



INFLUÊNCIA DO PERFIL DE DISTRIBUIÇÃO DE MASSA MOLAR E DISTRIBUIÇÃO DE COMONÔMERO NA RESISTÊNCIA AO TENSOFISSURAMENTO AMBIENTAL (ESCR) DO PEAD

Fernando Silveira^{1,2*} e Ruth M. C. Santana¹

1 – Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre-RS

2 – Inovação & Tecnologia – Braskem S.A.-RS – Brasil fernando.silveira@braskem.com

Resumo: A morfologia estrutural dos polietilenos é influenciada por sua composição química e distribuição molecular, modificando sua microestrutura e conseqüente comportamento em propriedades físicas, químicas, elétricas e mecânicas. Pequenas mudanças estruturais na cadeia polimérica, provocadas pela atuação do sistema catalítico durante a reação de polimerização, causam modificações de comportamento do produto final. Com o objetivo de estudar a influência do perfil de massa molar e de incorporação de comonômero no Polietileno de Alta Densidade (PEAD), utilizando diferentes catalisadores Ziegler-Natta, dois polímeros foram sintetizados através do processo Hostalen® sob mesmas condições de polimerização e com mesmo Índice de Fluidez e densidade. Os produtos obtidos apresentaram diferentes resistências ao tensofissuramento ambiental (ESCR). Os resultados de GPC, utilizando diferentes detectores, mostraram que a distribuição de comonômeros sobre a massa molar tem uma forte influência sobre esta propriedade.

Palavras-chave: PEAD, ESCR, GPC

INFLUENCE OF THE MOLAR MASS DISTRIBUTION PROFILE AND COMONOMER DISTRIBUTION IN RESISTANCE TO PEAD ENVIRONMENTAL TENSILE FISSURING

Abstract: The structural morphology of polyethylenes is influenced by their chemical composition and molecular distribution, modifying their microstructure and consequent behavior in physical, chemical, electrical and mechanical properties. Small structural changes in the polymer chain, caused by the performance of the catalytic system during the polymerization reaction, cause changes in the behavior of the final product. In order to study the influence of the molar mass profile and the comonomer incorporation in the High Density Polyethylene (HDPE) using different Ziegler-Natta catalysts, two polymers were synthesized by the Hostalen® process under the same polymerization conditions and with the same Melt index and density. Products obtained presented different resistance to environmental stress cracking (ESCR). GPC results, using different detectors, showed that the comonomer distribution over the molar mass has a strong influence on this property.

Keywords: PEAD, ESCR, GPC

Introdução

O polietileno está entre os polímeros mais utilizados atualmente. Possui excelente resistência química e elétrica, baixo coeficiente de fricção e fácil processamento. São classificados de acordo com a densidade e, a partir disso, possuem três classificações: polietileno de alta densidade (PEAD), polietileno de baixa densidade (PEBD) e polietileno de baixa densidade linear (PEBDL) [1]. Esta classificação está relacionada com a quantidade de ramificações presentes e como elas estão distribuídas ao longo da cadeia [2]. O PEAD lidera as capacidades de polietilenos no Brasil. O potencial brasileiro de PEAD está na faixa de 2 milhões de toneladas/ano. Na visão de consumo desse termoplástico por processo de transformação, sopro e filme mobilizam participação da ordem de 80%, complementada por injeção, extrusão rígida e rafia [3].

O PEAD tem uma estrutura linear, com pouca ou nenhuma ramificação. A polimerização é geralmente realizada em suspensão com um líquido ou em fase gás com o catalisador em leito fluidizado. O PEAD possui maior cristalinidade, e, portanto, apresenta maior resistência a tração, embora a resistência ao impacto seja deficiente para muitas aplicações.

Uma das principais aplicações do PEAD é a confecção de frascos e bombonas pelo processo de sopro, onde são exigidas principalmente resistência à queda, ao empilhamento e a produtos químicos, onde são embalados produtos que requeiram alta resistência ao fissuramento sob tensão [4]. Para avaliação desta aplicação, realiza-se o ensaio de resistência ao tensofissuramento (ESCR).

Uma das variáveis que mais influenciam a resistência ao tensofissuramento é a massa molar, a qual está diretamente relacionada ao sistema catalítico utilizado durante a polimerização. Em outras palavras, pode-se dizer que quanto maior a massa molar, maiores serão as cadeias de polímeros presentes, resultando em mais *tie molecules* (maior amarração entre cadeias), bem como um entrelaçamento mais eficiente destas moléculas [5]. Quanto maior a população de *tie molecules*, maior a resistência ao tensofissuramento.

