



## ***INFLUÊNCIA DA INSERÇÃO DE RAMIFICAÇÕES NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS E TÉRMICA DO PEAD***

**Simone da S. Staub<sup>1\*</sup>, Ruth Marlene Campomanes Santana<sup>2</sup> e Fernando Franceschini<sup>1</sup>**

*1 - Braskem – Inovação e Tecnologia – Triunfo, RS, [simone.staub@braskem.com](mailto:simone.staub@braskem.com)*

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

### **Resumo:**

Neste trabalho, foi estudada a influência da inserção de ramificações na cadeia do PEAD com uso de peróxidos, nas propriedades reológicas e térmicas do PEAD. Foram utilizados dois PEAD com o mesmo índice de fluidez e densidade, mas produzidos com catalisadores diferentes: base cromo e ZN. Para a inserção de ramificações foi utilizado peróxido orgânico via extrusão reativa, e as amostras obtidas foram caracterizadas por reometria oscilatória e calorimetria diferencial exploratória. Os resultados mostram a influência da presença das ramificações no aumento da viscosidade, da elasticidade do fundido e da velocidade de cristalização das amostras.

**Palavras-chave:** *PEAD, Ramificações, Reologia, Cinética de cristalização*

### ***Influence of the insertion of branchies in the rheological and thermal properties HPDE***

**Abstract:** In this work, the influence of the insertion of branchies in the HDPE chain usig peroxides was studied in the rheological and thermal properties of HDPE. Two HDPE with the same melt index and density were used, but produced with different catalysts: chromium base and ZN. For the insertion of branchies organic peroxide was used via reactive extrusion, and the samples obtained were characterized by oscillatory rheometry and differential exploratory calorimetry. The results show the influence of the presence of the branchies on the increase of the viscosity, the melt elasticity and the crystallization speed of the samples.

**Keywords:** *HDPE, Branching, Rheology, Crystallization kinetic*

### **Introdução**

A evolução do mercado de transformadores de resinas termoplásticas, com processos cada vez mais competitivos e de ciclos rápidos, resultou em um estreitamento da janela de processamento dos polímeros. Em processos típicos de resinas de Polietileno de Alta Densidade (PEAD), como os processos de moldagem por sopro e extrusão de filmes balão, o estreitamento da janela de processamento faz com que pequenas mudanças estruturais na cadeia polimérica, alterem sua eficiência durante o processamento.

Sabe-se que, a presença de ramificações na cadeia dos polímeros ocasionam tanto mudanças nas propriedades mecânicas, térmicas e reológicas dos produtos finais, bem como nas suas características de processamento. [1, 2].

Muitos estudos retratam a presença de ramificações em PE produzidos com catalisadores metalocenos, porém resinas produzidas a partir de catalisadores cromo também possuem ramificações em suas estruturas, sendo que neste caso, é muito mais difícil controlar sua formação durante a polimerização [3].

Embora resinas polimerizadas via catalisador Zigler-Natta (ZN), sejam tradicionalmente vistos como polímeros lineares, estudos de Yu e Rohlfing [4], demonstraram que mesmo PEAD produzidos com catalisadores ZN apresentam ramificações longas (LCB) em suas cadeias.

Com o intuito de entender como pequenas alterações na estrutura polimérica possam interferir nas propriedades do PEAD, será estudado como a inserção de ramificações através do uso de peróxido orgânico via extrusão reativa, influenciam o comportamento reológico e térmico das amostras.

## Experimental

### *Materiais*

Foram utilizados dois grades de sopro de PEAD com diferentes sistemas catalíticos, fornecidos pela Braskem S.A, um a base Ziegler-Natta e o outro a base Cromo, descrito na Tabela 1. Para a indução de ramificações na cadeia do PEAD foi utilizado peróxido orgânico Trigonox 101, da Basf com 10% de oxigênio ativo na concentração de 260 ppm. As quatro formulações obtidas foram nomeadas, como ZN e ZN260, provenientes de base catalítica ZN sem e com 260 ppm de peróxido e de Cr e CR260 as amostras base Cr com a mesma concentração de peróxido citada anteriormente. As amostras foram processadas via extrusão reativa numa extrusora dupla rosca da marca Coperion modelo ZSK-26. As roscas possuem diâmetro de 26 mm e L/D 40, sendo corrotantes e interpenetrantes. Para a produção das amostras foram usadas as seguintes condições: temperatura de massa de 215 °C, vazão de 25 kg/h e rotação de 400 rpm.

