

INFLUÊNCIA DO ENVELHECIMENTO TÉRMICO E FOTOQUÍMICO NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DO PELBD

A. C. Antonietti, V. C. Morales, M. I. Felisberti
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154,
13083-970 Campinas - SP, Brasil – e-mail: misabel@iqm.unicamp.br

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência do envelhecimento térmico e fotoquímico sobre as propriedades mecânicas de PELBD com diferentes microestruturas. As amostras foram submetidas ao envelhecimento térmico e fotoquímico segundo as normas ASTM D5510 e ASTM-G53, respectivamente. A extensão da degradação em função do tempo foi determinada por FTIR, índice de amarelecimento e ensaios mecânicos de tração. O envelhecimento fotoquímico afeta de forma mais pronunciada as propriedades mecânicas e ópticas dos PELBD, apesar da extensão da termo-oxidação ser maior. A estabilidade foto-oxidativa dos PELBD é determinada pelo grau de cristalinidade, sendo o PELBD mais estável o que apresenta a pior distribuição de comonômeros e, portanto, a maior fração cristalina. A estabilidade termo-oxidativa depende da distribuição de comonômeros da cadeia, a qual determina a faixa de fusão, e da temperatura do envelhecimento, ou seja, depende da composição da fração amorfa na temperatura do envelhecimento.

PALAVRAS-CHAVES: PELBD, envelhecimento, microestrutura, propriedades mecânicas

INTRODUÇÃO

O polietileno linear de baixa densidade (PELBD) é um copolímero de etileno e uma α -olefina, cuja microestrutura é determinada pelo tipo e teor de comonômero e pelo catalisador usado em sua síntese ⁽¹⁾. A estrutura de uma poliolefina determina as suas propriedades químicas, físicas e mecânicas. A presença de ramificações e de carbonos terciários torna-as susceptíveis ao ataque por radicais livres e oxigênio e, portanto, à degradação. A presença de ramificações curtas e controladas confere ao PELBD propriedades intermediárias ao polietileno de baixa densidade e ao de alta densidade ^(1, 2). Catalisadores do tipo Ziegler-Natta conferem ao PELBD ramificação aleatória, sendo que as cadeias ricas em comonômeros são as de menor massa molar. Por outro lado, catalisadores metalocênicos conferem ao PELBD melhor distribuição de comonômeros e de massa molar ⁽³⁾.

A distribuição de massa molar e de comonômero influencia a cristalinidade do polietileno, que por sua vez é um dos fatores controladores da degradação de poliolefinas. Chirinos-Padrón *et al.* estudaram a degradação termo-oxidativa de polietileno de alta densidade (PEAD) e concluíram que a estabilidade frente à degradação está associada à cristalinidade ⁽⁴⁾.

O mecanismo de degradação térmica e fotoquímica do polietileno está estabelecido na literatura ⁽⁵⁾. Contudo há muitas questões relacionadas à microestrutura do polietileno ainda não respondidas. Estudos de degradação termo-oxidativa com diferentes polietilenos revelaram a seguinte ordem de estabilidade: PELBD- metalocênica < PEAD < PEBD - Ziegler-Natta ⁽⁶⁾. Entretanto, para amostras submetidas à irradiação com ⁶⁰Co observou-se a seguinte ordem de estabilidade: PEAD < PELBD < PEBD ⁽⁷⁾. A influência de efeitos microestruturais, tais como a massa molar, a distribuição de massa molar e de comonômeros, não é clara. Portanto, o objetivo deste trabalho é o estudo da degradação termo e foto-oxidativa de PELBD com diferentes microestruturas.

EXPERIMENTAL

As propriedades dos PELBD encontram-se na tabela I. Os PELBD foram purificados por solubilização em xileno sob refluxo seguido de precipitação por resfriamento. Este procedimento foi realizado três vezes. Após filtragem os polímeros foram secos em estufa a vácuo a 60 °C por cinco

dias. Filmes de 0,2 mm de espessura foram obtidos por termo-moldagem a 2 bar e 250°C por dois minutos. Estes filmes suportados em anéis metálicos com diâmetro de 25 mm e corpos de prova, preparados por injeção para ensaios mecânicos de tração segundo a norma ASTM D638, foram submetidos aos ensaios de degradação.

Tabela I: Algumas propriedades dos PELDB.

