

Reologia de Polietileno de Alta Densidade Tenacificado com Polietileno Elastomérico

Maria José O. C. Guimarães
Departamento de Processos Orgânicos, EQ, UFRJ

Fernanda M. B. Coutinho
Departamento de Processos Químicos, IQ, UERJ

Marisa C. G. Rocha
Instituto Politécnico, UERJ

Rosario E. S. Bretas, Marcelo Farah
Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar

Resumo: Neste trabalho foram estudadas as propriedades reológicas de polietileno de alta densidade (HDPE) tenacificado com dois tipos de elastômeros metalocênicos à base de poli(etileno-co-octeno) (EOC). Estes elastômeros são polímeros comerciais com diferenças quanto ao peso molecular, índice de fluidez e índice Dow de reologia (DRI). Misturas físicas de HDPE e EOC foram processadas em extrusora monorosca Wortex (L/D=32), à 230 °C e 50 rpm, utilizando percentagem mássica dos EOCs de 5% a 80%. As propriedades reológicas foram avaliadas em experimentos estacionários e dinâmicos a 190 °C e taxas de cisalhamento na faixa de 90 s⁻¹ a 1500 s⁻¹ e frequências na faixa de 10⁻¹ rad/s a 10² rad/s. As misturas HDPE/EOC exibiram pseudoplasticidade e comportamento reológico complexo. A complexidade do comportamento reológico foi acentuada com o aumento do peso molecular e da concentração de ramificações de cadeia longa (DRI) do EOC.

Palavras-chave: HDPE, elastômeros metalocênicos, blends, propriedades reológicas.

Rheology of High Density Polyethylene Toughened with Elastomeric Polyethylene

Abstract: In this work rheological properties of high density polyethylene toughened with two different grades of metallocene elastomers based on poly(ethylene-co-octene) were studied. These elastomers were commercial polymers differing in molecular weight, and Dow Rheology Index (DRI). Blends were processed in a Wortex single screw extruder (L/D=32), at 230 °C and 50 rpm, using mass fractions of EOC in the range from 5% to 80%. The rheological properties were evaluated in steady and dynamic experiments at 190 °C and shear rates in the range from 90 s⁻¹ to 1500 s⁻¹ with frequencies from 10⁻¹ s⁻¹ to 10⁻² s⁻¹. The blends exhibited pseudoplasticity and complex rheological behavior. The complex rheological behavior was intensified with increasing molecular weight and long chain branching proportion (DRI) in the EOC elastomers.

Keywords: HDPE, metallocene elastomers, blends, rheological properties.

Introdução

É de essencial importância se conhecer o comportamento viscoelástico de materiais poliméricos, não apenas como forma de se alcançar condições otimizadas de processamento, mas também, para se obter valiosas informações sobre o mecanismo de escoamento e seu efeito sobre a morfologia e as propriedades mecânicas finais^[1-3].

Os polietilenos metalocênicos apresentam características reológicas especiais. As ramificações de cadeia longa, introduzidas para facilitar o processamento, são representadas pelo Índice Dow de Reologia (DRI)^[4]. Essas ramifi-

cações melhoram significativamente as características reológicas do produto tais como, resistência do fundido e propriedades de escoamento durante a extrusão^[5].

O estudo das relações entre estrutura, propriedades e processamento para os polietilenos metalocênicos é bem definido pelo novo parâmetro reológico DRI. A relação entre a viscosidade sob a taxa de cisalhamento zero (η_0) e o tempo de relaxação (τ_0), característico de uma determinada resina sem ramificações de cadeia longa, é dada pela Equação 1.

$$\eta_0 = 3,65 \times 10^6 \tau_0 \quad (1)$$

Autor para correspondência: Fernanda M. B. Coutinho, UERJ, IQ, Departamento de Processos Químicos, Rua São Francisco Xavier 524, CEP: 20559-900, Rio de Janeiro, RJ. E-mail: fern@uerj.br

O parâmetro DRI é definido como o desvio da reologia convencional apresentada pelos polietilenos com ramificações de cadeia longa em relação aos outros polímeros metalocênicos. O parâmetro DRI é dado pela Equação 2.

$$\text{DRI} = (3,65 \times 10^6 \tau_0 / \eta_0 - 1) / 10 \quad (2)$$

Os parâmetros η_0 e τ_0 são determinados por meio de regressão não linear de dados experimentais, numericamente ajustada para a Equação de Cross generalizada (Equação 3).

