



EFEITOS DA INCORPORAÇÃO DOS COMONÔMEROS 1-BUTENO E 1-HEXENO SOBRE AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS RESINAS DE PEBDL

Regina F. Nonemacher^{1,2*}, Adriana B. Martinelli², Griselda B. Galland¹, Ruth M. C. Santana¹

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

2 – Braskem S.A. – Inovação e Tecnologia, Triunfo – RS reginafn@gmail.com

Resumo:

As propriedades de filmes de Polietilenos de Baixa Densidade Linear (PEBDL), tais como resistência ao impacto, resistência ao rasgo e soldabilidade são fortemente influenciadas pela presença dos comonômeros e pela forma que estão distribuídos ao longo da cadeia polimérica. Entretanto são desconhecidos os efeitos da introdução de dois comonômeros de forma conjunta. No presente trabalho foram analisadas quatro amostras obtidas com catalisador metaloceno, sendo duas terpolímeros de eteno-hexeno-buteno e duas copolímeros de eteno-buteno e eteno-hexeno. Pela espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13 (RMN-¹³C) foi determinada a concentração dos comonômeros. Através dos ensaios de rasgo Elmendorf, impacto de dardo e soldabilidade foi avaliada a influência da incorporação do comonômero. Resultados mostraram que o copolímero eteno-hexeno possuiu ótima processabilidade e excelentes propriedades mecânicas. Nas resinas de terpolímeros foram obtidas propriedades intermediárias. No copolímero eteno-buteno, foi observado um decréscimo significativo nas propriedades.

Palavras-chave: PEBDL, terpolímero, comonômero, soldabilidade

Effects of the incorporation of 1-butene and 1-hexene comonomers on the mechanical properties of LLDPE resins

Abstract:

Properties of Linear Low Density Polyethylene (LLDPE) films such as impact strength tear strength and sealing properties are strongly influenced by comonomers presence and dispersion along the polymer chain. However, the effects of the introduction of two comonomers are unknown. In the present work, four samples obtained with metallocene catalyst were analyzed, being two terpolymers of ethylene-hexene-butene and two copolymers of ethylene-butene and ethylene-hexene. The comonomers concentration in the polymer chain was determined by Carbon 13 Nuclear Magnetic Resonance (¹³C-NMR) spectroscopy. The impact on the properties was evaluated through the Elmendorf tear, dart impact and sealing tests. The ethylene-hexene copolymer films had excellent processability and excellent mechanical properties. Intermediate properties were obtained for terpolymer resins. For ethylene-butene copolymer films, a significant decrease in properties was observed.

Keywords: PEBDL, terpolymer, comonomer, sealing properties

Introdução

Resinas plásticas tornaram-se matéria-prima para diversos produtos fundamentais à vida moderna. Dentre as diversas resinas poliméricas, as poliolefinas são representadas majoritariamente por polietileno-PE e polipropileno-PP. Conforme suas características microestruturais, diferentes macropropriedades podem ser alcançadas. No caso do polietileno, o principal agente regulador da densidade é a incorporação e distribuição de comonômeros (ramificações, como buteno, hexeno e octeno) [1]. Isso resulta num copolímero de etileno / α -olefina com muitas ramificações de cadeia curta ao longo da cadeia principal do polímero. A incorporação de 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno dá origem a grupos etila (dois átomos de carbono), butila (quatro carbonos) ou hexila (seis carbonos), respectivamente, ao longo do esqueleto do polímero[2].

No caso de copolímeros de eteno, sua caracterização molecular por RMN-¹³C é bem estabelecida na literatura[3,4]. Os deslocamentos químicos dos carbonos da cadeia principal (α , β , γ e δ em ramificações isoladas), diferenciam-se das ramificações geradas por comonômeros buteno (B₂), hexeno (B₄) e octeno (ou maiores, B₆₊) que possuem deslocamentos químicos que univocamente identificam a composição estrutural do material e podem ser quantificadas por um experimento de RMN-¹³C.

