

CARACTERIZAÇÃO DE TRÊS TIPOS DE POLIETILENOS MODIFICADOS POR RADIAÇÃO GAMA EM ATMOSFERA INERTE.

Helio F. R. Ferreto^{1*}; Luis F. C. P. Lima¹; Gerhardyne O. Rosner²; Carolina T. Ikari²; Ademar. B. Lugão¹

¹ Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), Centro de Química e Meio Ambiente (CQMA),

Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000, São Paulo, Brasil *hferreto@ipen.br

² Faculdades Oswaldo Cruz, Rua Brig. Galvão, 540, 01151-000, São Paulo, Brasil.

Resumo

O polietileno (PE), junto com o polipropileno, são responsáveis por cerca de 50% do consumo de resinas termoplásticas no Brasil. Os efeitos da radiação em polímeros incluem a formação de produtos gasosos, a redução de insaturações e a produção de novas insaturações. As duas reações que causam as maiores alterações nas propriedades de um polímero devido a radiação são: a cisão das ligações na cadeia principal e a formação de ligações químicas entre moléculas poliméricas, reticulação. Foram utilizados os polietilenos, de alta densidade (PEAD), de baixa densidade (PEBD) e linear de baixa densidade (PELBD). Estes polímeros foram irradiados com raios gama em uma fonte de ⁶⁰Co com doses de 5, 10, 20, 50 ou 100 kGy a uma taxa de 5 kGy/h, em atmosfera de N₂. Para avaliar as modificações nas propriedades destes polietilenos foram utilizadas a análise termogravimétrica, calorimetria exploratória de varredura, índice de fluidez, fração gel e análise dinâmico-mecânica, esta última para a determinação da temperatura de transição vítrea e módulo de elasticidade. Os resultados obtidos permitiram relacionar a variação das propriedades em função da dose.

Palavras-chave: polietilenos, irradiação gama, PEBD, PELBD, PEAD

Characterization of three types of polyethylene modified from gamma radiation with different doses

ABSTRACT

Polyethylene (PE) and polypropylene (PP) are responsible for about 50% of thermoplastic resins in Brazil. The effects of radiation on polymers include the formation of gaseous products, reduction of insaturation and production of new insaturation. Two reactions that cause the greatest changes in properties of a polymer are: the scission chains and the crosslinking. Were used polyethylene, high density (HDPE), low density (LDPE) and linear low density (LLDPE). These polymers were irradiated with gamma rays into a source of ⁶⁰Co at doses of 5, 10, 20, 50 or 100 kGy at a rate of 5 kGy / h. To evaluate the changes in the properties of polyethylene were used to thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, melt flow index, gel fraction and dynamic-mechanical analysis, the latter to determine the glass transition temperature and modulus of elasticity. The results showed the variations of the properties depending on the dose.

Keywords: polyethylene, irradiation gamma, LDPE, LLDPE, HDPE.

INTRODUÇÃO

O polietileno é um polímero parcialmente cristalino, flexível, cujas propriedades são acentuadamente influenciadas pela quantidade relativa das fases amorfa e cristalina. Na sua produção, dependendo das condições reacionais e do sistema catalítico empregado na polimerização, tipos diferentes de polietileno podem ser produzidos, os mais comuns são: polietileno de baixa densidade (PEBD), polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno linear de baixa densidade (PELBD). Estas resinas apresentam propriedades físicas e características de processamento particulares devido às diferenças em suas estruturas moleculares, principalmente quanto ao grau e comprimento das ramificações e polidispersão. [1]

A utilização da radiação gama para modificação de polímeros comerciais e, com isso, dar novas propriedades físico-químicas e mecânicas, é uma técnica largamente estudada. Esta técnica consiste em promover a cisão da cadeia polimérica com o aparecimento de radicais livres, via radiação gama, que podem recombinar, propiciando a sua aniquilação, a ramificação ou a reticulação [2,3,4,5].