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{1 + (\dot{\gamma} \tau_0)^n} \quad (3)$$

As propriedades reológicas dos vários tipos de polietilenos têm despertado grande interesse por parte dos pesquisadores nas últimas décadas^[6-9]. O estudo das propriedades reológicas de misturas contendo polietileno metalocênico é ainda incipiente^[10-11]. Esses estudos têm se concentrado nas propriedades reológicas dos polímeros puros^[1-14]. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar de forma sistemática as propriedades reológicas de polietileno de alta densidade (HDPE) tenacificado com dois *grades* comerciais de poli(etileno-co-octeno) elastoméricos obtidos via catálise metalocênica. Foi avaliada influência da composição, peso molecular e concentração de ramificações de cadeia longa no comportamento reológico desses sistemas.

Experimental

Materiais e Processamento

A Tabela 1 apresenta as especificações dos polímeros utilizados neste trabalho. As misturas poliméricas foram processadas em extrusora monorosca Wortex (L/D=32), a 230 °C e 50 rpm. Foram utilizadas concentrações mássicas dos elastômeros EOC na faixa de 5% a 80% e cerca de 0,1% de Irganox como agente antioxidante.

Determinação das Propriedades reológicas

A determinação das propriedades reológicas dos polímeros puros e das misturas, utilizando experimentos estacionários, foi feita em reômetro capilar Instron, modelo 404, equipado com capilar de razão de L/D = 80 a 190 °C e taxa de cisalhamento na faixa de 90 s⁻¹ e 1500 s⁻¹. Os valores de tensão de cisalhamento verdadeira (τ_w), taxa de cisalhamento aparente ($\dot{\gamma}_a$), taxa de cisalhamento verdadeira ($\dot{\gamma}_w$) e viscosidade (η) foram determinados por meio de procedimentos padrões. No tratamento dos dados, a correção de Rabinowitsch foi aplicada e a correção de Bagle não foi necessária, devido a alta razão L/D do capilar utilizado.

A determinação das propriedades reológicas em experimentos oscilatórios, foi feita utilizando um reômetro dinâmico modelo SR200 da Rheometrics com geometria de cone e prato, a 190 °C e frequências na faixa de 10⁻¹ rad/s a 10² rad/s. Todas as análises foram conduzidas na região de viscoelasticidade linear, pela utilização de uma tensão constante de 100 Pa e sob atmosfera de nitrogênio. Os valores de

Tabela 1. Especificações dos Polímeros

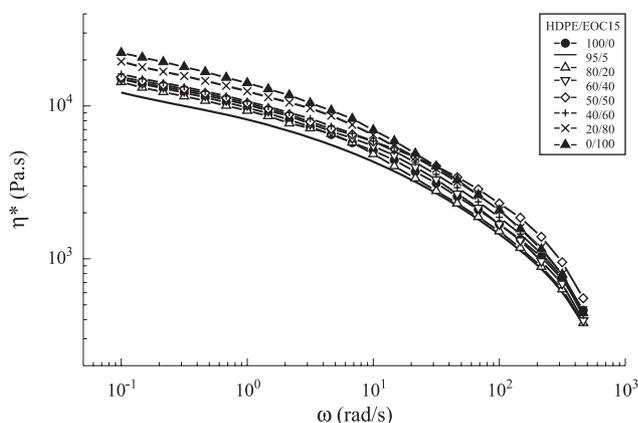
Especificações	HDPE	EOC15	EOC20	
Produtor	Polialden	Dow Chemical	Dow Chemical	
Nome comercial	ET010M	Engage 8150	Engage 8200	
Índice de fluidez (g/10min)	0,93	0,5	5,0	
<i>Mn</i>	74.420	167.130	93.870	
Peso Molecular	<i>Mw</i>	285.700	367.200	196.600
	<i>Mn/Mw</i>	3,80	2,10	2,09
Porcentagem de octeno	—	25	24	
Densidade (g/cm ³)	0,960	0,867	0,870	
Índice Dow de Reologia (DRI)	—	2	0,5	

viscosidade complexa (η^*), módulo elástico (G'), módulo de perda (G''), tempo de relaxação (λ), e espectro de relaxação [$H(\lambda)$], foram calculados por meio de um programa específico do equipamento.

