



INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES DE PROCESSAMENTO POR EXTRUSÃO NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO PEBDL

¹R. D. S. da Silva*, ²A. G. Chrestani, ³R. M. C. Santana

^{1,2,3}*Departamento de Materiais, Universidade Federal do Rio grande do Sul-UFRGS
Av. Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre, RS, Brasil - CEP: 91501-970.
¹rafasonaglio@hotmail.com, ²ruth.santana@ufrgs.br*

Resumo: A alta viscosidade do fundido durante o processamento do PEBDL é uma das dificuldades para o aumento da escala de produção, portanto muitas vezes é necessário aumentar a temperatura e/ou velocidade de rosca, porém isto pode levar a uma possível degradação. O objetivo deste trabalho é avaliar o grau de degradação do PEBDL processado por extrusão através de seu comportamento reológico. O material usado foi o PEBDL com índice de fluidez de 0,80 g/10min. Quatro condições de processamento foram estudadas: última zona da extrusora a 200 e 250°C e duas velocidades de rosca, 30 e 60 RPM. Os resultados do IF não apresentaram diferenças significativas, porém a os resultados de reometria capilar e viscosidade intrínseca mostraram que a degradação térmica é mais efetiva que a degradação mecânica, nestas condições.

Palavras-chave: PEBDL, reologia, processamento, viscosidade

EXTRUSION PROCESSING CONDITIONS INFLUENCE ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF LLDPE

Abstract: The high melt viscosity during processing of LLDPE is one of the difficulties in increasing production scale, so it is often necessary to increase the temperature and / or speed of thread, but this can lead to a possible degradation. The aim of this study is to assess the degree of degradation of LLDPE processed by extrusion through its rheological behavior. The material used was LLDPE with melt flow rate of 0.80 g/10min. Four processing conditions were studied: the last zone of the extruder 200 and 250 ° C and two screw speeds, 30 and 60 RPM. The results of IF showed no significant differences, but the results of intrinsic viscosity and capillary rheometry showed that the thermal degradation is more effective than mechanical degradation under these conditions.

Keywords: LLDPE, rheology, processing, viscosity

INTRODUÇÃO

O polietileno linear de baixa densidade tem suas aplicações marcadas principalmente em filmes e sacarias em geral. Isto se deve às suas boas propriedades mecânicas como resistência à tração, tensão na ruptura, alongamento na ruptura e resistência ao rasgamento. Este polímero apresenta boa cristalinidade, não tão alta quanto o PEAD, porém superior ao PEBD. O controle de suas ramificações, que afetam diretamente duas propriedades, se dá em sua síntese: geralmente, catalisadores metalocênicos fornecem uma distribuição de ramificações curtas mais homogenia do que os catalisadores Ziegler-Natta, além do controle de temperatura e concentração de agente de transferência de cadeia, que determinarão o peso molecular do polímero ^(1;2).

A extrusão é um dos processos mais versáteis utilizados na transformação do polietileno. A extrusora tem a função de converter o polímero sólido em fundido, plastificar e homogeneizar o



material amorfo e finalmente gerar pressão suficiente para forçá-lo através de uma matriz⁽²⁾. Esta operação aumenta a energia configuracional do sistema, que chega a um máximo quando a configuração é randômica. As principais variáveis que controlam a mistura no processo de extrusão são a geometria da rosca, a taxa de cisalhamento e o perfil de temperatura.

