

USO DA RADIAÇÃO GAMA NA OTIMIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO POLIETILENO DE BAIXA DENSIDADE PARA A PRODUÇÃO DE ESPUMAS

Elisabeth C. L. Cardoso^{1*}, Sandra R. Scagliusi¹, Ademar B. Lugão¹

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares- IPEN/CNEN-SP – Av. Lineu Prestes 2.242 - 05508-900 – Cid. Universitária, São Paulo/SP- Brasil.

¹Departamento de Química e Meio Ambiente - CQMA- SP (eclcardo@ipen.br)

Resumo—O valor da resistência do fundido do Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) está intimamente relacionado com a sua estrutura molecular, incluindo grau de ramificação e distribuição de massa molar. Os polietilenos de baixa densidade têm uma maior resistência do fundido em comparação com outros tipos de polietileno devido à presença de *long chain branching* (LCB), i.e., ramificações de cadeia longa; as “LCB”, mesmo em concentrações muito baixas, têm um forte efeito no comportamento do polímero fundido e, conseqüentemente, nas propriedades de processamento. Entretanto, ao ser submetido a temperaturas elevadas, o PEBD sofre redução em sua resistência térmica, bem como em suas propriedades mecânicas, em detrimento a varias aplicações, principalmente espumagem. A irradiação gama quando usada no PEBD, em baixos níveis (até 30 kGy), à temperatura ambiente, permite sua reticulação, sem comprometer a processabilidade. Procedeu-se, então, à modificação do PEBD, com raios gama, nas doses 5, 10, 15, 20 e 30 kGy; posteriormente, foram preparadas as blendas A, B, C e D, a partir dos materiais irradiados com PEBD não irradiado. A avaliação das propriedades reológicas, como resistência do fundido, índice de fluidez e inchamento do extrudado, bem como o comportamento das misturas durante a homogeneização em extrusora, apontou a amostra B, como a indicada para a produção de espumas pelo método físico.

Palavras-chave: PEBD, Resistência do Fundido, Espumas, Irradiação gama, processabilidade.

Introdução

O uso da radiação ionizante para modificar os polímeros e otimizar suas propriedades está amplamente difundido na literatura [1, 2]. A irradiação via feixe de elétrons e raios gama é amplamente empregada na reticulação do PEBD: a irradiação aumenta a massa molar, e, conseqüentemente, a resistência do fundido. A LCB torna a resina mais sensível ao cisalhamento; portanto, para um processamento adequado, deve ser evitada a operação com materiais de índice de fluidez muito baixo, que provocam aumento de pressão indesejável na extrusora [3, 4]. É sabido que a resistência do fundido do PE aumenta em função do índice de fluidez [5, 6], mas é necessário que haja um equilíbrio entre estes dois parâmetros, em prol do processamento seguro e eficaz do polímero. A reologia, estudo do fluxo dos materiais, tem fundamental importância no processamento dos mesmos, e estabelece as condições mais favoráveis para os processos de transformação. O comportamento do fluxo dos termoplásticos durante o processamento depende da massa molar, da sua distribuição e grau de ramificação [7]. Quando o PEBD é submetido a temperaturas elevadas há um decréscimo na resistência térmica e nas propriedades mecânicas, em detrimento às suas aplicações, principalmente na espumagem. A reticulação do PEBD tem a finalidade de manter as propriedades, mesmo em altas temperaturas. A reticulação do PEBD, em baixas doses de irradiação (até 30kGy) otimizará a processabilidade, em prol de uma matriz mais resistente e termicamente mais estável. A partir das composições entre o PEBD irradiado e não irradiado, será selecionada para espumagem, aquela com o LCB e respectivo endurecimento sob tensão (*strain hardening: resistência da elasticidade do fundido quando submetido à tração*) adequados [8]. A resistência do fundido do PEBD irradiado [9] é otimizada em função da irradiação; além disso, o aumento de LCB nos polímeros irradiados favorece o endurecimento sob tensão (*strain hardening*) [10], [11], responsável pela espumagem efetiva do polímero com a formação de células com paredes mais resistentes. A espumagem de PEBD pela injeção direta de gás em extrusora (espumagem física) consiste num equilíbrio frágil entre a resistência do fundido do polímero em expansão e a pressão interna nas células, ocorrendo numa temperatura de fusão próxima à temperatura de cristalização do polímero. As espumas são criadas pela dissolução de um gás na massa do polietileno fundido, que se expande em pequenas bolhas ou células, finalizando com o resfriamento da massa polimérica expandida [8]. O inchamento do extrudado (*extrudate swell*) é um fenômeno comum na extrusão de polímeros; quando o fluido viscoelástico sai da matriz, o diâmetro do extrudado é geralmente maior do que o tamanho do canal. O índice de expansão (*expansion index*) é expresso pela razão entre o inchamento do extrudado e o diâmetro da matriz. Uma boa compreensão do comportamento do fluxo é fundamental para a otimização dos parâmetros do processo, bem como para o projeto de extrusoras, ambos afetando a qualidade do produto e o custo de produção [12].

