

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 [®] ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
FIGURA 13 - FLUXOGRAMA DA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS. ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
FIGURA 14 - EQUIPAMENTO DE RESISTÊNCIA DO FUNDIDO, RHEOTENS, ACOPLADO NA SAÍDA DE UMA EXTRUSORA. ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
FIGURA 15 - ILUSTRAÇÃO DE UM TUBO DE ESCR COM AS TIRAS DOBRADAS E DO CORPO DE PROVA. ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
FIGURA 16 - INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO NA PRESSÃO DA MATRIZ DA EXTRUSORA PARA AS AMOSTRAS BASE CROMO E BASE ZN. ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
FIGURA 17- RESULTADO DE IF EM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO. ... ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
FIGURA 18 - DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DAS AMOSTRAS CR E ZN OBTIDAS POR GPC. ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
FIGURA 19 - DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR DAS AMOSTRAS OBTIDAS POR GPC: A) BASE ZN E B) BASE CR. ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
FIGURA 20 - CURVAS DE VISCOSIDADE INTRÍNSECA VERSUS MASSA MOLAR DAS AMOSTRAS ANALISADAS: A) BASE ZN E B) BASE CR. ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	
FIGURA 21 - CURVAS DE VISCOSIDADE COMPLEXA X FREQUÊNCIA ANGULAR DAS AMOSTRAS A) BASE ZN E B) BASE CR. ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.	

FIGURA 22 - VALOR DE VISCOSIDADE COMPLEXA NA TAXA DE $0,06 \text{ S}^{-1}$ VERSUS A CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO.**ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

FIGURA 23 - CURVAS DE G' VERSUS FREQUÊNCIA ANGULAR PARA AS AMOSTRAS: A) BASE ZN E B) BASE CR.**ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

FIGURA 24 - CURVAS DE TAN DELTA VERSUS MÓDULO COMPLEXO PARA AS AMOSTRAS: A) BASE ZN E B) BASE CR.**ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

FIGURA 25 - CURVAS DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TAXA DE CISLHAMENTO PARA AS AMOSTRAS A) BASE ZN E B) BASE CR.**ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

FIGURA 26- CURVAS DE FORÇA MÁXIMA X EXTENSIBILIDADE DAS AMOSTRAS A) BASE ZN E B) BASE CR.**ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

FIGURA 27- VALORES DE RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD DAS AMOSTRAS ANALISADAS. **ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

FIGURA 28 - RESULTADOS DE ESCR PARA AS AMOSTRAS IMERSAS EM SOLUÇÃO DE: A)100 E B) 10 % DE IGEPAL®**ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.**

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.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 4 - COMPOSIÇÃO DAS FORMULAÇÕES GERADAS.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 5 - CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO DAS AMOSTRAS DE PEAD.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 6 - RESULTADOS DE DENSIDADE E IFS DAS AMOSTRAS ANALISADAS.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 7 – MICROESTRUTURA DO POLÍMERO EM FUNÇÃO DOS RESULTADOS DE RMN ⁻¹³ C E ¹ H. ...	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 8 - VALORES DE MASSAS MOLARES E POLIDISPERSÃO DAS AMOSTRAS ANALISADAS POR GPC.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 9 - VALORES DE ER, LCBI, EA E H ₀ CALCULADOS PARA AS AMOSTRAS ANALISADAS.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 10 - VALORES DE INCHAMENTO DO EXTRUDADO DAS AMOSTRAS ANALISADAS.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
TABELA 11 - RESULTADOS DE XC, TM, TC E ΔHM DAS AMOSTRAS ANALISADAS POR DSC.	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

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

pcr = 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.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.1 MATERIAIS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.4 DENSIDADE POR DESLOCAMENTO DE LÍQUIDO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.5 DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE FLUIDEZ DO FUNDIDO (MFI) .	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.6 REOMETRIA ROTACIONAL	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.7 REOMETRIA CAPILAR	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.8 INCHAMENTO DO EXTRUDADO.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.9 RESISTÊNCIA DO FUNDIDO – MÉTODO FIBER SPINNING	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.10 DETERMINAÇÃO DA FRAÇÃO GEL.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.11 CROMATOGRAFIA POR PERMEAÇÃO EM GEL (GPC)	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.12 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE CARBONO 13 E HIDROGÊNIO (RMN)	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.13 CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARREDURA (DSC)	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.14 RESISTÊNCIA AO IMPACTO IZOD.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
4.15 RESISTÊNCIA AO TENSOFISSURAMENTO (ESCR)	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.

