

11º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS

16 a 20 de Outubro de 2011
Campos do Jordão - SP



ESTUDO DA PROCESSABILIDADE DE POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE (LDPE) GAMA IRRADIADO PARA A PRODUÇÃO DE ESPUMAS

Elisabeth C. L. Cardoso¹, Sandra R. Scagliusi¹, Nelson R. Bueno¹, Eliosmar S. Gasparin¹, Lilian S. Ono¹,
Guilherme F. Morais¹, D. F. Parra¹ e Ademar B. Lugão¹

¹Centro de Química e Meio Ambiente/ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP – Av. Lineu Prestes 2.242 - 05508-900 – Cid. Universitária, São Paulo/SP – eclcardo@ipen.br

Resumo: As espumas de polietileno são classificadas como de alta e baixa densidade, reticuladas ou não reticuladas e geralmente são produzidas a partir de polietileno de baixa densidade (LDPE). Na produção de espumas via extrusão, o gás é injetado diretamente sob pressão e homogeneamente dissolvido na massa fundida. Ao sair da matriz, a pressão do fundido se iguala à pressão atmosférica e o gás dissolvido expande imediatamente, formando a espuma. As espumas têm uma ampla gama de aplicações, tais como: chapas, eixos, perfis e tubos. No processo de espumagem há uma redução substancial na densidade do polietileno, o que significa uma expansão do polietileno de aproximadamente 30 vezes. Associado à redução de peso, outras propriedades inerentes ao estado espumado são conferidas ao polietileno e responsáveis por novas e inúmeras aplicações. A espumagem direta de polietileno com um baixo valor para Índice de Fluidez (MFR) é dificultada pela interferência do calor originado da fricção. Assim, uma composição ideal de polietileno na formação de espumas deverá apresentar um equilíbrio entre resistência do fundido e processabilidade. A partir de um polietileno de baixa densidade com Índice de Fluidez de 2,6 g/10 min, as amostras foram gama-irradiadas numa faixa de 0 a 30 kGy e posteriormente extrudadas numa extrusora Rheomex 332p, com parafuso especial para espumagem, 3:1 L/D e taxa de compressão 19/33, usando dióxido de carbono como agente físico de espumagem. A previsão de uma processabilidade adequada foi avaliada a partir das investigações de Cristalinidade, Índice de Fluidez, Resistência do Fundido, Viscosidade dinâmica e de cisalhamento e Módulo de Elasticidade, estabelecendo uma dose eficaz para irradiação gama para atingir a espuma ideal.

Palavras-chave: Espumas, Resistência do Fundido, Índice de Fluidez, Viscosidade.

PROCESSABILITY STUDY OF GAMMA IRRADIATED LOW DENSITY POLYETHYLENE (LDPE) FOR FOAMS PRODUCTION

Abstract: Polyethylene foams are classified as low density/high density, non-crosslinked/crosslinked and most polyethylene foams are made from low density polyethylene (LDPE). In LDPE foams production via extrusion, the blowing gas is injected directly into the PE melt under pressure and homogeneously dissolved and mixed in the molten polyethylene. On exiting from the die, the melt pressure decreases to the atmospheric pressure and the dissolved gas expands immediately from the melt to form the foam. Foams can be shaped in different semi-finished products such as sheets, rods, profiles and tubes. The expansion of LDPE results in a substantial reduction of the polyethylene density, consequently expanding the PE approximately 30 times. Associated to weight reduction, other properties are gained by the PE in its foamed state and are jointly responsible for their many applications. Direct foaming of LDPE having a low melt flow rate (MFR) is diffculted by heat interference from the friction. Therefore an ideal composition of LDPE for foaming must have a good balance between melt strength and processability. From a LDPE exhibiting 2.6 g/10 min Melt Index, samples were gamma-irradiated within a 0 to 30 kGy range and further extruded in a Rheomex 332p, single special screw for foaming, 3:1 L/D and 19/33 compression ratio, under carbon dioxide for soluble foaming. Prediction for a suitable processability was assessed from Crystallinity, Melt Index, Melt Strength, Dynamic and Shear viscosity and Elasticity Modulus investigations, indicating an effective dose for gamma radiation to achieve the ideal foam.