Para avaliar a influência da microestrutura do PEBDL com a incorporação de comonômeros, foram analisadas quatro amostras (A, B, C e D) com dois diferentes comonômeros: buteno (B₂) e hexeno (B₄). Os polímeros foram avaliados por RMN-¹³C, para qualificação e quantificação das ramificações. Através da correta interpretação de um espectro RMN-¹³C, com elevada razão sinal-ruído foi possível a determinação química das resinas A, B, C e D. Os resultados obtidos foram correlacionados com propriedades como Rasgo Elmendorf, Resistência ao Dardo e Soldabilidade. As diferentes microestruturas conferem diferentes propriedades mecânicas ao produto termoplástico, que por final justificam suas aplicações. Os ensaios físicos selecionados avaliaram as principais influências das ramificações nas propriedades, pois durante os processos de impressão, laminação, armazenamento e aplicação, o material sofre determinadas tensões que não devem impactar na performance final da embalagem.

Experimental

Materiais

As quatro amostras analisadas tratam-se de copolímeros de etileno-hexeno, etileno-buteno e terpolímeros etileno-hexeno-buteno e estão dispostas na Tabela 1 com as formulações teóricas.

Tabela 1 – Composição das amostras analisadas

Amostra	% comonômero	
	1-buteno	1-hexeno
A	0	100
B	30	70
C	60	40
D	100	0

Ressonância Magnética Nuclear

As amostras foram analisadas por um espectrômetro Varian WB-400 MHz, operando à frequência de 100 MHz para ¹³C utilizando uma sonda de 5 mm com detecção direta com ângulo de pulso de 74°, tempo de aquisição de 2 s e 10 s de período entre pulsos. Foram dissolvidos 60 mg de amostra em 0,4 mL de ortodichlorobenzeno e 0,2 mL de 1,1,2,2-tetracloroetano-d₂ a 120° C. Foram executados aproximadamente 5000 scans. O sinal em 30 ppm, atribuído à sequência de CH₂ presente no polietileno, foi utilizado como referência interna.

Rasgo Elmendorf

A propagação de rasgo foi analisada pelo método Elmendorf, no equipamento marca TMI e seguiu a norma ASTM D-1922, realizada tanto na direção de máquina como direção transversal das amostras. Um corpo de prova com um rasgo inicial foi submetido a uma força de impacto através de um pêndulo e a resistência do mesmo à propagação desse rasgo foi medida.

Impacto de Dardo

No ensaio, realizado conforme a norma ASTM D-1709, a amostra foi submetida à queda de um dardo e avaliou-se a força necessária para romper o filme. A energia para causar a ruptura é

expressa em termos de peso (massa) de um dardo que cai de uma altura específica, o qual provocará falha em 50% dos corpos de prova ensaiados.

Soldabilidade a quente

O ensaio de soldabilidade a quente foi realizado conforme a ASTM F-1921, no equipamento J&B HotTack Tester modelo 4000. O corpo de prova foi submetido à temperatura e pressão de modo que ocorresse união (entrelaçamento) entre as faces do filme. Após o mesmo foi tracionado, avaliando-se a resistência da solda. Durante o ensaio, o corpo-de-prova foi fixado nas garras do equipamento e submetido à selagem entre duas barras aquecidas por 1000 milissegundos o e 44 psi de pressão e imediatamente tracionado com a solda ainda aquecida. A temperatura das barras de solda variou de 95°C a 125°C.

Resultados e Discussão

Segundo os resultados de RMN (Figura 1), na amostra A, foram identificadas no espectro somente ramificações hexeno. A resina B apresentou 70 % de hexeno e 30 % de buteno em mol, conforme esperado. O experimento revelou que a resina C continha 41 % de hexeno e 59 % de buteno em mol. As resinas B e C apresentaram propriedades intermediárias entre as três amostras. A resina D foi sintetizada com 100% de comonômero buteno e apresentou um decréscimo significativo nas propriedades. Nenhuma das amostras apresentou sequência de comonômero (tríades HHH ou BBB), conforme a Tabela 2 e a Tabela 3.