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a influência do perfil de distribuição de massa molar e do teor de comonômero incorporado durante a síntese do PEAD, com a propriedade de ESCR.

Experimental

Materiais:

Foram utilizadas neste estudo duas amostras obtidas com diferentes catalisadores Ziegler-Natta, sendo que ambas foram polimerizadas sob as mesmas condições de reação e possuem as mesmas especificações de densidade e Índice de Fluidez (IF), conforme Tabela 1. As amostras foram denominadas como PE 115 e PE 120.

Tabela 1- Propriedades das resinas analisadas

Amostra	PE115	PE 120
Índice de Fluidez (190°C/2,16Kg)	0,17	0,19
Densidade (g/cm ³)	0,951	0,952

Metodologias:

GPC- *Cromatografia por permeação em gel*: As amostras foram caracterizadas em um cromatógrafo de permeação em gel, modelo GPC IR5, marca Polymer Char, composto por três detectores: infravermelho (IR), viscosímetro (VIS), ambos da Polymer Char e espalhamento de luz (LS) da Wyatt. Foram utilizadas 4 colunas de leito misto com diâmetro de poro de 13 mm para alta temperatura da Tosoh e uma pré-coluna de 5 mm, também da Tosoh. O solvente utilizado foi 1,2,4 triclorobenzeno grau HPLC estabilizado com 0,1g/L de BHT.

Foi injetado 200 mL de amostra com concentração de 1 mg/mL, as colunas foram mantidas em temperatura de 140°C com fluxo de 1 mL/min. Para calibração composicional do detector infravermelho foram utilizados seis padrões de eteno-octeno com valores conhecidos de comonômero e CH3/1000C.

ESCR- *Environmental Stress Crack Resistance*: Para a análise, as amostras foram obtidas por compressão térmica numa prensa Wabash 50 ton e prensadas durante 10 minutos a 190°C, sendo resfriadas na sequência numa taxa de resfriamento de 15°C/min e climatizadas em temperatura de 23°C e 50% de umidade. Após, foram obtidas 10 tiras de 38x 13x 2,9 mm que foram entalhadas em

uma das faces a fim de se obter uma fissura padronizada entre 0,3 e 0,4 mm. Em seguida foram dobradas e inseridas num tubo de ensaio com tensoativo não iônico com 10% de concentração (Igepal ®). O tubo foi acondicionado em banho de silicone a 50°C e os corpos de prova inspecionados visualmente quanto ao aparecimento de fissuras. O tempo transcorrido até o aparecimento das fissuras foi obtido e o resultado expresso em horas.

Resultados e Discussão

Os resultados de ESCR são apresentados na Tabela 2, onde é observada uma diferença no desempenho mecânico das resinas obtidas com os diferentes catalisadores, sendo que a amostra PE120 apresentou melhor desempenho.

Tabela 2- Resultados de ESCR das amostras analisadas

Amostra	PE115	PE 120
ESCR 10%Igepal (F50, h)	172	363

Com base na sobreposição das curvas de GPC mostradas na Fig. 1, podemos observar uma diferença significativa no perfil da distribuição de massa molar entre as amostras PE115 e PE120. O perfil é um parâmetro chave, tanto no entendimento de diferenças na processabilidade quanto nas diferenças das propriedades mecânicas. Enquanto que a processabilidade possui uma boa relação com a distribuição de massa molar, as propriedades mecânicas possuem uma boa relação com a fração de alta massa molar. Considerando isso, seria esperado que a amostra PE115 tivesse uma melhor performance em ESCR em comparação à amostra PE120, já que a comparação das curvas de GPC da figura 1 mostram uma maior fração de alta massa molar para a amostra PE115 e que foi confirmado pelas curvas de GPC da figura 2, onde um detector de infravermelho foi utilizado. Sabe-se que o detector de espalhamento de luz é mais sensível à fração de alta massa molar que o detector de infravermelho. Logo, para fins de comparação entre as frações de alta massa molar, o detector de espalhamento de luz é mais utilizado.