	Affinity	Dowlex 2045	Elite 5400	LHF 118
Fornecedor	Dow Chemical	Dow Chemical	Dow Chemical	OPP Petroquímica
Catalisador	Metalocênico	Ziegler-Natta	Metalocênico / Ziegler-Natta	Ziegler-Natta
Comonômero	1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-hexeno
CH ₃ /1000C ^(a)	34	12	13	14
M _n (g/mol)	76.000	44.000	220.000	46.000
M _w /M _n ^(b)	2	5	4	5
T _{fusão} (°C) ^(c)	102	124	125	130
T _{cristalização} (°C) ^(c)	80	102	101	107
χ (%)	38	66	51	71
Índice de Fluidez (g/10min) ^(e)	1	1	1	1
Densidade (g/cm ³) ^(e)	0,902	0,920	0,916	0,920

(a) ¹³C RMN^(8,9); (b) GPC; (c) DSC; (d) χ = grau de cristalinidade; (e) fornecedor

Os ensaios de envelhecimento térmico e fotoquímico foram realizados segundo as normas ASTM-D5510 e ASTM-G53, respectivamente. O envelhecimento térmico foi conduzido em uma estufa com ventilação forçada TECNAL TE 394/1 a 75°C. O envelhecimento fotoquímico foi conduzido em um equipamento⁽¹⁰⁾ constituído de lâmpadas de mercúrio PHILIPS modelo CLEO, 80 WR, com emissão na faixa de 315 to 400 nm. O programa de envelhecimento usado foi de ciclos de 24 horas sob irradiação à temperatura ambiente, seguido de condensação de vapor d'água a 40 °C por 2 horas.

Para a avaliação da distribuição de comonômeros realizou-se a cristalização fracionada no equipamento DSC 2910 TA Instruments. A cristalização fracionada consiste em múltiplas isotermas de cristalização a diferentes temperaturas, seguida da determinação do perfil de fusão em uma rampa de aquecimento a 10 °C/min.

A análise por espectroscopia de infravermelho foi realizada com os filmes finos em um espectrômetro BOMEM MB-Series FTIR com resolução de 2 cm⁻¹ e 64 varreduras. O índice de amarelecimento e os ensaios mecânicos foram realizados com os corpos de prova. O ensaio de amarelecimento foi realizado no equipamento Macbeth Color-eye, nas condições de grau 10, iluminante C, Reflexão, programa Comcor MS1500 Plus e equação CIELAB (ASTM D 1925). O ensaio de tração foi realizado na máquina universal de ensaios EMIC LA 2000, com célula de carga de 5000 N, a uma taxa de tração de 500 mm/min

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os polietilenos Affinity, Dowlex e Elite são copolímeros de etileno e 1-octeno, enquanto o LFH 118 tem como comonômero o 1-hexeno. O Affinity apresenta o maior grau de ramificação (CH₃/1000C = 34), enquanto o Dowlex, o Elite e o LFH 118 apresentam CH₃/1000C ≅ 13 (Tabela I).

Na figura 1 são mostrados os espectros normalizados de infravermelho dos PELBD não envelhecidos nas faixas de 1275 a 1425 cm⁻¹ e de 850 a 950 cm⁻¹. A absorção em 1378 cm⁻¹ é atribuída à deformação C-H do grupo metila e pode ser usada para quantificar o grau de ramificação de um polietileno. Esta banda é mais intensa para o Affinity, indicando o seu maior grau de ramificação. Grupos vinílicos terminais apresentam banda ao redor de 910 cm⁻¹, que pode ser observada nos espectros da figura 1. A concentração de insaturações nos PELBD segue a ordem: Affinity < LFH 118 < Elite < Dowlex.

A cristalização fracionada dos PELBD permite a avaliação da distribuição de comonômeros na cadeia, uma vez que cadeias com microestruturas similares tendem a segregar do fundido e cristalizar, resultando em cristais com lamelas de diferentes espessuras ⁽⁹⁾. Na figura 2 são apresentadas as curvas de DSC mostrando a fusão dos PELBD submetidos à cristalização fracionada. Cada pico representa a fusão de uma família de cristais com espessura de lamela específica. Quanto maior a temperatura de fusão, maior a espessura de lamela e, portanto, menor o teor de comonômero. Quanto maior a área do pico, maior a fração de cadeias com um dado teor de comonômero.