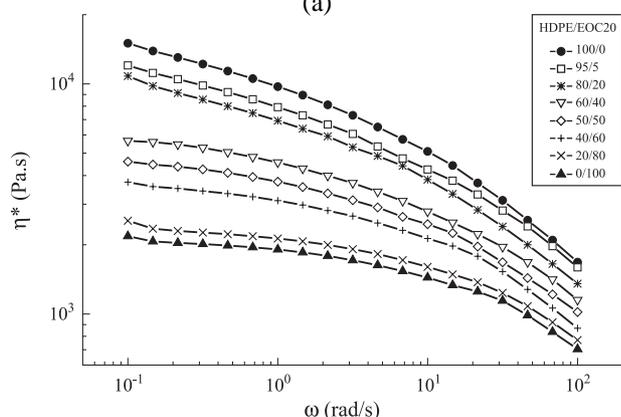
Resultados e Discussão

A variação da viscosidade complexa com a frequência em escala logarítmica para as duas séries de misturas, utilizando os elastômeros EOC15 e EOC20 é mostrada na Figura 1. As duas séries de misturas apresentam comportamento pseudoplástico típico, com a viscosidade decrescendo com o aumento da frequência aplicada ao sistema. As misturas contendo o elastômero EOC15 são mais viscosas do que as misturas com o elastômero EOC20, como consequência do maior peso molecular e, portanto, maior densidade de entrelaçamentos físicos apresentado pelo EOC15. Devido aos valores próximos de índice de fluidez e viscosidade do fundido do HDPE e do EOC15, as curvas de viscosidade complexa das misturas apresentam comportamento não linear em relação aos componentes puros, com pontos de cruzamento e tendência a regiões de convergência, sobreposição e inversão de comportamentos. Para as misturas HDPE/EOC20 um comportamento totalmente diferente é observado, com a viscosidade complexa variando de modo linear e bem distinto em relação aos componentes puros. Embora as misturas HDPE/EOC15 apresentem comportamento reológico complexo, a variação da viscosidade da maioria das misturas é intermediária à dos componentes puros. As misturas HDPE/EOC15 também apresentam maior sensibilidade ao cisalhamento que as misturas HDPE/EOC20. A sensibilidade ao cisalhamento está relacionada à proporção de ramificações de cadeia longa (DRI), e é maior quanto maior é esta proporção no material^[4,5].

A resposta elástica e viscosa dos fundidos representada por G' e G'' em função da frequência aplicada é mostrada nas Figuras 2 e 3 para os polímeros puros e suas misturas. A elas-



(a)

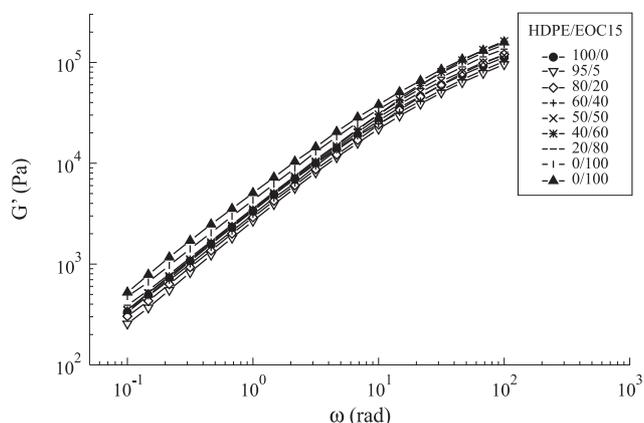


(b)

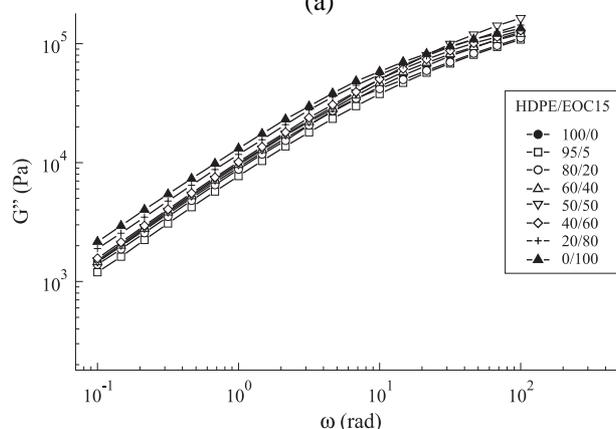
Figura 1. Variação da viscosidade complexa com a frequência para misturas HDPE/EOC: (a) EOC15, (b) EOC20