5.1	EXTRUSÃO REATIVA.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
5.2	PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
5.3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
5.4	PROPRIEDADES REOLÓGICAS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
5.5	PROPRIEDADES TÉRMICAS.....	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
5.6	PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE TENSOFISSURAMENTO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
6.	CONCLUSÃO	ERRO! INDICADOR NÃO DEFINIDO.
7.	BIBLIOGRAFIA	36

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.]

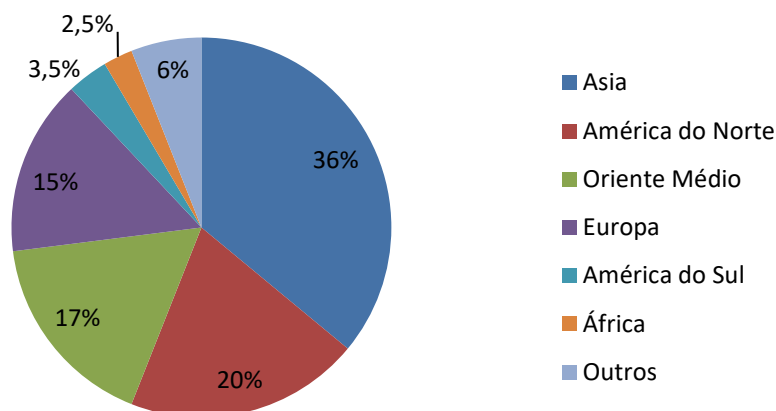


Figura 1 - Produção mundial de PEAD.

(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.]

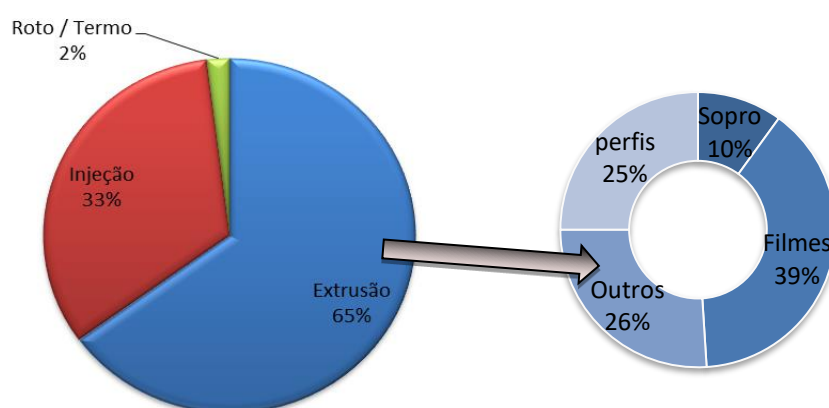


Figura 2 - Processos de transformação de plásticos.

(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)

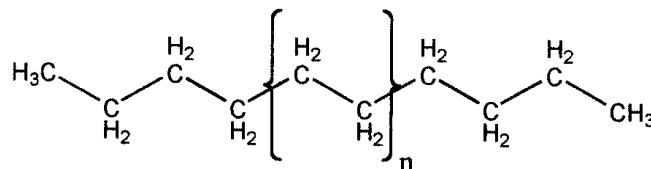


Figura 3 - Estrutura química do PE.

(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)

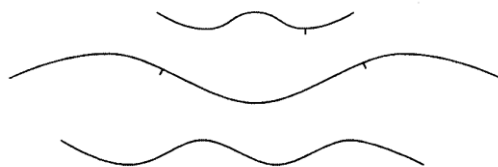


Figura 4 - Representação esquemática da cadeia de PEAD.
(PEACOCK, 2000)

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	
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)

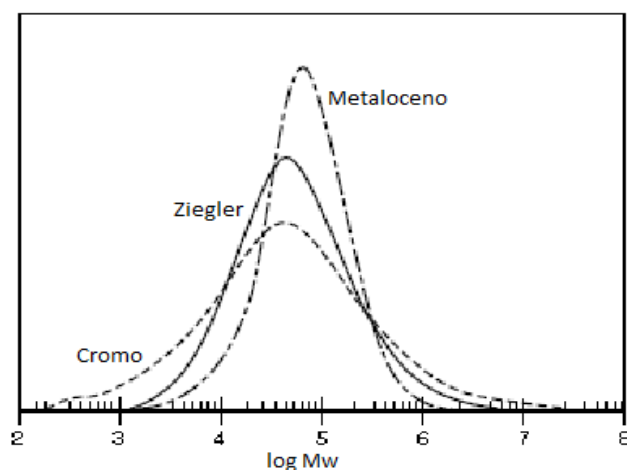


Figura 5 - Distribuição de Massa Molar típica de resinas derivadas de catalisadores metaloceno, Ziegler-Natta e óxido de cromo.

