

# 7º Congresso Brasileiro de Polímeros

9 a 13 de novembro de 2003 Centro de Convenções do Hotel Mercure Belo Horizonte / MG

Promoção:



Associação Brasileira de Polímeros

# **COMISSÃO ORGANIZADORA**

Roberto F. S. Freitas - Coordenador /
Chairman (UFMG)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)
David Tabak (FIOCRUZ)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)
Éder Domingos de Oliveira (UFMG)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UFRJ)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)

Laura Hecker de Carvalho (UFPB)
Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Raquel S. Mauler (UFRGS)
Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)

# **COMISSÃO CIENTÍFICA**

Raquel S. Mauler – presidente (UFRGS)
Ariosvaldo A. Barbosa Sobrinho (UFCG)
Bluma G. Soares (IMA/UFRJ)
Cesar L. Petzhold (UFRGS)
Cláudio Gouveia Santos (UFOP)
Cristiano P. Borges (COPPE/UFRJ)
David Tabak (FIOCRUZ)
Domingos A. Jafelice (Polietilenos União)
Éder D. de Oliveira (UFMG)
Fernanda M. B. Coutinho (UERJ/UFRJ)
Judith Feitosa (UFC)
Kátia Monteiro Novack (UFOP)
Laura Hecker de Carvalho (UFPB)

Luiz Antonio Pessan (UFSCar)
Márcia C. Delpech (UERJ)
Maria do Carmo Gonçalves (UNICAMP)
Maria Elisa S. Ribeiro e Silva (UFMG)
Maria Isabel Felisberti (UNICAMP)
Nicole R. Demarquette (EPUSP)
Ricardo Baumhardt Neto (UFRGS)
Ricardo Geraldo de Sousa (UFMG)
Rinaldo Gregório Filho (UFSCar)
Roberto F. S. Freitas (UFMG)
Rodrigo Lambert Oréfice (UFMG)
Thais H. Sydenstricker (UFPR)

#### Associação Brasileira de Polímeros

R. Geminiano Costa, 355 - Centro - CEP 13560-050 - São Carlos - SP Telefax: (16) 274-3949 - abpol@linkway.com.br www.abpol.com.br



# AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES DE MISTURAS DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE COM POLIETILENO LINEAR DE BAIXA DENSIDADE

#### Márcia R. Becker e Maria M. C. Forte\*

Laboratório de Materiais Poliméricos, Depto. de Materiais, Escola de Engenharia da UFRGS, Av. Osvaldo Aranha, 99/702, 90035-190 - Porto Alegre/RS (mrbeck@portoweb.com.br; \*mmcforte@ufrgs.br)

# Properties evaluation of blends of low density polyethylene with linear low density polyethylene.

The polyethylenes and its blends with different proportions were evaluated by dynamic stress rheometry in order to correlate their rheological properties to their structure. The complex viscosity of the linear low density polyethylenes is inverse to MFI and it is dependent of its molecular weight and molecular weight distribution. By Differential Scanning Calorimetry were observed that LLDPE in the blends increasing changes the melting curves behavior due to its different crystallites types.

#### Introdução

Misturas de polietileno de baixa densidade (PEBD) com polietileno linear de baixa densidade (PELBD) têm sido utilizadas comercialmente com o objetivo de melhorar as propriedades mecânicas finais dos produtos como tensão e alongamento na ruptura, resistência ao impacto e soldabilidade [1], condições de processamento, e minimizar custos de produção, especialmente no segmento de filmes para embalagens. O PEBD na mistura diminui a opacidade do filme, característica essa muito importante no segmento de empacotamento de alimentos, e aumenta a estabilidade do balão durante o processamento deste [2] enquanto o PELBD melhora as propriedades mecânicas finais do produto.

A disponibilidade no mercado de PELBD com diferentes características estruturais e a sua utilização em misturas com o PEBD permitem a obtenção de uma variedade de produtos com propriedades diferenciadas. Por isso é importante ter-se um pleno conhecimento da correlação entre a estrutura destes polímeros e suas propriedades.

Nesse trabalho foram estudados diferentes polietilenos e algumas misturas quanto às suas características estruturais e propriedades térmicas e reológicas.

## **Experimental**

Matérias primas e preparação das misturas PEBD com densidade 0,924 g/cm<sup>3</sup> e IF 2,6 g/10min (190°C; 2,16kg).

Amostras de PELBD com diferentes teores e tipos de comonômeros conforme Tabela 1.

As misturas de PEBD/PELBD D ( $C_8/ZN/Sol/80$ ) e PEBD/PELBD A (C4/ZN/FG/71) foram feitas em extrusora de rosca simples com L/D 22. Os polietilenos

puros também foram extrusados nas mesmas condições da mistura.

Tabela 1 PELBD: tipos e teores de comonômeros.

Amstra de PELED	Tipo de Processo de Polimerização	Catalisador	Comunômero	Teor de Comunômero (%amssa)	Mn(10³) g/mol	Mw(10³) g/mol	MwMn	IF (g'10min)	Densidade (g/cm³)
A(C <sub>l</sub> /ZNFG71)	Fase Gasosa	Ziegler-Natta	1-Buteno	7,6	43,3	153,5	3,5	0,71	0,922
B(C <sub>4</sub> /ZNSol/100)	Solução	Ziegler-Natta	1-Buteno	7,4	17,9	55,3	3,1	1,00	0,919
C(Cg/ZNSol/100)	Solução	Ziegler-Natta	1-Octeno	9,6	18,6	344,0	18,4	1,00	0,922
D(C <sub>8</sub> /ZN/Sol/80)	Solução	Ziegler-Natta	1-Octeno	12,0	18,0	313,0	17,3	0,80	0,918

Reometria rotacional de placas paralelas (DSR)

Amostras de polietilenos puros e suas misturas, previamente prensadas a 180°C foram analisadas em um reômetro rotacional de placas paralelas SR Rheometrics. Para obtenção das curvas de viscosidade complexa, G' e G'', as amostras foram mantidas a 200°C, sob tensão de 500 Pa e faixa de freqüência de  $10^{-1}$  a  $10^{3}$  rad/s.

