

EFEITO DE RAMIFICAÇÕES LONGAS NO GRAU DE ORIENTAÇÃO DE FILMES DE POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE

Paula Cristina Dartora¹, Ana Cristina Fontes Moreira², Ruth Marlene Campomanes Santana^{1*}

¹Departamento de Engenharia de Materiais - UFRGS – RS (ruth.santana@ufrgs.br)

²Braskem – Ciência de Polímeros – RS

Resumo– No presente trabalho avaliou-se o efeito da presença de ramificações longas na orientação de filmes de PELBD. Três amostras de PELBD, duas metalocênicas simbolizadas como mPELBD-A e mPELBD-B e uma Ziegler-Natta (PELBD-ZN) foram utilizadas, sendo que a amostra mPELBD-B é a única que apresenta ramificações longas em sua estrutura. Os filmes foram produzidos nas mesmas condições e então caracterizados quanto ao grau de encolhimento (orientação) e quanto às suas propriedades mecânicas. Os resultados da direção do encolhimento mostram que de fato existe uma orientação preferencial na direção de máquina (DM) para o filme produzido com a resina mPELBD-B. Quanto às propriedades mecânicas, a maior orientação dos filmes prejudica a resistência ao Rasgo Elmendorf nessa direção e a resistência ao impacto. A resistência à tração é aumentada e a energia absorvida na perfuração do filme é maior, sendo essas propriedades possivelmente melhoradas pelos entrelaçamentos formados pelas ramificações longas.

Palavras-chave: Ramificações longas, PELBD, filmes, orientação.

Introdução

Os polietilenos são termoplásticos poliolefinicos de larga utilização devido à sua atoxicidade e inércia química quando em contato com alimentos. [1] Uma das aplicações mais comuns é em filmes, sendo o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno linear de baixa densidade (PELBD) preferencialmente utilizados quando se necessita de filmes de baixa opacidade, devido à sua menor cristalinidade em comparação com o polietileno de alta densidade (PEAD). [2] Além da baixa opacidade, filmes necessitam de resistência ao rasgo, à tração, à perfuração e ao impacto. As propriedades são função da estrutura do polímero, [2] desse modo é preciso conhecer a estrutura da resina para saber se ela é adequada para a aplicação. A presença de ramificações curtas e longas modifica a estrutura do polímero e acaba por afetar especialmente a densidade, a cristalinidade, a resistência do fundido e a processabilidade. [3]

As resinas de PELBD produzidas com catalisador metalocênico proporcionam filmes com melhores propriedades óticas e mecânicas, em comparação com as resinas produzidas com catalisador Ziegler-Natta, entretanto, a processabilidade é prejudicada pela estreita distribuição de peso molecular, gerando maior pressão de massa nas extrusoras. [4] Existem alguns catalisadores metalocênicos que são capazes de inserir ramificações longas na cadeia do PELBD. [5]

As ramificações longas afetam a estabilidade do balão e a orientação dos filmes. [5] Uma maior orientação de filmes produzidos com PEBD gera uma maior resistência ao rasgo na direção de máquina (DM), já no caso do PELBD uma maior orientação do filme prejudica a resistência ao rasgo na DM. [6] Assim, este estudo tem por objetivo avaliar o efeito da presença de ramificações longas na orientação de filmes produzidos com PELBD assim como o efeito nas propriedades finais do filme.

Parte Experimental

Materiais

Foram utilizadas três resinas de PELBD, sendo duas delas produzidas com catalisador metalocênico simbolizadas por mPELBD-A e mPELBD-B e a terceira produzida com catalisador Ziegler Natta, PELBD-ZN. Todas as resinas foram produzidas com comonômero hexeno e foram aditivadas com antibloqueio, deslizante e auxiliar de fluxo. As propriedades das resinas estão descritas na Tabela 1. A resina mPELBD-B é a única que apresenta ramificações longas em sua estrutura.

Tabela 1: Propriedades das resinas utilizadas.