Este trabalho tem como foco o estudo dos efeitos da radiação gama nos polietilenos, e sua caracterização em função das propriedades básicas de identificação dos polímeros, como a cristalinidade, índice de fluidez e Tg. A caracterização dos polietilenos em função das doses de irradiação e os efeitos gerados, ramificação ou cisão, tem uma importância industrial (comercial) para uma escolha conveniente do polietileno e sua aplicação.

EXPERIMENTAL

Três tipos de polietileno, ou seja, PEAD, PELBD, PEBD, foram utilizados. O PEAD tem um pequeno número de ramificações de cadeia curta. O PELBD tem um grande número de ramificações de cadeia curta induzida por copolimerização com 1-buteno, 1-hexeno ou 1-octeno. O PEBD tem muitas ramificações de cadeia curta e longa. Eles foram fornecidos pela BRASKEM e utilizados como recebidos.

O PELBD está na forma de grão esférico, o PEBD em grãos e o PEAD em pó e suas especificações estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 - Especificações dos Polietilenos.

	Índice de Fluidez (g/10 min)	Densidade (g/cm ³)
PEBD	0,33	0,923
PEBDL	0,80	0,920
PEAD	1,76	0,947

Irradiação das amostras

Foram preparadas e irradiadas amostras de aproximadamente 20 g dos polietilenos com doses especificadas de 5, 10, 20, 50 ou 100 kGy à temperatura ambiente, em atmosfera inerte, com taxa de dose de 5 kGy/h. A irradiação foi realizada na empresa EMBRARAD, com raios gama provenientes de uma fonte de ^{60}Co com 2000 kCi de atividade.

Após a irradiação é necessário submeter às amostras a um tratamento térmico para que haja a reação de **terminação** que é a etapa na qual acontece a recombinação e a eliminação dos radicais livres remanescentes. Este tratamento térmico foi realizado em uma estufa, inicialmente por 1 hora a 80 °C e depois mais 1 hora a 100 °C e no próprio dispositivo de irradiação para evitar a contaminação com oxigênio. [4,5]

Ensaio de índice de fluidez e inchamento

Os índices de fluidez foram medidos em um aparelho da marca CEAST modelo *modular line*. As amostras foram analisadas, a uma temperatura de 190°C e pesos de 2,16 kg para os de baixa densidade e de 5 kg para o de alta densidade com tempo de pré-aquecimento de 240 segundos, conforme norma ASTM D1238.

O inchamento foi obtido pela razão do diâmetro do material testado pelo diâmetro da matriz do equipamento, que é de 2 mm.

Para o cálculo do inchamento, utilizou-se a seguinte equação:

$$\text{Inchamento (\%)} = \frac{D_e}{D_c} \times 100 \quad \text{Equação (a)}$$

na qual D_c é diâmetro da matriz (2 mm) e D_e o diâmetro do polímero.

Ensaio de fração gel

Neste ensaio, mediu-se aproximadamente 0,3 g de amostra, sendo esta massa envolvida em uma tela de aço de 500 mesh e o conjunto (120 μm) foi posteriormente imerso em xileno analítico (aproximadamente 250 ml) com antioxidante Irganox 1010 (aproximadamente 0,2 g) em um balão de 500 ml. Para cada polietileno foram produzidas três embalagens, que foram submetidas a um sistema de refluxo, que consiste na ebulição do solvente a 135°C obtida por meio de uma manta de aquecimento e na condensação do mesmo, por um condensador de bolas, que é encaixado na boca do balão. Este sistema ficou em refluxo por 24 horas, de acordo com a norma ASTM D 2765. Durante a extração, a fração reticulada (fração gel) não se dissolveu no solvente, e, portanto permaneceu retida na tela de aço, enquanto que a fração não reticulada foi dissolvida, migrando para o solvente.

O processo de secagem das amostras foi realizado em estufa a 150 °C aproximadamente 1 hora. As embalagens foram novamente pesadas.