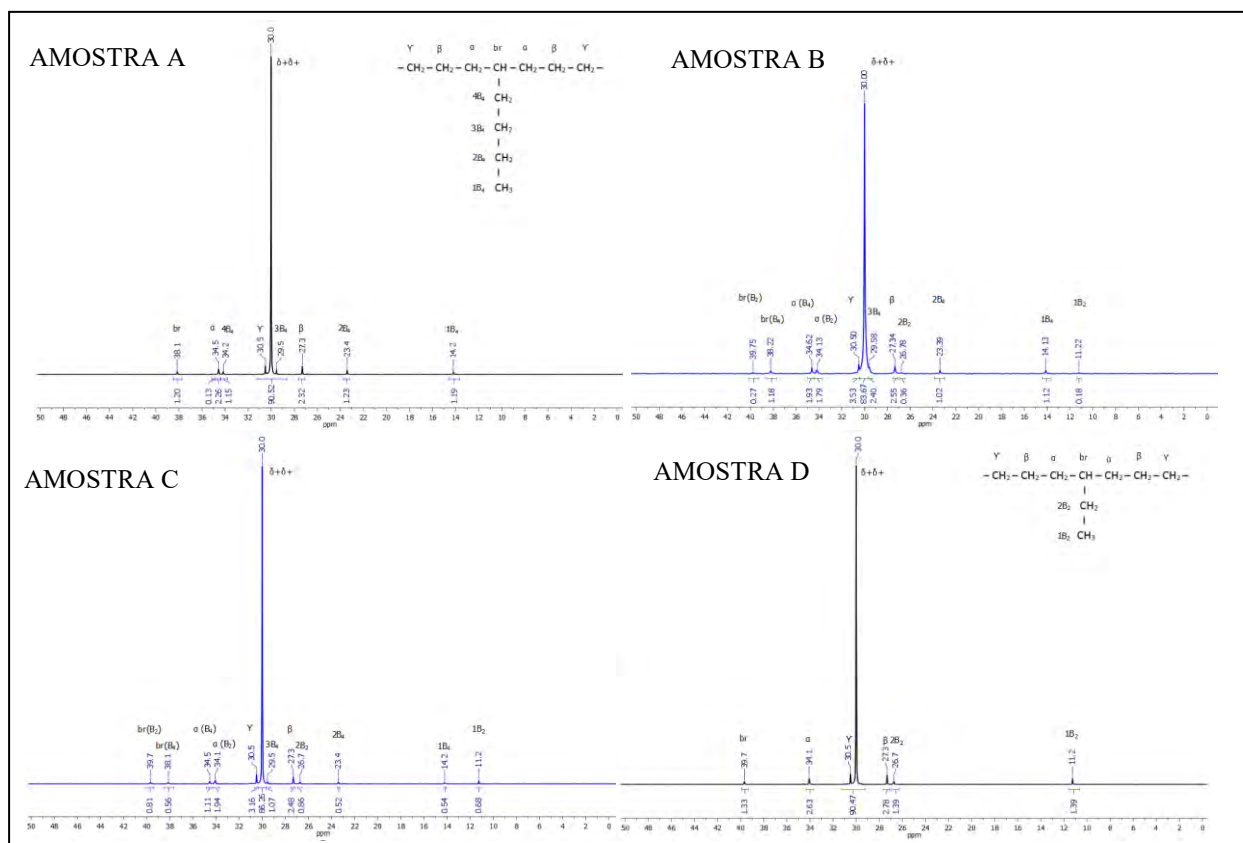


Figura 1 – Espectros de RMN das amostras avaliadas

Tabela 2 – Resultados RMN-C¹³ Copolímeros

Amostras/ Concentrações	Amostra A 100 % C6	Amostra D 100 % C4		
% Mol	EEE	92,43	EEE	91,43
	HEE + EEH	5,05	BEE+EEB	5,72
	HEH	0	BEB	0
	HHH	0	BBB	0
	EHH + HHE	0	BBE+EBB	0
	EHE	2,52	EBE	2,86
	Eteno	97,48	Eteno	97,14
% Massa	1-Hexeno	2,52	1-Buteno	2,86
	Eteno	92,79	Eteno	94,44
	1-Hexeno	7,21	1-Buteno	5,56