Características	mPELBD A	mPELBD B	PELBD – ZN
Densidade (g/cm ³)	0,9176	0,9194	0,9216
Índice de fluidez 190°C/2,16kg (g/10min)	1,02	0,58	0,74
Tipo de Catalisador	Metalocênico tipo A	Metalocênico tipo B	Ziegler Natta

Produção dos filmes

Os filmes foram produzidos em uma extrusora monorosca Carnevalli modelo CHD 60. Os parâmetros de extrusão foram: faixa de temperatura entre 180 e 200°C; rotação de rosca de 800rpm; linha de névoa de 600 mm; abertura de matriz de 1,8 mm; diâmetro de matriz de 20 mm; razão de sopro de 2,23:1; e espessura nominal do filme de 35µm.

Encolhimento

Para o ensaio de encolhimento utilizam-se 5 corpos de prova de formato circular com diâmetro de 50mm. Esses corpos de prova são colocados em uma superfície aquecida a 150°C por 1min, em seguida é medido o diâmetro final na direção de máquina (DM) e na direção transversal (DT). O percentual de encolhimento é dado pela diferença entre o diâmetro inicial e o diâmetro final multiplicada por 2.

Resistência ao Impacto por Queda de Peso (RIQP)

O ensaio de RIQP foi realizado de acordo com a norma ASTM D3763, em um aparelho para determinação de resistência ao impacto por queda de peso, marca Dynatup-Instron. O ensaio foi realizado em 5 corpos de prova, de modo que o coeficiente de variação entre os resultados fosse inferior a 10%.

Resistência à Perfuração

O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM F1306, em um equipamento Instron-5565 com uma célula de carga de 1 kN e velocidade de penetração de 25mm/min.

Rasgo Elmendorf

As amostras foram analisadas na DM e na DT em um equipamento tipo Elmendorf Monitor Tear (TMI) modelo 83-11-00. Foram utilizados pelo menos 10 corpos de prova em cada ensaio, cuja variação de espessura fosse inferior a 5% da espessura nominal dos filmes.

Tração

O ensaio de tração também foi realizado na DM e na DT dos filmes, de acordo com a norma ASTM D882. Foi utilizada uma Instron-5565 com uma célula de carga de 1 kN, distância inicial entre garras de 50 mm e velocidade de tração de 500 mm/min. Foram utilizadas garras de fixação por pressão. Os corpos de prova utilizados apresentavam 25,4mm de largura, 10cm de comprimento e espessura com variação inferior a 5% da espessura nominal. São necessários pelo menos 5 corpos de prova em cada ensaio.

Resultados e Discussão

Encolhimento

Os resultados do ensaio de encolhimento podem ser observados na Tabela 2 em valores percentuais. A amostra mPELBD – B foi a que apresentou maior encolhimento na DM, enquanto a amostra mPELBD-A foi a que apresentou o menor encolhimento na DM.

Tabela 2: Resultados da percentagem de encolhimento das amostras avaliadas.

Ensaio de encolhimento a 150°C	mPELBD-A	mPELBD-B	PELBD-ZN
Encolhimento na DM (%)	40	75	56
Encolhimento na DT (%)	0	5	0

Na Figura 1 tem-se o aspecto dos corpos de prova antes e após o ensaio. A redução de dimensão apresentada pelos corpos de prova da amostra mPELBD-B é típica de amostras com orientação preferencial na DM. Com base nos resultados, tem-se que a orientação da amostra mPELBD-B > a amostra PELBD-ZN > a amostra mPELBD-A.



Figura 1: Corpos de ensaio antes (a) e após (b) o ensaio de encolhimento.

Resistência ao Impacto por Queda de Peso (RIQP)

No ensaio de RIQP, o filme de PELBD-ZN foi o que apresentou menor resistência ao impacto. As amostras mPELBD-A e mPELBD-B apresentaram curvas muito semelhantes, sendo que a amostra mPELBD-A atingiu a carga máxima do equipamento sem apresentar ruptura e a amostra mPELBD-B rompeu na carga máxima do equipamento. Os resultados são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados do ensaio de RIQP.

Propriedade	mPELBD-A	mPELBD-B	PELBD-ZN
Carga máxima (kN)	0,049 ± 0,003*	0,050 ± 0,002	0,033 ± 0,001
Energia na carga máxima (J)	1,67 ± 0,14*	1,65 ± 0,13	0,50 ± 0,02
Deflexão na carga máxima (mm)	51,91 ± 0,78*	49,1 ± 2,0	23,3 ± 0,6
Energia total (J)	1,70 ± 0,12*	1,68 ± 0,13	0,54 ± 0,02

*O filme de mPELBD-A não rompeu mesmo com a carga máxima do equipamento (aproximadamente 0,050kN).