A fração gel foi calculada aplicando-se a equação:

$$\text{Fração Gel (\%)} = \left(\frac{M_f}{M_i} \right) 100$$

na qual, M_f é massa final e M_i é massa inicial de cada amostra.

Ensaio dinâmico-mecânico (DMA)[7]

Os CPs foram ensaiados em DMA 242 da Netzsch, utilizando o porta-amostra para flexão em três pontos às frequências de 1, 2, 5 e 10 Hz. O intervalo de temperatura estudado é de -170 °C a 40 °C, com velocidade de aquecimento de 2°C min⁻¹.

Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)[7]

O comportamento térmico das amostras foi estudado em um equipamento da Mettler Toledo. As amostras, de aproximadamente 10 a 15 mg, foram aquecidas de 25 °C a 150 °C com taxa de 10 °C min⁻¹ sob atmosfera de nitrogênio. Após 10 min a 200 °C, as amostras foram resfriadas a 25 °C com taxa de 50 °C min⁻¹ e novamente aquecidas seguindo o mesmo programa citado acima.

Grau de cristalinidade

O grau de cristalinidade foi calculado usando o valor do calor de cristalização (ΔH_c) obtido pelo DSC aplicando-se a equação:

$$X_{DSC}(\%) = \left(\frac{\Delta H_c}{H_f} \right) 100$$

na qual, ΔH_c é o calor de cristalização e H_f é o calor de fusão para um PE completamente cristalino. Na literatura foram publicados diferentes valores, neste trabalho usou-se 290 J/g⁽⁸⁾.

Análise Termogravimétrica (TGA)

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento Mettler-Toledo TGA / SDTA 851 com termobalança. As amostras de aproximadamente 10 mg foram analisadas em cadinhos de alumina sob atmosfera de oxigênio a uma vazão de 50 ml min⁻¹ e variando a temperatura de 25 até 650 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O PE é um polímero semicristalino e, portanto tem sua morfologia modificada quando exposto ao processo de radiação. Os polietilenos PELBD e PEAD têm orientação de cadeias lineares, e o PELBD

tem ramificações longas. Na literatura a preferência da irradiação nos polímeros lineares é a cisão na região amorfa, com diminuição da cadeia.

A irradiação dos polietilenos foram feitas na temperatura ambiente, com doses 5, 10, 20, 50 ou 100 kGy.

Com a Calorimetria Exploratória Diferencial - DSC obteve-se , além da temperatura de fusão, o grau de cristalinidade destas amostras, fator importante pois a irradiação provoca preferencialmente a cisão da cadeia principal na região amorfa, aumentando a região cristalina.

O valor da entalpia de fusão (ΔH_c) para o PE 100% cristalino é 290 J g^{-1} [8]. Nas curvas (fig.1 (a)) observa-se variação no grau de cristalinidade dos polietilenos depois de serem irradiados. O valores de temperatura de fusão (T_f) (Tab. 2) estão próximos faixa de valor encontrado na literatura para o PEBD, PELBD e PEAD respectivamente, 107 a 120, 122 a 124 e 120 a 140 °C [8,9,10].

Dos três polietilenos o PELDB devido as ramificações longas, o aumento da cristalinidade somente com doses altas (fig. 1 (a)).

Tabela 2: Resultados das análises de DSC.

	Dose kGy	T_f °C	ΔH_f° J/g	X_c %
PEBD	0	114,20	171,00	38,48
	5	115,50	142,63	51,12
	10	116,10	128,84	46,18
	20	115,76	141,22	50,62
	50	114,47	142,83	51,19
	100	114,72	122,95	44,07
PELBD	0	127,78	102,54	43,94
	5	132,29	109,76	39,34
	10	129,70	128,66	46,11
	20	130,60	116,84	41,88
	50	127,57	99,60	35,70
	100	129,52	135,75	48,66
PEAD	0	122,50	142,45	40,58
	5	123,14	135,51	48,57
	10	123,52	141,35	50,66
	20	124,18	138,82	49,76
	50	122,94	142,35	51,02
	100	122,60	146,43	52,48

O maior inchamento do PEBD ocorre por não ser linear e a presença de ramificações longas que ocupam maior volume livre e com PEAD e PELBD temos para dose baixa uma diminuição das cadeias devido à cisão e com doses maiores um maior inchamento (fig. 2 (b)).