Para uma mistura adequada se precisa de um número de Reynolds elevado, então deve-se maximizar as variáveis: taxa de cisalhamento, e perfil de temperatura, devido a alta viscosidade do fundido. O polietileno, contudo é sujeito a degradação. Os principais tipos de degradação conhecidos são por ação térmica, oxidativa, mecânica, as quais agem simultaneamente em uma condição normal de processamento. Fatores como polidispersão e distribuição de peso molecular são afetados durante a extrusão. No caso do PEAD, por exemplo, pode haver a reticulação ou cisão da cadeia durante o processamento por degradação termo-oxidativa, dependendo do catalisador utilizado⁽³⁾. Essas propriedades podem ser medidas quando observamos o comportamento do fundido, dentre esses ensaios podemos citar o uso de viscosímetros, plastômetros e reômetros. Elas são realmente influenciadas quando tratamos de extrusões consecutivas, envolvendo ciclos termo-mecânicos que geram alinhamento de cadeias, cisão e, em casos específicos, a reticulação, alterando a distribuição de peso molecular e subseqüentemente a viscosidade do polímero. A degradação pode ser explicada pela alta difusão do oxigênio e pela morfologia do polímero e resulta principalmente na perda de propriedades mecânicas⁽⁴⁾. O uso de estabilizantes retarda o processo de degradação.

A busca pela sociedade hoje pela reutilização e reciclagem de polímeros, técnicas de processamento são utilizadas, visando um polímero com propriedades semelhantes ao virgem. No entanto, é necessário avaliar o grau de degradação do polímero para que não haja gasto de energia desnecessário na fabricação de um produto de baixa qualidade, devido ao seu histórico de processamento.⁽⁵⁾

O estudo da degradação, através de técnicas de análise térmica, do PELBD é notório em ciclos térmicos durante vários períodos de tempo, sendo as principais alterações o aumento do grau de cristalinidade, a densidade de reticulações, o maior consumo de antioxidante, de hidroperóxido e de carboxila⁽⁶⁾. Tanto na caracterização térmica quanto na caracterização reológica podemos perceber a variação estrutural do PELBD, mostrando que através de múltiplas extrusões o índice de



fluidez e concentração de outros comonômeros existentes em sua composição são alterados devido a degradação termo-oxidativa, podendo apresentar reticulações ou cisão de cadeias.⁽⁷⁾

Neste trabalho, a degradação do PEBDL foi avaliada através de técnicas reológicas de maneira que ao confrontá-las poderíamos estimar qualitativamente o que ocorreu durante o processamento. Para tal, as principais técnicas de caracterização reológica de termoplásticos utilizadas foram: reometria capilar e viscosidade Intrínseca, alterando parâmetros de processamento como perfil de temperatura e rotação da rosca.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais e Processamento

O PELBD (Ipiranga) foi processado por extrusão, variando a rotação da rosca e o perfil de temperatura em uma extrusora rosca simples (L/D: 22) Ciola. A Tab. 1 apresenta as amostras processadas e posteriormente analisadas:

Tab. 1 - Condições de processamento analisadas.

Perfil de Temperatura (°C)	Rotação da Rosca (RPM)
180 – 190 – 200	30
180 – 190 – 200	60
180 – 190 – 250	30
180 – 190 – 250	60

Caracterização

Através de um Reômetro Capilar III Kayeness Inc. foram realizadas as medidas de viscosidade, tensão e taxa de cisalhamento do PEBDL virgem e após as quatro condições de processamento mostrados na Tab.1. A temperatura do ensaio foi de 190°C. O índice de fluidez (IF) foi realizado em um plastômetro Microtest 4IO5 B com tempo de residência de 2 min baseado na norma ASTM D1238-95. Para medição da viscosidade intrínseca foi utilizado um viscosímetro de Ostwald-Fenske número 100, à temperatura de 135°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) em um banho de óleo. A massa molar média viscosimétrica foi determinada através da equação de Mark-Houwink, utilizando-se as constantes $K=6,77 \times 10^{-4}$ e $a=0,67^{(8)}$. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Fig. 1 são apresentados os valores médios de IF das amostras de PEBDL virgem (antes de ser processado) e das processadas por extrusão em quatro condições diferentes. Observa-se que todas as amostras após processamento apresentaram um acréscimo do IF do que a virgem, resultado que estaria indicando a possibilidade de algumas cisões de cadeia poliméricas. Em relação às amostras após processamento, estas não apresentaram diferenças significativas, indicando que esta técnica usada foi limitada para identificar a condição de processamento de maior agressividade.

