

# Processo Reativo do Polietileno Linear de Baixa Densidade na Extrusora de Dupla Rosca. I. Efeito do Tratamento de Peróxido na Estrutura Molecular

Marly G. Lachtermacher e Alfred Rudin

**Resumo:** Neste trabalho foi investigado o processo reativo do polietileno linear de baixa densidade com peróxido orgânico de modo a modificar a sua estrutura molecular e sua processabilidade. A adição de baixa concentração de peróxido durante o processo de extrusão do PELBD acarreta mudanças nas características moleculares do PELBD. A criação de ramificações nos produtos obtidos por esse processo foi evidenciada por mudanças nas curvas obtidas por DSC e eluição fracionada com gradiente de temperatura (TREF). As análises por cromatografia de permeação em gel (GPC) e ressonância magnética nuclear ( $^{13}\text{C}$  NMR) podem ser usadas na determinação dos aspectos quantitativos de peso molecular e grau de ramificação. Os produtos obtidos nas condições estudadas contém aproximadamente 1 ramificação longa por número médio de moléculas. As mudanças no grau de insaturação, determinado por espectrometria no infravermelho (FTIR), indicam que o mecanismo de extensão de cadeia é evidenciado pela reação de acoplamento entre os grupos terminais vinílicos ou radicais alílicos e os radicais secundários. Ambos os tipos são produzidos por abstração do hidrogênio no PELBD.

**Palavras-Chave:** Extrusão reativa, polietileno, peróxido orgânico, caracterização molecular

## INTRODUÇÃO

O surgimento no mercado do Polietileno Linear de Baixa Densidade (PELBD) na década de 70 acarretou uma mudança drástica na indústria de polietilenos. Ao contrário do processo de fabricação do polietileno de baixa densidade (PEBD), o PELBD é produzido a pressão e temperatura moderadas (60 - 200°C, 50 - 200 Kgf / cm<sup>2</sup>), além de apresentar vantagens tais como menor consumo de energia em comparação com a tecnologia a alta pressão do PEED. O PELBD apresenta uma combinação de propriedades mecânicas tais como rigidez, dureza e resistência à tração superior ao PEBD. Conseqüentemente, o PEBD vem sendo substituído pelo PELBD no mercado de filmes por sopro. A melhoria das propriedades físicas reflete-se em vantagens nas características de estiramento do PELBD, proporcionando a

produção de filmes com a mesma espessura e maior tenacidade. Entretanto, o PELBD apresenta certas desvantagens que limitam a sua utilização nos equipamentos convencionais para fabricação de filmes de PEBD. Essas desvantagens são consequência da sua estrutura molecular, que é caracterizada pela distribuição estreita de peso molecular, presença de ramificação curta e baixo grau de ramificação longa comparada com a do PEBD de mesmo índice de fluidez.

O PEBD tem viscosidade de cisalhamento mais alta a baixas taxas de cisalhamento em comparação com a do PELBD. Do ponto de vista molecular, essas características podem ser explicadas pelo aumento do número de entrelaçamentos resultante da presença de ramificações longas no PEBD. Entretanto a altas taxas de cisalhamento, que ocorrem nos processos convencionais,

• **Marly G. Lachtermacher e Alfred Rudin** - Centro de Pesquisa Leopoldo Miguez (Cenpes) - Ilha do Fundão Quadra 7, RJ, CEP 21949-900, Tel: (021)598772 (enviar correspondência para \*).

o PELBD tem viscosidade de cisalhamento maior em comparação com a do PEBD. Nessas condições de extrusão as macromoléculas tendem a se alinharem na direção da deformação refletindo em uma conformação mais compacta do PEBD. Essas características resultam em menor viscosidade de cisalhamento do PEBD nessas condições de processo. Além das propriedades de fluxo ao cisalhamento, Schlund & Utracki [1] sugeriram que a maior viscosidade elongacional do PEBD nas condições usuais de processamento em comparação com o PEBD de mesmo índice de fluidez pode ser explicada pela presença de ramificações longas no PEBD. A baixa viscosidade elongacional e baixa resistência do fundido refletem em baixa estabilidade do balão que é formado durante o processo de produção de filmes a sopro. Novas tecnologias na fabricação de filme por sopro, tais como anel de vedação, cabeçote em espiral a baixa pressão, e parafuso do barril com alta eficiência, vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de melhorar a processabilidade do PELBD [2]. Entretanto, o custo envolvido nestes processos é bastante elevado. Blendas do PELBD com o PEBD vêm sendo utilizadas nas indústrias de filmes como alternativa para melhorar a processabilidade do PELBD [3,4]. Uma vantagem é a possibilidade de utilizar nesses processos os equipamentos convencionais para produção de filme de PEBD. Porém a contribuição efetiva desse processo é limitada a uma concentração máxima de 10% de PEBD.

O processo reativo utilizando baixas concentrações de peróxido pode ser uma rota viável para a modificação da extrudabilidade do PELBD. Existe um grande interesse no uso de baixa concentração de peróxido orgânico como gerador de radicais livres para melhorar o balanço das características de processabilidade de poliolefinas. Este trabalho faz parte de uma pesquisa extensiva em nível de doutorado sobre o processo reativo do PELBD em presença de peróxido [5]. Neste trabalho serão enfocados os efeitos do processo reativo com peróxido na estrutura molecular do PELBD. As técnicas de cromatografia de permeação em gel (GPC), calorimetria por varredura diferencial (DSC), ressonância magnética nuclear ( $^{13}\text{C}$  NMR), eluição fracionada com gradiente de temperatura ("temperature rising elution fractionation", TREF) e espectrometria no infravermelho (FTIR) foram utilizadas para interpretar os efeitos do processo reativo nas características moleculares do PELBD.