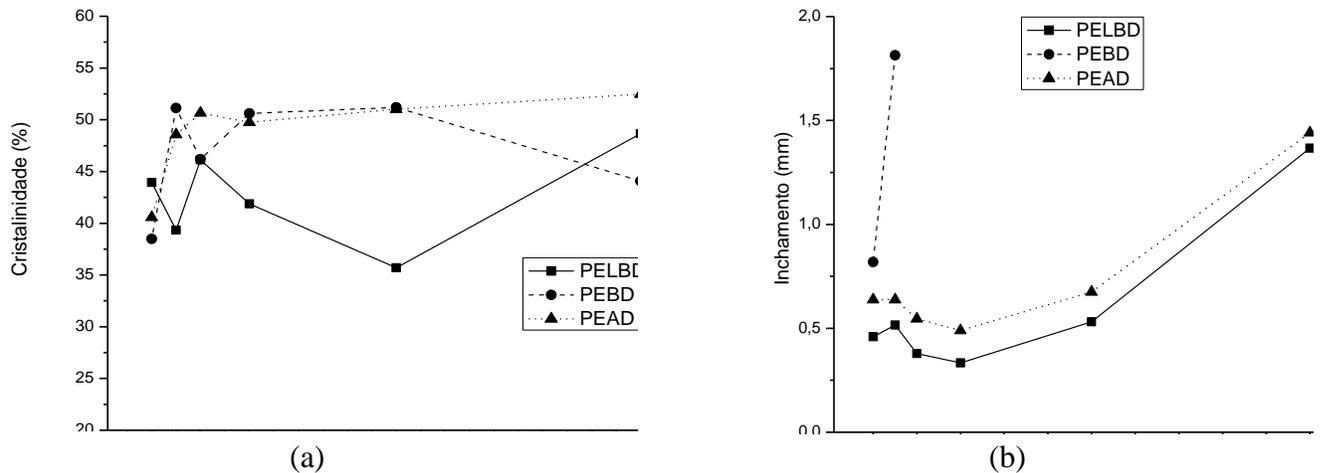


Figura 1 - Percentagem da cristalinidade (a) Valor do inchamento (b) dos polietilenos em função do de diferentes doses.

Observa-se na figura 2 (a) e (b) que em função do aumento dose o índice de fluidez e a fração gel tem valores opostos, quando aumenta o índice de fluidez temos a diminuição da fração gel e vice versa. Observa-se claramente nos polímeros PEBD e PEAD e com menos intensidade com PELBD. Com o aumento da dose de irradiação no PEBD tem-se uma maior intensidade de reticulação, devido a sua estrutura ser ramificada, menor mobilidade e com isso não foi possível medir o índice de fluidez. O PEAD tem-se a predominância da cisão, diminuindo assim o tamanho das cadeias, ocorre com isso o oposto ao PEBD, o material tem mais mobilidade, maior fluidez.