Tabela 3 – Resultados RMN-C¹³ Terpolímeros

Amostras/ Concentrações	Amostra B 70 % C6	Amostra C 40 % C6		
% Mol	EEE	92,04	EEE	91,90
	XEE+EEX	5,29	XEE+EEX	5,28
	XEX	0	XEX	0
	EBE	0,81	EBE	1,67
	EHE	1,86	EHE	1,15
	Eteno	97,33	Eteno	97,18
	1-Buteno	0,81	1-Buteno	1,67
% Massa	1-Hexeno	1,86	1-Hexeno	1,15
	Eteno	93,11	Eteno	93,47
	1-Buteno	1,56	1-Buteno	3,21
	1-Hexeno	5,33	1-Hexeno	3,32

Na Figura 2 são mostrados os resultados da curva de força de selagem a quente das amostras avaliadas em função da temperatura.

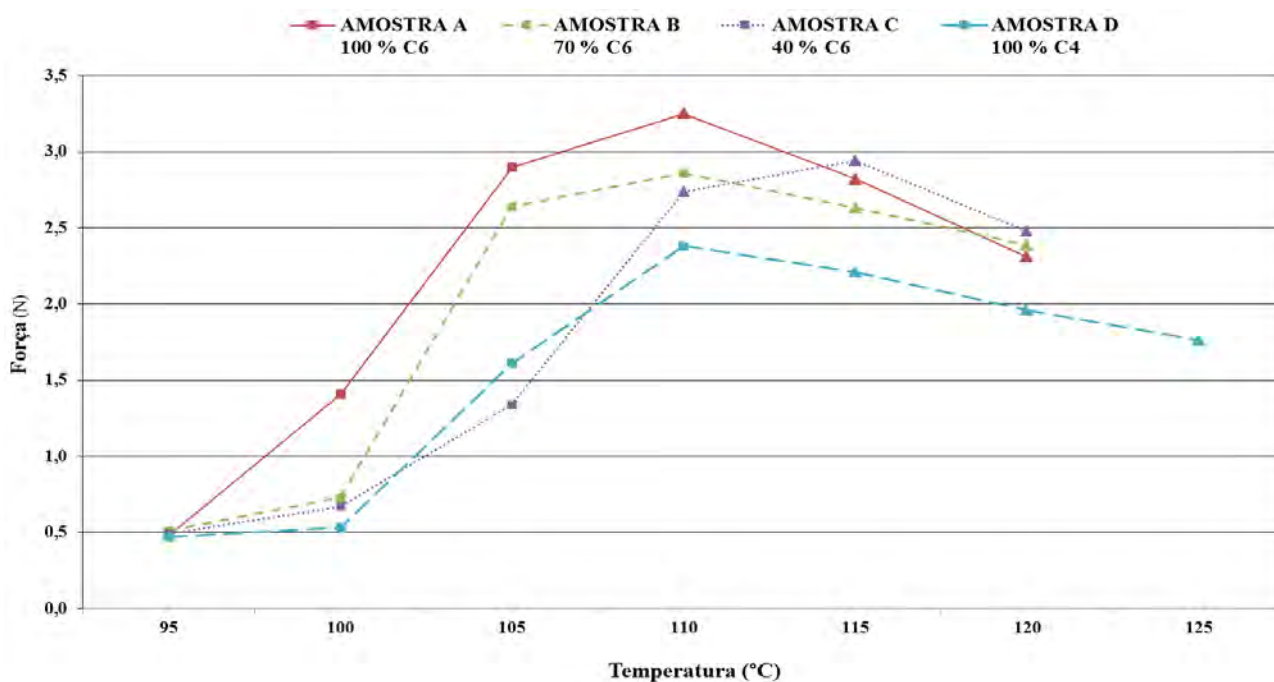


Figura 2 – Curva de soldabilidade a quente das amostras avaliadas

Por convenção, a temperatura em que ocorreu a selagem do filme analisado é a que está marcada nos gráficos com o símbolo do triângulo (Δ). Observa-se o deslocamento na janela de solda requerendo emprego de temperaturas superiores nos filmes contendo buteno. Cabe salientar que este comportamento não foi linear, observa-se a necessidade de elevação na temperatura ao passar de 100% C₆, para 70, 40 e por último para o filme com 0% de C₆, no qual observou-se também menor resistência da solda. Diversos fatores podem influenciar no processo de selagem de filmes produzidos com polímeros semicristalinos, como a distribuição da fração amorfa e as propriedades mecânicas do filme [5,6].

A Tabela 4 apresenta os resultados dos ensaios Rasgo Elmendorf na direção da máquina (DM) e transversal desta (DT) e Impacto de Dardo, onde se verifica o melhor desempenho na amostra com maior teor de comonômero 1-hexeno para todos os testes avaliados.

Tabela 4 – Resultados de ensaios mecânicos das amostras avaliadas

Propriedades	Amostra A 100 % C ₆	Amostra B 70 % C ₆	Amostra C 40 % C ₆	Amostra D 100 % C ₄
Impacto de dardo (gf)	442	341	275	213
Rasgo Elmendorf DM (gF)	267	243	197	87
Rasgo Elmendorf DT (gF)	856	773	646	411