Pelas diferenças estruturais nos polietilenos produzidos com catalisador Ziegler-Natta em relação aos polietilenos produzidos com catalisador metalocênicos, já era esperada uma melhor resistência ao impacto das resinas produzidas com catalisador metalocênico. [1] Como não foi possível determinar a carga em que o filme produzido com mPELBD-A rompe, não é possível determinar o ganho em resistência ao impacto em relação ao filme produzido com a resina mPELBD-B. É possível que o filme mPELBD-B tenha apresentado menor resistência ao impacto em função de maior orientação do filme, o que causa uma maior fragilidade no filme.

Resistência à Perfuração

No ensaio de resistência à perfuração, mais uma vez filmes das resinas metalocênicas apresentam propriedades superiores ao PELBD-ZN. Entretanto a amostra produzida com mPELBD-B apresentou maior energia total que as demais amostras. É possível que a presença de ramificações longas gere pontos de amarração os quais fazem com que seja preciso maior energia para perfurar o filme. Comparando os resultados mostrados na Tabela 4, tem-se que o mPELBD-B apresenta uma energia total cerca de 15% superior ao mPELBD-A e 80% superior ao PELBD-ZN.

Tabela 4: Resultados do ensaio de perfuração das amostras avaliadas.

Propriedade	mPELBD-A	mPELBD-B	PELBD-ZN
Carga ruptura (N)	9 ± 0,6	10 ± 0,6	6,9 ± 0,1
Along. ruptura (mm)	23 ± 1	23 ± 0,6	17 ± 0,5
Energia total (mJ)	111 ± 11	129 ± 11	71 ± 3,0
Carga máxima (N)	9 ± 0,6	10 ± 0,6	7 ± 0,1
Along. carga máxima (mm)	23 ± 1	23 ± 0,6	17 ± 0,5

Rasgo Elmendorf

A resistência ao rasgo Elmendorf é uma propriedade fortemente dependente do grau de orientação do filme. No caso de filmes produzidos com PELBD, a maior orientação do filme tem como consequência a redução da resistência ao rasgo na DM, reduzindo o valor da razão (resistência ao rasgo DM)/(resistência ao rasgo DT). [6] Os resultados obtidos neste ensaio estão apresentados na **Figura 2** em função do grau de encolhimento. A amostra mPELBD-B apresenta o menor valor de razão DM/DT e o maior encolhimento, indicando uma orientação preferencial do filme. Sendo a resistência ao rasgo da amostra mPELBD-A na DM muito próxima a resistência ao rasgo da mesma na DT, tem-se um valor muito próximo de 1 na razão DM/DT, o que indica uma orientação preferencial menor ou quase inexistente.

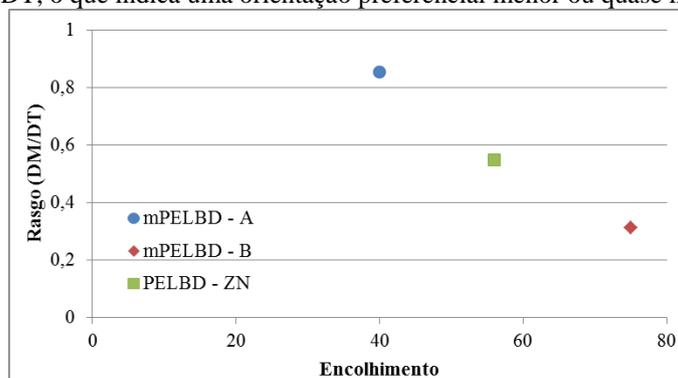


Figura 2: Resultados de resistência ao rasgo das amostras na direção de máquina (DM) e na direção transversal (DT).

Tração

As curvas tensão versus deformação do ensaio de tração das amostras avaliadas estão representadas na **Figura 3**.