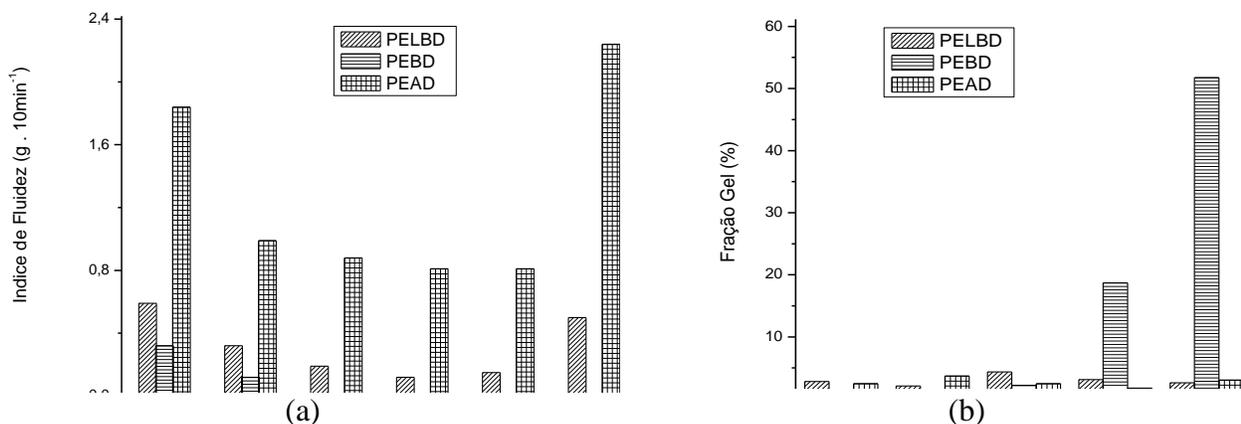


Figura 2 – Índice de Fluidez (a) e percentagem da fração gel (b) dos polietilenos (PELDB, PEDB e PEAB) em função de diferentes doses.

Nas figuras 3, 4 e 5, estão apresentadas as curvas de TG e DTG dos polietilenos puros e modificados. Com exceção das amostras de PEBD irradiadas com altas doses, todas as outras

apresentaram mais de um processo de alteração da microestrutura. Esta alteração tanto pode ser devida, a cisão de cadeia com deslocamento do pico para a esquerda processo acontecendo a temperaturas mais baixas, como a ramificação/reticulação com deslocamento para temperaturas mais altas.

Na figura 3 estão apresentadas as curvas para a amostra de PELBD. Observa-se que para amostra não irradiada existem quatro picos, os dois principais aparecem a aproximadamente 400 °C, sendo o menor associado aos cumprimentos de cadeia. Com a irradiação de baixa dose há um deslocamento deste pico para temperaturas menores, evidenciando uma cisão maior nas cadeias de maior peso molecular. Para dose mais elevadas há cisão de cadeia com deslocamento do pico de baixa temperatura e, também, uma reticulação com ligeiro crescimento do pico de alta temperatura, denotando uma reticulação.

Na figura 4, a amostra de PEBD sem irradiação apresenta quatro picos, sendo três superpostos. Com a irradiação os picos de baixa temperatura (~ 330 °C) e alta temperatura (~ 420 °C) se deslocam em sentidos opostos dando origem a um conjunto mais centralizado que, com o aumento da dose se desloca para temperaturas mais elevadas, denotando ramificação e reticulação, o que confirma o resultado de fração gel e índice de fluidez.