## EXPERIMENTAL

### Material

Uma amostra comercial de PELBD com índice de fluidez de 1.0 g/10 min foi selecionada para este estudo. Este material é o copolímero de etileno-octeno na forma de grânulo, e designado neste trabalho como Resina B. Esta resina contém antioxidante fenólico, Irganox 1010<sup>TM</sup>, e foi sintetizada pelo processo Dowlex. O peróxido orgânico, 2,5 -dimetil -2,5 di (t-butil peroxi)

hexano (Lupersol 101) foi utilizado no processo reativo do PELBD.

### Extrusora

O tratamento reativo da resina em estudo foi realizado na extrusora modular de dupla rosca com rotação simultânea modelo Leistritz. O comprimento do barril usado em todos os experimentos foi de 1.2 m. O diâmetro do parafuso foi de 34 mm, e a razão entre o comprimento e o diâmetro de 35. O barril da extrusora foi dividido em dez zonas, excluindo o cabeçote. A temperatura de cada zona foi controlada com resistência elétrica de aquecimento e injeção de água de refrigeração. O peróxido, previamente dissolvido em metanol, foi injetado em diferentes pontos ao longo do barril. As condições de operação e a aquisição de dados foram controladas por microcomputador. A configuração da extrusora consistiu da zona de alimentação, das zonas do fundido e de mistura, da zona de bombeamento, e da zona de exaustão (figura 1). A Zona de alimentação, a qual consistiu de roscas helicoidais de transporte, foi utilizada para o arraste do polímero sólido ao longo do canal da extrusora. As zonas de mistura e do fundido eram constituídas de elementos misturadores à base de

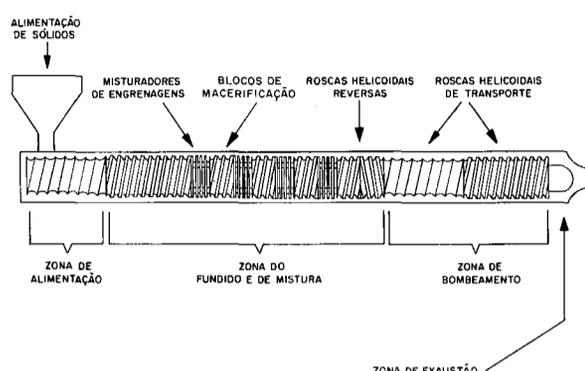


Figura 1 - Configuração da Extrusora

engrenagem e de blocos de macerificação para promover melhor mistura da massa reacional.

A zona de bombeamento transporta o polímero fundido até o cabeçote da extrusora, e é formada de elementos de roscas helicoidais de transporte. Os gases traçados no fundido são extraídos na zona de exaustão. Neste trabalho foi utilizada a extrusora de dupla rosca com rotação simultânea. Deve-se ressaltar que outros sistemas de extrusão também foram investigados (5). A figura 2 ilustra a configuração da rosca usada neste trabalho (as roscas helicoidais foram codificadas de acordo com a nomenclatura do fabricante (Leistritz). A zona de alimentação (1-2), e a zona de bombeamento (9) eram formadas de roscas helicoidais de transporte. A geometria da rosca permitia o arraste positivo do material ao longo do canal da extrusora. Foram adicionados elementos de mistura na extrusora para promover uma melhor dispersão e incorporação do peróxido ao polímero fundido. A temperatura do fundido foi medida no cabeçote. A energia mecânica na extrusora

endotermas foram determinadas a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min na faixa de 40 - 170 °C. A escala de temperatura e a entalpia de fusão foram calibradas com o padrão de índio. Várias corridas da mesma amostra foram feitas para testar a reprodutibilidade dos resultados.

### Eluição Fracionada com Gradiente de Temperatura ("Temperature Rising Elution Fractionation", TREF)

Esta análise foi feita em um instrumento desenvolvido na Universidade de Waterloo [16]. As amostras foram dissolvidas a uma concentração de 7 mg/ml em 1,2,4 triclorobenzeno contendo 0,1 % de antioxidante Irganox 1010<sup>TM</sup> a 160°C. Posteriormente as soluções poliméricas foram adicionadas nas colunas recheadas com suporte inerte, Chromosorb B a temperatura de 150°C. Em seguida foi feito um resfriamento gradativo até a temperatura ambiente a uma taxa de resfriamento de 1°C/hora. Na etapa de eluição as colunas foram aquecidas a uma taxa de 10°C/hora e o fluxo de solvente foi mantido constante a uma taxa de 1ml/min. As espécies eluídas da coluna foram analisadas usando o detector de infravermelho no comprimento de onda de 3.41 µm (estiramento C-H). As condições de análise e a aquisição de dados foram controladas por microcomputador. Detalhes sobre o sistema e a aquisição de dados foram reportados por Karbasewski [16]. O objetivo desta análise foi o de comparar os resultados com as endotermas por DSC e investigar a distribuição de ramificação curtas nas amostras em estudo.

### Ressonância Magnética Nuclear ( $^{13}\text{C}$ NMR)

Vários estudos foram realizados sobre o grau de ramificação nos copolímeros de etileno -  $\alpha$  olefinas usando a técnica de  $^{13}\text{C}$  NMR [17-19]. Ray [18] e Hsieh [19] estudaram os tipos de ramificações presentes no polietileno de baixa densidade por  $^{13}\text{C}$  NMR. Randall [20] reportou o espectro de copolímeros com baixa fração de comonômero. Ramificações curtas, com menos de seis átomos de carbono, podem ser investigadas por

espectrometria no infravermelho (FTIR) e espectro de raios X. O espectro foi obtido usando a técnica de pulso inverso, e uma largura de pulso de 90°. Foi utilizado um tempo de relaxamento entre os picos de 12 segundos. A resolução da linha base foi obtida após 2000 varreduras. A temperatura de operação foi de 120°C. Na etapa de preparo da amostra, o polímero foi inchado a uma concentração de 40% (peso/volume) em 1,2,4 triclorobenzeno a 150°C por uma hora. O conteúdo de ramos hexila no copolímero etileno-octeno foi calculado com base nas áreas relativas entre os picos de CH<sub>2</sub> a 29.99 ppm e do carbono 3B<sub>6</sub> (terceiro carbono do ramo de seis carbonos contando a partir do fim) a 32.2 ppm [23]. As áreas dos picos foram medidas com o planímetro (o grau de ramificação é reportado neste trabalho em termos de número de ramificações por 1000 carbonos).