Sob as condições de avaliação do índice de fluidez (gramas por 10 minutos sob carga de 2,16 kg em orifício de dimensões 2,095 mm e comprimento de 8 mm, a 190°C), a viscosidade do polímero pode ser interpretada como: alta, para valores de índice de fluidez em torno de 10 e baixa, para valores de índice de fluidez inferiores a 1.

O objetivo desse trabalho é aumentar a quantidade de LCB do PEBD, via modificação por irradiação gama, a baixas doses. As propriedades de fluxo, como resistência do fundido, índice de fluidez, inchamento do extrudado e índice de expansão serão determinadas nas amostras irradiadas, não irradiadas e em suas composições, com o objetivo de indicar o material adequado para a produção de espumas pelo método físico de expansão.

Parte Experimental

Amostras

O Polietileno de Baixa Densidade (PEBD) empregado foi o EB 853, da Quattor, posteriormente submetido à irradiação gama, em ar, à temperatura ambiente, via fonte Cobalto 60 (^{60}Co), na CBE, nas doses 5, 10, 15, 20 e 30 kGy, taxa de 5 kGy/h.

A partir das amostras irradiadas foram preparadas blendas aleatórias com o PEBD não irradiado, originando as composições **A**, **B**, **C** e **D**. Na Tabela 1 estão apresentadas as concentrações, em %, utilizadas para cada uma das quatro amostras preparadas:

Tabela 1: Formulações (em %) preparadas a partir de blendas entre PEBD irradiado e não irradiado.

	PEBD:					
	0kGy	5kGy	10kGy	15kGy	20kGy	30kGy
A	---	10	25	30	25	10
B	30	---	10	20	25	15
C	10	25	30	25	10	---
D	---	---	10	25	30	35

Homogeneização das amostras

As amostras (A, B, C, D) foram homogeneizadas em extrusora Haake Rheomex 332p, L/D 3:1 e taxa de compressão 19/33, dupla rosca e matriz de 6mm. O perfil de temperatura (°C) usado nas misturas está apresentado na Tabela 2:

Tabela 2: Perfil de temperatura usado na extrusora

E1	E2	E3	E4	D2	D1
145	170	180	185	190	195

Durante a homogeneização, a extrusora apresentou valores de torque e pressão, nas rotações 150, 160 e 170 rpm, de acordo com a Tabela 3:

Tabela 3: Torque e pressão das amostras A, B, C e D durante a homogeneização.

rpm	Torque (Nm)				Pressão (bar)			
	A	B	C	D	A	B	C	D
150	83,3	72,1	76,6	87,6	29,3	21,0	21,5	35,5
160	85,7	74,2	78,2	90,0	29,5	21,1	22,3	35,8
170	90,7	78,8	80,1	94,4	31,5	21,3	24,3	36,2

Índice de Fluidez (Melt Flow Index)

As análises de índice de fluidez foram efetuadas no aparelho Ceast, linha modular, a 190°C, com 2,16 kg de carga, 240 segundos de pré-aquecimento, de acordo com o método ASTM D1238-04C.

Resistência do Fundido (Melt Strength)

A extrusora Haake foi conectada ao aparelho Rheotens 71.97, Göttfert, conforme mostrado na Figura 1:



Figura 1: Rheotens 71.97 conectado à extrusora Haake para as avaliações de resistência do fundido.

Inchamento do Extrudado (*Extrudate Swell*) e Índice de Expansão (*Expansion Index*)

Estes valores foram obtidos em extrusora Haake conectada ao aparelho Rheotens, a partir dos filamentos do polímero fundido, na temperatura de 200°C.

Resultados e Discussão

Comportamento apresentado pelas blendas A, B, C e D durante a homogeneização:

As rotações: 150, 160 e 170 rpm foram selecionadas com a finalidade de induzir um alto cisalhamento das amostras. Os menores valores obtidos para torque e pressão, em função destas condições de rotação, durante a homogeneização das blendas, são indicativos de uma melhor processabilidade do polímero. A tabela 3 indicou a amostra B como a blenda que apresentou um melhor processamento, seguida da amostra C.

Índice de Fluidez, Resistência do Fundido, Inchamento do Extrudado e Índice de Expansão

Na tabela 4 estão representados os valores obtidos para as propriedades reológicas avaliadas:

Tabela 4: Propriedades reológicas das amostras: não irradiadas e irradiadas.