Keywords: foams, Melt Strength, Flow Index, Viscosity.

Introdução

O polietileno de baixa densidade (LDPE) - polietileno de alta pressão e alta densidade (HP-LDPE) - é produzido a partir de um processo de polimerização à alta pressão e devido à sua estrutura de cadeia longa ramificada, possui uma processabilidade superior. Entretanto, apresenta um desempenho bem inferior em termos de resistência mecânica, quando

comparado com outros tipos de polietileno, do ponto de vista de viscoelasticidade, tensão e alongamento do fundido. A resistência do fundido é indicativo da boa processabilidade do polietileno durante a extrusão e o alongamento no estado fundido é a propriedade física que determinará a processabilidade a altas velocidades [1]. A espuma de polietileno é uma das espumas plásticas mais utilizadas; a maioria das espumas poliolefínicas apresenta estrutura de célula fechada, adequando-as para uso em construção, transportes, esportes e agricultura [2]. O processo de irradiação induz a ramificação de cadeia longa em polímeros lineares; é o elemento chave para prover o equilíbrio ideal das propriedades físicas em prol da espuma para a finalidade desejada [3, 4]. A processabilidade dos polímeros deverá ser mantida com a menor dose de irradiação gama possível, sem detrimento às demais propriedades [5, 6].

Experimental

Materials

O polietileno de baixa densidade usado, índice de Fluidez 2,6 g/10 min foi fornecido pela Quattor e gama irradiado nas doses: 10, 15, 20 e 30 kGy, ^{60}Co , em ar, na taxa de 5 kGy/h.

DSC

O comportamento térmico das amostras foi investigado usando um aparelho DSC Mettler Toledo, segundo a norma ASTM D3418-08 [7], usando 5 – 9 mg de amostra, programa de 25 a 300 °C, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de nitrogênio de 50 ml/min.

A cristalinidade foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$X_{dsc}(\%) = \left(\frac{\Delta H_c}{\Delta H_r} \right) 100 \quad (1),$$

Onde ΔH_T é entalpia para PE 100% cristalino (290 J/g) e ΔH_c é a entalpia na região de fusão.

Inchamento (Swelling)

No teste de inchamento foi utilizado xilol como solvente, registrando-se leituras periodicamente, após centrifugação durante 1 minuto. Este procedimento foi repetido até a obtenção da pesagem constante. O grau de inchamento foi calculado de acordo com a Eq. 2:

$$Q(\%) = \left(\frac{m - m_0}{m_0} \right) 100 \quad (2)$$

Onde m_0 é a massa inicial, antes do inchamento e m é a massa após o inchamento, no solvente.

Índice de Fluidez (Melt Flow Index)

De acordo com o ASTM D1238-04C, [9], as amostras foram medidas no plastômetro Ceast Modular Melt Flow plastometer, a 190° C e carga de 2.16 kg.

Fração-Gel (Gel fraction)

A fração-gel foi efetuada em *pellets*, previamente embrulhados numa malha de aço inoxidável de 120 mesh, e imersos em 150 ml de xileno, de acordo com ASTM D2765-01 [10]. Este sistema permaneceu durante 24 horas em refluxo, a 135°C; a fração não reticulada permanece no solvente enquanto que a fração reticulada é mantida aprisionada na tela de aço inox; todo o conjunto é seco numa estufa a vácuo, a 60°C, durante 15 horas, após mantido numa dessecadora, a temperatura ambiente por 1 hora, e pesado. O cálculo percentual do gel extraído é feito segundo a Eq. 3:

$$\text{Fração-gel \%} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

Onde m_i é a massa antes da extração e m_f é a massa da amostra seca após a extração.

Resistência do Fundido (Melt Strength)

No equipamento *Rheotens*, a força tensil necessária para o alongamento de um filamento extrudado foi medida em função da razão de estiramento, enquanto o polímero fundido está sendo estirado e submetido à extensão uniaxial. O teste foi efetuado no equipamento *Rheotens 71.97*, da Göttfert, acoplado ao *Haake Rheomex 332p*, a 190°C, matriz de 2 mm, rotação de 10 rpm, velocidade inicial ajustada em 14,7 mm/s e velocidade do extrudado ajustado para força zero.