**Tabela 1:** Propriedades das resinas utilizadas.

Resina PEAD	Índice de Fluidez (g/10min) - 190 °C/2,16 Kg	Densidade(g/cm <sup>3</sup> ) – ASTM792
ZN	0,36	0,956
Cr	0,35	0,954

### *Reometria Oscilatória*

As propriedades viscoelásticas lineares foram obtidas em reômetro oscilatório de placas paralelas da TA Instruments, modelo DHR3, com diâmetro das placas paralelas de 25 mm e distância entre placas de 1 mm. As medidas foram realizadas a temperatura de 200 °C. Os corpos de prova foram confeccionados via prensagem a 190 °C, pressão de 400 kgf/cm<sup>2</sup> durante 2 min para obtenção de corpos de prova com diâmetro de 25 mm e espessura de 3 mm. Foi realizado um ensaio por amostra.

### *DSC (Calorimetria Diferencial Exploratória)*

Para a caracterização das propriedades térmicas das resinas foi utilizado um DSC modelo Discovery (TA Instruments). A amostra foi aquecida na faixa de temperatura de -20°C até 200°C a uma taxa de 10°C/min, resfriada a uma taxa controlada e aquecida novamente. A temperatura de fusão (TM) foi obtida no segundo aquecimento. Neste mesmo equipamento foi avaliado também a cinética de cristalização isotérmica a 125°C.

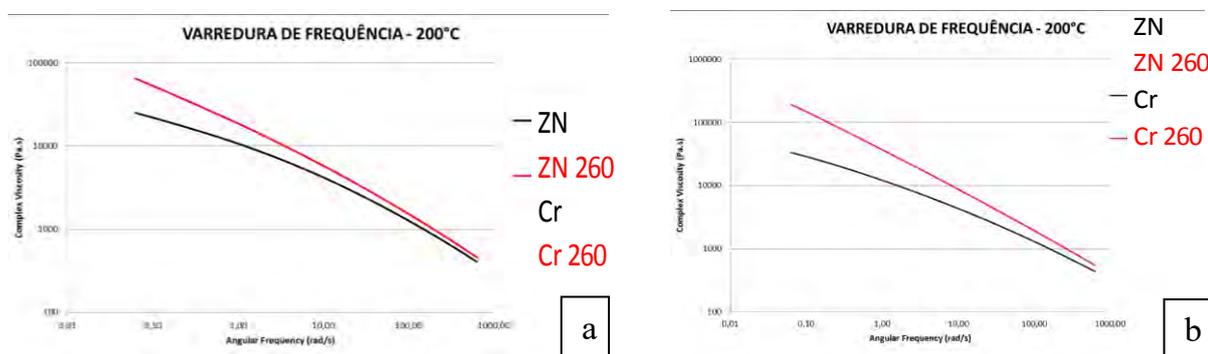
### *Determinação da fração gé*

Para avaliar o percentual de reticulação na cadeia, resultante da extrusão reativa com peróxido, foi determinado o teor de fração solúvel (fração gel) em xileno, baseado na Norma ASTM D2765.