(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)

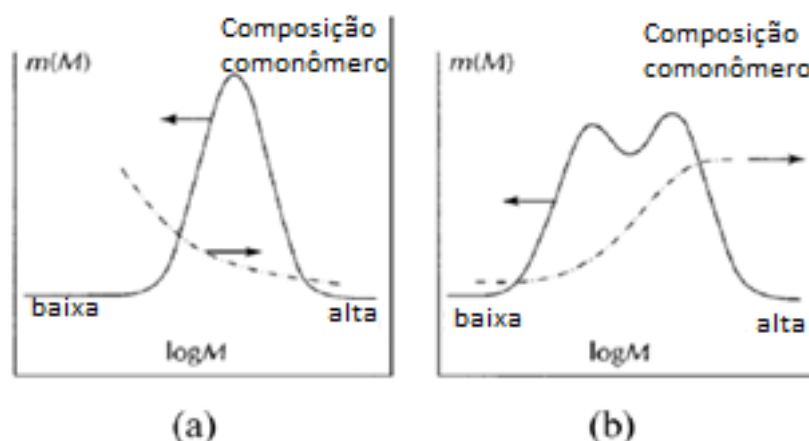


Figura 6 - Distribuição de massa molar com a composição do comonômero e distribuição de SCB para: a) PE monomodal com catalisador ZN; b) PE bimodal com catalisador ZN.

(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)

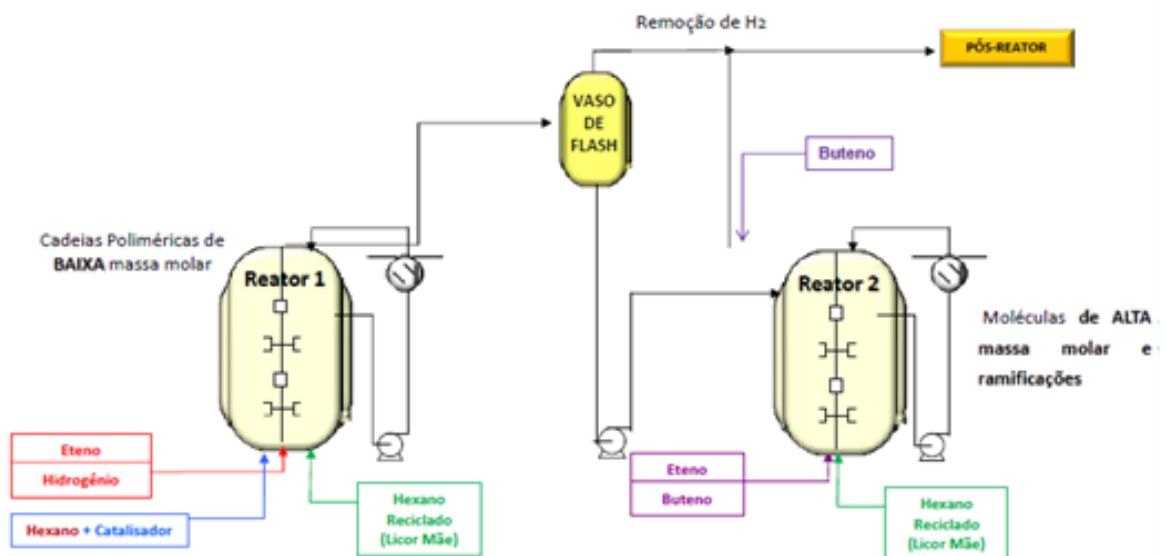


Figura 7 - Reatores tipo tanque agitado - CSTR.

(VERNON; SYED, 2002)

No processo suspensão tipo *loop*, o catalisador suportado, etileno, comonômero e hexano 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)