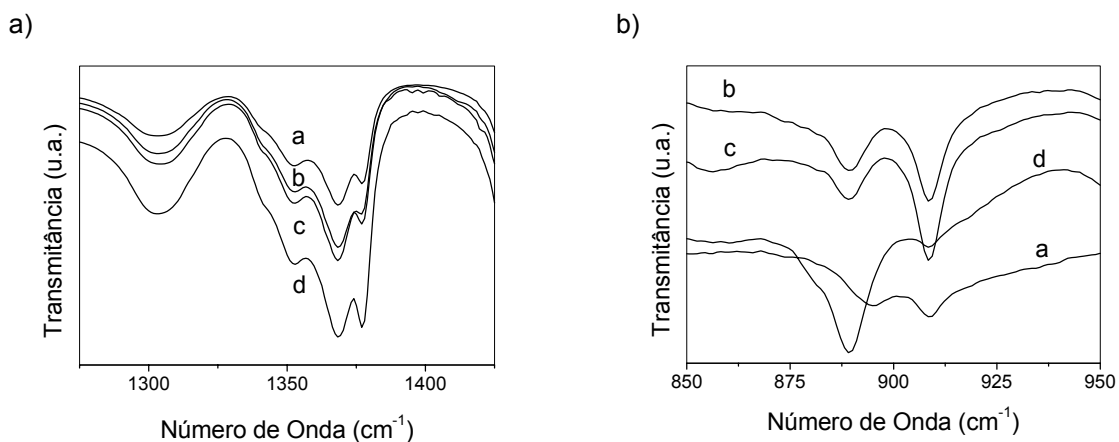


Figura 1: Espectros normalizados na região do infravermelho: (a) LFH 118; (b) Elite; (c) Dowlex e (d) Affinity.

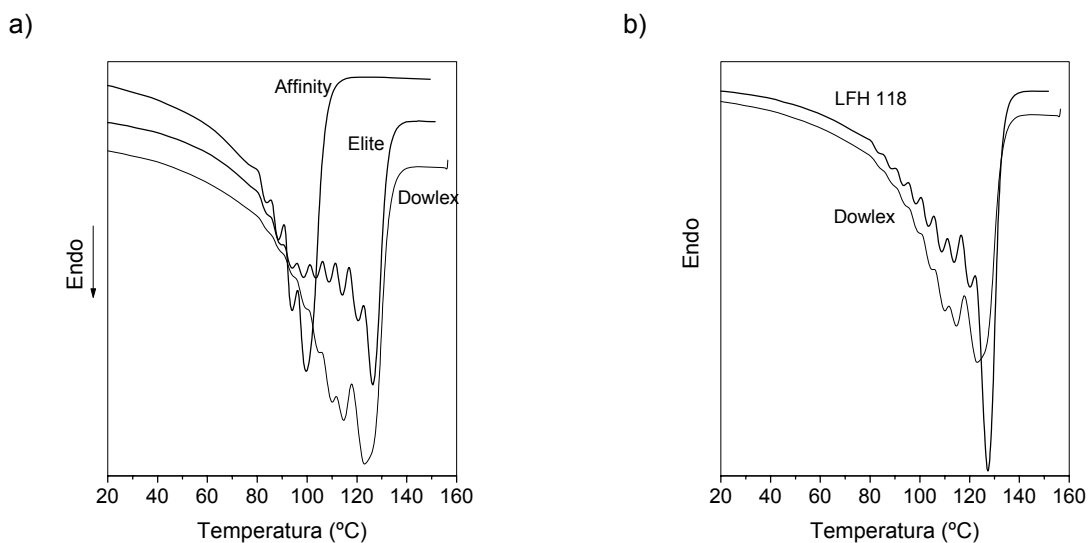


Figura 2: Curvas de DSC para os PELBD submetidos à cristalização fracionada. Taxa de aquecimento de 10 °C/min.

Entre os PELBD estudados com o mesmo comonômero, o Affinity apresenta a faixa de fusão mais estreita indicando que a distribuição de comonômeros é mais estreita, ou a distribuição de comonômeros é mais uniforme. Entretanto, a fusão das diferentes famílias de cristais ocorre a temperaturas menores, como consequência do maior teor de comonômero (tabela I). O Dowlex apresenta a distribuição mais ampla de comonômeros e, ambos, o Elite e o Dowlex apresentam uma fração de cadeias praticamente isentas de comonômero em relação aos demais copolímeros com 1-octeno, cujos cristais se fundem a temperatura mais alta. O LHF que contém o comonômero 1-hexeno e foi obtido via catálise Ziegler-Natta apresenta uma distribuição de comonômero menos uniforme que do Dowlex, obtido com o mesmo tipo de catalisador.