	RF, a 200° C (cN)	I.F. (190°C) (g.10 min ⁻¹)	Inchamento, 200°C (¹) (%)	Índice de Expansão (²)
PEBD 0kGy	2,0	2,62	29,58	1,42
5kGy	1,8	1,45	32,20	1,48
10kGy	5,4	sem fluxo	35,48	1,55
15kGy	6,0	sem fluxo	33,99	1,52
20kGy	7,8	sem fluxo	33,77	1,51
30kGy	Filamento quebradiço; sem leitura	sem fluxo	34,21	1,52
A	7,6	0,26	31,03	1,45
B	6,6	0,38	30,56	1,44
C	4,9	sem fluxo	32,20	1,48
D	9,2	sem fluxo	30,80	1,45

$$^1 \text{INCHAMENTO (\%)} = \frac{\Phi_{\text{amostra}} - \Phi_{\text{matriz}}}{\Phi_{\text{matriz}}}$$

$$^2 \text{INDICE DE EXPANSÃO} = \frac{\Phi_{\text{amostra}}}{\Phi_{\text{matriz}}}$$

As amostras A e D apresentaram maiores valores para resistência do fundido; entretanto, é também necessário considerar a processabilidade e a propriedade de fluxo do material, para a aplicação na espumagem.

Os valores de inchamento do extrudado e índice de expansão apresentaram resultados muito próximos, tanto para as amostras irradiadas, como para as formulações A, B, C e D; entretanto, estes valores foram superiores aos obtidos para a amostra não irradiada.

Tanto a amostra não irradiada como a de 5 kGy apresentaram valores de resistência do fundido semelhantes e bem inferiores aos encontrados para as demais amostras analisadas.

As investigações realizadas apontaram a amostra B, composta de **PEBD: 30% 0 kGy, 10% 10 kGy, 20% 15 kGy, 25% 20 kGy e 15% 30 kGy**, como a composição ideal para a produção de espuma. Na Figura 3, está apresentada a espumagem física da amostra B, usando agente de sopro CO₂ (dióxido de carbono), a 25 bar de pressão.



Figura 3: Espumagem física da amostra B, com CO₂ como agente de sopro.

Conclusão

Uma maior resistência do fundido significa que os polímeros demonstram comportamento reológico de *strain hardening* (endurecimento sob tensão), i.e., deformam de forma uniforme quando a tensão é aplicada à massa fundida, otimizando vários métodos de processamento, principalmente a espumagem. Os maiores valores de resistência de fundido foram obtidos para as blendas A e D; entretanto, devem ser considerados simultaneamente os valores obtidos para torque e pressão durante a homogeneização das amostras, bem como o comportamento das mesmas no plastômetro. Dessa forma, tanto a amostra A como a amostra D devem ser descartadas para espumagem, devido às propriedades de fluxo insatisfatórias, assim como o processamento indesejável na extrusora. A amostra B preenche os requisitos de processabilidade, fluxo e resistência do fundido, o que foi comprovado durante a espumagem física usando CO₂; além disso, o maior percentual de PEBD utilizado nesta blenda com materiais irradiados representa um menor custo final. A amostra C apresentou um valor de resistência do fundido (4,9) superior ao do PEBD não irradiado (2,0), comprovando um maior teor de LCB; entretanto, deve ser descartada também, face à processabilidade e fluxo insatisfatórios.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CBE pela irradiação das amostras, a QUATTOR pelo fornecimento do PEBD e IPEN/CNEN-SP e CNPQ, pelo suporte financeiro.

Referências

1. Charlesby A., .Atomic Radiation and Polymers, *Pergamon Press*, New York, 1990.
2. Woods, R.; Pikaev, A., Applied Radiation Chemistry, *Radiation Processing*, Wiley, New York, 1994.
3. K. Makuuchi and Song Cheng in *Radiation Processing of Polymer materials and its Industrial Applications*, Wiley, New York, 2012
4. M. Bradley and E. Phillips, *SPE ANTEC Technical Papers*, **36**, 717 (1990)
5. A. Ghijssels, J. Ente and J. Raadsen, *International Polymer Processing*, **5**, 284-286 (1990).
6. D. Kerluke, S. Cheng and G. Forczek, *SPE Polyolefins Conference*, Houston, (2004)
7. B. Kazatchkov, *Polymer Engineering and Science*, **39**, 4 (1999).
8. S.M.Tamboly, S.T.Mhaske, D.D.Kale, Crosslinked Polyethylene, *Indian Journal of Chemical Technology*, **11**, pp 853-864, 2004.
9. M. H. Wagner, A. Bernnat, The rheology of Rheotens test, *J. Rheol.* **42** (4), 1998.
10. Song Cheng, Edward Phillips, Lewis Parks, Improving Processability of Polyethylenes by Radiation-Induced Long Chain Branching, *Radiation Physics and Chemistry* **78**, 563-566, 2009.
11. James L. Throne, *Thermoplastic Foam Extrusion*, Hanser, 3.15, pp32, 2004.
12. K. Wang, Die Swell of Complex Polymeric Systems, *Intech*, chapter 4, pp77, 2012.