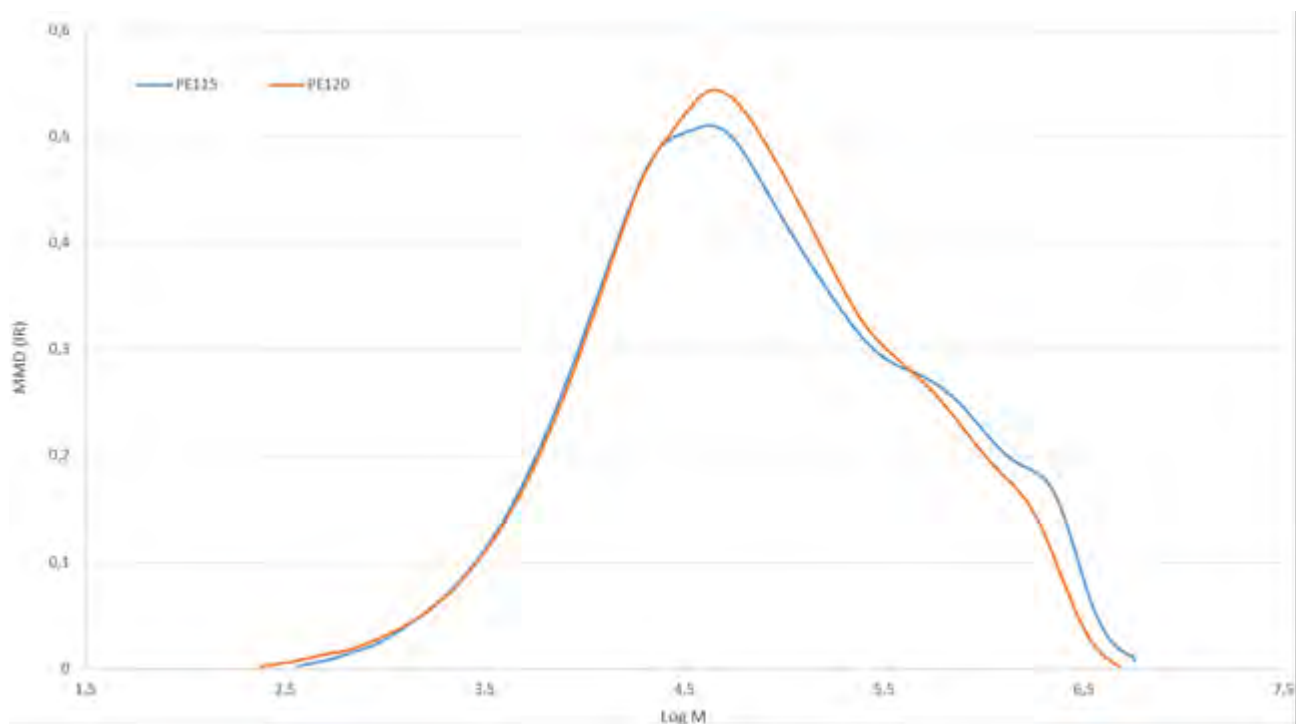


Figura 1 – Sobreposição dos cromatogramas de GPC (Espalhamento de luz)

Porém, a presença de comonômero interfere muito nas propriedades mecânicas, ao passo que tem baixa influência na processabilidade. Estudos de *DesLauries et al* [6] [7] [8], tem demonstrado que existe uma forte correlação entre propriedades mecânicas, tais como ESCR e resistência ao impacto com a população de moléculas que ligam cristais (*tie molecules*). Em tais estudos, a probabilidade de formar moléculas de ligação está ligada à fração de alta massa molar, associado ao teor de comonômero inserido nessa fração. Ao passo que com o aumento da alta massa molar, aumenta-se a probabilidade de uma determinada cadeia de cristalizar em dois ou mais cristalitos, a inserção de um comonômero em tal cadeia aumenta ainda mais essa probabilidade, já que a descontinuidade imposta pela inserção de um comonômero obrigaria a cadeia a cristalizar em cristalitos diferentes. Nesse sentido, apesar de haver uma fração de maior alta massa molar na amostra PE115, o perfil de distribuição de comonômero da amostra PE120 é mais favorável à formação de moléculas de ligação [8], identificada na Fig. 2. Podemos observar que para a mesma fração de massa molar, a amostra PE120 possui um maior teor de comonômero incorporado em tal fração, o que é muito efetivo para as propriedades mecânicas, e que explicaria a diferença de performance em ESCR relatada na Tabela 2.