## Resultados e Discussão

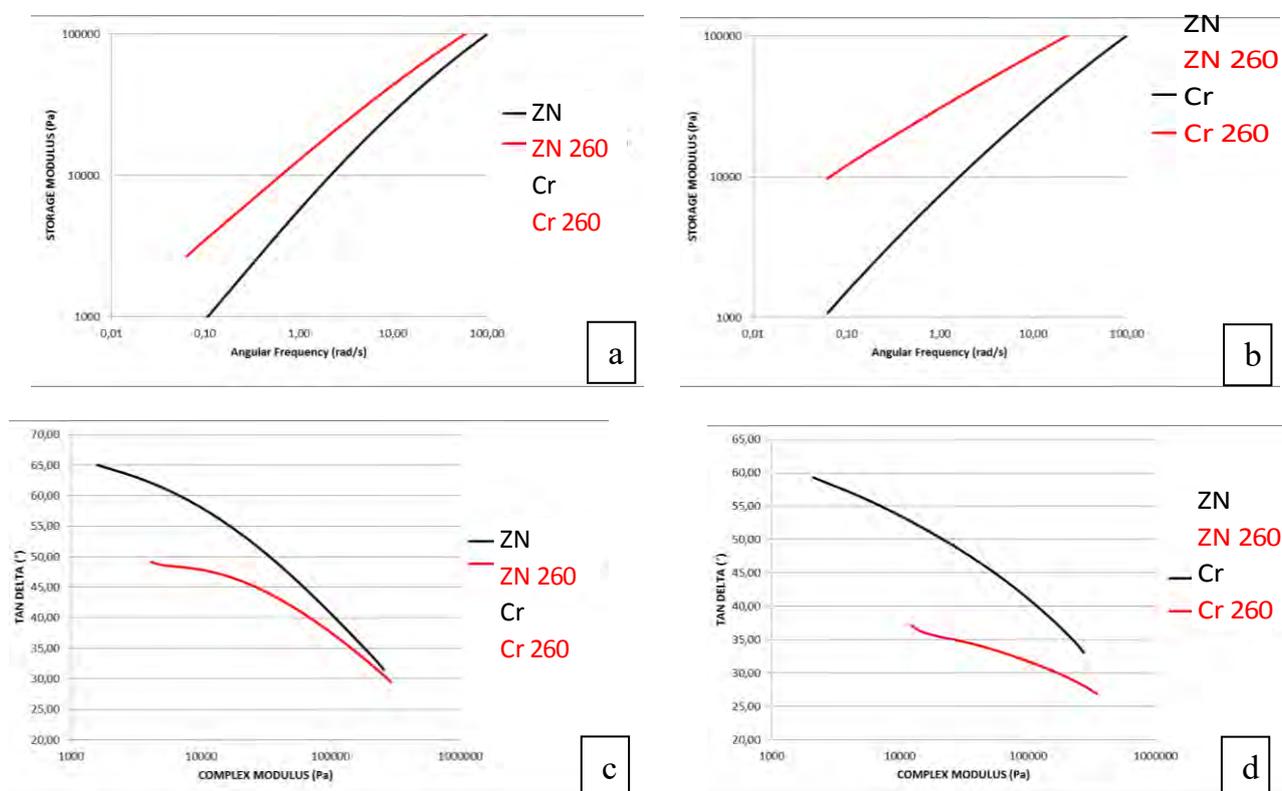
A partir das curvas reológicas plotadas em um gráfico de viscosidade complexa em função da frequência angular, como pode ser visto na Fig. 1a e 1b, a introdução de ramificações aumenta a viscosidade principalmente em baixas taxas de cisalhamento, indicando o aumento da Massa Molar

(MM) das amostras ramificadas em relação ao PEAD puros. A mudança na inclinação da curva sugere que as amostras com peróxidos apresentam uma distribuição de massa molar (DMM) mais ampla quando comparado com as amostras puras, ou seja, maior a pseudoplasticidade do material. [1, 5].



