quais são acelerados pela presença de certos agentes químicos. (FODOR; LAMBORN; DESLAURIERS, 2018)

A resistência ao tensofissuramento foi medida através do método das tiras dobradas (*bent strip test*). Este método consiste em colocar amostras curvadas de polietileno, contendo imperfeições controladas (entalhes), em contato com um agente tensoativo específico. Uma vez que os corpos de prova são arqueados para a análise, o material está submetido à deformação constante.

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D1693 e foi seguida a condição B do teste, recomendada para PE com densidade acima de 0,925 g/cm³ (ASTM D1693-15, 2015). Neste teste 10 corpos-de-prova com dimensões de 38 ± 2,5 mm (c) x 13 ± 0,3 mm (l) x 1,9 ± 0,6 mm de espessura são entalhados para obter uma fissura padronizada em uma das faces entre 0,30 e 0,40 mm. As tiras, após o entalhe, são dobradas e inseridas em tubos de ensaio preenchido com tensoativo, uma solução a 10 e 100 % em volume de Igepal CO-630 (nonilfenol etoxilado). A Figura 15 apresenta a organização dos corpos de prova dentro do tubo. O tubo é acondicionado em um banho de silicone com temperatura de 50 °C.

Os corpos de prova foram manualmente inspecionados periodicamente, buscando-se fissura na superfície destes. O teste foi dado como encerrado quando todos os corpos de prova apresentaram falha. O resultado é o tempo, em horas, no qual existe probabilidade de falha em 50 % dos corpos de prova (F50). Este valor é obtido por regressão linear da curva traçada a partir dos tempos de falha (h) e probabilidades de falha (%), ambos em escala logarítmica.

Os dados foram plotados em um gráfico de probabilidade logarítmica, com as horas na escala logarítmica e percentual de falha (porcentagem de corpos de prova que falharam em determinado tempo) na escala de probabilidade. Obteve-se a melhor linha reta para designação do F_p , onde p é a porcentagem de espécies que falharam. O resultado do teste corresponde ao tempo de falha F_{50} das amostras, que é o tempo estimado em que 50% dos corpos de prova falham.

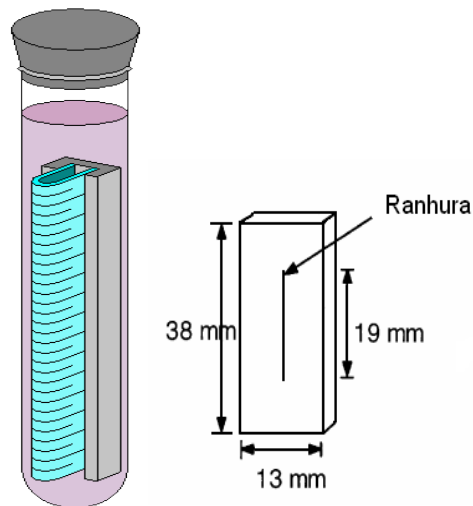


Figura 15 - Ilustração de um tubo de ESCR com as tiras dobradas e do corpo de prova.

(adaptado LAVOIE; BUENO, 2000)

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados das análises realizadas, agrupando por características para melhor interpretação em: propriedades físico-químicas, comportamento reológico, caracterização estrutural, propriedades térmicas e propriedades mecânicas.

5.1 Extrusão Reativa

Durante o processamento das amostras na extrusora foi monitorada a pressão na matriz, conforme Figura 16. Alterações nos valores desses parâmetros podem sinalizar se ocorreu alguma reação reativa durante o processamento. É possível verificar um acréscimo da pressão da extrusora com o aumento da concentração de peróxido. Esse aumento estaria indicando que ocorreu modificação na estrutura do polímero, como formação de cadeias ramificadas ou reticuladas que poderia resultar em um aumento da massa molar e conseqüentemente influenciaria na processabilidade das amostras analisadas.

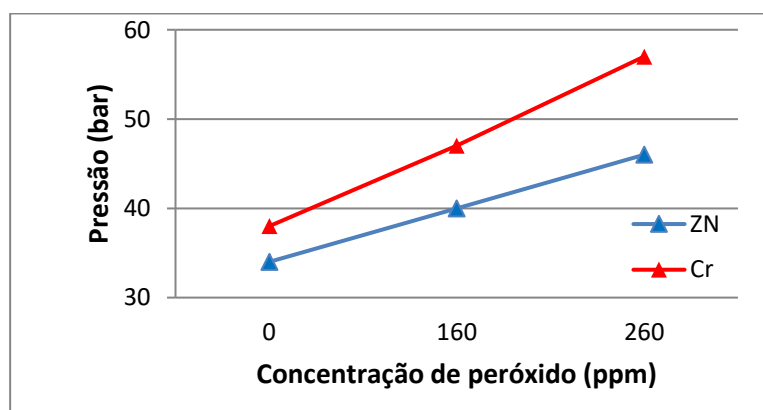


Figura 16 - Influência da concentração de peróxido na pressão da matriz da extrusora para as amostras base cromo e base ZN.

TANG et al., 1989, estudando o efeito da temperatura durante o processamento de PEBDL com peróxido, observaram o aumento da pressão na matriz com o aumento da concentração de peróxido até 260 °C e atribuíram esse comportamento ao domínio da reação de reticulação gerada durante a extrusão reativa.

5.2 Propriedades Físico-químicas

Os resultados de densidade e índice de fluidez das amostras analisadas são apresentados na Tabela 6, onde observa-se uma diminuição do valor da densidade e do IF com a adição de peróxido, o que poderia justificar o aumento da pressão da matriz verificada durante a extrusão reativa. Na Figura 17 é possível acompanhar o decaimento do valor de IF e observar que este comportamento é mais pronunciado para as amostras base Cr, chegando a uma redução de até 95 %, do que para as amostras base ZN, onde a queda é de até 72 %. Este fato pode estar relacionado com a maior concentração de insaturações vinila terminal presentes em resinas provenientes de catalisadores cromo, o qual favorece reações de crescimento de cadeias e reticulação. (MCDANIEL, 2010; MCDANIEL; ROHLFING; BENHAM, 2003)

Tabela 6 - Resultados de densidade e IFs das amostras analisadas.

Amostra	Densidade (g/cm ³)	IF (g/10min)
ZN	0,9593 ± 0,0001	0,43 ± 0,00
ZN 160	0,9567 ± 0,0001	0,18 ± 0,00
ZN 260	0,9582 ± 0,0002	0,12 ± 0,01
Cr	0,9563 ± 0,0004	0,34 ± 0,01
Cr 160	0,9528 ± 0,0003	0,06 ± 0,00
Cr 260	0,9533 ± 0,0002	0,02 ± 0,00

A diminuição do IF e da densidade pode representar um indicativo de aumento da massa molar média das cadeias (diminuição do IF), provavelmente pelo enxerto de algumas ramificações, aumentando o espaçamento entre as cadeias, que resulta em diminuição nas forças secundárias e resultando no decréscimo da densidade. Além disso, a queda acentuada do valor de IF pode ser um indicativo da continuidade da reação de modificação com o peróxido, ocorrida dentro do barril aquecido do plastômetro. KHONAKDAR et al., (2003), também verificaram a diminuição da densidade com o aumento da concentração de peróxido dicumila, atribuindo esse comportamento à diminuição da cristalinidade e do aumento de volume livre, como resultado do processo de reticulação.

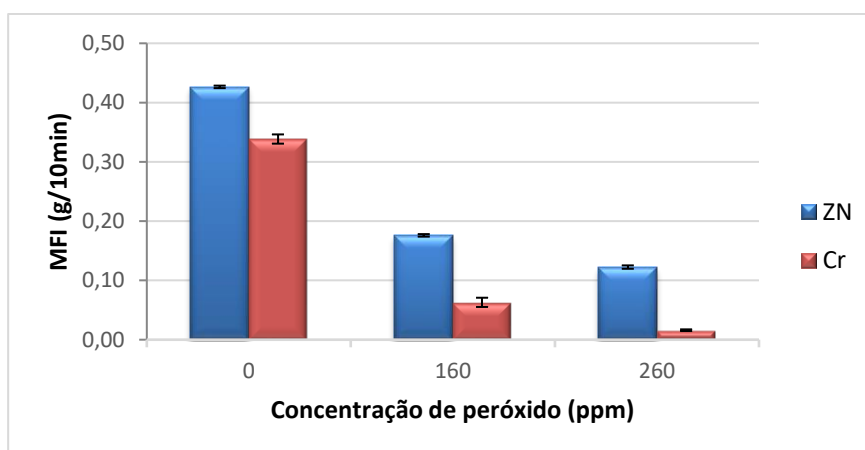


Figura 17- Resultado de IF em relação à concentração de peróxido.

5.3 Caracterização Estrutural

Para verificar se durante a extrusão reativa do PEAD com o peróxido ocorreu à formação de estruturas reticuladas, foi avaliada a solubilidade em xileno das amostras ZN 260 e Cr 260, visto que elas possuem o maior teor de peróxido. Como resultado, verificou-se que não foi gerada fração insolúvel, ou seja, a quantidade de peróxido utilizado não foi suficiente para gerar uma rede tridimensional, insolúvel, entre as cadeias do PEAD.

LEM; HAN, (1982), não verificaram a formação de géis nas amostras de PEAD com 0,05 e 0,1 % de peróxido dicumila e RAMOS et al., (2004) também observaram que a quantidade de material insolúvel foi negligenciável, nas amostras de PEBDL com até 0,2 % de dicumila. NIU et al., (2016), reportaram que resultados reológicos indicam que existe uma concentração de gel crítica, em torno de 2000 ppm de Trigonox 101[®] no PEAD, sendo que, abaixo desse valor predominou a decomposição do peróxido introduzindo LCB e acima, desenvolveu-se uma possível rede reticulada.

Para verificar se ocorreu formação de LCB durante a extrusão reativa foi realizada a análise de RMN-¹³C e ¹H das amostras puras e com a concentração de 260 ppm de peróxido. De acordo com os resultados apresentados na Tabela 7, foi possível verificar o teor de comonômero presente na estrutura do PEAD, através da análise de ¹³C e também a presença de insaturações vinila terminal, vinilideno pendente e vinilideno trans através de ¹H, sendo que, a concentração de insaturações vinila terminal na amostra base Cr é maior do que na amostra ZN.

Tabela 7 – Microestrutura do polímero em função dos resultados de RMN -¹³C e ¹H.