ticidade dos materiais e o comportamento viscoso aumentam com o aumento da frequência, e para as misturas produzidas com os copolímeros EOC15 a variação de G' e G'' é mais complexa semelhante ao comportamento observado para a viscosidade, com pontos de cruzamento, sobreposição e mudanças nas respostas elástica e viscosa. A variação tanto de G' quanto G'' para esta série de misturas é também não linear em relação à regra de aditividade. Contrariamente, as misturas produzidas com o copolímero EOC20 mostram comportamento linear e intermediário em relação ao dos polímeros puros. As misturas HDPE/EOC20 apresentam menores valores de G' e G'' do que as misturas HDPE/EOC15, devido ao seu menor peso molecular e menor proporção de ramificações de cadeia longa. Estes resultados evidenciam que o elastômero EOC20, quando em mistura com HDPE, produz materiais com mais baixas elasticidade e dissipação de energia do que o elastômero EOC15.

O comportamento das propriedades reológicas dos materiais poliméricos e de suas misturas é principalmente governado pela dinâmica molecular responsável pelos consecutivos processos de tensão-deformação e/ou tensão-relaxação^[15-19]. Associado a este fator estão os parâmetros internos relacionados à estrutura molecular tais como, peso molecular, distribuição de peso molecular, raio de giração, volume hidrodinâmico e ramificações de cadeia curta e/ou longa. Além desses



(a)



(b)

Figura 2. G' e G'' versus frequência para misturas HDPE/EOC15

parâmetros internos, os de ordem externa como temperatura, tipo e nível da força cisalhante, afetam fortemente a resposta reológica desses materiais^[20]. No caso das misturas físicas esse comportamento fica mais complicado devido à influência de outros parâmetros que são gerados no processo de mistura dos polímeros, levando aos chamados desvios de comportamento em relação à lei da aditividade^[21].

Apesar de mostrarem comportamentos reológicos diferenciados, as duas séries de misturas não apresentaram variações significativas em suas propriedades morfológicas^[22,23]. Ramificações de cadeia longa, peso molecular e distribuição de peso molecular são os parâmetros mais importantes que afetam a sensibilidade ao cisalhamento dos copolímeros metalocênicos e de suas misturas^[5,24].

O espectro de relaxação de tensão das séries de misturas HDPE/EOC é apresentado na Figura 4. Os espectros de todas as amostras são parecidos e mostram praticamente um mesmo tempo de relaxação em cerca de 0,02 s. Isso sugere que essas misturas apresentam homogeneidade e/ou baixo nível de tensão interfacial no estado fundido. Na região de 10^{-3} s a 10^{-1} s, os espectros apresentam diferentes valores de tensão acumulada, indicando que para uma mesma escala de tempo de relaxação, as amostras passam por números diferentes de estados deformacionais ou variações estruturais. Para tempos de relaxação maiores do que 0,02 s os valores da