Através do ensaio de reometria capilar é possível verificar que o polímero sofreu degradação, pela diferença dos perfis de viscosidade aparente do polímero em função do acréscimo da taxa de cisalhamento como mostrada na Fig.2.

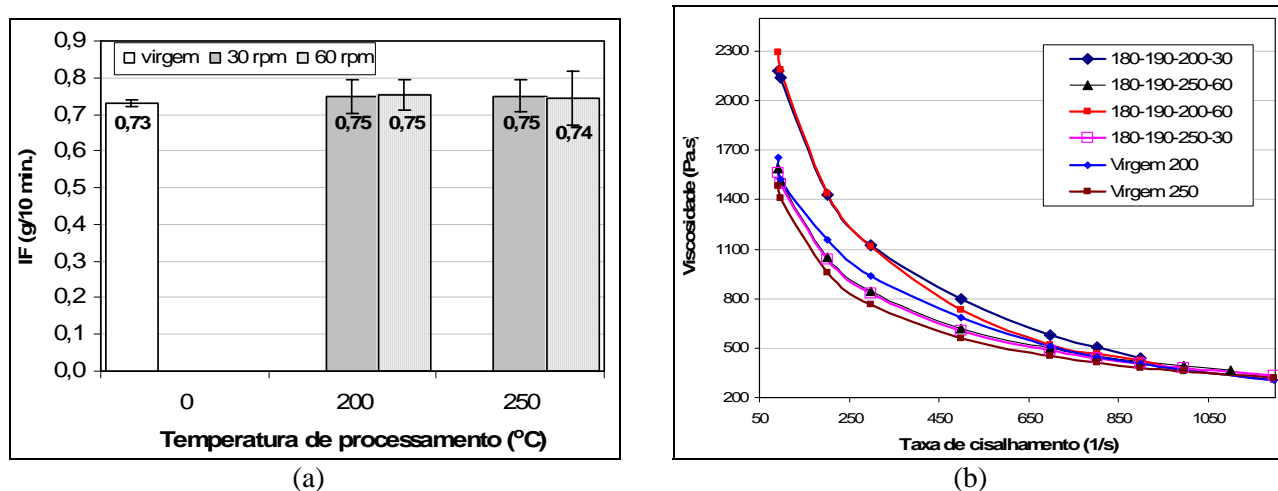


Fig. 1 – Propriedades reológicas do PELBD antes e após diversas condições de processamento (a) MFI e (b) Viscosidade em função da taxa de cisalhamento.

Em relação ao PEBDL virgem ensaiado no reômetro capilar a duas temperaturas, observa-se que o perfil de viscosidade testado a 250°C é inferior ao testado a 200°C. O mesmo comportamento é observado nas quatro amostras processadas por extrusão, isto é as processadas a 200°C apresentaram maior perfil de viscosidade do que as processadas a 250°C. É possível perceber também que para altas taxas de cisalhamento o comportamento do fluido é praticamente o mesmo, ocorrendo pouca diferença entre as viscosidades. Estes resultados indicam que a temperatura é o



parâmetro que exerce maior influência na variação da viscosidade, enquanto a rotação de rosca praticamente não altera a curva de viscosidade do polímero pela taxa de cisalhamento.

Para uma melhor descrição das propriedades do polímero também foi estudada a variação no índice de potência do PEBDL com as diferentes condições de processamento, segundo a Fig. 3. Percebe-se então que o índice de potência não teve variação significativa entre as condições de processamento.