Amostra	Teor Comonômero (%)	Teor Vinila Terminal por 1000 C	Teor Vinilideno Pendente por 1000 C	Teor Vinilideno Trans por 1000 C	Teor Cis por 1000 C
ZN	0,3	0,08	0,01	0,01	0,00
ZN 260	0,4	0,06	0,03	0,01	0,00
Cr	0,7	0,84	0,01	0,02	0,00
Cr 260	0,6	0,69	0,01	0,03	0,00

Pode-se observar uma queda na concentração de insaturações vinila terminal com a presença de peróxido tanto para a amostra base ZN quanto para a Cr. Além disso, nas amostras base ZN, verifica-se também o aumento da concentração de vinilideno pendente. Tendo como base que as insaturações

vinilideno pendente são produzidas por cisão de cadeia, conforme retratado por BREMNER; RUDIN, (1990); HULSE et al., (1981); SUWANDA; BALKE, (1993b), o aumento da sua concentração poderia resultar numa diminuição de MM e LCB.

Por outro lado, quando se observa a influência da adição de peróxido na amostra base Cr, nota-se uma queda de insaturações vinila terminal e do aumento de insaturações vinilideno trans. Esse comportamento pode ser resultado de reações de acoplamento de insaturações vinilas terminais, produzindo então insaturações trans, favorecendo assim as reações de crescimento de cadeia e conseqüentemente levando a um aumento de massa molar. (BREMNER; RUDIN, 1990; KUROKI; SAWAGUCHI; NIIKUNI, 1983; PÉREZ et al., 2002; SUWANDA; BALKE, 1993b)

Não foi identificada presença de LCB nas amostras, nem mesmo nas amostras com 260 ppm de peróxido. Muitos pesquisadores, como MCDANIEL; ROHLFING; BENHAM, (2003); SHROFF; MAVRIDIS, (2001), retratam a dificuldade de detectar baixos teores de LCB via RMN e destacam que esta técnica é mais sensível para PE polimerizados com catalisadores metallocenos. BREMNER; RUDIN, (1995), verificaram maior concentração de LCB no PEAD virgem do que nas amostras com peróxido e atribuiu esse comportamento ao predomínio de reações de cisão das ramificações.

Os cromatogramas de distribuição de massa molar das amostras antes e depois da modificação com peróxido são apresentados nas Figuras 18 e 19-a e 19-b e os respectivos valores calculados de massas molares médias e de polidispersão são apresentados na Tabela 8. Na Figura 18, podemos verificar a diferença da distribuição da massa molar entre os PE base ZN e base Cr utilizados neste trabalho. A amostra ZN apresenta uma maior polidispersão com destaque para a fração de alta massa molar e maior MM do que a amostra polimerizada com catalisador Cr, sendo esse comportamento resultado de sua natureza bimodal.

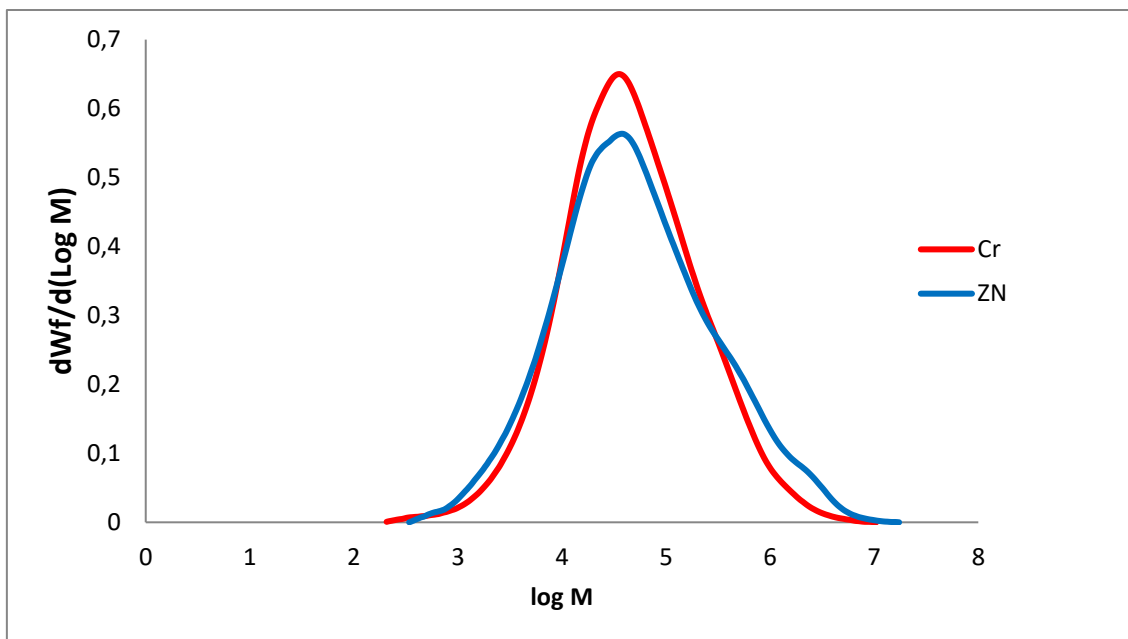


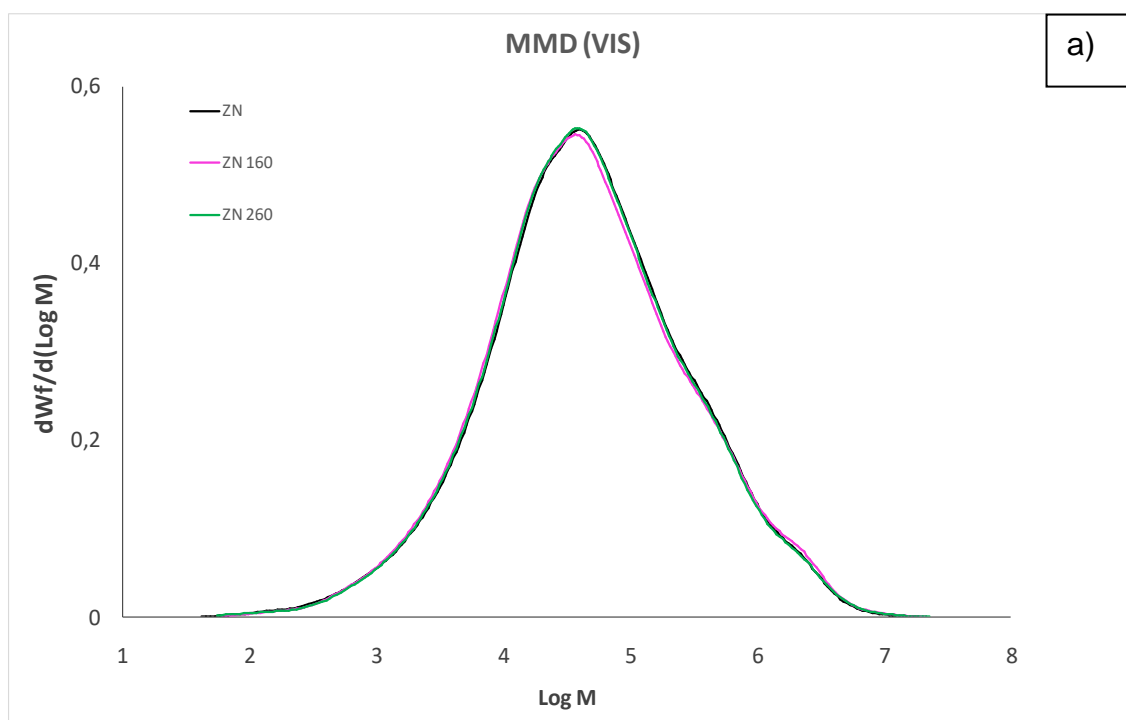
Figura 18 - Distribuição de massa molar das amostras Cr e ZN obtidas por GPC.

De acordo com os cromatogramas, representados nas Figuras 19-a e 19-b, das amostras modificadas com peróxido, verifica-se uma tendência no acréscimo de M_w com o aumento da concentração de peróxido, sendo esse comportamento mais acentuado para as amostras base Cr. Também se observa que a distribuição é progressivamente deslocada em direção a frações de alta massa molar e a altura do pico tende a diminuir com a adição de peróxido quando a resina base é proveniente de catalisador cromo. Este comportamento pode estar relacionado a maior concentração de grupos vinil presentes na amostra base Cr do que na amostra base ZN reportado por RMN, uma vez que as insaturações vinilas favorecem as reações de crescimento de cadeia. Trabalhos de PARMAR, (2007), PÉREZ et al., (2002) e WOOD-ADAMS et al., (2000), retratam essa diferença com destaque para os PEAD provenientes de catalisadores Phillips.

Tabela 8 - Valores de massas molares e polidispersão das amostras analisadas por GPC.

Amostra	Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	Mw / Mn	LCBf / 1000TC avg
ZN	220900	7900	28,1	0,0096
ZN 160	230900	8100	28,4	0,0121
ZN 260	223400	8100	27,7	0,0085
Cr	181300	15300	11,9	0,0008
Cr 160	194600	14000	13,9	0,0019
Cr 260	207300	15600	13,3	0,0035

Também considerando que por RMN, verificou-se maior concentração de insaturações vinilideno pendente, que indicam presença de reações de cisão de cadeia, nas amostras provenientes de catalisadores ZN, os resultados de Mw demonstram que, durante a extrusão reativa das amostras com peróxido, reações de acoplamento e cisão competiram entre si, sendo que prevaleceu as reações de extensão de cadeias.