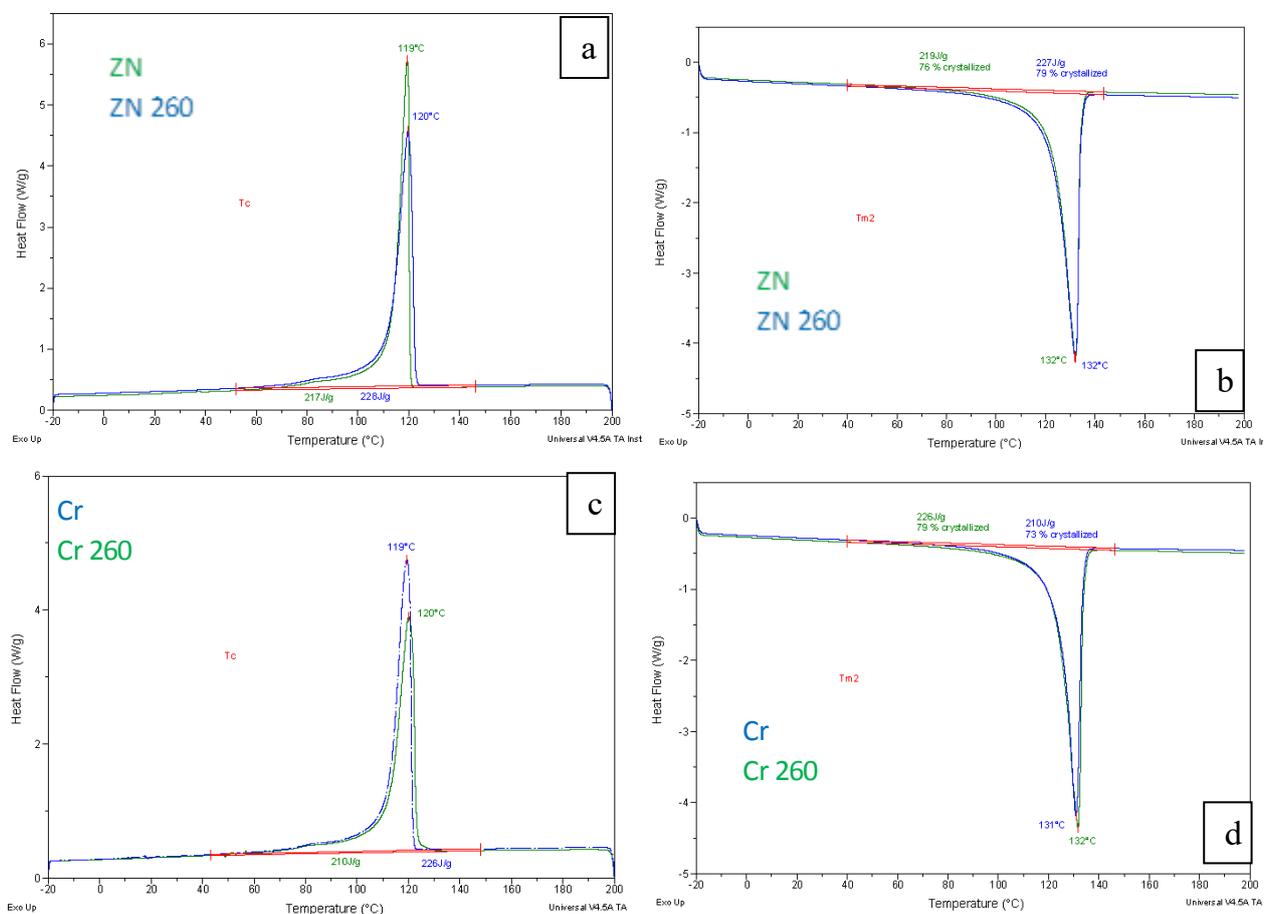
**Figura 1:** Viscosidade complexa em função da frequência angular a 200 °C: a) ZN e b) do Cr.

Outra forma de se comprovar a presença de ramificações nos polímeros é através da curva de módulo de armazenamento ( $G'$ ) e Tan Delta em função da frequência angular aplicada, Fig. 2a, 2b, 2c e 2d. O aumento de  $G'$  em baixas taxas de cisalhamento indica a presença de ramificações na cadeia do PE, já que as ramificações favorecem o emaranhamento das moléculas aumentando o módulo elástico. Sendo o Tan delta, a relação entre  $G''/G'$ , o comportamento é o inverso do  $G'$ , onde quanto maior o comportamento elástico das cadeias, menor o valor de tan delta. [1, 2, 5]



**Figura 2:** Módulo elástico em função da frequência angular a 200 °C: a)  $G'$  para amostras ZN, b)  $G'$  para amostras Cr, c) Tan Delta para amostras ZN e d) Tan Delta para amostras Cr.

Na figura 3, pode-se ver o termograma de cristalização e fusão das amostras, onde não foi observada diferença significativa nas temperaturas, conforme dados da tabela 2. Observa-se somente um deslocamento da temperatura de cristalização para valores maiores nas amostras com presença de peróxido.