Os filmes de PELBD foram analisados por espectroscopia de infravermelho durante o seu envelhecimento. O índice de carbonila foi calculado segundo a norma ASTM E168-92, e é mostrado na figura 3 em função do tempo.

A ordem de estabilidade termo-oxidativa observada é: Affinity < Dowlex < LFH < Elite. Para o envelhecimento fotoquímico foi observada a ordem de estabilidade: Affinity < Elite < Dowlex < LHF.

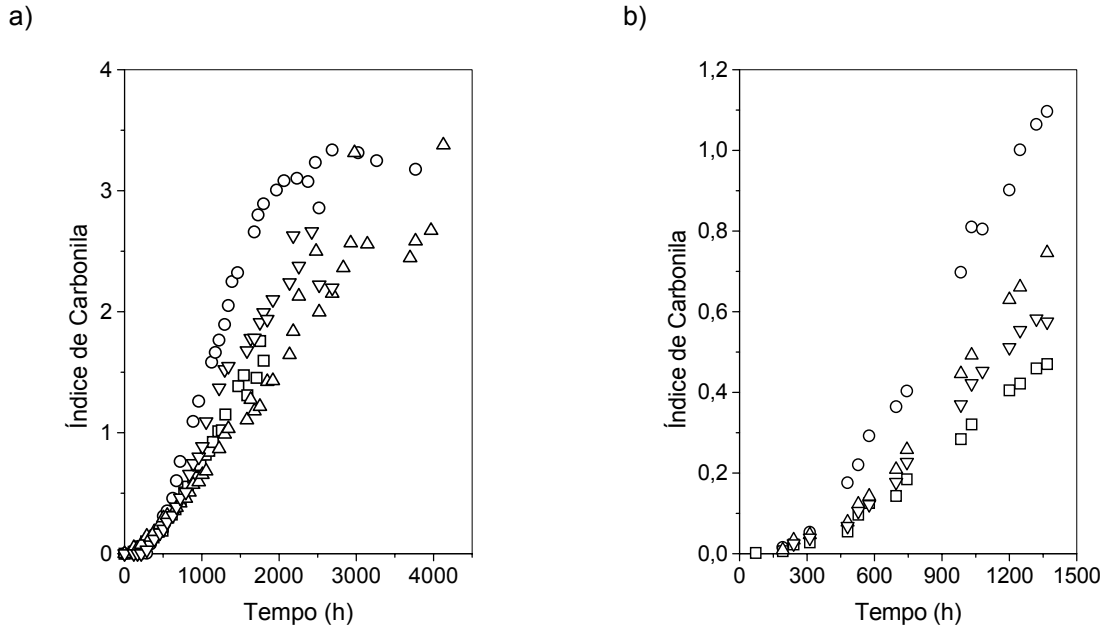


Figura 3: Índice de carbonila em função do tempo de envelhecimento (a) térmico e (b) fotoquímico: (□) LFH, (○) Afinitty, (σ) Dowlex e (ρ)Elite.

A menor estabilidade do Affinity frente à oxidação pode ser creditada facilmente ao maior teor de ramificações e, portanto, de carbonos terciários. Entretanto, para a compreensão do comportamento observado para os demais PELBD é necessário levar outros fatores em consideração, uma vez que eles possuem praticamente o mesmo teor de comonômero. A degradação se inicia na fase amorfa, neste caso deveríamos esperar que o LHF fosse mais estável que o Dowlex e o Elite uma vez que apresenta 71 % de cristalinidade contra 66% para o Dowlex e 51% para o Elite (tabela I). Entretanto, o envelhecimento ocorre a 75°C e uma parte dos cristais já está fundida. O LHF por apresentar uma pior distribuição de comonômeros, seguido do Dowlex, apresenta uma fração de cadeias ricas em comonômeros que formam cristais que se fundem a temperatura em que é realizado o envelhecimento térmico. Desta forma a fração de material amorfo fundido dos PELBD deve conter mais comonômeros na ordem Dowlex > LHF > Elite, o que explica a ordem de estabilidade termo-oxidativa observada.

Esta hipótese é reforçada pelo comportamento dos PELBD frente à degradação foto-oxidativa. O LHF é o mais estável provavelmente devido à sua maior fração cristalina. O Segundo lugar é ocupado pelo Dowlex, que apresenta 66 % de cristalinidade e o Elite é o menos estável dos três, com 51 % de cristalinidade. As insaturações parecem não influenciar estabilidade oxidativa.

Na tabela II é feita uma comparação entre os índices de carbonila para amostras envelhecidas térmica e fotoquimicamente, ficando claro que o envelhecimento térmico causa uma oxidação mais acentuada dos PELBD.