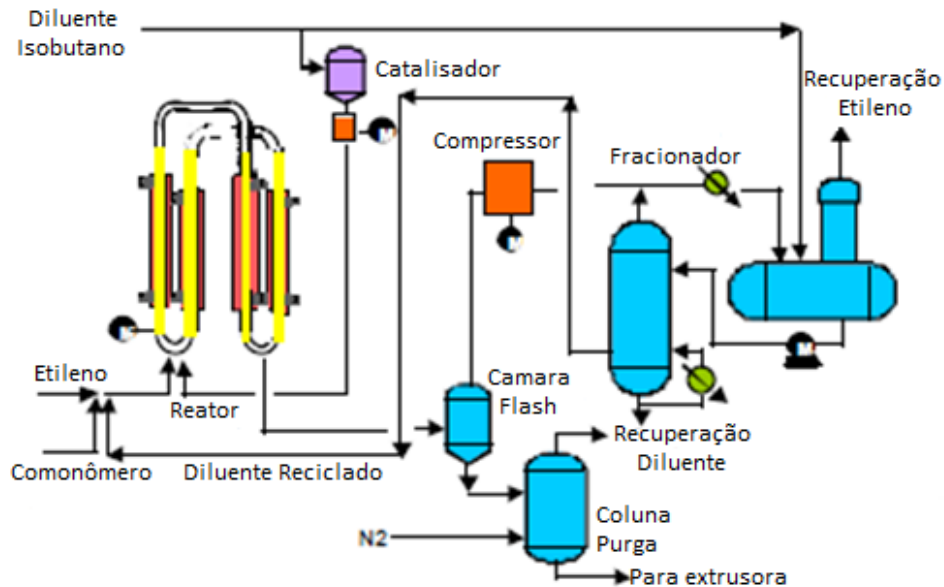


Figura 8 - Reatores tipo *loop*.

(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)

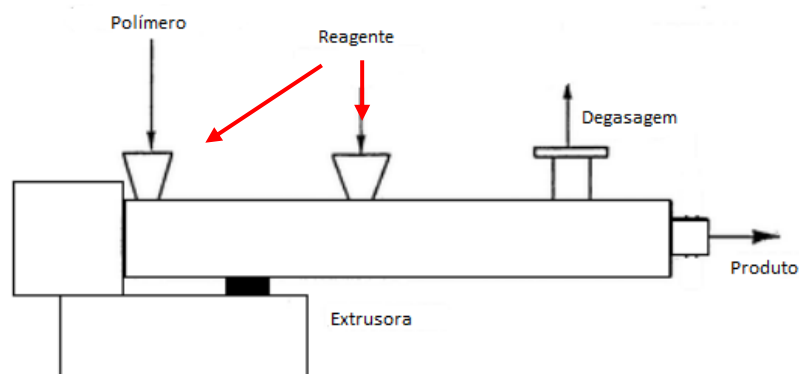


Figura 9 - Diagrama de um processo de extrusão reativa.

(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)

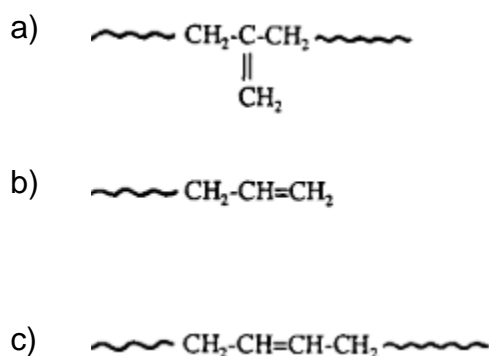


Figura 10 - Tipos de insaturações no PE: a) dupla ligação pendente; b) dupla ligação terminal; c) dupla ligação trans.

(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 grafitação com monômeros acrilatos na presença de peróxido (0,1 %). Resultados de FTIR confirmaram a eficiência da grafitação. 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.

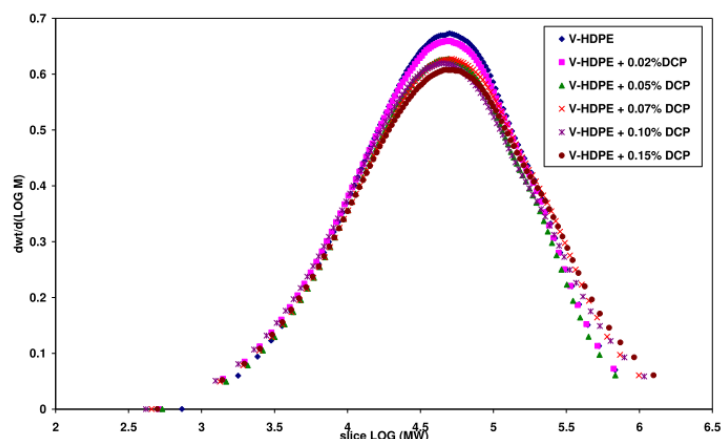


Figura 11 - Distribuição de massa molar para PEAD virgem e PEAD com peróxido.

(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.

6. 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**. 2° 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.