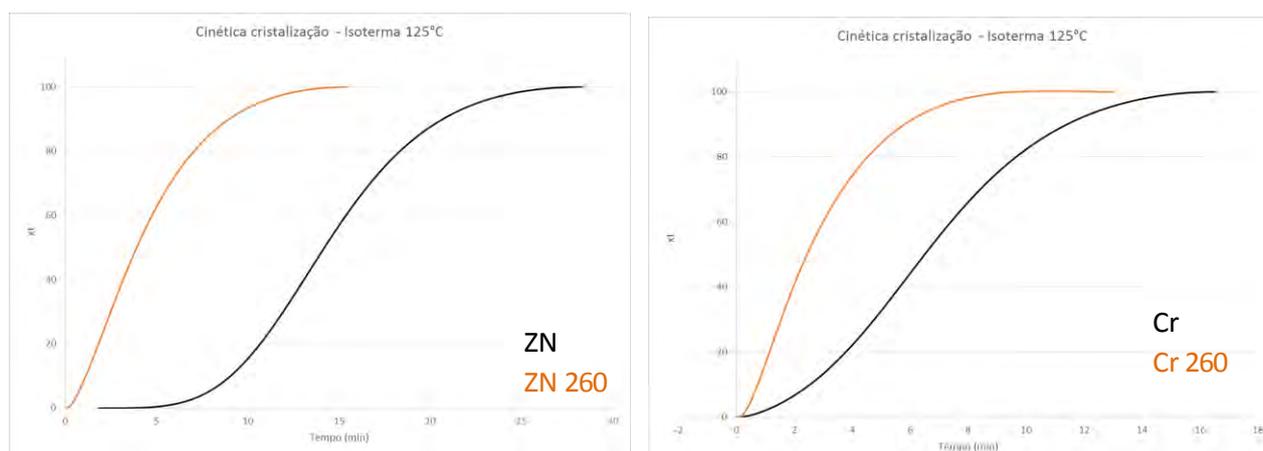


**Figura 3:** Termogramas de DSC: a) Tc para amostras ZN, b) Tm para amostras ZN, c) Tc para amostras Cr e d) Tm para amostras Cr.

**Tabela 2:** Propriedades Térmicas das amostras analisadas.

Resina PEAD	Tm2 (°C)	Tc (°C)	% Cristalização
ZN	132	119	76
ZN 260	132	120	79
Cr	132	119	79
Cr 260	131	120	73

Com o intuito de verificar a influência das ramificações no comportamento térmico, foi avaliada a cinética de cristalização isotérmica, conforme figura 4. Observa-se que nas amostras com peróxido, ocorre um aumento da velocidade de cristalização da fração cristalina em relação às amostras puras.



**Figura 4:** Cinética de cristalização isoterma de 125 °C: a) ZN e b) do Cr.

Para verificar se durante a reação com peróxido ocorreu a formação de estruturas reticuladas, foi avaliada a solubilidade das amostras com 260 ppm de peróxido em xileno. Nesta análise não foi gerado fração insolúvel, ou seja, a quantidade de peróxido utilizado não foi suficiente para gerar reticulação entre as cadeias do PEAD. [1]

### Conclusões

Conseguiu-se, com o uso de peróxido, inserir ramificações nas cadeia do PEAD, via extrusão reativa e foi possível verificar que a quantidade dosada, de 260 ppm, não foi suficiente para gerar estruturas reticuladas na cadeia polimérica. Através dos resultados de reologia é possível observar as diferenças de viscosidade entre as amostras puras e ramificadas e que esta diferença pode estar associada a mudanças na MM e DMM das amostras. Observa-se também a influência das ramificações, aumentando a fração de contribuição elástica e sua pseudoplasticidade. A quantidade de ramificações não foi significativa a ponto de alterar a  $T_m$  e a  $T_c$  das amostras, mas alterou significativamente a velocidade de cristalização.

### Agradecimentos

Os autores agradecem à Braskem pela possibilidade de desenvolvimento desse trabalho.

### Referências Bibliográficas

1. P. R. Sanches, Avaliação das Propriedades do Polietileno de Alta Densidade com Catalisador Ziegler-Natta Submetido à Extrusão Reativa com Peróxidos Orgânicos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
2. B. H. Bersted; On the Effects of Very Low Levels of Long Chain Branching on Rheological Behavior in Polyethylene; Naperville, Illinois, 1985, 60566.
3. C. M. da Silva, Estudo da Formação de Ramificação de Cadeia Longa (LCB) em PEAD para Filmes Produzidos com Tecnologia Fase Gás, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
4. Y. Yu; D. C. Rohlffing; Evidences of Long-Chain Branching in Ziegler-Natta Polyethylene Homopolymers as Studied via SEC-MALS and Rheology ; Macrom. Symp, 2013, 330, 92-114.
5. R. E. S. Bretas; M. A. D'Ávila.; Reologia de Polímeros Fundidos, Ed. EdUFSCAR, São Carlos, 2005, 181-197.