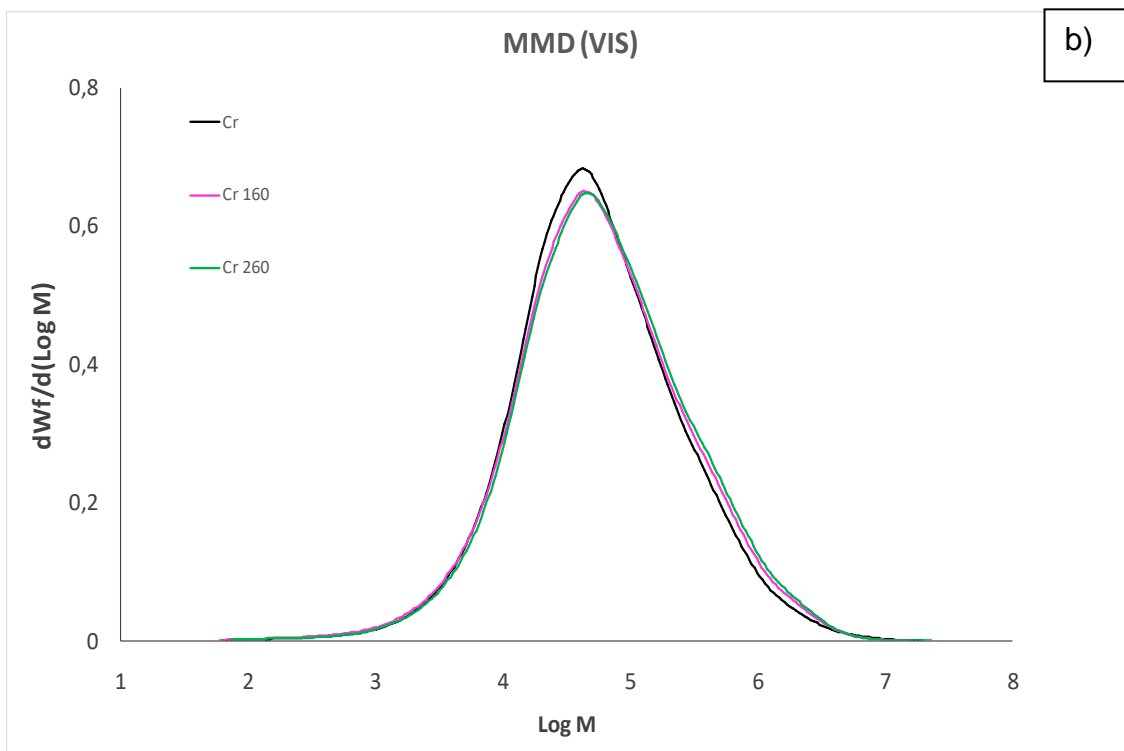


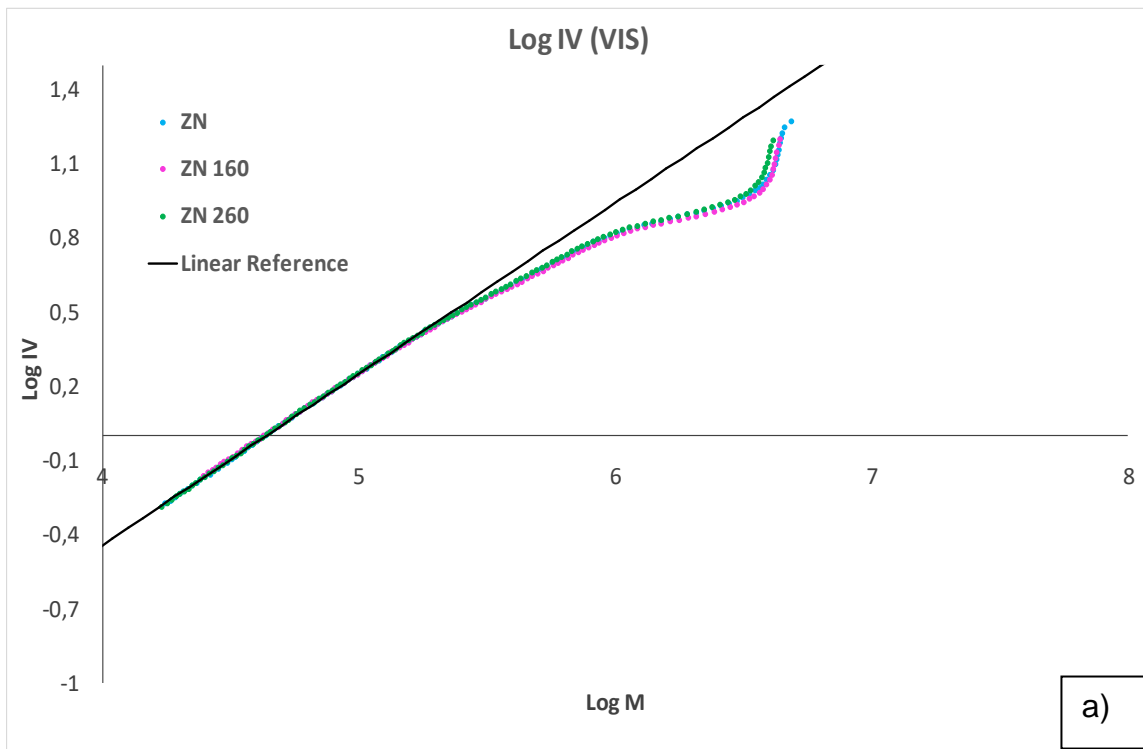
Figura 19 - Distribuição de massa molar das amostras obtidas por GPC: a) base ZN e b) base Cr.

LEM; HAN, (1982), observaram que toda a curva de DMM do PEAD foi deslocada para as altas massas molares após a reação com peróxido, indicando que as cadeias são estendidas na presença de radicais livres e poucas dissociações de cadeias C-C tiveram lugar.

PÉREZ et al., (2002), verificaram que PEAD modificados com peróxidos, que possuíam maior concentração inicial de insaturações vinilas apresentaram uma DMM mais ampla e deslocada para frações de alta massa, já em PEAD com baixa concentração de insaturações vinilas não se observa diferenças significativas nos resultados de GPC.

De acordo com SHROFF; MAVRIDIS, (1995), a presença de baixos níveis de LCB em um polímero linear altera drasticamente a maioria das medidas de polidispersão por reologia, enquanto não aparece qualquer alteração detectável na DMM obtida utilizando um cromatógrafo de permeação em gel.

As Figuras 20-a e 20-b mostram a relação da viscosidade intrínseca versus a massa molar e pode ser usada para descrever a estrutura molecular do polímero, sendo que, teoricamente para um polímero linear essa relação deve ser linear. (PARMAR, 2007) Observa-se que todas as amostras interceptam a curva da referência linear em baixa massa molar e exibem maior desvio na região de maior massa molar indicando presença de LCB, inclusive as amostras de PEAD puras, que embora sejam consideradas lineares, também possuem LCB em sua estrutura, corroborando com os resultados reportados por MCDANIEL; ROHLFING; BENHAM, (2003) e YU; ROHLFING, (2013).



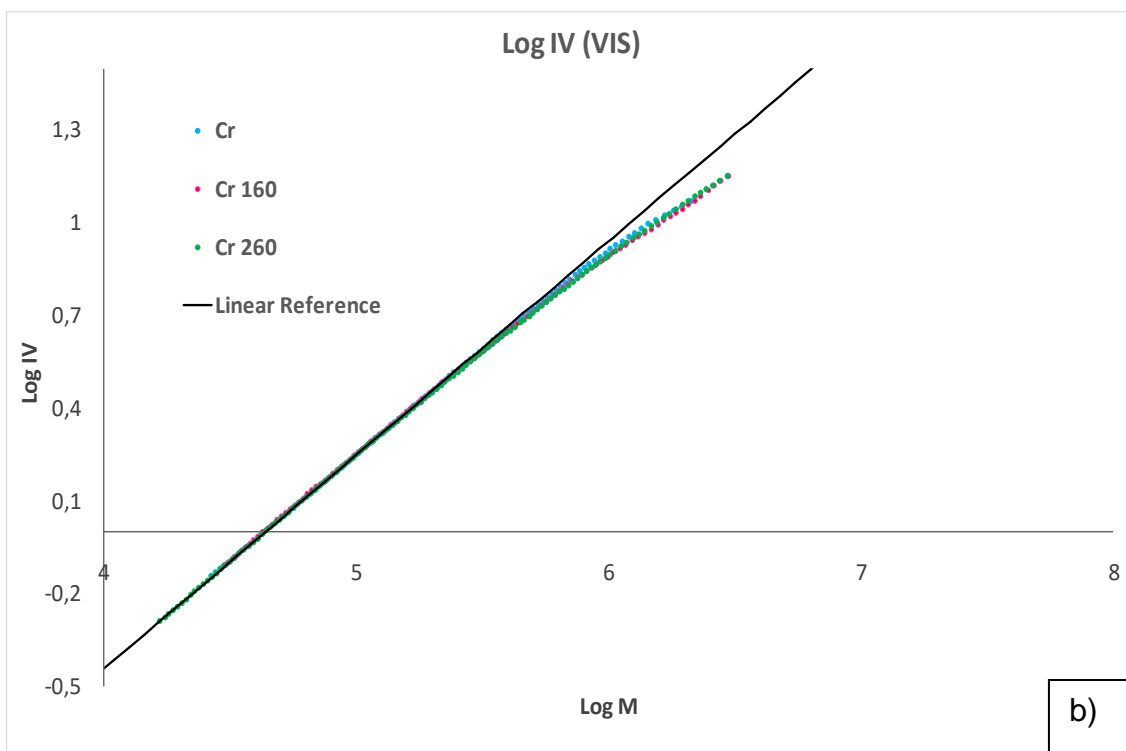


Figura 20 - Curvas de viscosidade intrínseca versus massa molar das amostras analisadas: a) base ZN e b) base Cr.

Além disso, verifica-se que, os maiores desvios são para as amostras base ZN, indicando maior índice de LCB do que as amostras base Cr, conforme resultados reportados na Tabela 8. Apesar disso, essa técnica não foi sensível para verificar diferenças de LCB's entre as amostras sem modificação e as modificadas com 160 e 260 ppm de peróxido.