Viscosidade dinâmica e de cisalhamento

Os testes foram efetuados no Reômetro Rotacional Physica rheometer (MCR 300), em discos de 25mm, 0.1 – 100 (1/s) de faixa de frequência e temperatura de 200°C, em ar.

Módulo de Elasticidade

Os testes foram efetuados de acordo com o ASTM D 638-08 [11], em dinamômetro da marca *EMIC*, modelo DL 300 capacidade máxima de 300 kN.

Resultados e Discussão

Um resumo do comportamento térmico das amostras: 0, 10, 15, 20 e 30 kGy é mostrada na Fig. 1:

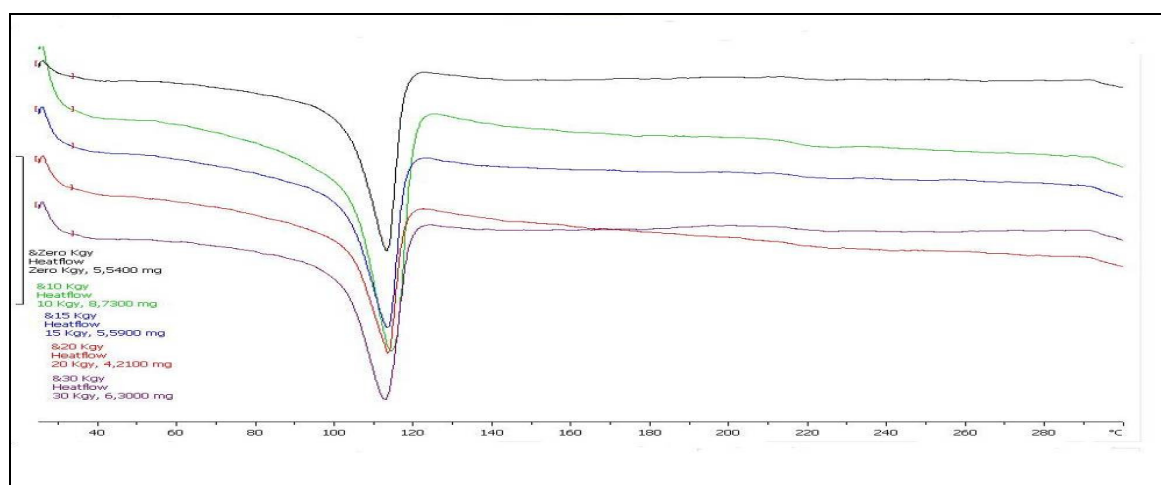


Fig. 1: Curvas DSC para as amostras: 0, 10, 15, 20 e 30 kGy

Considerando 290J/g [8] como o valor de entalpia para um LDPE 100% cristalino, os resultados de cristalinidade (29,4 a 32,0%) recomendam temperatura menor para a matriz da extrusora, parâmetro relevante para a espumabilidade física das poliolefinas [12].

Na Tabela 1 são apresentados os resultados obtidos individualmente para cada amostra.

Tabela 1: Resultados de DSC das amostras 0, 10, 15, 20 e 30 kGy

Amostra	$\Delta H(\text{mJ/mg})$	Tf (°C)	Cristalinidade (%)
0 kGy	91,04	110,47	31,4
10 kGy	92,05	111,34	31,7
15 kGy	92,68	110,57	32,0
20 kGy	87,60	110,65	30,2
30 kGy	85,28	109,92	29,4

A Fig. 2 registra o inchamento das amostras de filmes para as amostras 0, 10, 15, 20 e 30 kGy; embora teoricamente quanto maior a dose de irradiação, menor a capacidade do inchamento, esta característica não ficou comprovada de forma clara.