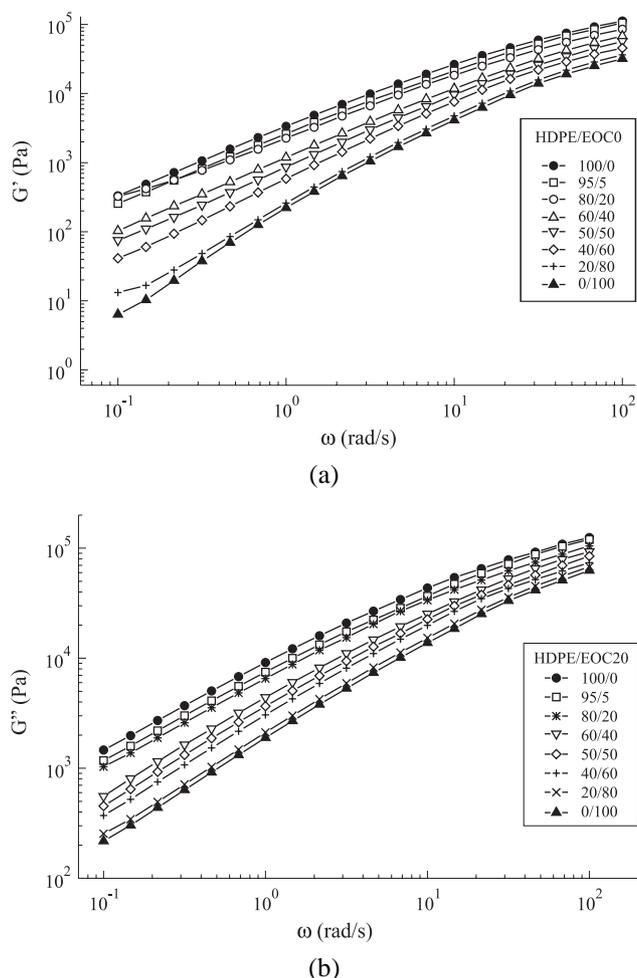


Figura 3. G' e G'' versus frequência para misturas HDPE/EOC20

relaxação decrescem rapidamente e tendem para um mesmo valor.

As misturas HDPE/EOC20, como já esperado, apresentam comportamento linear, com a relaxação de tensão das misturas sendo praticamente intermediária às dos componentes puros. As relaxações para as misturas HDPE/EOC15 não são aditivas em relação aos constituintes puros.

Han e colaboradores estabeleceram um critério termorológico para a determinação do nível de homogeneidade no estado fundido de copolímeros e misturas poliméricas^[25]. Uma correlação linear no gráfico de G' versus G'' em escala logarítmica indica que há um alto grau de homogeneidade ou compatibilidade no sistema.

A Figura 5 mostra os gráficos em escala logarítmica do módulo elástico versus módulo de perda para misturas HDPE/EOC. As três séries de misturas apresentam correlação linear, com coeficientes angulares bem próximos aos dos polímeros puros, sugerindo um certo grau de homogeneidade e compatibilidade no estado fundido^[26,27].

Muitos pesquisadores têm utilizado os gráficos G' versus G'' para estimar a miscibilidade em misturas poliolefinicas. Choe e colaboradores^[26] estudaram misturas baseadas em HDPE, LDPE e LLDPE e concluíram que estes sistemas apresentam miscibilidade no estado fundido. Resultados

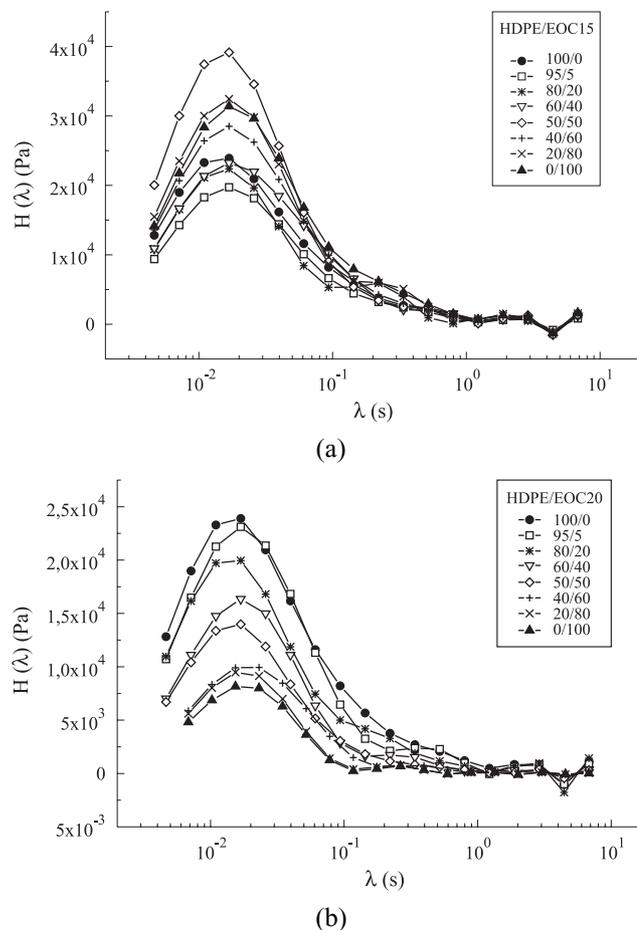


Figura 4. Espectros de relaxação de misturas HDPE/EOC: (a) EOC15, (b) EOC20

semelhantes foram também encontrados por Muñoz-Escalona et al^[10] para misturas de HDPE de baixo e alto pesos moleculares obtidos por catálise metalocênica e, por Rana e colaboradores^[27] para misturas de copolímeros de etileno/1 octeno obtidos com catalisadores Ziegler-Natta e metalocênico. Embora essas misturas poliolefinicas apresentem alto nível de homogeneidade ou miscibilidade no estado fundido, a separação de fases ocorre tão logo o estado sólido é atingido, devido a fatores termodinâmicos^[28].