5.4 Propriedades Reológicas

A característica reológica dos polímeros fundidos depende fortemente da estrutura molecular, mais especificamente da MM, DMM e LCB e, por isso, é uma propriedade extensamente discutida na literatura para correlacionar o comportamento reológico com a arquitetura molecular do polímero. (SHROFF; MAVRIDIS, 1995)

O comportamento reológico, na região de viscoelasticidade linear, foi caracterizado através da análise de varredura de frequência, conforme Figuras 21-a e 21-b, respectivos a amostras base Zn e base Cr. É possível verificar um aumento da viscosidade, principalmente em baixas taxas de cisalhamento, quando se compara as curvas das amostras com peróxido em relação à amostra sem peróxido. Também se observa que, quanto maior a concentração de peróxido maior a pseudoplasticidade da amostra, indicada pelo acentuado decaimento da curva de viscosidade. Conforme já retratado em outros trabalhos, a pseudoplasticidade está associada à distribuição de massa molar mais ampla ou com maior grau de LCB (ARIAWAN et al., 2001). Resinas com LCB apresentam maior sensibilidade a taxa de cisalhamento do que as lineares, devido às moléculas ramificadas possuírem um perfil molecular mais compacto em altas taxas de cisalhamento, e conseqüentemente, menor probabilidade de emaranharem, favorecendo o fluxo durante o processamento (MCDANIEL, 2010; PEACOCK, 2000). No processo de sopro esse comportamento de alta viscosidade em baixa taxa de cisalhamento reduz a probabilidade do *parison* ceder antes do molde fechar em seu entorno. (SPALDING; CHATTERJEE, 2017)

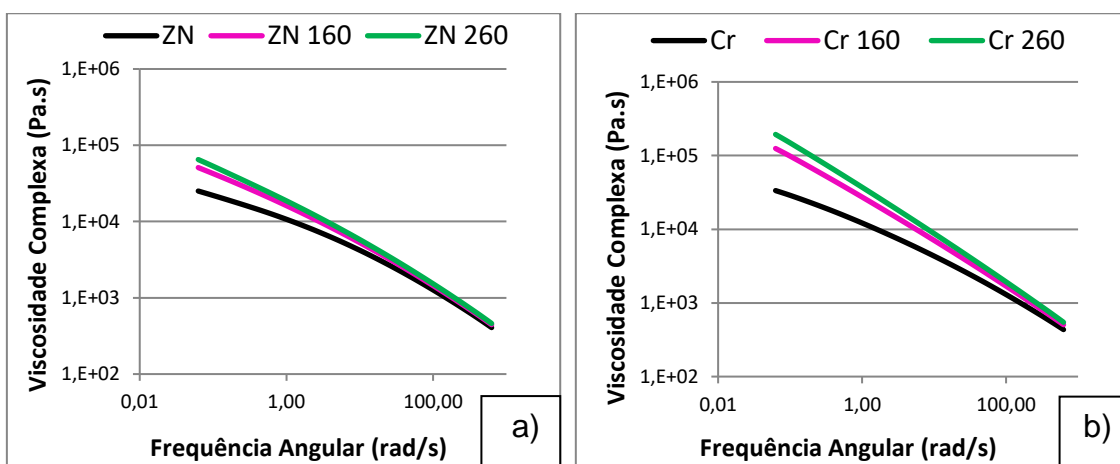


Figura 21 - Curvas de viscosidade Complexa x Frequência angular das amostras a) base Zn e b) base Cr.

Analisando todas as amostras, foram comparados os valores de viscosidade complexa na taxa de cisalhamento de $0,06 \text{ s}^{-1}$, conforme pode ser

visto na Figura 22. É possível verificar que a amostra Cr possui uma maior viscosidade em baixas taxas quando comparado com a amostra ZN e que esse aumento da viscosidade com a adição de peróxido é mais pronunciado nas amostras base Cr.

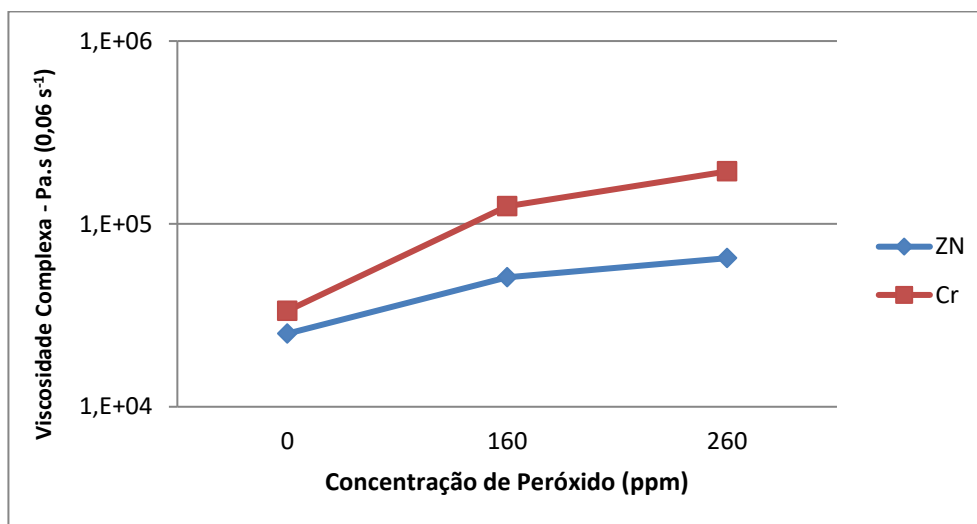


Figura 22 - Valor de viscosidade complexa na taxa de 0,06 s⁻¹ versus a concentração de peróxido.

Este comportamento do aumento da viscosidade mais pronunciada para as amostras base Cr pode estar associado com a sua natureza catalítica. Isto ocorre, porque os catalisadores óxido de cromo podem deixar grupos vinil terminal na cadeia do polímero, e estes grupos podem se tornar monômeros em outra cadeia em crescimento, favorecendo a reação com peróxido e gerando LCB (MCDANIEL, 2010; MCDANIEL; ROHLFING; BENHAM, 2003). Resultado esse em conformidade com os dados de RMN, da maior modificação visualizada no cromatograma por GPC e na alteração acentuada dos resultados de IF, retratado na Tabela 6.

Nas Figuras 23 e 24, pode-se observar a influência da adição de peróxido nas propriedades viscoelásticas, como G' e o Tan Delta. Sabe-se que o comportamento elástico é tão importante quanto o comportamento viscoso dos polímeros fundidos durante o processamento, sendo que informações

relacionadas ao comportamento elástico fornecem um melhor entendimento sobre o comportamento molecular do polímero durante o fluxo. (BRETAS; D'ÁVILA, 2010; LEM; HAN, 1982)

Observa-se na Figuras 23-a e 23-b, o aumento de G' em baixas taxas de cisalhamento com o aumento da concentração de peróxido para todas as amostras independentemente do tipo de catalisador utilizado. A elasticidade é fortemente dependente da estrutura molecular, como ramificações e DMM, ou seja, o aumento de uma dessas características estruturais, explicaria o aumento na elasticidade. (RAMOS et al., 2004)

De acordo com MCDANIEL, (2010), a presença de LCB pode resultar no aumento de emaranhamentos, ocasionando o aumento da elasticidade do polímero fundido. Isto ocorre porque as ramificações atuam como pontos de ancoragem, diminuindo a relaxação das cadeias durante o fluxo em baixas taxas de cisalhamento, tornando o material mais viscoso.

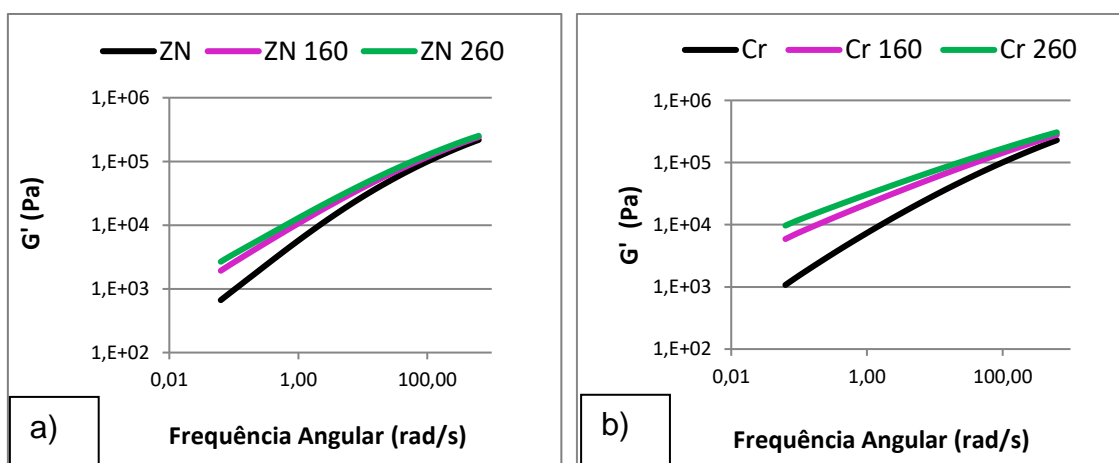


Figura 23 - Curvas de G' versus frequência angular para as amostras: a) base ZN e b) base Cr.

PARMAR, (2007), também verificou o aumento de G' em baixas frequências com a adição de peróxido e atribuiu esse comportamento ao fato que polímeros ramificados possuem um maior espectro de relaxação quando comparados com polímeros lineares, que possuem um rápido espectro de

relaxação da cadeia principal, o que favorece a capacidade de estocar energia ao invés de dissipar e, portanto, aumentando o G' .

Inversamente ao comportamento de G' , a diminuição no valor de tan delta versus o módulo complexo está associada ao aumento da elasticidade do polímero, conforme observado na Figuras 24-a e 24-b. Tan delta é menor quanto maior a polidispersão, sendo muito sensível à presença de LCB ou ampliação da DMM. (PARMAR, 2007)

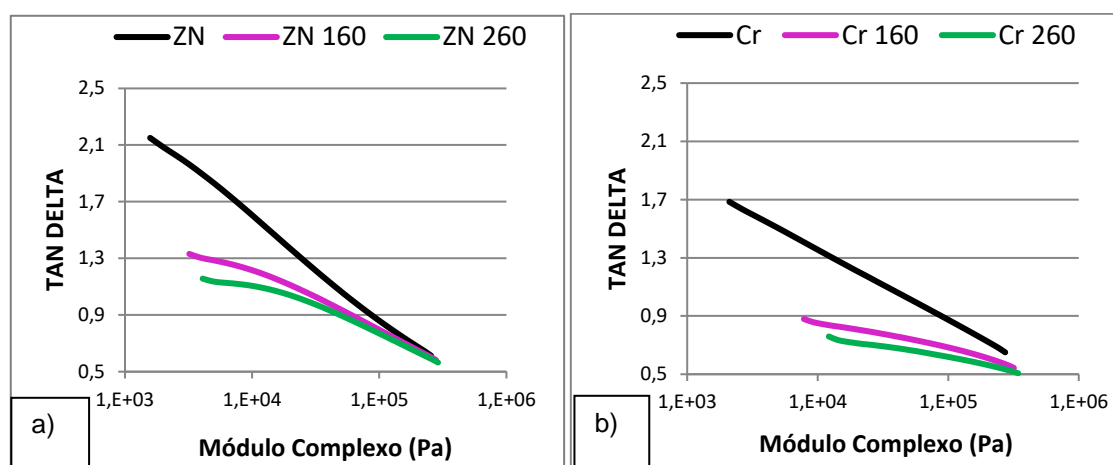


Figura 24 - Curvas de Tan delta versus módulo complexo para as amostras: a) base ZN e b) base Cr.