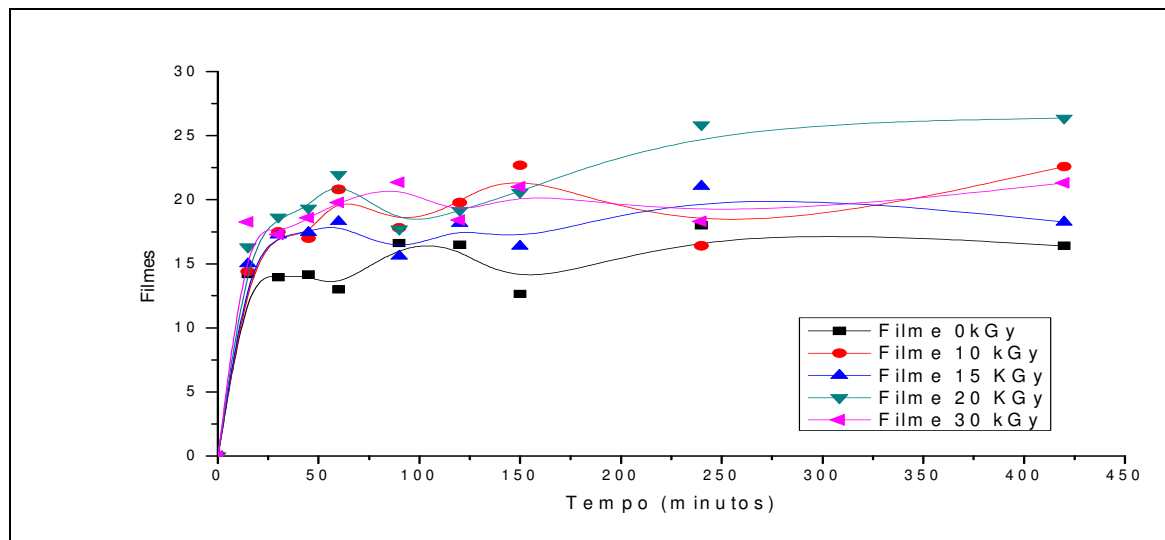


Fig. 2: Inchamento dos filmes das amostras 0, 10, 15, 20 e 30 kGy.

A impossibilidade da massa fundida fluir no plastômetro, como demonstra a Tabela 2, está associada a alta viscosidade apresentada pelos materiais irradiados, indicativo da eficácia das ramificações introduzidas, mesmo em baixas doses (< 30 kGy).

Tabela 2: Índice de fluidez, fração-gel, Resistência do Fundido e Módulo de Elasticidade das amostras 0,10,15,20 e 30 kGy

Amostra	Índice de Fluidez ($\text{g} \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$)	Fração-gel - filme (%)	Resistência do Fundido, a 190°C (cN)	Módulo de Elasticidade (MPa)
0 kGy	2,62	0,73	2,0	98
10 kGy	não fluiu	0,62	5,4	291
15 kGy	não fluiu	1,52	12,0	411
20 kGy	não fluiu	1,77	25,0	538
30 kGy	não fluiu	1,83	52,0	736

Os baixos resultados obtidos para fração-gel (< 3%), segundo a Tabela 2, são esperados para resinas de LDPE modificadas. Mesmo com baixas doses de radiação, já ocorreu a reticulação, conforme a alta viscosidade apresentada pelas amostras irradiadas dentro do plastômetro.

A Resistência do Fundido aumenta em função do aumento no peso molecular. Portanto, um menor valor para Índice de Fluidade comprometerá a processabilidade do material durante a extrusão para a formação de espumas [13]. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos.

A Fig. 3 demonstra o comportamento das amostras analisadas para: viscosidade complexa, módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), respectivamente:

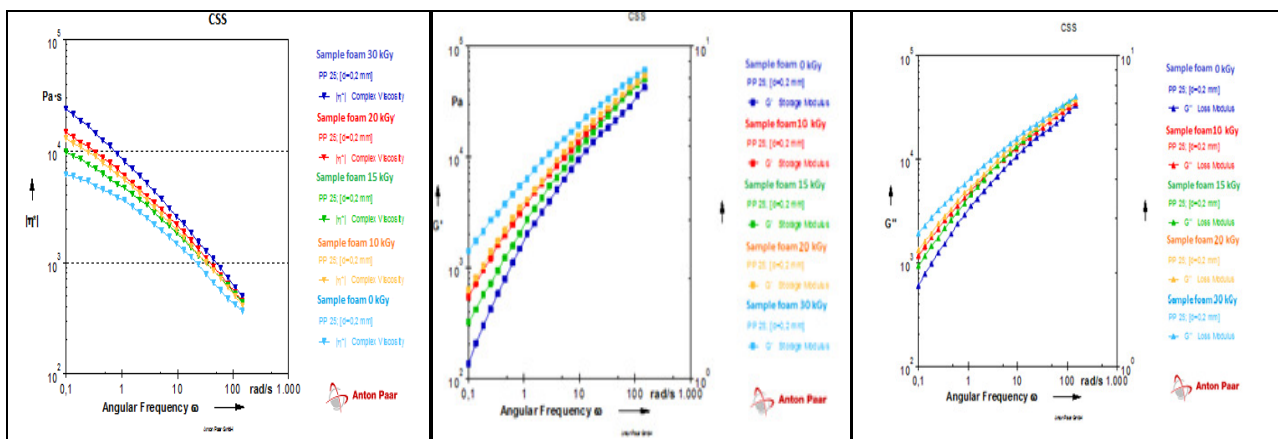


Figura 3 - Viscosidade complexa, módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G''), respectivamente, para as amostras irradiadas na faixa de 0 a 30 kGy

Os valores obtidos indicam a predominância do comportamento viscoso, corroborando os resultados obtidos para Índice de Fluidade e cristalinidade [14], segundo a Tabela 2.

Conclusões

Os testes de Resistência do Fundido, Índice de Fluidade, viscosidade e módulo de elasticidade confirmaram a reticulação a partir de 10 kGy, apesar dos baixos valores para fração-gel ($\leq 2\%$). Os baixos valores para cristalinidade – 29,4 a 32,0% indicaram uma relação estrita com os valores de Módulo de Perda e Módulo de Armazenamento, apontando para a predominância do comportamento viscoso. Os testes de inchamento não foram decisivos para comprovar a associação de menor grau de inchamento a um maior grau de reticulação. Uma efetiva processabilidade para a produção de espumas deverá ser atingida a níveis ≤ 10 kGy, aliada ao LDPE virgem, que por si só já possui uma processabilidade razoável.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Embrarad/CBE pela irradiação das amostras, a Quattor pelo fornecimento do LDPE e IPEN/CNEN-SP e CNPq, pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Kenzo Chikanari; Tatsuhiro Nagamatsu *Sumitomo Co., Ltd., Petrochemicals Research Laboratory*. 2006.
2. Yaolin Zhang, Denis Rodrigue, Abdellatif Ait-Kadi *Journal of Applied Polymer Science*. 2003, 8, 2111-2119.
3. Edward M. Phillips, *E-beam Services*, www.ebeamservices.com , 2011.
4. A. Furumiya, Y. Akana, Y. Ushida, T. Masuda e A. Nakajima *Pure & Appl. Chem. Vol. 57, 6*, 823-832, 1985.
5. Kerluke, D.; Cheng, S. and Forczek, G. *SPE Polyolefins Conference, Houston*, 2004.
6. Forczek, G.; Kerluke, D.; Cheng, S.; Sueté, H. and du Plessis, T. A. *Plastic Pipes XII Conference, Milan*, 2004.
7. ASTM D3418-08 *Standard Test Method for Transition Temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by Differential Scanning Calorimetry*.
8. Brandup, J.; Immergut, E. H. *Polymer Handbook, John Wiley & Sons, New York*, 2003.
9. ASTM D1238-04C *Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*.
10. ASTM D-2765-01 *Standard Test Method for Melt Flow Rates of Thermoplastics by Extrusion Plastometer*.
11. ASTM D 638-08 *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*.
12. Henk, R. *Rapra Conference*, 2005.
13. Clough, R.L.. *High-energy radiation and polymers: a review of commercial processes and emerging applications*. NIM B 185:8–33, 2001.
14. Walker S. Drumond *Ensaio de Materiais – Fatec*, 2011