Calorimetria diferencial de varredura (DSC)

A cristalinidade e temperatura de fusão das amostras foram determinadas em um calorímetro da TA Instruments modelo 2920. Estas foram aquecidas a taxa de 10°C/min até 190°C.

# Resultados e Discussão

A Figura 1 mostra as curvas de viscosidade complexa. Para as amostras de PELBD. Quanto menor o IF, maior o decaimento da viscosidade complexa com o aumento da freqüência. Este decaimento está relacionado com a ordem de grandeza do valor de IF, sendo que este é conseqüência do balanço entre Mw , MWD, tipo e teor de ramificação. O PEBD E (C8/ZN/Sol/100), apesar de possuir Mw elevada (344.000 g/mol) comparativamente aos outros polietilenos, apresentou

maior IF (1,0 g/10min) devido a larga MWD (18). Esse sinergismo de grandezas fez com que este polietileno apresentasse valores intermediários de viscosidade complexa.

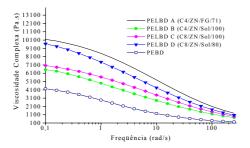


Figura 1 Variação da viscosidade complexa com a freqüência, a 200°C, de amostras de polietilenos.

A Figura 2 mostra a variação da viscosidade complexa em função da frequência para o PEBD e PELBD D (C8/ZN/Sol/80) e a mistura com 30% deste. As curvas viscosidade complexa apresentaram perfis diferenciados havendo um decaimento mais acentuado na viscosidade do PELBD D (C8/ZN/Sol/80) por este apresentar IF inferior (0,8g/10min) ao PEBD (2,6g/10min). A viscosidade da mistura, a baixas taxas de cisalhamento (baixas frequências) majoritariamente influenciada pelo PELBD, conforme já observado em trabalho anterior[3]. A altas frequências diferenças significativas nas viscosidades deixam de existir.

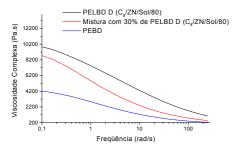
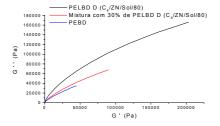


Figura 2 Variação da viscosidade complexa com a freqüência, a 200°C, das amostras de PEBD e PELBD D (C8/ZN/Sol/80) e da mistura com 30% de PELBD.

A Figura 3 mostra a relação entre G" e G' para o PEBD e PELBD D (C8/ZN/Sol/80) e da mistura com 30% deste.

Figura 3 Relação entre G' e G' do PEBD e PELBD D (C8/ZN/Sol/80) e da mistura com 30% de PELBD.



A deformação é majoritariamente viscosa para todas as amostras sendo que no caso do PELBD D (C8/ZN/Sol/80) puro esta é mais significativa devido provavelmente ao maior entrelaçamento de suas cadeias comparativamente ao PEBD.

A Figura 4 mostra a curva DSC do PEBD e do PELBD A (C4/ZN/FG/71) e suas misturas contendo 30 e 70% de PELBD. Observa-se que o PEBD apresenta um pico de fusão com máximo em 112°C e 35% de cristalinidade, enquanto o PELBD A (C4/ZN/FG/71) apresenta curva de fusão bimodal, devido à heterogeneidade de cristalitos presentes, com picos de fusão com máximos em 112°C e 123°C e 35% de cristalinidade. As curvas de fusão das misturas, também bimodais, são caracterizadas por um pico com máximo a 112°C, atribuído a cristalitos menores, formados por cadeias mais ramificadas, e outro a 123°C, atribuído a cristalitos maiores e mais perfeitos, formados por cadeias menos ramificadas[4].

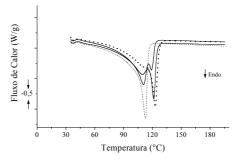


Figura 4: Termograma de DSC das amostras de .....PEBD, PELBD A (C4/ZN/FG/71) e suas misturas com — 30% e — 70 % de PELBD A (C4/ZN/FG/71).

## Conclusões

As diferenças no IF e na massa molar dos polietilenos tiveram influência significativa na viscosidade do fundido somente a baixas taxas de cisalhamento.

O aumento da proporção de PELBD nas misturas não altera significativamente o percentual de cristalinidade das mesmas, mas aumenta a quantidade de cristalitos que se formam ou fundem em temperaturas mais altas.

# Agradecimentos

Ao CNPq e as empresas Petroquímica Triunfo S.A., Brasquem, Politeno e Dow Chemical e Ipiranga Petroquímica.

#### Referências

- 1. I. Inouke et al *Boletim Técnico 01*, OPP Petroquímica.
- 2. M. J. Hill; C. C. Puig *J. of Applied Pol. Sci. 1997*, 65,10.
- 3. M. R. Becker, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2002.
- 4. A. Prassad, D. A. Moweri in Antec 1997, 987.