É amplamente aceito na literatura que reologia é muito sensível a mudanças na DMM (MCDANIEL; ROHLFING; BENHAM, 2003; PARMAR, 2007; RAMOS et al., 2006), sendo que muitas dessas publicações propõem diversos cálculos reológicos para medir a polidispersão. SHROFF; MAVRIDIS, (1995), pesquisou muitas dessas metodologias de forma crítica e apontou suas limitações, além de propor outras novas medidas que superassem essas limitações. Entre elas, podemos citar a medida ER (índice de elasticidade), representada na Equação 7 e que utiliza dados viscoelásticos lineares de G' e G'' em um range de frequência de 0,0158 - 400 rad/s. O valor de G'' deve ser correspondente a baixas frequência, visto que frações de alta massa molar são

refletidas neste range de frequência. É independente de MM e temperatura da medida, mas é influenciado por DMM com frações de alta massa molar e/ou LCB.

$$ER = C_1 \times G' \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

C_1 = constante de normalização. Para poliolefinas = $1,781 \times 10^{-3}$.

G' = valor de G' quando $G'' = 5000$ Pa, o que correspondente a baixas frequências. Se necessário, extrapolação da curva é possível, usando dados até duas décadas de frequência mais baixa.

Através do cálculo de ER, foi determinada a polidispersão das amostras, conforme Tabela 9, sendo possível verificar o aumento de ER com o aumento da concentração de peróxido, o que indica uma ampliação da DMM com tendência a maiores frações de alta massa molar. RAMOS et al., (2004), também verificaram o incremento de ER com a maior concentração de peróxido em PEBDL e atribuíram esse comportamento ao aumento da fração de alta massa molar.

Nota-se também, que as resinas sem peróxidos já apresentam algum indício de frações de alta massa molar ou LCB, visto que, no trabalho de SHROFF; MAVRIDIS, (2001), quando estudou amostras de PEAD com peróxidos, o ER do PEAD virgem resultou em um valor de 0,48. Este valor está bem abaixo do valor encontrado para as resinas virgens desse trabalho, 4,98 para a amostra ZN e 6,09 para a Cr, o que é um indício da presença de LCB nas amostras de PEAD consideradas como lineares, conforme também verificado nos resultados de GPC, mostrados anteriormente.

Tabela 9 - Valores de ER, LCBI, Ea e η_0 calculados para as amostras analisadas.

Amostra	ER*	LCBI*	Ea (kJ/mol)	η_0 (Pa.s)
ZN	4,98	0,69	30,3	42.253
ZN 160	7,04	0,82	30,2	133.213
ZN 260	7,92	0,90	44,2	202.970
Cr	6,09	0,83	26,8	78.127
Cr 160	10,07	1,16	61,1	692.046
Cr 260	10,68	1,26	76,7	1.359.660

* dados obtidos a partir de análises realizadas a 200 °C.

O acréscimo nos resultados de LCBI, Ea e η_0 , também apresentados na Tabela 9, demonstram um aumento de LCB com a adição de peróxido, sendo muito mais pronunciada nas amostras base cromo. Como o LCBI é independente de MM e DMM, é muito mais sensível para quantificar baixos níveis de LCB do que o valor de ER, já que baixos níveis de LCB aumentam a viscosidade zero.

Os valores de Ea para os PEAD's puros estão de acordo com a faixa de valores reportados anteriormente para polietilenos lineares (PÉREZ et al., 2002), com a adição de peróxido se observa um acréscimo do valor de Ea demonstrando, em conjunto com os demais resultados reológicos, que as amostras apresentam um comportamento característico de estruturas moleculares complexas, similar a estrutura ramificada de um PEBD, o qual possui Ea em torno de 55,3 kJ/mol. Já nas amostras Cr 160 e Cr 260, onde esse valor é muito superior a Ea sugere uma estrutura muito mais complexa que pode ser do tipo ramificações em ramificações. BERSTED, (1985) e PÉREZ et al., (2002) também verificaram o aumento de Ea e η_0 com a adição de peróxido.

Para verificar o comportamento das amostras sobre altas taxas de cisalhamento, reproduzindo assim o cenário encontrado durante o processamento dos polímeros, foi realizada análise de reometria capilar, conforme Figuras 25-a e 25-b.

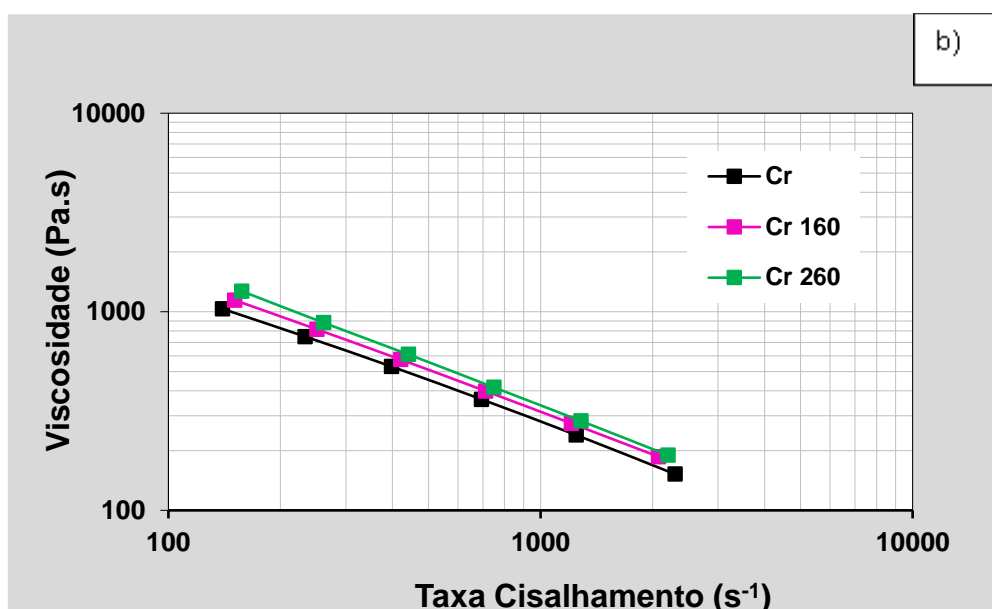
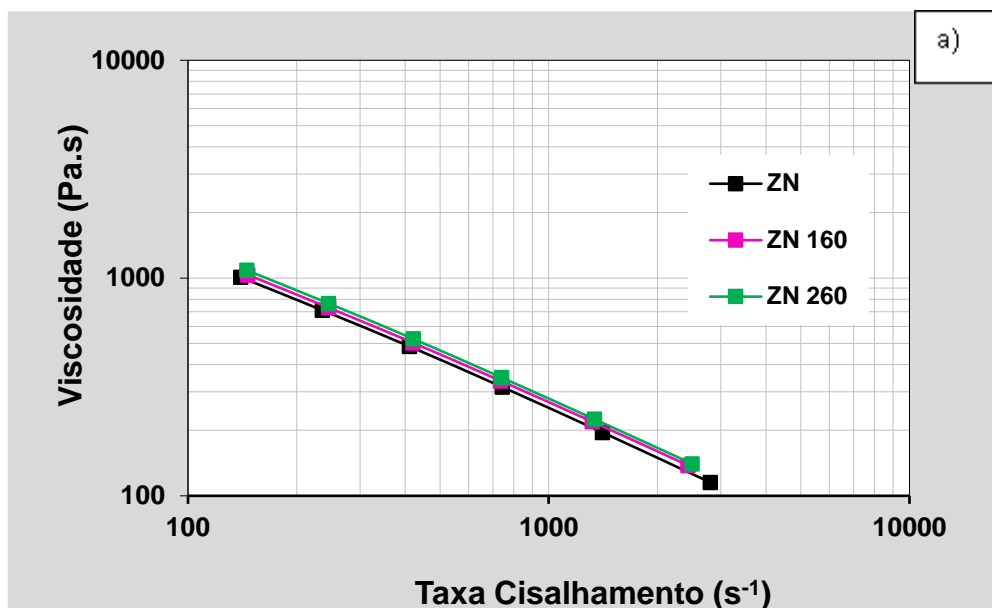


Figura 25 - Curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as amostras a) base ZN e b) base Cr.

Observa-se que em altas taxas de cisalhamento não ocorre mudança significativa na viscosidade das amostras base ZN com a adição de peróxido. Já para as amostras base Cr, observa-se um aumento, sendo que na amostra Cr 260 esse aumento é de 22 % em relação à viscosidade da amostra Cr. Nota-se também que a adição de peróxido não influenciou na taxa de cisalhamento onde

ocorre a fratura de fundido, representado no gráfico pelo último ponto da curva. A fratura do fundido ocorreu em torno de 4200 s^{-1} para todas as amostras.

KIM; YANG, 1999, estudando o efeito da modificação de PEBDL com peróxido verificou que com o aumento da concentração a fratura do fundido ocorreu em maiores taxas de cisalhamento quando comparado com o PEBDL puro e atribuiu esse comportamento ao aumento da fração de alta massa molar.

De acordo com os resultados da análise de inchamento não foi observada variação significativa no valor do inchamento entre as amostras analisadas, visto que a incerteza da análise é de 3,5 %, conforme descrito na Tabela 10. Apesar disso, os resultados mostram uma tendência a diminuir o inchamento com o aumento da dosagem de peróxido. O estudo da propriedade de inchamento do extrudado dos polímeros é amplamente discutido na literatura, sendo controversa sua relação com a concentração de LCB e ramificações. MCDANIEL; ROHLFING; BENHAM, (2003), estudando a influência de LCB em PEAD Phillips cromo, verificaram que o inchamento diminuiu com o aumento da concentração de peróxido e atribuíram esse comportamento à presença de cadeias curtas, mas muito ramificadas, que resultam em menor alongamento seguido pela contração das cadeias.

Tabela 10 - Valores de Inchamento do Extrudado das amostras analisadas.