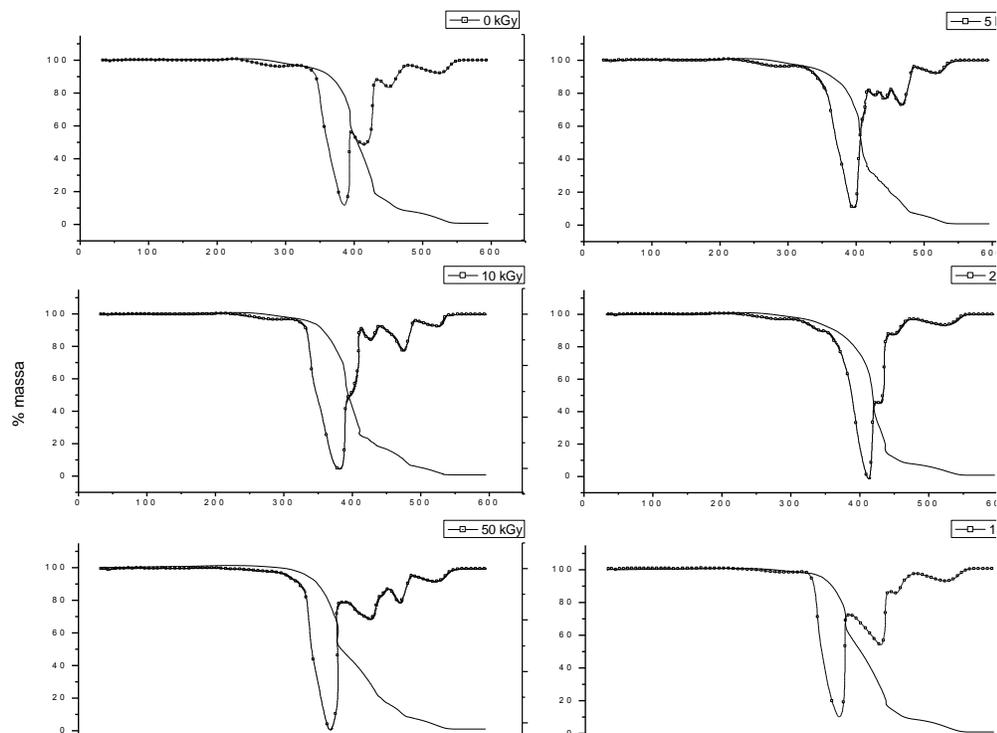


Figura 3 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PELBD e sem irradiar e irradiado com doses de 5, 10, 20, 50 ou 100 kGy.

Na figura 5 a amostra de PEAD apresenta um pico principal e três secundários a temperaturas mais elevadas. A irradiação altera substancialmente a microestrutura, incrementando os picos de alta temperatura e, diminuindo o de baixa temperatura principalmente com a dose mais elevada. O pico intermediário aumenta gradativamente, tendo o seu valor maior para a dose de 100 kGy. Este comportamento denotaria a formação de uma estrutura mais estável, que não é devido à reticulação, pois o índice de fluidez é elevado e a fração gel é mínima.

As curvas da Fig. 6 (b) estão apresentados os valores do módulo de armazenamento (E') à temperatura de 30 °C em função da dose. Esta temperatura é superior à de transição vítrea e, portanto, a contribuição para o módulo é dividida, principalmente à fase cristalina. Nota-se que os valores do módulo do polietileno de baixa densidade são inferiores aos dos outros dois polietilenos, o que está de acordo com a menor cristalinidade, do PEBD, embora isto não tenha sido verificado nas medidas de DSC, para as doses intermediárias conforme apresentado na figura 1. Já a variação do módulo em função da dose apresenta o mesmo comportamento para as amostras PEAD e PEBD, mas não para a PELBD, com baixas doses.