O tipo de ramificação afeta criticamente a cristalinidade, assim, a morfologia e, conseqüentemente, o estado sólido e as propriedades dos filmes de PEBDL correspondentes. Como resultado, uma ampla gama de propriedades pode ser obtida variando a quantidade e o tamanho dessa ramificação. Nesse trabalho, as diferenças observadas nos ensaios físicos se devem às ramificações de cadeia curta, com a provável diminuição da espessura lamelar com o aumento da ramificação. A hipótese é que a magnitude da resistência oferecida pela ramificação 1-buteno através das regiões cristalinas pode ser inferior em relação ao 1-hexeno[7].

Conclusões

Resultados desse estudo levaram a concluir que a ramificação mais longa leva a uma fração maior de moléculas de ligação (*tie molecules*) na região interlamelar, aumentando significativamente as propriedades de rasgo e impacto. Quando se tem a mistura dos dois tipos de ramificação, o resultado é intermediário, como pode ser observado no trabalho.

Para trabalhos futuros, recomenda-se a síntese e análise de outras composições de terpolímeros etileno-1-buteno-1-hexeno para confirmar a influência desse tipo de ramificação no polietileno, bem como explorar mais ensaios físicos.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer à Braskem pelo suporte na realização desse trabalho.

Referências Bibliográficas

1. F. M. B. Coutinho, I. L. Mello, L. C. de Santa Maria, Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 13 (2003) 1 – 13.
2. A. M. Sukhadia et al, ANTEC 2000: The Magical Solutions, 2:Materials, 2000
3. J. C. Randall, *Polymer Reviews*, 29:2, 201-317, 1989
4. M. De Pooter et al, *J. App. Polymers Sci.* 1991, 42, 399-408.
5. P. Meka; F.C. Stehling. *J. App Polym Sci.* 1994, 51, 89.
6. F.C. Stehling; P.Meka. *J. App Polym Sci.* 1994, 51, 105.
7. G.L.Wilkes et al, *Polymer.* 2005, 46, 8819-8837.