

Propriedades mecânicas de blendas de polietileno linear de baixa densidade e poli(propeno-co-eteno-co-1-buteno)

Antonio C. Quental e Maria I. Felisberti

Quental@iqm.unicamp.br

Instituto de Química / UNICAMP

Abstract

Blends of linear low density polyethylene (LLDPE) and ethylene-propylene-butene-1 terpolymer (ter-PP) were obtained through mechanical mixture using single screw extruder. Two types of polyethylene were used: 1-hexene comonomer and 1-octene comonomer based. Torque measurements showed that the addition of ter-PP cause a decrease of the viscosity making easier the processing. Blends containing 20 wt% of ter-PP present mechanical properties similar to LLDPE while blends richer in ter-PP exhibit poor mechanical properties characteristics of incompatible blends.

Resumo

Blendas de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) e poli(propeno-co-eteno-co-1-buteno) foram obtidas através da mistura mecânica em uma extrusora monorosca. Dois tipos de polietileno foram usados: um com comonômero 1-hexeno e outro com comonômero 1-octeno. As medidas de torque mostraram que a adição de ter-PP causa diminuição da viscosidade tornando mais fácil o processamento. Blendas contendo 20% em massa de ter-PP apresentam propriedades mecânicas similares ao PELBD, enquanto blendas ricas em ter-PP exibem propriedades mecânicas pobres, característica de uma blenda incompatível.

Palavras-chave: Blendas, polietileno, propriedades mecânicas, processamento.

Introdução

As resinas comerciais de polietileno linear de baixa densidade (PELBD) são produzidas por copolimerização de eteno com uma α -olefina, sendo que as mais usadas são propeno, 1-buteno, 1-hexeno e 1-octeno.^[1]

O poli(propeno-co-eteno-co-1-buteno) é um terpolímero de polipropileno com incorporação de eteno e 1-buteno, e da mesma forma que o polietileno, os grupos vinila são incorporados à cadeia principal, ficando o restante dos carbonos como ramificações. Este

polímero é constituído principalmente de polipropileno, sendo este o responsável pela formação da fase cristalina. A incorporação dos comonômeros eteno e 1-buteno causa significativas mudanças no copolímero de polipropileno, dentre as quais estão a diminuição da cristalinidade, temperatura de fusão e cristalização, além de alterar algumas propriedades mecânicas como a diminuição no módulo e na tensão de tração no escoamento. No entanto, há um aumento significativo do alongamento na ruptura se comparado a um polipropileno isotático. Estas mudanças tornam este polímero muito mais adequado para a mistura com o PELBD, justamente pela aproximação das propriedades físicas e mecânicas.

O PELBD é uma nova classe de polietileno que apresenta propriedades mecânicas muito superiores ao polietileno de baixa densidade (PEBD), e possui grande aplicação em filmes para embalagens. No entanto, as propriedades reológicas dos PELBD geram sérios problemas com relação ao processamento. A baixa resistência destas resinas no estado fundido leva a uma instabilidade dimensional da pré-forma que está sendo soprada ou do filme tubular que está sendo extrudado para a obtenção de filmes. Por outro lado, o PELBD apresenta uma baixa sensibilidade ao cisalhamento, ou seja, a viscosidade do PELBD diminui lentamente à medida em que se aumenta a taxa de cisalhamento. A alta viscosidade do PELBD, ocasiona um aumento dos níveis de pressão no cabeçote da extrusora, assim como a elevação das cargas dos motores requerendo que a resina seja aquecida a temperaturas mais elevadas para facilitar o processamento. Uma das formas de contornar estes inconvenientes no processamento do PELBD é a mistura com outros polímeros, entre estes o PEBD.^[2-6]

O objetivo deste trabalho é a obtenção de blendas de PELBD e ter-PP buscando a melhora do processamento, mantendo-se as propriedades mecânicas comparáveis ao PELBD.

Experimental

As blendas foram preparadas no estado fundido em uma extrusora mono-rosca Wortex, utilizando uma rosca de $L/D=32$ e com um misturador do tipo Madock. Esta extrusora possui cinco zonas de aquecimento, sendo utilizadas as temperaturas: $Z_1=160$, $Z_2=180$, $Z_3=200$, $Z_4=205$, $Z_5=215$, partindo da zona de alimentação até a matriz. As blendas foram produzidas em cinco composições diferentes: PE/ter-PP: 20/80, 40/60, 50/50, 60/40, 80/20. As propriedades mecânicas dos polímeros puros e das blendas foram avaliadas em um equipamento EMIC-DL2000, segundo a norma ASTM D1708, a uma taxa de deformação de 100mm/min. A avaliação do processamento das blendas foi realizada em um reômetro de torque Haake Rheocord 90, no modo misturador. As blendas bem como os polímeros puros foram processados a 80 rpm a 180°C, por 10 minutos, com a câmara fechada. Foram obtidas

as blendas nas mesmas composições. O torque e a temperatura foram monitorados em função do tempo de processamento. Os materiais utilizados neste trabalho estão listados na tabela 1.

Tabela 1- Materiais utilizados e suas características.