### Espectrometria no Infravermelho (FTIR)

O grau de insaturação foi determinado por análise espectrométrica no infravermelho, utilizando o espectrofotômetro FTIR 520, Nicolet, a 1 cm de resolução. As amostras foram prensadas a 190°C por 10 minutos; as medidas foram feitas em filmes finos de aproximadamente 0.3 mm. Os picos de absorção a 908 cm<sup>-1</sup>, 964 cm<sup>-1</sup> e 888cm<sup>-1</sup> são associados às insaturações terminais, trans e pendentes. O número de insaturações foi calculado medindo-se a altura do pico de absorção do respectivo tipo de insaturação e o coeficiente de extinção reportado por Haslam [24].

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

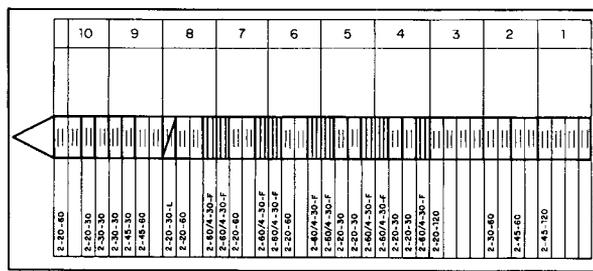
### Caracterização da Estrutura Molecular

A Tabela 1 lista as características moleculares da Resina B antes e depois da reação com o peróxido. Neste trabalho as amostras foram codificadas por dois números, o primeiro refere-se ao tipo da resina em estudo, e o segundo, entre colchetes, à concentração de peróxido. A Figura 4 ilustra as curvas de distribuição de

Tabela 1 Peso Molecular Médio das Amostras PELBD, PELBD[0.05], PELBD[0.10] e PELBD[0.15] Determinados por GPC/CV

Resina	Teor de Peróxido % (peso/peso)	Mw (g/mol) (10 <sup>-3</sup> )	Mn (g/mol) (10 <sup>-3</sup> )	Mw / Mn (g/mol)	Mz (g/mol) (10 <sup>-3</sup> )
PELBD	-	77	25	3.1	380
PELBD[0.05]	0.05	84	27	3.1	417
PELBD[0.10]	0.10	95	28	3.3	466
PELBD[0.15]	0.15	97	22		484

foi dissipada em calor, refletindo em alguns casos em uma elevação da temperatura do fundido.



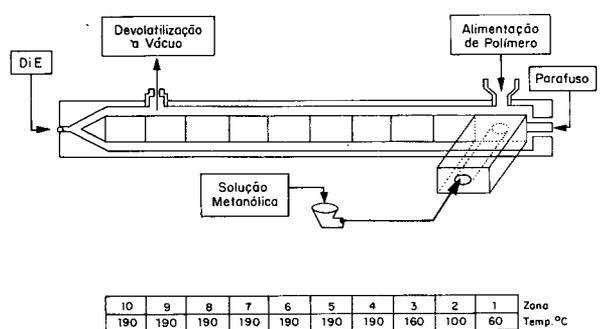
**Figura 2** - Configuração da rosca na Extrusora de Dupla Rosca com Rotação Simultânea

### Metodologia

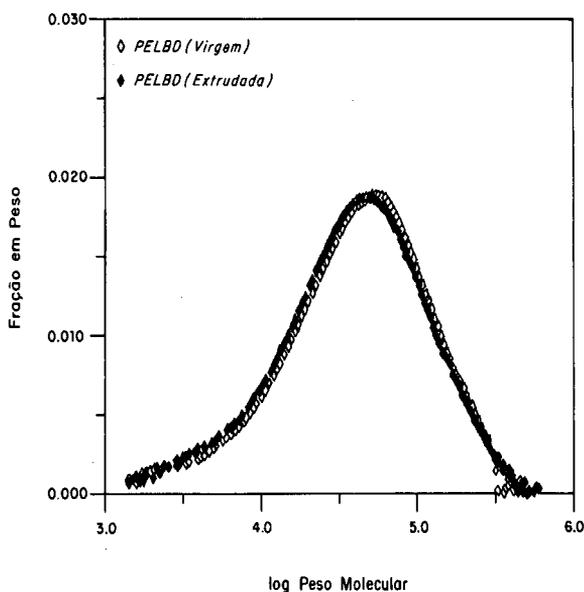
Visando uma análise comparativa, as resinas virgens foram extrudadas nas mesmas condições de reação, porém sem adição de peróxido na extrusora. A figura 3 mostra a metodologia usada no processo de extrusão reativa. A velocidade do parafuso foi mantida constante à 80 rpm, e a vazão foi controlada numa taxa de 40 g/min utilizando uma balança calibrada para a alimentação dos sólidos.

O peróxido foi previamente dissolvido em metanol à concentração apropriada. A solução metanólica foi bombeada na mesma zona de alimentação do polímero sólido, através de uma abertura lateral na extrusora a uma taxa controlada. As temperaturas das zonas 1 e 2 foram mantidas baixas, na faixa de 60 a 100 °C, de modo a minimizar a reação química das resinas com o peróxido orgânico na zona de transporte. A temperatura ao longo do barril da extrusora foi mantida a 190 °C.