Amostra	Inchamento do Extrudado (%)
ZN	150 ± 1
ZN 160	148 ± 1
ZN 260	146 ± 1
Cr	151 ± 1
Cr 160	149 ± 1
Cr 260	149 ± 1
<i>Incerteza (%)</i>	<i>3,5</i>

Sabe-se que o inchamento do extrudado é um processo de recuperação elástica e por isso é esperado que o aumento da elasticidade (G') resulte no

aumento do inchamento do extrudado, mas essa relação não é tão evidente assim, visto que o inchamento é dependente do tempo. Aplicando certo *stress* no polímero, a orientação e o alinhamento de cadeias com diferentes comprimentos serão diferentes. A orientação de cadeias maiores tende a ser maior, mas pode levar mais tempo até alcançar o inchamento final. Já a presença de cadeias menores no polímero acelera o inchamento das cadeias longas, atuando como um lubrificante do processo. (DEN DOELDER; KOOPMANS, 2008)

ZHU; S.Q.WANG, (2004), verificaram que não é evidente o valor de inchamento do extrudado medido diretamente do fluxo capilar e propõe uma nova fórmula, inspirada no tempo de relaxamento e concluí que poucas quantidades de LCB já aumentam o inchamento.

MCDANIEL, (2010), reporta que altos níveis de LCB são associados com baixo inchamento do *parison*, o qual é controlado pelo tempo de relaxação do polímero, devido à memória do *stress* sofrido pelo polímero e seu subsequente relaxamento.

Um importante parâmetro de processabilidade para polímeros que sofrem uma deformação elongacional durante sua moldagem é a resistência do fundido. A Figuras 26-a e 26-b mostra a relação entre a força máxima de estiro versus a razão máxima de puxamento, conhecida como extensibilidade, obtida para as amostras modificadas com peróxido. Verifica-se um aumento da resistência do fundido com a maior concentração de peróxido, o que indica a presença de ramificações entrelaçadas, que dificultam a orientação das macromoléculas na direção do fluxo elongacional (LA MANTIA; ACIERNO, 1985). Esse aumento é bem significativo nas amostras Cr 160 e Cr 260, sendo condizente com os altos valores calculados de ER, LCBI, Ea e η_0 e que indicam a presença de LCB ou frações de alta massa molar.

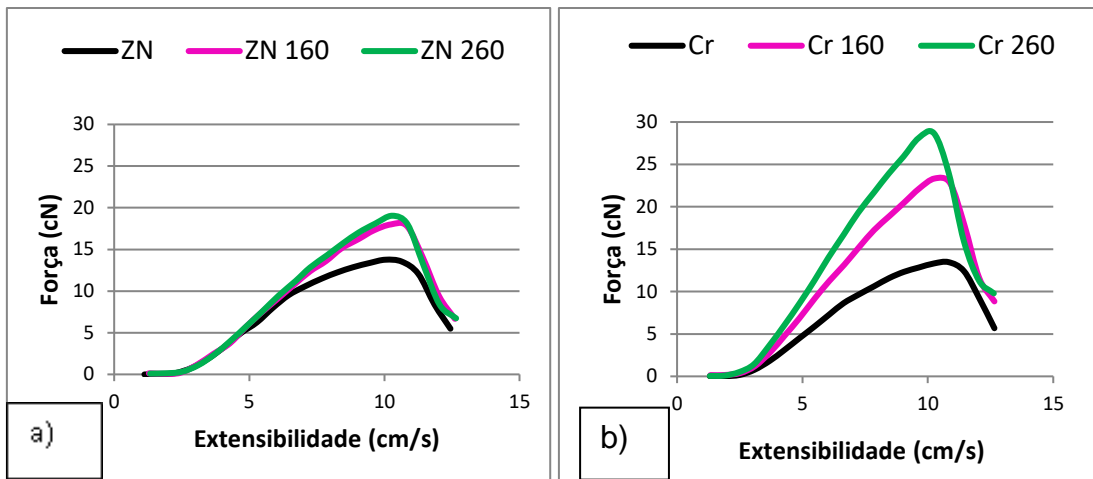


Figura 26- Curvas de Força máxima x extensibilidade das amostras a) base ZN e b) base Cr.

ROCHA et al., (2015), também verificaram o aumento da resistência do fundido do PEAD com o aumento da concentração de peróxido e atribuíram esse comportamento ao aumento da concentração de moléculas de massa molecular mais alta e/ou introdução de LCB.

5.5 Propriedades Térmicas

A Tabela 11 apresenta os valores de temperatura de fusão (T_m), T_c , entalpia de fusão (ΔH_m) e o grau de cristalinidade correspondentes ao segundo aquecimento, determinados por DSC. Não foram observadas alterações nos valores das temperaturas de fusão e de cristalização das amostras modificadas com peróxido em relação aos PEAD's puros.

Tabela 11 - Resultados de X_c , T_m , T_c e ΔH_m das amostras analisadas por DSC.

Amostra	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_m (°C)	T_c (°C)
ZN	219	76	132	119
ZN 160	208	73	132	120
ZN 260	208	72	132	120
Cr	226	79	132	119
Cr 160	193	68	131	121
Cr 260	183	64	131	120
<i>Incerteza (%)</i>	<i>13</i>	<i>13</i>	<i>0,8</i>	<i>0,4</i>

Por outro lado, observa-se uma tendência à diminuição na entalpia de fusão e no percentual de cristalinidade com a adição de peróxido, principalmente para as amostras base Cr, chegando a 20 % de decréscimo para a amostra Cr 260. Este comportamento pode estar associado com a presença de ramificações que restringem a mobilidade da cadeia molecular, o que corrobora com a diminuição da densidade, afetando o crescimento de cristais ou a perfeição dos cristalitos. De acordo com KHONAKDAR et al., (2003) e GU; XU; WU, (2014), distúrbios na reorganização e dobramento das cadeias durante o processo de cristalização resultam na formação de cristalitos imperfeitos de menor tamanho e/ou concentração. KHONAKDAR et al., (2003) e PARMAR, (2007), reportaram o mesmo comportamento na entalpia de fusão e no grau de cristalinidade quando investigavam a modificação de PEAD com peróxido. SAJKIEWICZ; PHILLIPS, (1995), reportaram que a cristalinidade diminui com o aumento da MM e da concentração de ramificações, portanto, a determinação do grau de cristalinidade pode ser usada como um indicativo da presença de ramificações.

5.6 Propriedades Mecânicas e de Tensofissuramento

Para verificar a influência da modificação do PEAD na propriedade mecânica, foi realizada a análise de resistência ao impacto Izod a 23 °C, tendo seus valores apresentados na Figura 27. Com a adição de peróxido, os resultados obtidos demonstram um aumento de 20 % para as amostras base Cr e de até 60 % para as amostras base ZN, indicando que pode estar ocorrendo o aumento de densidade de ramificações na fase amorfa e que atuam absorvendo o impacto.

KIM; KIM, (1993), reportaram o aumento da resistência ao impacto Izod no PEAD modificado com 0,05 pcr (partes por cem) de peróxido e atribuiu esse comportamento ao aumento da densidade de ligações cruzadas e do domínio amorfo.

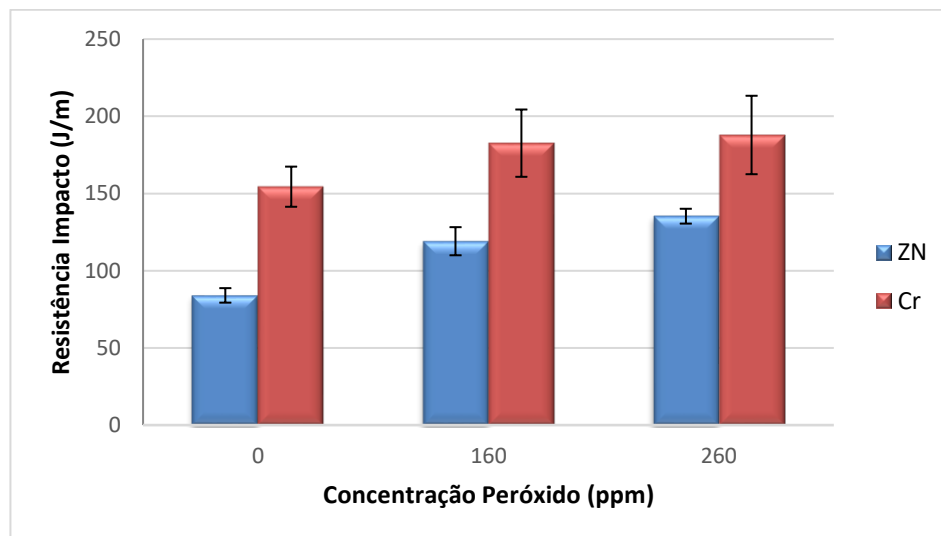


Figura 27- Valores de Resistência ao Impacto Izod das amostras analisadas.

O tensofissuramento ambiental (ESC) é um sério problema para PE em aplicações estruturais, como tubulações, embalagens rígidas, geomembranas, sendo o resultado de um tipo de falha frágil que ocorre em baixos níveis de tensões e longos períodos de tempo, através do início e subsequente crescimento de uma fissura. Acredita-se que o mecanismo de falha do ESC é

devido ao processo de desentrelaçamento das cadeias no qual as lamelas permanecem intactas. Muitos estudos retratam que a ESCR do PE é influenciada pela MM, moléculas de amarração e SCB, sendo que quanto maior a MM e a quantidade de SCB maior a formação de ligações interlamelares que melhoram o ESCR. (CHENG; POLAK; PENLIDIS, 2009, 2011; MAINKA, 2018)

Observa-se que as amostras provenientes do catalisador ZN, apresentaram maior valor de ESCR em solução com 100 e 10 % de Igepal® do que as amostras com Cr, conforme pode ser verificado na Figuras 28-a e 28-b. Esse comportamento vai ao encontro com a literatura, que menciona que em processos bimodais o comonômero é polimerizado na fração de alta massa molar, o que favorece o aumento de ESCR.