Propriedades	PELBD(H)	PELBD(O)	ter-PP
Comonômero em Massa (%) ^(a)	9,0 hexeno	10,0 octeno	2,0 de eteno 6,0 de buteno
Mw (g/mol) ^(b)	222680	228480	157240
Mn (g/mol) ^(b)	45800	43900	37180
I.F. (g/10min) ^(c)	1	1	6
T_f (°C) ^(d)	130	127	135
T_c (°C) ^(d)	107	102	93
Densidade (g/cm³) ^(e)	0,920	0,920	-
χ_c (%) ^(d)	45	45	36
χ_c (%) ^(f)	43	40	41
Origem	OPP Petroquímica	Dow Plastics	OPP Petroquímica

(a) obtido por RMN-¹³C a 125°C em 1,2,4-triclorobenzeno

(d) obtido por DSC

(b) obtido por GPC a 125°C em 1,2,4-triclorobenzeno

(e) fornecido pelo fabricante

(c) obtido segundo a Norma ASTM-D1238

(f) obtido por Raio-X

Resultados e Discussão

Nas figuras 1, 2 e 3 são mostrados o alongamento na ruptura, a resistência à tração na ruptura e a tensão de tração no escoamento para as blendas nas diversas composições, respectivamente.

Observa-se que o comportamento mecânico das blendas em função de sua composição é o mesmo, independentemente do tipo de PELBD usado. As blendas contendo 80% do PELBD possuem propriedades mecânicas comparáveis ao PELBD puro, enquanto que as blendas contendo entre 20 e 80% do PELBD mostraram uma considerável diminuição no alongamento na ruptura e na resistência a tração na ruptura, em relação aos componentes puros indicando características de uma blenda imiscível e incompatível.

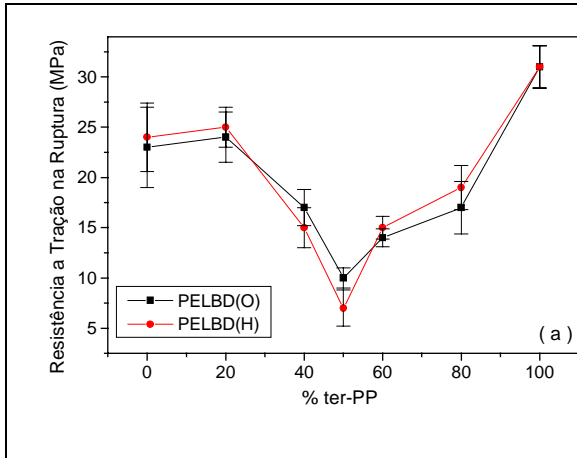


Figura 1- Resistência à tração na ruptura em função da composição para blendas de PELBD/ter-PP.

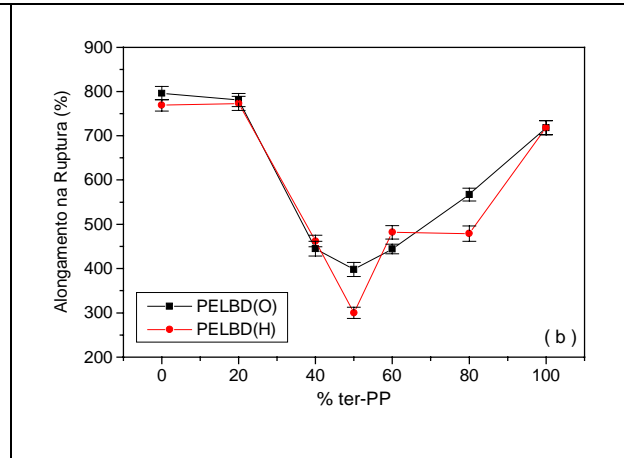


Figura 2 - Alongamento na ruptura em função da composição para blendas de PELBD/ter-PP.

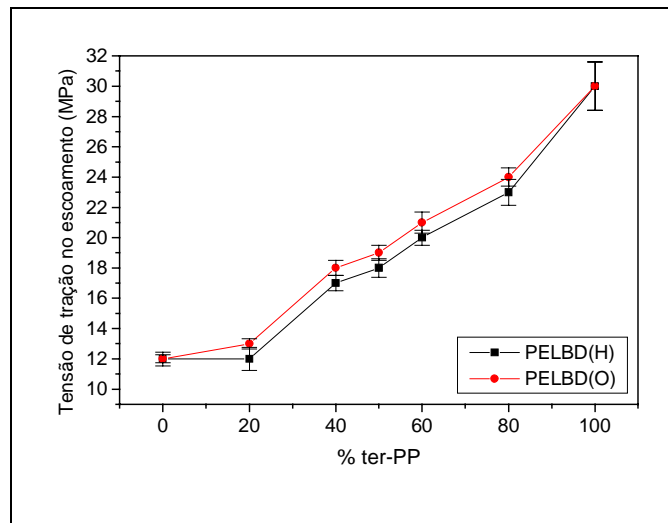


Figura 3 – Tensão de tração no escoamento em função da composição para as blendas de PELBD/ter-PP .