O envelhecimento térmico praticamente não altera a cor do PELBD (Figura 4). Já o envelhecimento fotoquímico muda totalmente as características visuais do PELBD, embora o índice de carbonila seja bem menor. Isto sugere que outras espécies responsáveis pela coloração das amostras são formadas.

Na figura 5 é mostrado o alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento.

Tabela II: Índice de Carbonila ** para PELBD envelhecido térmica e fotoquimicamente por 1230h

PELBD	Envelhecimento Térmico a 75°C	Envelhecimento Fotoquímico
LHF 118	1,0 ± 0,1	0,4 ± 0,1
Dowlex 2045	1,4 ± 0,2	0,55 ± 0,05
Elite 5400	0,9 ± 0,2	0,66 ± 0,04
Affinity	1,76 ± 0,09	1,00 ± 0,08

** Média de três determinações.

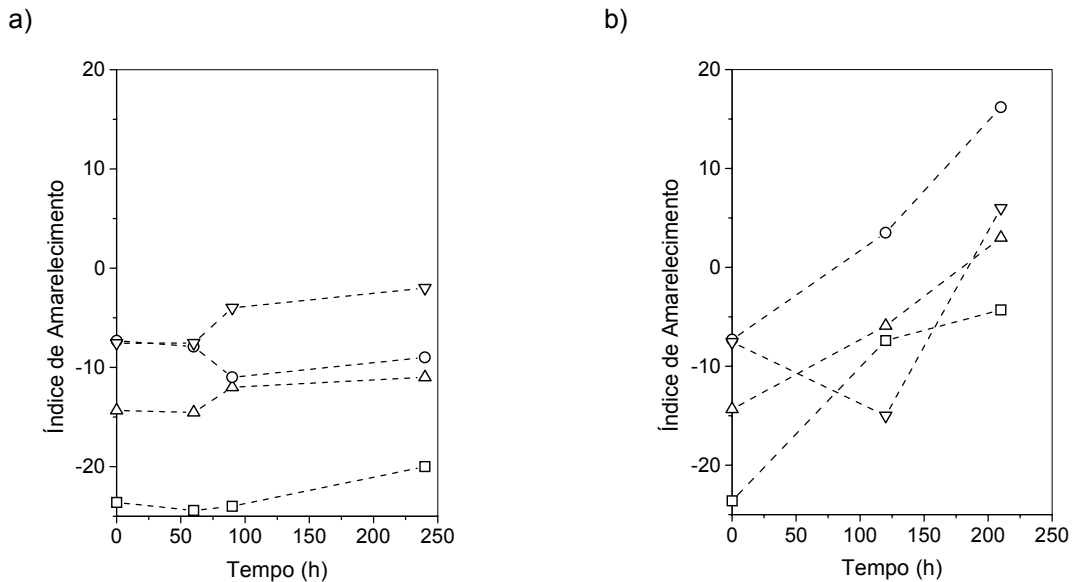


Figura 4: Índice de amarelecimento em função do tempo de envelhecimento (a) térmico e (b) fotoquímico: (□) LHF, (○) Afinitty, (σ) Dowlex e (ρ)Elite.