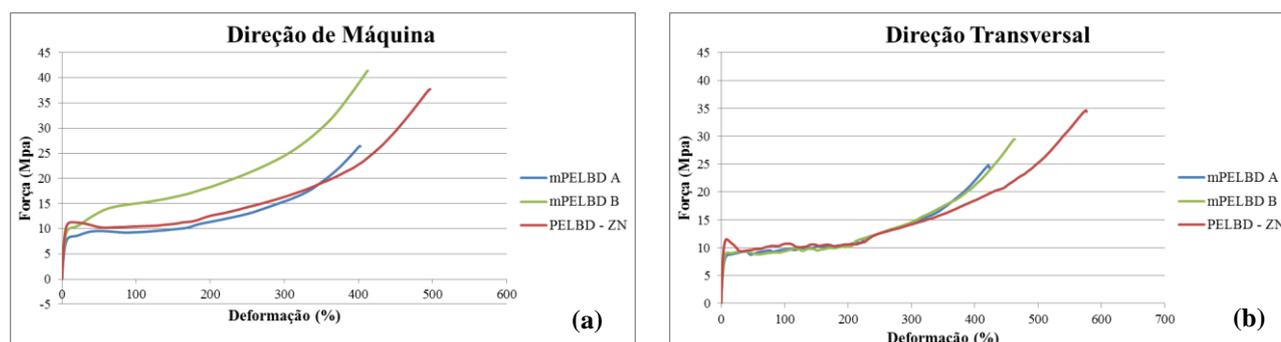


Figura 3: Curvas tensão x deformação das amostras na DM (a) e na DT (b).

Ao ensaiar a amostra mPELBD-B na DM, não foi observada a formação do pescoço e o equipamento não teve sensibilidade para medir o ponto de escoamento da amostra. O pescoço é formado quando o corpo de prova é orientado na direção em que o filme está sendo tracionado. [2] Estando o filme já altamente orientado na DM, a formação do pescoço pode ser muito rápida ou inexistente e, assim, o equipamento não tem sensibilidade para detectá-la.

A força necessária para tracionar o mPELBD-B na DM é superior à força necessária para tracionar as demais amostras. É possível que as ramificações longas formem entrelaçamentos os quais tornem a força necessária para causar determinada deformação maior.

Na direção transversal, as diferenças entre as amostras foram menores, tendo a amostra PELBD-ZN alongado mais que as demais. Essa maior alongação possivelmente é função das diferenças estruturais apresentadas por uma resina de PELBD produzida com catalisador Ziegler-Natta em comparação com uma resina produzida com catalisador metalocênico. [1]

Conclusão

De acordo com os resultados obtidos, é possível concluir que a presença de ramificações longas no PELBD produz filme com orientação preferencial na DM. Essa orientação preferencial tem como consequência um maior encolhimento na DM do filme. A resistência ao impacto é prejudicada, assim como o Rasgo Elmendorf na DM.

No ensaio de tração, a presença de ramificações longas aumenta a força necessária para deformar o filme e no ensaio de perfuração a energia absorvida até a ruptura do filme é maior.

Assim, a orientação preferencial gerada pelas ramificações longas prejudica algumas propriedades importantes aos filmes, sendo elas resistência ao rasgo e ao impacto, mas melhora a resistência à tração e à perfuração.

Agradecimentos

Os autores agradecem o suporte oferecido pela Braskem S. A., em especial aos analistas e pesquisadores que apoiaram o presente trabalho.

Referências

1. F. M. B. Coutinho; I. L. Mello; L. C. de Santa Maria. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2003, 13, 1.
2. A. J. Peacock, *Handbook of polyethylene: structures, properties and applications*, Marcel Dekker, New York, 2000.
3. R. Ramachandran; G. Beaucage; D. McFaddin; J. Merrick-Mack; V. Galiatsatos; F. Mirabella. *Polymer*, 2011, 52, 2661.
4. C. Gabriel; H. Münstedt. *Rheological Acta*, 1999, 38, 393.
5. Q. Yang; M. D. Jensen; M. P. McDaniel. *Macromolecules*, 2010, 43, 8836.
6. N. Borse; N. Aubee; P. Tas em Anais do 26° PPS – Polymer Processing Society Annual Meeting, Banff-Canadá, 2010.