Para uma avaliação da processabilidade dos polímeros, as blendas bem como os polímeros puros foram processados em um misturador Haake, a fim de obter-se uma relação do torque e temperatura com o tempo de processamento. O torque é proporcional à viscosidade do material.

As figura 4(a) e 4(b) mostram o torque em função da composição das blendas de ter-PP/PELBD(H) e de ter-PP/PELBD(O), respectivamente.

Os pontos nas curvas das figuras 4(a) e 4(b) correspondem ao tempo de 400 segundos de processamento, representando uma situação de equilíbrio térmico e mecânico. A linha pontilhada representa a temperatura da câmara de processamento que foi programada em 180°C, entretanto a temperatura monitorada na câmara de mistura é maior devido ao cisalhamento. Este aumento de temperatura devido a dissipação de energia pelo cisalhamento, é um indício da dificuldade de processamento do PELBD.

O valor do torque no equilíbrio pode ser considerado proporcional à viscosidade do sistema na temperatura e taxa de cisalhamento no processamento.

A adição de ter-PP acarreta uma diminuição da viscosidade e conseqüentemente há uma melhoria no processamento das blendas. Este fenômeno pode ser evidenciado pela diminuição do torque e da temperatura de processamento, em relação ao PELBD puro.

Para a blenda contendo 20% de ter-PP há uma diminuição no valor do torque de 30% em relação ao polietileno puro, o que reflete uma melhoria significativa no seu processamento. Esta blenda apresenta propriedades mecânicas similares ao PELBD.

A diminuição na viscosidade, torna possível uma diminuição na temperatura de processamento, e uma diminuição no torque, ocasionando uma redução de energia na produção.

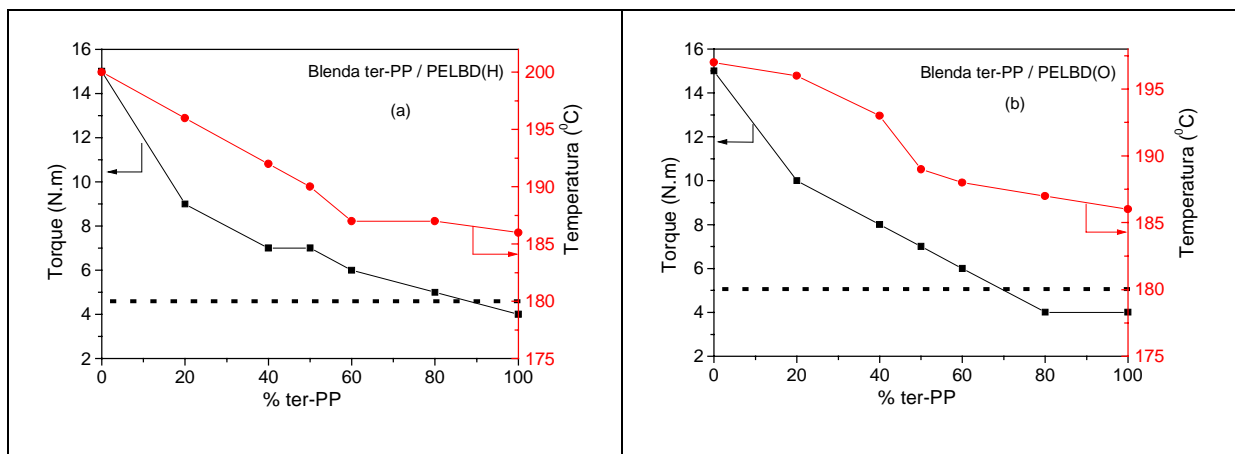


Figura 4 – Torque e temperatura de processamento em função do teor de ter-PP nas blendas: (a) PELBD(H)/ter-PP e (b) PELBD(O)/ter-PP. Os pontos nas curvas referem-se a um tempo de processamento de 400 segundos.

Conclusão

A incorporação de até 20% de ter-PP melhora a processabilidade da blenda, além de resultar em um material com propriedades mecânicas muito próximas do PELBD puro.

Bibliografia

- [1] Balbontin, G.; Camurati, I.; Dall'Ócco & Ziegler, R.C.- J. Mol. Catalys. A: Chem., 98, p.123 (1995)
- [2] Garcia, E.E.C.; Santópoulos, C.I.G. & Alves, R.M.V.- 3^o Congresso Brasileiro de Polímeros, ABPol, Rio de Janeiro, p.917 (1995)
- [3] Maier, R.D.- Plástico Industrial, 17, p.29 (2000)
- [4] Abraham, D.; George, K.E. & Francis, D.J. – Eur. Polym. J., 26, p.197 (1990)
- [5] Abraham, D.; George, K.E. & Francis, D.J. – J. Appl. Polym. Sci., 62, p.59 (1996)
- [6] Yamaguchi, M. & Abe, S. – J. Appl. Polym. Sci., 74, 3153 (1999)

Agradecimentos

À FAPESP processos: 98/12238-0 e 99/03642-4 pelo apoio financeiro.

À OPP Petroquímica S.A. e Dow Plastics pelos materiais cedidos.