A temperatura do fundido foi medida no cabeçote.



**Figura 3** - Metodologia do Processo de Extrusão Reativa na Extrusora de Dupla Rosca com Rotação Simultânea



**Figura 4** Curva de Distribuição de Peso Molecular Determinada por GPC/CV das Resinas PELBD Virgem e Extrudada na Extrusora de Dupla Rosca com Rotação Simultânea

peso molecular da Resina B virgem e após extrusão. Não foi observada diferença apreciável entre essas duas amostras, portanto o processo de extrusão por si pode ser eliminado como variável do processo [25].

Os pesos moleculares médios  $M_n$  e  $M_w$  foram determinadas com base nos resultados obtidos por GPC/CV, e  $M_z$  com base no detetor de espalhamento de luz (LALLS). Foi observado o aumento no valor de  $M_w$  com o aumento da concentração de peróxido. O efeito mais significativo foi verificado nos valores de  $M_z$ . Esses resultados eram esperados pois o peso molecular médio  $M_z$  é mais adequado para estimar a fração de mais alto peso molecular no material polimérico. Além disso, os produtos tratados com peróxido (Tabela 1) apresentam uma tendência de alargamento da distribuição de peso molecular em relação à resina virgem, o que é indicado pelo valor mais alto de polidispersão ( $M_w / M_n$ ). A Figura 5 ilustra as curvas de distribuição de peso molecular dos produtos preparados nesse processo de extrusão, determinadas por GPC/CV. As curvas de distribuição de peso molecular da Resina B reagida com o peróxido foram deslocadas para uma fração de mais alto peso molecular em comparação com a da Resina B virgem. A comparação entre a fração de mais alto peso molecular (acima de  $10^5$ ) da Resina B e dos produtos após o tratamento demonstram o efeito da concentração do peróxido na curva de distribuição de peso molecular (Tabela 2). Como esperado, esta fração aumenta com a concentração de peróxido. Esses resultados indicam que a reação de extensão de cadeia ocorre entre os radicais livres formados durante o processo reativo.

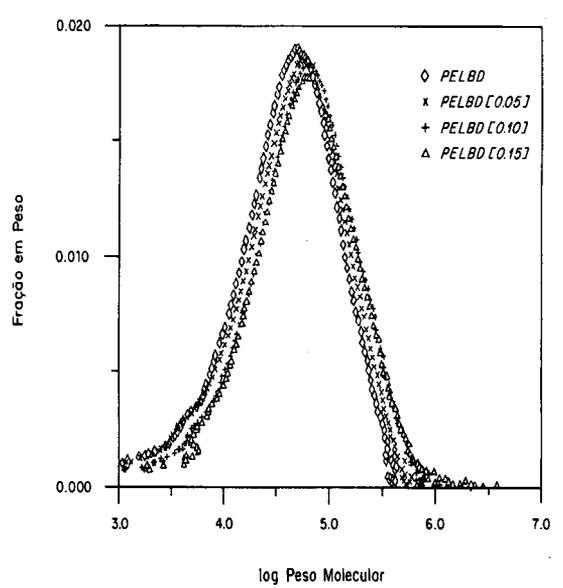
alimentação e detectando-o no cabeçote. Nessas condições, o tempo de residência era aproximadamente de 3 minutos. A exaustão foi realizada na zona 9, utilizando uma bomba a vácuo para remover os produtos gasosos. Deve ser ressaltado o uso neste trabalho de uma concentração baixa de peróxido, na faixa de 0.05 - 0.15% (w/w), sob essas condições de reação. Engel [6], Manley [7], Dorn [8] e Kampouris [9] sugeriram o uso de uma concentração mínima de 0.2% (peso/peso) de peróxido orgânico nas reações de reticulação do polietileno. Com base nesta observação foi utilizada neste estudo uma concentração de peróxido na faixa de 0.1% (peso/peso) de modo a evitar a reticulação do polietileno.

### CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUTURA MOLECULAR

#### Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os pesos moleculares médios e sua distribuição foram determinados utilizando um sistema de cromatografia de permeação em gel equipado com três detetores: refratômetro diferencial (DRI), espalhamento de luz (LALLS) e viscosidade (CV). Detalhes do equipamento e do sistema de dados usados nesta pesquisa foram reportados por Pang [10]. O 1,2,4 trichlorobenzene (TCB), contendo 0.1% de antioxidante Irganox 1010™, foi utilizado na fase móvel do sistema e no preparo das soluções poliméricas. As análises foram feitas a 145 °C. O fluxo do solvente foi de 1.0 ml/min. As soluções de polietileno em TCB a 1-2 mg/ml foram injetadas no GPC a 145 °C. As soluções poliméricas foram agitadas por 24-72 horas a 160 °C. Este procedimento foi sugerido por Rudin [11] para eliminar os agregados supermolares, os quais persistem a 145 °C em TCB. Uma coluna de leito misto empacotada com gel de poliestireno foi calibrada com padrões de poliestireno. Os pesos moleculares médios das resinas foram calculados usando a calibração universal e as constantes de Mark-Houwink sugeridas por Rudin [12,13]. Neste trabalho, os valores reportados de  $M_w$  para as resinas foram calculados usando os dados de GPC / LALLS. Kulin [14] sugeriu o uso do detetor de espalhamento de luz na caracterização da fração de alto peso molecular, sendo o detetor de índice de refração (detetor de concentração) menos sensível. Pang [10] reportou resultados semelhantes usando o sistema mencionado anteriormente. Os valores reportados de  $M_w$  e  $M_n$  foram calculados usando os dados de GPC / CV. Os valores de peso molecular médio e polidispersão das resinas são uma média das medidas de 10 soluções.

#### Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC)



**Figura 5** Curva de Distribuição de Peso Molecular das Amostras PELBD, PELBD[0.05], PELBD[0.10] e PELBD[0.15] Determinadas por GPC/CV

**Tabela 2** Peso Molecular Médio das Resinas PELBD, PELBD[0.05], PELBD[0.10] e PELBD[0.15] Determinados por GPC

Resina	Teor de Peróxido % (peso/peso)	Peso molecular acima de $10^5$ (fração em peso) (Calibração Universal)	Peso molecular de $10^5$ (fração em peso) (detetor de Viscosidade)
PELBD	-	22	22
PELBD[0.05]	0.05	30	30
PELBD[0.10]	0.10	34	33
PELBD[0.15]	0.15	35	34

Pang [10] determinou o grau de ramificação longa em função do peso molecular em poliolefinas usando a técnica de GPC descrita na parte experimental desse trabalho. A frequência da ramificação longa foi estimada com base no modelo de Zimm-Stockmayer [25].

Considerando o polímero linear e ramificado, a razão entre a viscosidade intrínseca do polímero ramificado e a do polímero linear de mesmo peso molecular é dado pela equação 1. Teoricamente, o valor de expoente k varia de 0.5 a 1.5.

$$g^k = \frac{[\eta]_b}{[\eta]_l} \quad (1)$$

Assumindo que o polímero tem uma distribuição de ramificação randômica, a relação de Zimm-Stockmayer é dada pelas equações 2 e 3. Nestas equações  $g^3$  e  $g^4$  correspondem as ramificações trifuncionais e tetrafuncionais, respectivamente.

$$\langle g_3 \rangle_w = 6/n_w [1/2 \left( \frac{2+n_w}{n_w} \right)^{0.5}] \quad (2)$$

$$\ln \left( \frac{(2+n_w)^{0.5} + (n_w)^{0.5}}{(2+n_w)^{0.5} - (n_w)^{0.5}} \right) - 1$$

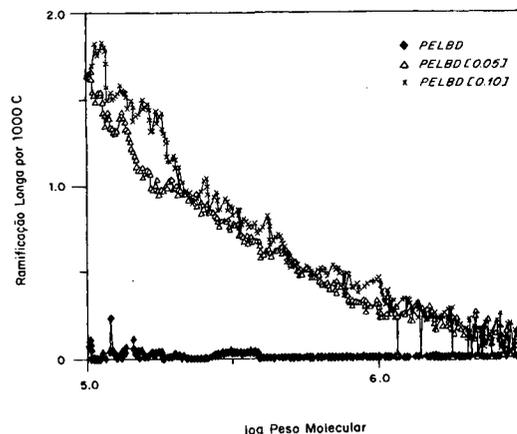
$$\langle g_4 \rangle = \left( \frac{1}{n_w} \right) \ln(1+n_w) \quad (3)$$

A frequência de ramificação longa por 1000 carbonos ( $\lambda$ ) é então calculada usando a equação 4 (Pang [10]).

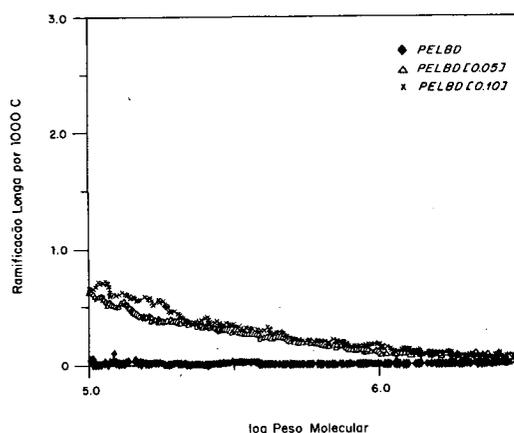
$$\lambda = \frac{n_w(14)(1000)}{M_b} \quad (4)$$

onde  $M_b$  é o peso molecular ponderal médio medido para espécies ramificadas a cada volume de eluição. Pang [10] mostrou que o tamanho mínimo da ramificação determinada por esta técnica fica entre seis e doze átomos de carbono. Um procedimento semelhante ao sugerido por este autor foi usado neste trabalho para determinar o grau de ramificação longa nas resinas virgens e nos produtos modificados com o peróxido. As Figuras 6 e 7 ilustram a frequência de ramificação longa de Resina B antes e depois do tratamento com o peróxido em função do peso molecular usando o sistema GPC/CV. Como esperado, o grau de ramificação longa na Resina B é insignificante em toda faixa de peso molecular, pois se trata de um polímero linear com ramificações curtas. Este valor aumenta com a concentração de peróxido.

O conteúdo médio de ramificações longas nos polímeros modificados com peróxido é de aproximadamente 0.75 /1000 carbonos (Figuras 6 e 7). Este valor corresponde a 1.3 ramificações longas por número médio de moléculas ( $M_n = 25000$ ). O conteúdo de ramificações formadas durante este processo é da mesma ordem de magnitude que no PELBD. Entretanto, deve ser ressaltado que este método é menos sensível para distinguir diferenças no grau de ramificação longa entre polietilenos virgens e modificados com peróxido, em comparação com as medidas reológicas [5]. Esses dados serão publicados em trabalhos futuros. A Tabela 3 lista os resultados da análise por  $^{13}C$  NMR da resina B



**Figura 6** Ramificações Longas Trifuncionais em Função do Peso Molecular das Amostras PELBD, PELBD [0.05], PELBD [0.10] e PELBD [0.15]. Determinados por GPC/CV.