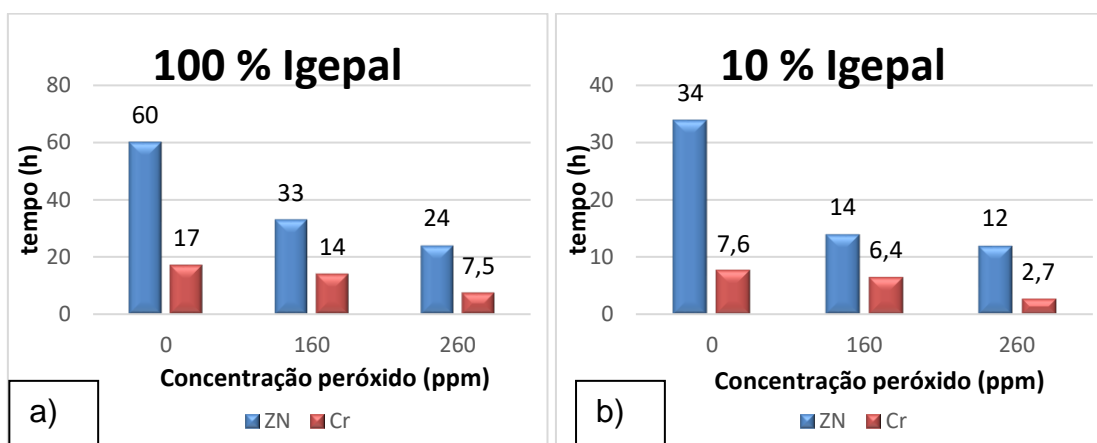


Figura 28 - Resultados de ESCR para as amostras imersas em solução de: a)100 e b) 10 % de Igepal®.

Analisando a influência do peróxido nas amostras, é possível verificar a diminuição do ESCR com o aumento da adição de peróxido nas duas concentrações de solução de Igepal® testadas, chegando a uma redução máxima em torno de 60 a 65 % para ambas as amostras base ZN e Cr. Este resultado pode estar relacionado com a diminuição do percentual de cristalização verificado na análise de DSC, devido à presença de ramificações longas que impedem o crescimento dos cristais.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho buscou entender como pequenas alterações na estrutura molecular do PEAD poderiam afetar seu comportamento reológico, influenciando na pressão de massa durante o processamento, nas propriedades térmicas e mecânicas.

Para isso foi adicionado diferentes concentrações de peróxido em resinas de PEAD, produzidas com diferentes catalisadores, Ziegler-Natta e Phillips via extrusão reativa. De acordo com a diminuição dos valores de IF e densidade e do comportamento reológico foi possível observar que ocorreu a reação de modificação e que o mecanismo predominante sugerido foi de extensão de cadeia ou ramificação.

Os resultados reológicos demonstram que mesmo com adição de baixas concentrações de peróxido no PEAD, significativas alterações são visualizadas nas propriedades de viscosidade zero, G' , $\tan \delta$ e resistência do fundido. O aumento de η_0 , G' e RF indicam presença de ramificações ou frações de alta massa molar nas amostras modificadas. Valores de ER, LCBI e E_a demonstram a formação de estruturas complexas e de cadeias contendo LCB. O inchamento do extrudado não foi significativamente influenciado pela presença de ramificações, apesar de mostrar certa tendência decrescente em relação ao aumento da concentração de peróxido.

Valores de GPC, demonstram um aumento de M_w com a adição de peróxido, confirmando as reações de geração de ramificações, sendo que, nas amostras provenientes do PEAD base cromo essa mudança foi muito mais significativa do que nas amostras base ZN, com deslocamento para frações de alta massa molar e diminuição do pico máximo. Também se identificou presença de LCB em todas as amostras, inclusive nas resinas de PEAD puras, sendo esse resultado confirmado pelos altos valores de E_a e ER encontrados.

Através da análise de solúveis em xileno, não se verificou a presença de insolúveis, o que demonstra que não houve a formação de cadeias reticuladas nas amostras com peróxido. Resultados de RMN retratam a presença de

insaturações vinila nas amostras, principalmente na amostra base Cr, o que contribuiu para as maiores variações nos resultados reológicos, visto que a presença dessas insaturações no polietileno favorece as reações de ramificação e de extensão de cadeia. Observou-se uma diminuição da concentração de insaturação vinila com a adição de peróxido, sendo que na amostra Cr 260 ocorreu a geração de vinilideno trans, relacionada com reações de acoplamento e para a amostra ZN 260 a formação de vinilidenos pendentos correlacionada com reações de cisão, o que, somado aos resultados de reologia e GPC, indicam uma competição entre reações de cisão e de crescimento de cadeia durante a extrusão reativa com peróxido, prevalecendo as reações de ramificações.

O ESCR mostrou que as amostras base ZN apresentaram melhor desempenho, devido a sua bimodalidade com presença de comonômeros nas frações de alta massa molar, mas também uma queda de até 65 % com a introdução de ramificações. Acredita-se que esta queda esteja relacionada com a diminuição do percentual de cristalinidade verificada na análise de DSC, sendo resultado de cristais imperfeitos devido à presença de ramificações longas que restringem a mobilidade das cadeias moleculares.

Observou-se um aumento da resistência ao impacto Izod, de até 60 % para as amostras base ZN e de até 20 % para as amostras base Cr, como consequência da presença de ramificações presentes na fase amorfa e que atuam como absorvedores de impacto.

Finalmente, pode-se verificar que as técnicas de reologia demonstram maior sensibilidade a pequenas alterações na estrutura molecular do PEAD, quando comparado com outras técnicas como, por exemplo, o RMN, e que essas alterações, foram suficientes para influenciarem principalmente nas propriedades de viscoelasticidade, de resistência ao impacto Izod e de tensofissuramento do polímero.

7. BIBLIOGRAFIA

ABEDINI, H.; YOUSEFI, S.; KHONAKDAR, H. A. A simplified moment model for prediction of long-chain branching during peroxide modification of HDPE. **Materials and Design**, [s. l.], v. 130, p. 16–25, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2017.05.043>>

ABIPLAST. Indústria Brasileira de Transformação e Reciclagem de Material Plástico - Perfil 2018. **Abiplast**, [s. l.], p. 45, 2018. Disponível em: <<http://www.abiplast.org.br/wp-content/uploads/2019/03/Perfil-2017.pdf>>

ARIAWAN, A. B. et al. Effects of Molecular Structure on the Rheology and Processability of Blow-Molding High-Density Polyethylene Resins ABSTRACT : [s. l.], v. 20, n. 1, p. 1–13, 2001.

ASTM D1238-13. **Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer**. West Conshohocken. Disponível em: <www.astm.org>.

ASTM D1693-15. **Standard Test Method for Environmental Stress-Cracking of Ethylene Plastics**. West Conshohocken. Disponível em: <www.astm.org>.

ASTM D256-10. **Standard Test Methods for Determining the Izod Pendulum Impact Resistance of Plastics**. West Conshohocken. Disponível em: <www.astm.org>.

ASTM D2765-16. **Standard Test Methods for Determination of Gel Content and Swell Ratio of Crosslinked Ethylene Plastics**. West Conshohocken. Disponível em: <www.astm.org>.

ASTM D3418-15. **Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry**. West Conshohocken. Disponível em: <www.astm.org>.

ASTM D3835-16. **Standard Test Method for Determination of Properties of Polymeric Materials by Means of a Capillary Rheometer**. West Conshohocken. Disponível em: <www.astm.org>.

ASTM D4440-15. **Standard Test Method for Plastics: Dynamic Mechanical Properties Melt Rheology**. West Conshohocken. Disponível em: <www.astm.org>.

ASTM D792-13. **Standard Test Methods for Density and Specific Gravity (Relative Density) of Plastics by Displacement**. West Conshohocken. Disponível em: <www.astm.org>.

BENHAM, E. A.; MCDANIEL, M. P. Ethylene polymers, hdpe. In: **Encyclopedia of Polymer Science and Technology**. John Wiley & Sons, 1999.

BERSTED, B. H. On the effects of very low levels of long chain branching

on rheological behavior in polyethylene. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 30, n. 9, p. 3751–3765, 1985.

BREMNER, T.; RUDIN, A. Modification of high density polyethylene by reaction with dicumyl peroxide. **Plastics and rubber processing and applications**, [s. l.], v. 13, n. 1, p. 61–66, 1990.

BREMNER, T.; RUDIN, A. Effects of Polyethylene Molecular Structure on Peroxide Crosslinking of Low Density Polyethylene. **Polymer Engineering and Science**, [s. l.], v. 32, n. 14, p. 939–943, 1992.

BREMNER, T.; RUDIN, A. Effect of antioxidant on peroxide modification of LLDPE. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 57, n. 3, p. 271–286, 1995.

BRETAS, R. E. S.; D'ÁVILA, M. A. **Reologia de Polímeros Fundidos**. 2º ed. São Carlos: EduFSCar, 2010.

CHENG, J. J. Mechanical and Chemical Properties of High Density Polyethylene: Effects of Microstructure on Creep Characteristics. **Waterloo University**, [s. l.], p. 283, 2008.

CHENG, J. J.; POLAK, M. A.; PENLIDIS, A. Polymer network mobility and environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. **Polymer - Plastics Technology and Engineering**, [s. l.], v. 48, n. 12, p. 1252–1261, 2009.

CHENG, J. J.; POLAK, M. A.; PENLIDIS, A. Influence of micromolecular structure on environmental stress cracking resistance of high density polyethylene. **Tunnelling and Underground Space Technology**, [s. l.], v. 26, n. 4, p. 582–593, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tust.2011.02.003>>

CHIRINOS-PADRON, A. J. et al. Influences of Unsaturation and Metal Impurities on the Oxidative Degradation of High Density Polyethylene. **European Polymer Journal**, [s. l.], v. 23, n. 12, p. 935–940, 1987.

COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. D. S. Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, [s. l.], v. 13, p. 1–13, 2003.

DAFTARIBESHELI, M. **Comparison of Catalytic Ethylene Polymerization in Slurry and Gas Phase**. [s.l: s.n.].

DEN DOELDER, C. F. J.; KOOPMANS, R. J. The effect of molar mass distribution on extrudate swell of linear polymers. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, [s. l.], v. 152, n. 1–3, p. 195–202, 2008.

ENDRES, L. Síntese e caracterização de PEAD obtido via catálise Ziegler-Natta em homo e copolimerização de eteno e 1-buteno. [s. l.], 2004.

FODOR, J. S.; LAMBORN, M. J.; DESLAURIERS, P. J. Correlating polyethylene microstructure to stress cracking: Development of primary structure parameters. **Polymer**, [s. l.], v. 147, p. 8–19, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.05.064>>

GOTTFERT. **Brochure Rheotens**. [s.d.]. Disponível em: <https://www.goettfert.com/fileadmin/assets/Downloads/EN/PDF/Produkte/Dehnungstester/EN_BRO_Elongation_Rev.A.pdf>. Acesso em: 17 abr. 2020.