Reometria Capilar

A reometria capilar permite o estudo do comportamento viscoelástico dos materiais fundidos sob altas taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma} > 10^2 \text{ s}^{-1}$). O comportamento reológico como função da taxa de cisalhamento aplicada é um parâmetro dominante na área de tecnologia de polímeros, pois permite a otimização das condições de processamento dos materiais, além de levar a um melhor entendimento da relação quantitativa entre fatores tais como, velocidade de produção, consumo de energia, geometria da máquina e as variáveis operacionais como velocidade do parafuso, pressão e temperatura^[2].

A Figura 6 mostra os gráficos (3D) da influência da composição dos copolímeros EOC e da taxa de cisalhamento no comportamento da viscosidade do sistema HDPE/EOC. As misturas apresentam pseudoplasticidade e comportamento não linear

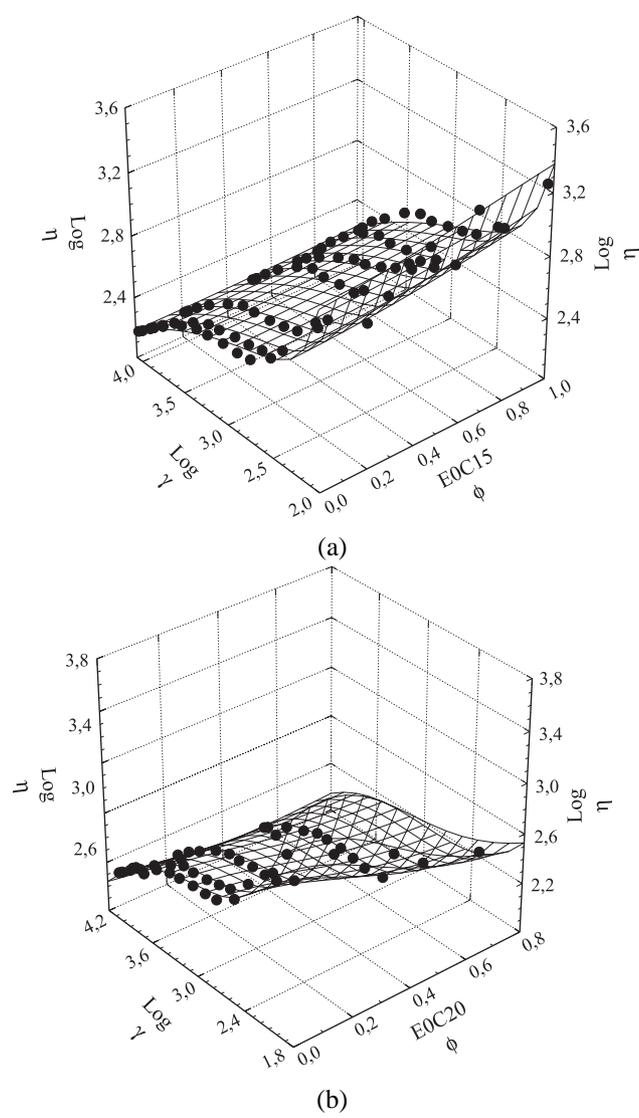
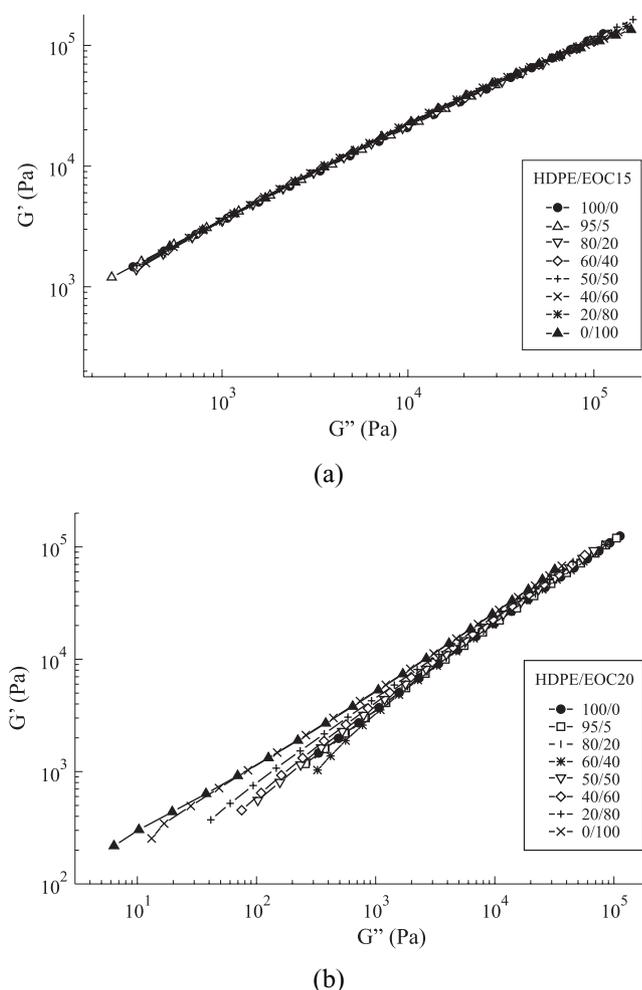