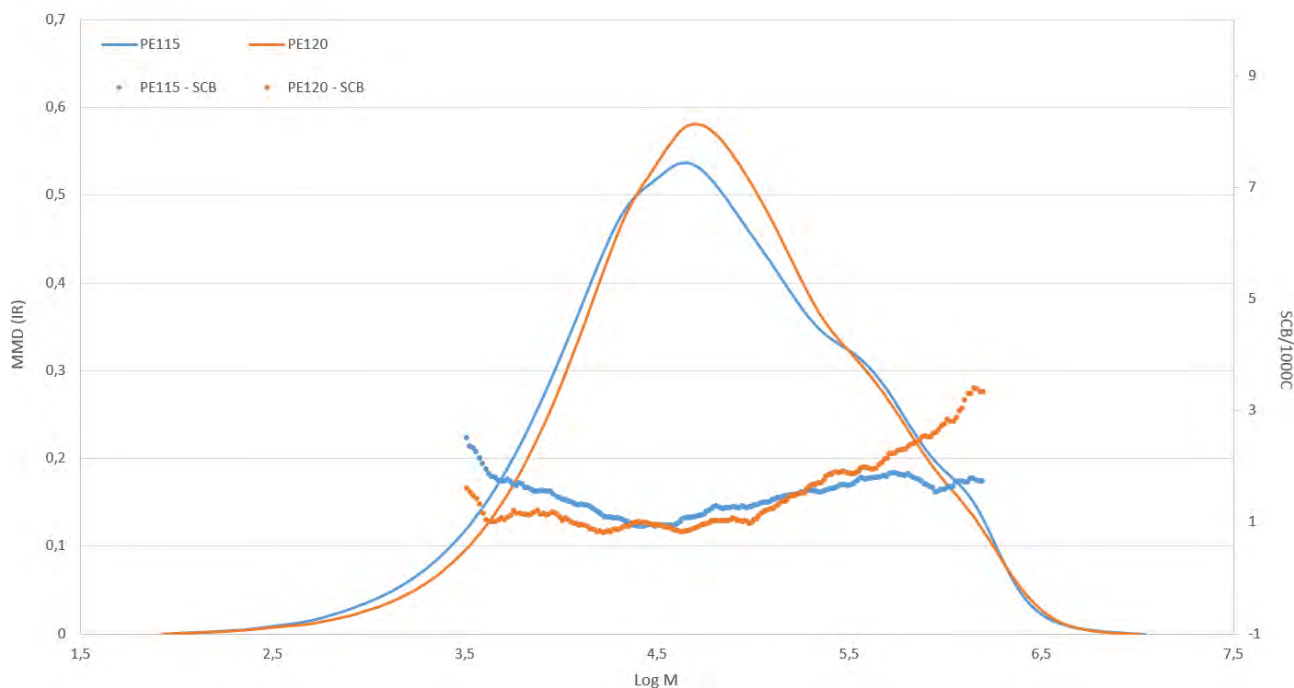


Figura 2 – Sobreposição dos cromatogramas de GPC (IR)

Conclusões

Os resultados obtidos por GPC mostram que apesar da presença de uma maior fração de alta massa molar na amostra PE115, a mesma não possui melhor propriedade de ESCR. Observou-se que a maior influência para a propriedade de ESCR ocorre devido a maior teor de comonômero inserido na fração de alta massa molar.

Agradecimentos

Agradecemos à Braskem S.A pelo fornecimento das amostras e disponibilidade dos equipamentos.

Referências Bibliográficas

1. Acesso em 16 de Março de 2017, disponível em: www.gopolymers.com/plastic-types/polyethylene-pe-plastic.html.
2. C. M. Silva, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
3. Acesso em 16 de Março de 2017, notícia de 28/06/2012, disponível em: www.definicao.com.br/plasticoemrevista.
4. Coutinho, F. M. B., Melo, I. L., Santa Maria, L. C. *Polietileno: Principais Tipos, Propriedades e Aplicações. Polimeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, nº1, p.1-13, 2003.
5. L. Endres, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
6. P.J. DesLauriers; D.C. Rohlfig; E.T. Hsieh *Polymer* 43, 2002, 159-170.
7. P.J. DesLauriers; M. P. McDaniel *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 45, 2007, 3135–3149.
8. P.J. DesLauriers; D.C. Rohlfig *Macromol. Symp*, 2009, 282, 139-149.