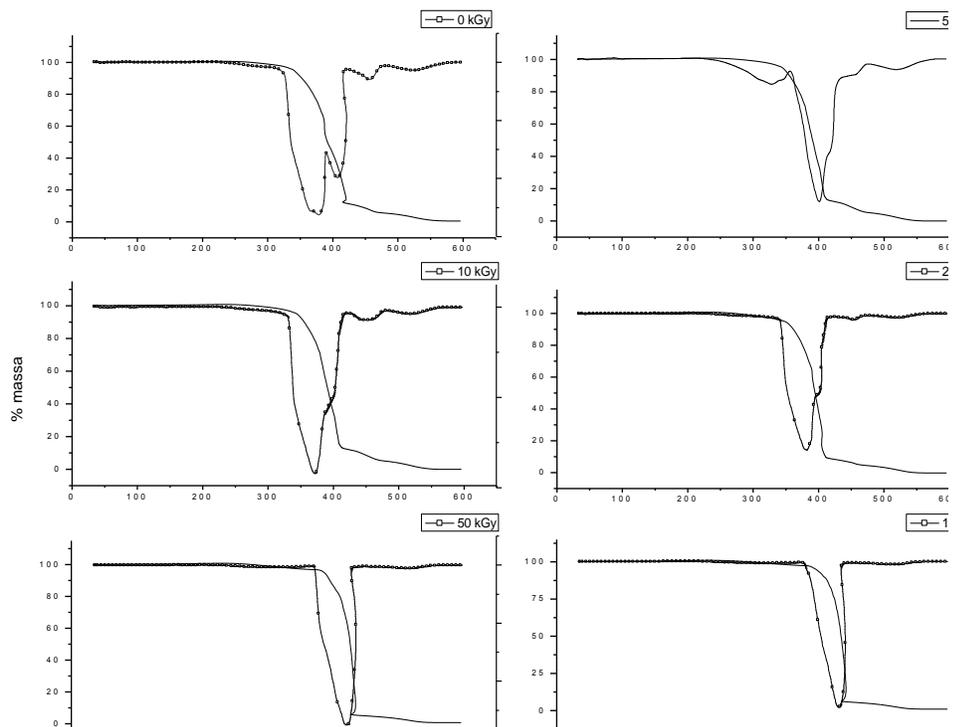


Figura 4 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PEBD e sem irradiar e irradiado com doses de 5, 10, 20, 50 ou 100 kGy.

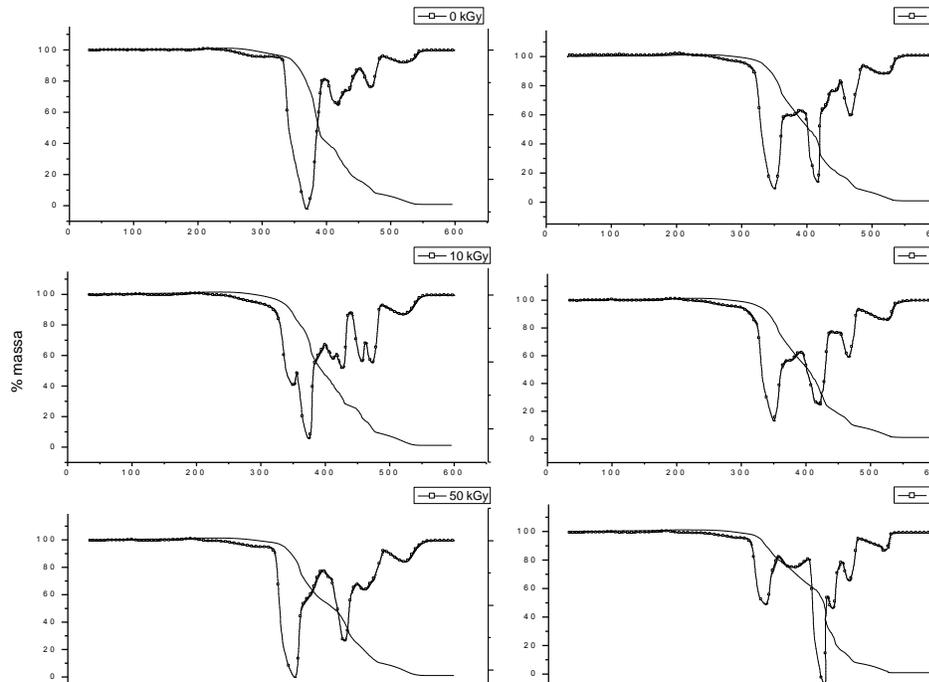


Figura 5 - Curvas de TG e DTG em função da temperatura, do PEAD e sem irradiar e irradiado com doses de 5, 10, 20, 50 ou 100 kGy.

Com os polímeros PEDB, PELDB e PEAD, material industrial (em pó e granulado), foram preparados corpos de prova, para serem usados no analisador dinâmico-mecânico (DMA).

Nas curvas da Figura 6 (a) observa-se que os valores de Tg variam em função da dose, diminuindo até à dose de 20 kGy e aumentando em seguida, sem superar o valor inicial. A diminuição estaria de acordo com a cisão de cadeia, e o aumento com a ramificação/reticulação.