**Figura 7** Ramificações Longas Tetrafuncionais em Função do Peso Molecular das Amostras PELBD, PELBD [0.05], PELBD [0.10] e PELBD [0.15]. Determinados por GPC/CV

antes e depois de reagida com 0.05% de peróxido. A determinação por esta técnica do conteúdo de ramificação nos produtos da extrusão reativa preparados a uma concentração mais alta de peróxido ficou limitada pela baixa resolução do pico a 32.2 ppm corresponde as ramificações longas. Esse resultado pode ser explicado pela presença de outras espécies paramagnéticas advindas do processo de extrusão (p.ex. partículas de aço). O conteúdo de ramificação longa é indicado pela diferença entre o conteúdo de ramos do polímero não modificado e após reagido com peróxido. Como foi mencionado anteriormente, a técnica por  $^{13}C$  NMR considerada todas as ramificações maiores do que C5 como longas [23]. Neste trabalho o conteúdo médio de ramificações longas trifuncionais da resina B [0.05] é de 3 ramificações longas/1000 carbonos (tabela 3). As ramificações tetrafuncionais relacionadas com o carbono quaternário a 8.15 ppm não foram detectadas pela

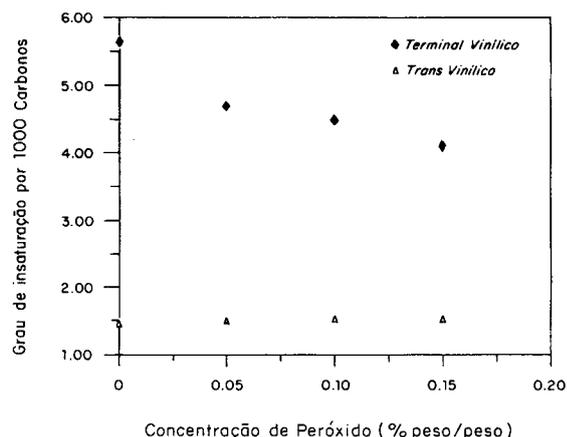
análise de  $^{13}\text{C}$  NMR. As medidas do grau de ramificações longas por GPC e  $^{13}\text{C}$  NMR são consistentes, e estão de acordo com os estudos feitos por Pang [10] e Bugada [23]. Esses autores reportaram valores mais baixo do grau de ramificações em poliolefinas por GPC em comparação com os obtidos por  $^{13}\text{C}$  NMR. Essa diferença também foi observada neste trabalho, podendo ser atribuída ao modelo de Zimm-Stockmayer utilizado na determinação do grau de ramificação longa por GPC, o qual considera condições teta nesta análise. No caso deste trabalho o solvente usado, o triclorobenzeno, é um bom solvente para o polímero.

**Tabela 3** Determinação do Grau de Ramificação por  $^{13}\text{C}$ NMR

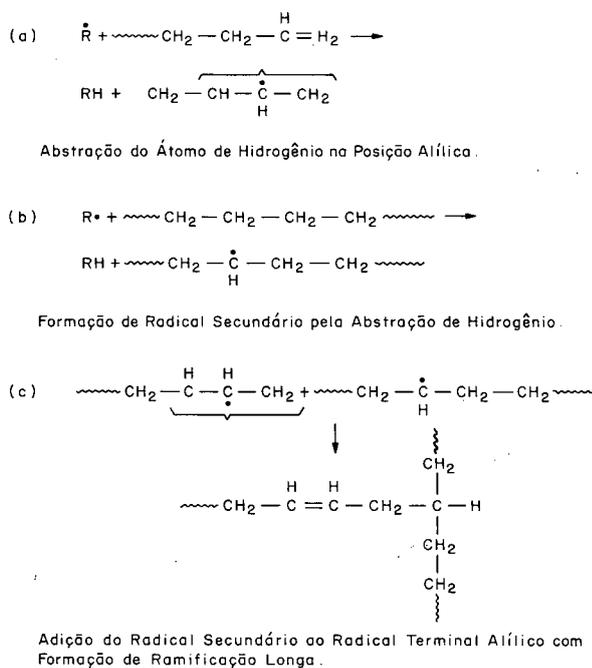
Resina	Teor de Peróxido %(peso/peso)	Ramos hexila or longos (por 1000 carbonos)
PELBD PELBD[0.05]	0.05	15 18

A redução significativa no número de insaturações terminais presentes nos produtos de reação processados na extrusora de dupla rosca (Figura 8) em comparação com o da Resina B está de acordo com o mecanismo proposto por Bremmer [17]. As principais reações envolvidas neste mecanismo estão ilustradas na figura 9. Os radicais alílicos são os radicais mais estáveis que são formados pela abstração do hidrogênio da cadeia de polietileno por radicais resultantes da decomposição do peróxido. Os radicais alílicos correspondentes as duplas ligações terminais são particularmente importantes pois a adição de outros radicais nas duplas ligações terminais é fácil em comparação com as posições alílicas internas na cadeia. As ramificações longas formadas pelas reações de acoplamento entre os radicais secundários e os radicais alílicos. Essas conclusões estão de acordo com o trabalho feito por Hendra et al. [26], no qual os autores mostraram que os radicais alílicos são espécies intermediárias nas reações de acoplamento envolvidas na modificação do polietileno linear de baixa densidade com o peróxido. No presente trabalho esse comportamento é demonstrado pelo deslocamento significativo das curvas de distribuição de peso molecular da Resina B[0.05] (Figura 5) para uma faixa mais alta de peso molecular. Simultaneamente, o número de insaturações trans tende a aumentar com a concentração de peróxido (Figura 8).