GU, J.; XU, H.; WU, C. Thermal and crystallization properties of HDPE and HDPE/PP blends modified with DCP. **Advances in Polymer Technology**, [s. l.], v. 33, n. 1, p. 1–5, 2014.

HDPE Production Capacity, Price and Market. [s.d.]. Disponível em: <<http://www.plasticsinsight.com/resin-intelligence/resin-prices/hdpe/>>. Acesso em: 11 mar. 2020.

HUBERT, L. et al. Physical and mechanical properties of polyethylene for pipes in relation to molecular architecture. I. Microstructure and crystallisation kinetics. **Polymer**, [s. l.], v. 42, n. 20, p. 8425–8434, 2001.

HULSE, G. E. et al. Chemistry of Dicumyl Peroxide-Induced Crosslinking of Linear Polyethylene. [s. l.], v. 19, p. 655–667, 1981.

ISO 11443-14. **Plastics — Determination of the fluidity of plastics using capillary and slit-die rheometers**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.iso.org/standards.html>>.

ISO 16790-05. **Plastics — Determination of drawing characteristics of thermoplastics in the molten state**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/41632.html>>.

JANZEN, J.; COLBY, R. H. Diagnosing long-chain branching in polyethylenes. **Journal of Molecular Structure**, [s. l.], v. 485–486, p. 569–583, 1999.

JOHNSTON, R. T. et al. Thermal Scission and Cross-Linking during Polyethylene Melt Processing. **American Chemical Society**, Washington, p. 651–682, 1996.

KHONAKDAR, H. A. et al. An investigation of chemical crosslinking effect on properties of high-density polyethylene. **Polymer**, [s. l.], v. 44, n. 15, p. 4301–4309, 2003.

KIM, K. J.; KIM, B. K. Crosslinking of HDPE during Reactive Extrusion: Rheology, Thermal, and Mechanical Properties. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 48, p. 981–986, 1993.

KIM, Y. C.; YANG, K. S. Effect of Peroxide Modification on Melt Fracture of Linear Low Density Polyethylene during Extrusion. **Polymer Journal**, [s. l.], v. 31, p. 579–584, 1999.

KNUUTTILA, H.; LEHTINEN, A.; NUMMILA-PAKARINEN, A. Advanced polyethylene technologies - Controlled material properties. **Advances in Polymer Science**, [s. l.], v. 169, n. 2004, p. 13–27, 2004.

KUROKI, T.; SAWAGUCHI, T.; NIIKUNI, S. Determination of Chemical Structures by ¹H- and ¹³C-NMR for Thermally Degraded Linear High Density Polyethylene. **Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition**, [s. l.],

v. 21, p. 703–714, 1983.

LA MANTIA, F. P.; ACIERNO, D. Influence of the molecular structure on the melt strength and extensibility of polyethylenes. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 25, n. 5, p. 279–283, 1985.

LAVOIE, F. L.; BUENO, B. . O Fenômeno de Fissuramento Sob Tensão (Stress Cracking): Mecanismos de Ocorrência e Ensaio em Geomembranas. [s. l.], n. January 2006, 2000.

LEM, K. -W; HAN, C. D. Rheological properties of polyethylenes modified with dicumyl peroxide. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 27, n. 4, p. 1367–1383, 1982.

LIANG, X. K. et al. Rheological properties and crystallization behaviors of long chain branched polyethylene prepared by melt branching reaction. **Journal of Polymer Engineering**, [s. l.], v. 38, n. 1, p. 7–17, 2018.

MAINKA, C. P. **Influência dos parâmetros moleculares nas propriedades do polietileno de alta densidade**. 2018. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2018. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/198245>>

Mais polímeros. [s.d.]. Disponível em: <<http://www.maispolimeros.com.br/2019/02/20/polietileno-pe/>>. Acesso em: 9 set. 2019.

MCDANIEL, M. P. A Review of the Phillips Supported Chromium Catalyst and Its Commercial Use for Ethylene Polymerization. In: **Advances in Catalysis**. Bartlesville: Academic Press, 2010. v. 53p. 123–606.

MCDANIEL, M. P.; ROHLFING, D. C.; BENHAM, E. A. Long chain branching in polyethylene from the Phillips chromium catalyst. **Polymer Reaction Engineering**, [s. l.], v. 11, n. 2, p. 101–132, 2003.

MONCADA, A. I.; HUANG, W.; HORSTMAN, N. Polyethylene Modification by Reactive Extrusion. **Handbook of Industrial Polyethylene Technology**, [s. l.], p. 715–749, 2016.

MORANDI, C.; SILVA, D. **Estudo da Formação de Ramificações de Cadeia Longa (LCB) em PEAD para Filmes Produzidos com Tecnologia Fase Gás**. 2014. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2014.

NIELD, S. A.; BUDMAN, H. M.; TZOGANAKIS, C. Control of a LDPE reactive extrusion process. **Control Engineering Practice**, [s. l.], v. 8, n. August 1999, p. 911–920, 2000.

NIELD, S. A.; TZOGANAKIS, C.; BUDMAN, H. M. Chemical Modification of Low Density Polyethylene Through Reactive Extrusion: Part I: Process Development and Product Characterization. **Advances in Polymer Technology**, [s. l.], v. 19, n. 4, p. 237–248, 2000.

NIU, Y. hua et al. Crosslinking kinetics of polyethylene with small amount of peroxide and its influence on the subsequent crystallization behaviors.

Chinese Journal of Polymer Science (English Edition), [s. l.], v. 34, n. 9, p. 1117–1128, 2016.

PARMAR, B. H. **Rheology of peroxide modified recycled high density polyethylene**. 2007. RMIT University, [s. l.], 2007.

PASSAGLIA, E.; COIAI, S.; AUGIER, S. **Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers**, 2009.

PEACOCK, A. J. **Handbook of Polyethylene - Structures, Properties, and Applications**. New York: Marcel Dekker, 2000.

PÉREZ, C. J. et al. Rheological study of linear high density polyethylenes modified with organic peroxide. **Polymer**, [s. l.], v. 43, n. 9, p. 2711–2720, 2002.

PÉREZ, C. J. et al. Tensile Mechanical Behavior of Linear High-Density Polyethylenes Modified With Organic Peroxide. **Polymer Engineering and Science**, [s. l.], v. 43, n. 9, p. 1624–1633, 2003.

PINHEIRO, L. A.; CHINELATTO, M. A.; CANEVAROLO, S. V. The role of chain scission and chain branching in high density polyethylene during thermo-mechanical degradation. **Polymer Degradation and Stability**, [s. l.], v. 86, p. 445–453, 2004.

Polietileno (PE): Tipos, Aplicações e Propriedades do Material. [s.d.]. Disponível em: <<http://www.maispolimeros.com.br/2019/02/20/polietileno-pe/>>. Acesso em: 20 fev. 2019.

RAMOS, V. D. et al. Study of low concentrations of dicumyl peroxide on the molecular structure modification of LLDPE by reactive extrusion. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 23, n. 8, p. 949–955, 2004.

RAMOS, V. D. et al. Study of different peroxide types on the modification of LLDPE. Part 1. Factorial experimental design and thermal properties. **Polymer Testing**, [s. l.], v. 25, n. 3, p. 306–312, 2006.

ROCHA, M. C. G. et al. **Estudo do Comportamento Reológico de Polietileno de Alta Massa Molar Processado com Peróxido de Dicumila**. Nova Friburgo.

SAJKIEWICZ, P.; PHILLIPS, P. J. Peroxide Crosslinking of linear low-Density Polyethylenes with Homogeneous Distribution of Short Chain Branching. **Journal of Polymer Science**, [s. l.], v. 33, p. 853–862, 1995.

SANCHES, P. R. **Avaliação das Propriedades do Polietileno de Alta Densidade com Catalisador Ziegler-Natta Submetido a Extrusão Reativa com Peróxidos Orgânicos**. 2002. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2002.

SHROFF, R.; MAVRIDIS, H. New Measures of Polydispersity from Rheological Data. **Journal of Applied Polymer Science**, [s. l.], v. 57, p. 1605–1626, 1995.

SHROFF, R. N.; MAVRIDIS, H. Assessment of NMR and Rheology for the Characterization of LCB in Essentially Linear Polyethylenes does improve at higher molecular weights (as the. **Macromolecules**, [s. l.], v. 34, p. 7362–7367, 2001.

SPALDING, M. A.; CHATTERJEE, A. M. **Handbook of Industrial Polyethylene and Technology**. Hoboken: Martin Scrivener; Phillip Carmical, 2017. Disponível em: <<https://onlinelibrary-wiley-com.ep.fjernadgang.kb.dk/doi/pdf/10.1002/9781119159797>>

SUWANDA, D.; BALKE, S. T. The Reactive Modification of Polyethylene. I: The Effect of Low Initiator Concentrations on Molecular Properties. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 33, n. 24, p. 1585–1591, 1993. a.

SUWANDA, D.; BALKE, S. T. Combined reactive extrusion–orientation of polyethylene. **Polymer Engineering & Science**, [s. l.], v. 33, n. 8, p. 455–465, 1993. b.

TANG, Y. et al. Peroxide Crosslinking of LLDPE During Reactive Extrusion. **Advances in Polymer Technology**, [s. l.], v. 9, n. 3, p. 217–225, 1989.

VERNON, W. D.; SYED, F. H. Status of Low Pressure PE Process Licensing. [s. l.], v. 7, n. 6, p. 18–27, 2002.

WAGNER, M. H. et al. Determination of elongational viscosity of polymer melts by RME and Rheotens experiments. **Rheologica Acta**, [s. l.], v. 41, n. 4, p. 316–325, 2002.

WOOD-ADAMS, P. M. et al. Effect of molecular structure on the linear viscoelastic behavior of polyethylene. **Macromolecules**, [s. l.], v. 33, n. 20, p. 7489–7499, 2000.

YU, Y.; ROHLFING, D. C. Evidences of long-chain branching in Ziegler-Natta polyethylene homopolymers as studied via SEC-MALS and rheology. **Macromolecular Symposia**, [s. l.], p. 92–114, 2013.

ZHU, Z.; S.Q.WANG. Experimental characterization of extrudate swell behavior of linear polybutadiene. **Journal Rheology**, [s. l.], v. 48, p. 571–589, 2004.