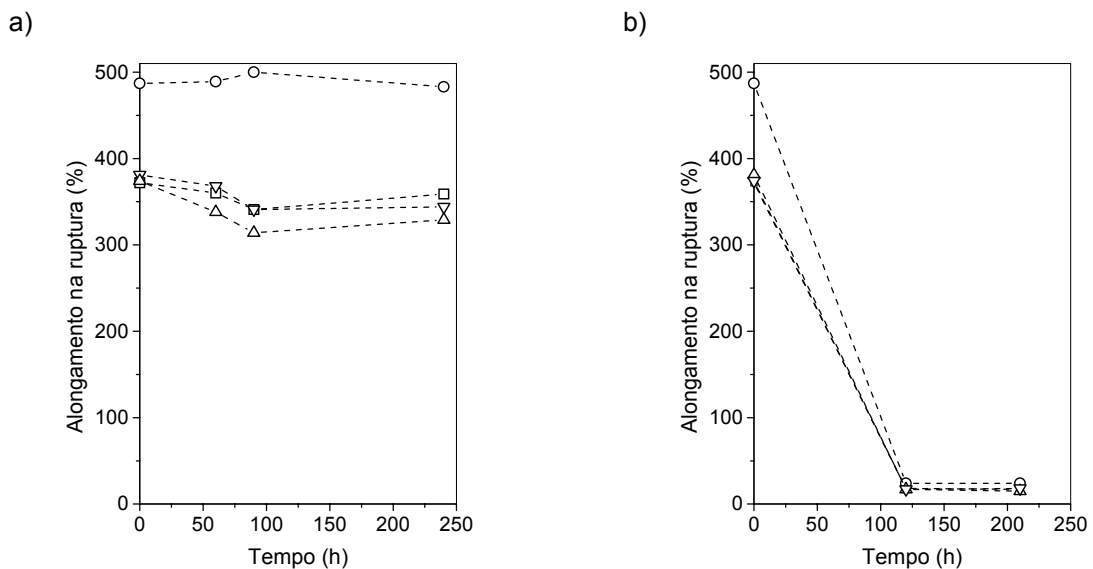


Figura 5: Alongamento na ruptura em função do tempo de envelhecimento (a) térmico e (b) fotoquímico: (□) LHF, (○) Afinitty, (σ) Dowlex e (ρ)Elite.

O envelhecimento fotoquímico causa uma queda acentuada da alongação na ruptura, enquanto que o envelhecimento térmico praticamente não altera esta propriedade. Este resultado é surpreendente, porque o índice de carbonila indica que o envelhecimento térmico causa uma maior deterioração. Isto sugere que os mecanismos envolvidos na degradação termo-oxidativa e foto-oxidativa são distintos.

CONCLUSÕES

O envelhecimento fotoquímico deteriora em maior extensão as propriedades óticas e mecânicas dos PELBD comparativamente ao envelhecimento térmico. Com relação à microestrutura dos PELBD, a baixa inserção de α -olefina e a pior distribuição de comonômeros resultaram em maior estabilidade foto-oxidativa. A estabilidade termo-oxidativa é função da distribuição de comonômeros, a qual determina a faixa de fusão, e da temperatura do envelhecimento térmico. Portanto, está relacionada à composição da fração amorfa na temperatura do envelhecimento.

AGRADECIMENTOS

FAPESP (Proc. nº 99/09757-8, nº 99/03642-4 e nº 00/15048-9), Dow Chemical

REFERENCIAS

1. C. Vasile, R.B. Seymour, Handbook of Polyolefins: Synthesis and Properties, Marcel Dekker, INC. Nova York, EUA, (1993).
2. J. H. Schut, Plastic World, Sep. (1996) 43-48
3. L. D. Cady, Plast. Eng., Jan. (1987) 25-27
4. A J. Chirinos-Padrón, P. H. Hernández, E. Chávez, N. S. Allen, C. Vasiliou, M. Poortere, Eur. Polym. J. 23 (1987) 935-940.
5. M. E. Soderquist, R. P. Dion em H.F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz (Eds.), Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, John Wiley & Sons, Nova York, EUA (1988), 2ª ed., vol. 6.
6. N. S. Allen, M. Edge, D. Holdsworth, A. Rahman, F. Catalina, E. Fontan, A. M. Escalona, F. F. Sibon, Polym. Degrad. Stab. 67 (2000) 57-67.
7. X. Zhong, F. Yoshii, T. Sasaki, T. Yagi, K. Makuuchi, Polym. Degrad. Stab. 51 (1996) 159-165
8. L. S. Hanamoto, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000
9. A. C. Quental, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2000
10. C. Saron, Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2001

INFLUENCE OF THE THERMAL AND PHOTO DEGRADATION ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF PELBD

*A. C. Antonietti, V. C. Morales, M. I. Felisberti
Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas, Caixa Postal 6154,
13083-970 Campinas - SP, Brasil – e-mail: misabel@iqm.unicamp.br*

ABSTRACT

This work aims to study evaluating the influence of the thermal and photo aging on the mechanical properties of LLDPE with different microstructure. The sample were submitted to thermal and photo aging according to ASTM D5510 and ASTM-G53 The extension of the degradation was accompanied by infrared spectroscopy (FTIR), yellow index and stress-strain tests. The mechanical and optical properties of the LLDPE were strongly affected by the photo aging, despite the higher oxidation degree of the thermal aged samples. The LLDPE containing lower α -olefin content and the worse comonomer distribution exhibited higher photo stability. The thermal stability is dependent on the comonomer distribution that determine the melting temperature range and the aging temperature, therefore depends on the composition of the amorphous phase at the temperature aging.

KEYWORDS: LLDPE, aging, microstructure, mechanical properties.