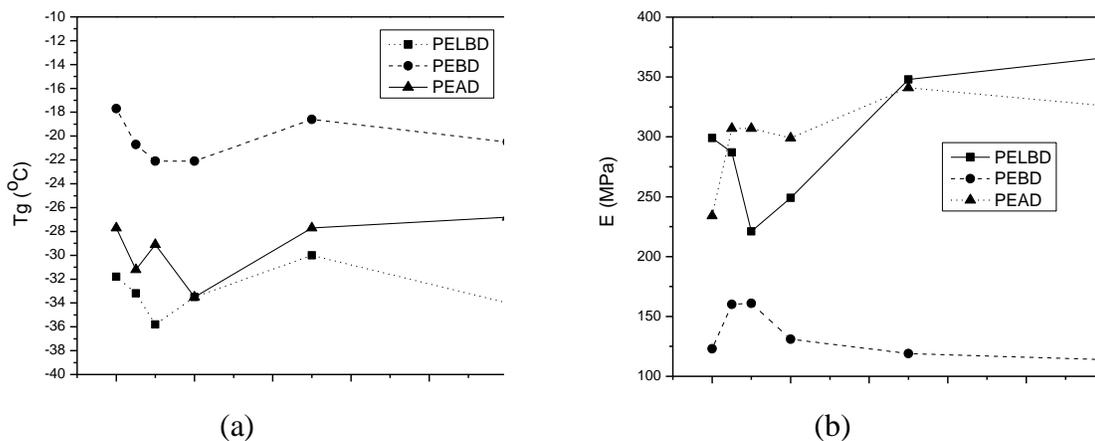


Figura 6 – Análise termodinâmico-mecânica (DMA) dos polietilenos (PELDB, PEDB e PEAD) em função de diferentes das doses.

CONCLUSÃO

As técnicas de análise termogravimétrica, calorimetria exploratória de varredura, índice de fluidez, fração gel e análise dinâmico-mecânica, apresentaram-se eficaz na caracterização dos três tipos de polietileno (PEBD, PELDB e PEAD) após serem irradiados com raios gama com doses de 5, 10, 20, 50 ou 100 kGy a uma taxa de 5 kGy/h.

Sendo possível apresentar as diferenças ocorridas em função das doses de irradiação e os efeitos gerados, ramificação ou cisão, para uma escolha conveniente do polietileno e sua aplicação.

Agradecimentos

Os autores gostariam de agradecer ao CBE/EMBRARAD - Empresa Brasileira de Radiações por irradiar as amostras

Referências Bibliográficas

1. Coutinho, F. M. B.; Mello, I. L.; Santa Maria, L. C. de. Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações. Polímeros, São Carlos, v. 13, n. 1, 2003. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282003000100005 Acesso em: 28/08/2008.
2. Charlesby, A. Atomic Radiation and polymers. Ed. London, GBR: Pergamon, 1960
3. Clegg, D. W.; Collyer A. A. Irradiation Effects on Polymers, Ed. New York, N.Y 1991
4. Chen, W.K.W. and Mesrobian, R.B. Studies on graft copolymers derived by ionizing radiation. J. Polym. Science, vol. 23, (104), pp. 903, 1957.
5. Chapiro, A. High Polymers: Radiation chemistry of polymer systems. . New York, N. Y: In: MARK, H. and MARVELL, C. S.: Interscience, 1962, p 596-691
6. Achilleos, E. C., G. Georgiou, and S. G. Hatzikiriakos, "Role of processing aids in the extrusion of molten polymers", J. Vinyl Addit. Technol. 8, 7-24 (2002).
7. Sebastião V. Canevarolo Jr. Técnicas de caracterização de polímeros. São Paulo; Artiliber Editora, 2003.
8. Lin-Vien D., Colthup N. B., Fately W. G., Grasselli J. G. The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules. pp. 475, 1991.
9. Atlas of polymer and plastics analysis. 2º ed.: Hummel D. O., v. 2 parte a/I e II, p. 1991, 1994 e 3689. 1994.
10. Atlas of polymer and plastics analysis. 3º ed.: Hummel D. O., v. 1, p. 71 a 72, 161 e 162. 1996.