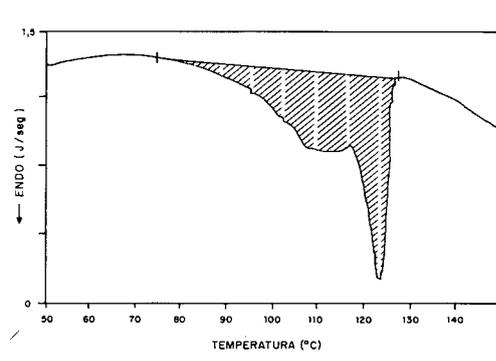
As mudanças no comportamento térmico das Resinas B, B[0.05], E B[0.15] estão ilustradas na Figuras 10-12. Hosoda [27,28] atribuiu a larga curva de distribuição da endoterma por DSC do polietileno linear de baixa densidade à heterogeneidade de sua composição química. A intensidade do pico correspondente à fração linear do polímero decresce com o aumento da concentração de peróxido, enquanto o pico a baixa temperatura pertencente ao material ramificado torna-se



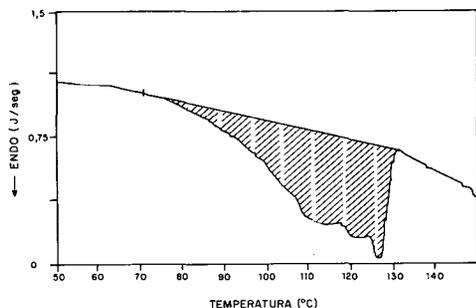
**Figura 8** Grau de Insaturação das Amostras PELBD, PELBD[0.05], PELBD[0.10] e PELBD[0.15] Determinados por Espectrometria no Infravermelho.



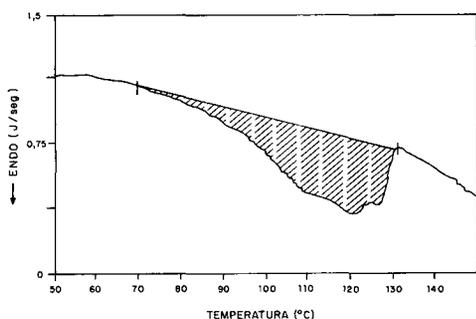
**Figura 9** Principais Reações entre o Peróxido e o polietileno.



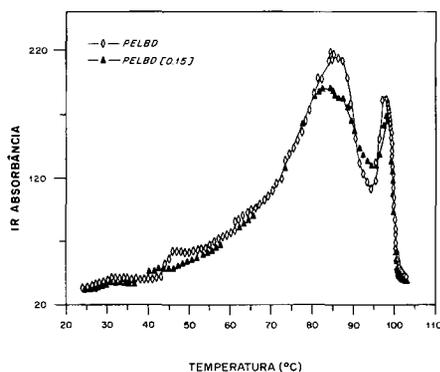
**Figura 10** Termograma da Resina PELBD



**Figura 11** Termograma da Resina PELBD [0.05]



**Figura 12** Endoterma da Resina B [0.15]



**Figura 13** Tref das Resinas B e B [0.15]

mais largo. Em geral, as reações de reticulação reduzem a cristalinidade do polietileno [29]. Esses resultados indicam que, mesmo com o uso de uma concentração baixa de peróxido durante o processo reativo, ocorre um aumento na irregularidade da cadeia do PELBD. As curvas de distribuição de ramificação das Resinas B e B[0.15] obtidas pela técnica de eluição fracionada com gradiente de temperatura (Figura 13) estão de acordo com as endotermas medidas por DSC (Figuras 10-12). Como esperado, a Resina B[0.15], que exibe um perfil de distribuição mais largo usando a técnica de eluição fracionada com gradiente de temperatura, apresenta uma faixa mais larga de temperatura de fusão no DSC.

Os valores da entalpia de fusão  $\Delta H_{\text{fusão}}$  (Tabela 4) mostram correlações interessantes com as endotermas por DSC e o perfil de ramificações curtas medido por eluição fracionada a alta temperatura (Figuras 10-13). Como esperado, o valor de  $\Delta H_{\text{fusão}}$  diminui com o aumento da concentração de peróxido, indicando que o tratamento com o peróxido reflete em um aumento na irregularidade das cadeias de polietileno. Além disso, a relação entre a área do pico à mais alta temperatura e a do pico do DSC à mais baixa temperatura diminui com o aumento da concentração de peróxido. A análise por eluição fracionada a alta temperatura mostra a mesma tendência (Tabela 4).

A ausência de microgel foi constatada através de uma avaliação qualitativa preliminar em fitas dos produtos e examinadas usando um microscópio ótico [5]. Esses resultados demonstram a boa dispersão e homogeneidade dos produtos gerados nesse processo. Além disso, a análise do conteúdo de gel indica que a quantidade de material insolúvel é desprezível em todos os produtos preparados neste trabalho[5]. Deve ser ressaltado que nas reações de reticulação do polietileno com peróxido orgânico, as condições do processo de extrusão devem ser controladas de modo que a incorporação e a mistura do peróxido com o polietileno ocorra sem reticulação prematura ("scorching"). A ausência de microgel demonstra que as condições do processo de extrusão e o método de dispersão do peróxido na extrusora são satisfatórios para gerar produtos homogêneos sem a presença de microgel. É fundamental minimizar as reações de reticulação e a presença de gel nos produtos de extrusão reativa pois estes podem interferir nas características de estiramento e nas propriedades óticas dessas resinas no processo de filme por sopra.