Figura 5. G' versus G'' para misturas HDPE/EOC: (a) EOC15, (b) EOC20

complexo em relação aos componentes das misturas, do mesmo modo como foi observado nos experimentos dinâmicos.

O efeito da composição sobre a viscosidade apresenta desvios positivos e negativos em relação à regra da aditividade. Esses desvios são provocados por modificações induzidas pelo fluxo cisalhante na densidade dos entrelaçamentos físicos^[3,15,16]. Os gráficos 3D foram construídos utilizando o modelo matemático representado pela Equação 4.

$$Z = (a + b\phi_{EOC} + c\phi_{EOC}^2 + dy + ey^2 + fy^3)/(1 + g\phi_{EOC} + h\phi_{EOC}^2 + iy + jy^2) \quad (4)$$

Onde:

Z = viscosidade (η) em escala logarítmica; y = taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) em escala logarítmica; ϕ = fração mássica do EOC e a,b,c,d,e,f,g,h,i,j são os coeficientes da função polinomial.

Este modelo foi proposto por Schellenberg ao estudar as propriedades reológicas no estado estacionário de misturas baseadas em HDPE e um copolímero de etileno/1-octeno com 9,5% em peso de 1-octeno e alta concentração de ramificações de cadeia longa (DRI = 4,8)^[29].

Este modelo descreve bem o comportamento das misturas HDPE/EOC, pois os gráficos obtidos a partir do modelo para as duas séries de misturas têm coeficientes de correlação maiores do que 0,97.

Figura 6. Influência da composição e da taxa de cisalhamento na viscosidade de misturas HDPE/EOC: (a) EOC15, (b) EOC20

Tabela 2. Parâmetros estimados para misturas HDPE/EOC

Coefficientes	HDPE/EOC15	HDPE/EOC20
a	7,384124	12,72877
b	-0,01236	-2,55351
c	-0,077447	5,815232
d	-5,85589	-11,14404
e	1,723506	3,751425
f	-0,162408	-0,38250
g	-0,00746	0,88813
h	-0,041979	2,608376
i	-0,474580	-0,411164
j	0,088611	0,46089
R ²	0,9791	0,9871
R	0,9893	0,9935

A modelagem dos dados experimentais foi feita utilizando o programa Estatística e estimativa de regressão não linear. Na Tabela 2 encontram-se os valores estimados pelo programa de R^2 e R e dos coeficientes da função polinomial.

Conclusões

Os polímeros puros e as misturas HDPE/EOC apresentaram pseudoplasticidade quando submetidos a experimentos reológicos estacionários e dinâmicos. A complexidade do comportamento das propriedades reológicas aumentou com o aumento do peso molecular e da concentração de ramificações de cadeia longa (DRI) do EOC. As misturas apresentaram um certo grau de homogeneidade no estado fundido e praticamente um mesmo tempo de relaxação, indicando que o mecanismo de relaxação operante foi independente da estrutura do polietileno elastomérico. O comportamento reológico especial dos elastômeros metalocênicos EOC e das misturas HDPE/EOC é devido principalmente à presença de ramificações de cadeia longa na molécula do EOC como também a possíveis interações entre as fases desses componentes.