**Tabela 4** Características Térmicas das Resinas PELBD, PELBD[0.05] e PELBD[0.15] Determinados por GPC/CV.

Resina	Teor de Peróxido %(peso/peso)	$\Delta H$ (J/g)	Temperatura (fusão, °C)	Área % (DSC)*	Área % (Temperatura de Eluição Fracionada)
PELBD	—	84	123	31	18
PELBD[0.05]	0.05	79	121.7	21	—
PELBD[0.15]	0.10	78	114.7	10	15

\* Área relativa entre o pico de baixa e alta temperatura de fusão

## CONCLUSÕES

O Processo de extrusão reativa usado neste trabalho foi eficiente na obtenção de produtos ausentes de microgel. Para tal, é fundamental o controle das condições de mistura e temperatura. As análises por DSC e eluição fracionada com gradiente de temperatura são indicadores sensíveis das mudanças estruturais do PELBD durante esse processo. Correlações com medidas quantitativas de peso molecular e grau de ramificação por GPC indicam a presença de aproximadamente 1 ramificação longa por número médio de moléculas. Variações no conteúdo de ramificação longa a baixa concentração de peróxido foram também medidas por <sup>13</sup>C NMR. Entretanto este método foi limitado pelo efeito de alargamento da banda resultante da incorporação de impurezas paramagnéticas (partículas de aço) durante o processo de extrusão. O aumento do peso molecular é decorrente principalmente das reações de acoplamento entre os radicais alílicos terminais e os radicais secundários de outras moléculas, formados por abstração do hidrogênio na cadeia do PELBD. As ramificações longas são originadas principalmente nos pontos de ramificações terciárias. A adição de 0.15% (peso/peso) de peróxido no polietileno durante o processo de extrusão resulta na formação de ramificações longas em concentrações semelhantes a observada no PELBD.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. SCHULUND, B. E UTRACKI, L.A., Polym. Eng. Sci, 27(5), 380 (1987).
- [2]. COOKE, D. L. E KOYICH, M. - SPE Antec, 49, 206 (1991).
- [3]. UTRACKI, L.A., "Polymer Alloys and Blends; Thermodynamics and Rheology", Hanser, New York (1989).
- [4]. HUIZENGA, D., CHORNOBY, K E ENGELMANN, P E - J., Plast. Film Sheeting, 6, 318 (1990).
- [5]. LACHTERMACHER, M.G., Effect of Reactive Extrusion Peroxide Treatment on The Molecular Structure and Rheological Properties of LLDPE, Ph. D Thesis, Department of Chemistry, University of Waterloo, 1993.
- [6]. ENGEL, T. - Plast. & Polym., 1(38) 174(1970).
- [7]. MANLEY, T.R. E QAYYUM, M.M. - Polymer 13, 587(1972).
- [8]. DORN, M.M. - Advan. Polym. Technol., 5(2), 87 (1985).
- [9]. KAMPOURIS, E.M. E ANDREPOULOS, A.G. - J. Appl. Polym. Sci., 34, 1209-1216 (1987).
- [10]. PANG, S., High temperature size exclusion chromatography - analysis of polyolefin, Ph.D Thesis, Department of Chemistry, University of Waterloo, 1992.
- [11]. RUDIN, A., GRINSHUPUN, V. E O' DRISCOLL, K.F.-J. Appl. Polym. Sci., 29(9), 1071 (1984).
- [12]. RUDIN, A., GRINSHUPUN, V. E O' DRISCOLL, K.F.-J. Liq. Chrom. 7, 1809 (1984).
- [13]. RUDIN, A., GRINSHUPUN, V. E O' DRISCOLL, K.F. - ACS Sympos. Ser., 245, 273-280 (1984).
- [14]. KULIN, L.I., MEIJERINK, N.L. E STARCK, P.- Pure App. Chem., 60, 1404-1413 (1988).
- [15]. BALLEGOOIE, P.V., Modification of material properties of several immiscible polymer systems by in situ compatibilization and reactive extrusion process, Ph.D Thesis, Department of Chemical Engineering, University of Waterloo, 1988.
- [16]. KARBASHEWSKI, E.D.M., Effects of molecular structure on the properties and processability of linear low density polyethylene, Ph.D Thesis, Department of Chemistry, University of Waterloo, 1992.
- [17]. BREMMER, W.T., Polyethylene modification and crosslinking by reaction with organic peroxides, PhD Thesis, Department of Chemistry, University of Waterloo, 1992.
- [18]. RAY, G.J., SPANSWICK, J., KNOX, J.R., SERRES, C. E RANDALL, J.C. - Macromolecules, 14, 1323 (1981).
- [19]. HSIEH, E.T. E RANDALL, J.C.- Macromolecules 15(2), 353 (1982).
- [20]. RANDALL, J.C.- ACS Symposium Series 142, (1980).
- [21]. POOTER, M.D., SMITH, P.B., DOHRER, K.K., BENNETT, K.F., MEADOWS, M.D., SMITH C.G, SCHOUWENAARS, H.P. E GEERARDS, R.A.- J. Appl. Polym. Sci., 42, 399 (1991).
- [22]. WILFONG, D.L. E KNIGHT, G.W.- Polym. Mater. Sci. Eng., 61, 743 (1989).
- [23]. BUGADA, D., Applications of nuclear magnetic resonance spectroscopy to polymer characterization, PhD Thesis, Department of Chemistry of Waterloo, 1987.
- [24]. HASLAM, J., WILLIS, H.A. E SQUIRREL, D.C.M., Identification and analysis of plastics, Butterworth and Co., London, pp. 369-370 (1972).
- [25]. HÖLMSTROM, A E SÖRVIK, E.M.- J. Polym. Sci., 18, 761 (1974).
- [26]. HENDRA, P.J., PEACOCK, A.J. E WILLIS, H.A.- Polymer, 28, 705 (1987).
- [27]. HOSODA, S. - POLYM. J., 20(5), 383 (1988).
- [28]. HOSODA, S. E UEMURA, A. - Polym. J., 24(9), 939 (1992).
- [29]. LAZAR, M., RADO, R. E RYCHLY, J., "Crosslinking of Polyolefins", in Advances in Polymer Science 95, Epringer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, pp. 149-193 (1990).

Recebido em 24/03/94

Aprovado em 18/07/94