Agradecimentos

Os autores agradecem aos órgãos de fomento CNPq, FAPERJ, PADCT/CNPq e PRONEX pelo apoio financeiro.

Referências bibliográficas

- Korning, R., Duin, M. V., Pagnoulle, C., Jerome, R., Prog. Polym. Sci., 23, 707 (1998).
- Leblanc, J. L., Caout. Plast, nº 745, 4 (1995).
- Prentice, P., "Rheology and its role in plastics processing", Rap. Rev. Report, 7, 3 (1995).
- Lai, S., Plumley, T. A., Proceedings of SPE-ANTEC-94, 181 (1994).
- Yan, D., Wang, W. J., Zhu, S., Polymer, 40, 1337 (1999).
- Joseph, K., Kuriakose, B., Premalatha, C. K., Thomas, S., Pavithran, C., Plast. Rub. Comp. Proc. Appl., 21, 237 (1994).
- Huitric, J., Médéric, P., Moan, M., Jarrin, J., Polymer, 39, 4849 (1998).
- Dobkowski, Z., Zielonka, M., Int. Polym. Sci. Techn., 24, T/94, (1997).
- Becker, M. R., Forte, M. M. C., Neto, R. B., Polímeros: Ciência e Tecnologia, 12, 85 (2002).
- Muñoz-Escalona, A., Lafuente, P., Vega, J. F., Muñoz, M. E., Santamaria, A., Polymer, 38, 589 (1997).
- Guimarães, M. J. O. C., Rocha M. C. G., Coutinho, F. M. B., Farah, M., Bretas, R. E. S., J. Appl. Polym. Sci., 86, 2240 (2002).
- Liang, J-Z., Li, R. K. Y., Tang, G-J., Proceedings of Polym. Proces. Soc., 187 (1998).
- Dealy, J. M., Wood-Adms, P., Proceedings of Polym. Proces. Soc., 3 (1998).
- Sufan, E., Wadud, B., Baird, D., Proceedings of Polym. Proces. Soc., 6 (1998).
- Rohn, C. L., "Analytical polymer rheology. Structure-processing-properties relationships", New York, Hanser Publishers, 1995.
- Carreau, P. J., Degee, D. C. R., Chhabra, R. P., "Rheology of polymeric System – Principles and Application", Henser Publishers, New York, 1997.
- Bretas, R. E. S., D'Avila, M. A., "Reologia de polímeros fundidos", Editora de UFSCar, São Carlos, 2000.
- Dealy, L. M., Wissbrun, K. F., "Melt rheology and its role in plastic processing, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- Groves, D. J., Mcheish, T. C. B., Ward, N. J., Johnson, A. F., Polymer, 39, 3877 (1998).
- Chai, C. K., Proceedings of SPE – ANTEC 99, 1210 (1999).
- Vega, J. F., Muñoz-Escalona, A., Santamaria, A., Muñoz, M. E., Lafuente, P., Macromolecules, 29, 960 (1996).
- Guimarães, M. J. O. C., Coutinho, F. M. B., Rocha M. C. G., Polímeros: Ciência e Tecnologia, 12, 76 (2002).
- Guimarães, M. J. O. C., Coutinho, F. M. B., Rocha M. C. G., Farah, M., Bretas, R. E. S., Polym. Test., (2003) (em impressão).
- Wood-Adams, P., Dealy, J. M., Proceedings SPE-ANTEC 99, 1205 (1999).
- Han, C. D., Kim, J., J. Polym. Sci, Polym. Phys. Ed., , 25, 1741 (1987).
- Choe, K., Lee, B. H., Hwang, K. M., Lee, H., Choe, S., Polym. Eng. Sci., 38, 1969 (1998).
- Rana, D., Kim, H. L., Kwag, H., Choe S., Polymer, 41, 7067 (2000).
- Deanin, R. D., Chuang, C. H., "Polyolefin polyblends", Handbook of polyolefins: synthesis and properties, 779 (1993).
- Schellenberg, J., Schütz, V., Angew. Makrom. Chem., 255, 5 (1998).

Recebido: 23/10/02

Aprovado: 01/04/03