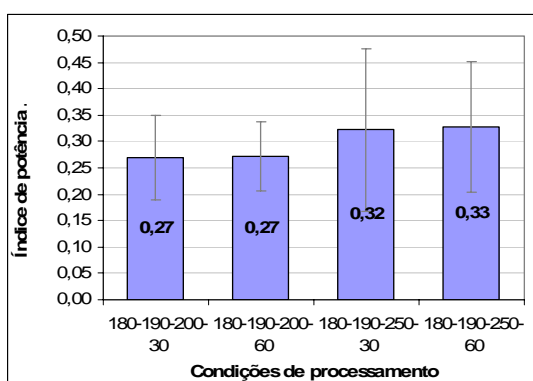


Fig.3 - Índice de potência após o processamento do PEBDL.

A grandeza que pode determinar se realmente o polímero sofreu degradação termomecânica é a massa molar média, desta forma, uma amostra de cada temperatura foi escolhida e o ensaio de viscosidade intrínseca foi realizado. A Fig. 4 mostram as curvas de Krammer e Huggens, e a intersecção de ambas com o eixo das ordenadas determina a viscosidade intrínseca do polímero⁷.

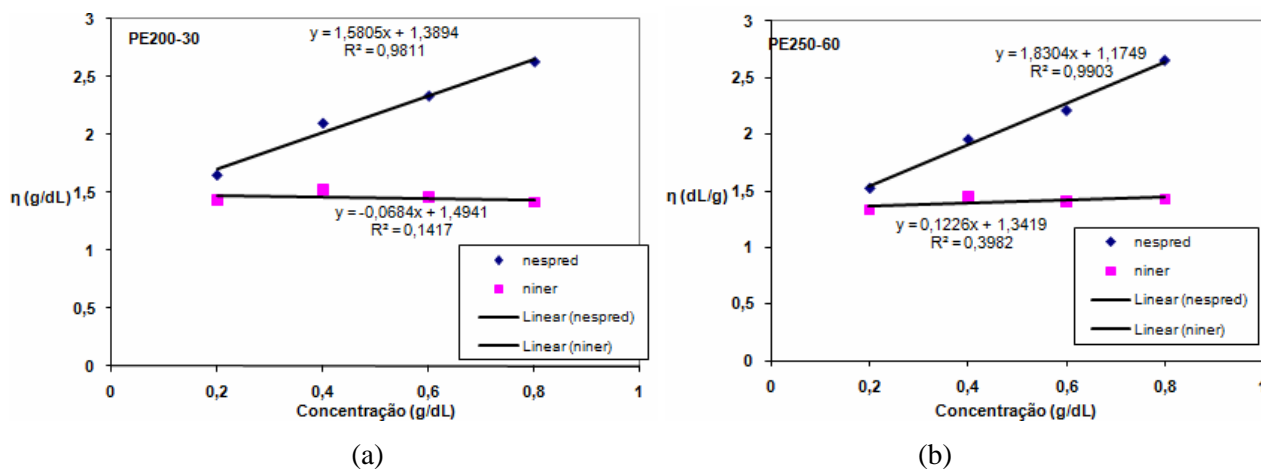


Fig.4 – Viscosidade Intrínseca vs. Concentração de PEBDL em decalina à (a) 180-190-200°C e (b) 180-190-250°C. Onde η_{espred} é a viscosidade específica reduzida e η_{niner} é a viscosidade inerente.



Através da equação 1 de Mark-Houwink foi determinada a massa molar de uma amostra processada em cada temperatura, descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Massa molar medida para cada condição de processamento em função da temperatura.

Perfil de temperatura (°C)	Massa molar viscosimétrica (g/mol)
180-190-200	92860
180-190-250	75880

CONCLUSÕES

Resultados deste trabalho mostraram a influência da temperatura de processamento é superior a influência da rotação de rosca, por conseguinte, a taxa de cisalhamento.

Baixos níveis de degradação ocorreram, o que já era previsto pela literatura.⁽⁶⁾

Pequenas reticulações também podem estar presentes, visto que neste estudo somente a degradação térmica e mecânica foram avaliadas, desprezando, por exemplo, o tempo de residência, parâmetro que também controla o grau de degradação, que de maneira geral depende da geometria da razão de aspecto, do perfil da rosca e da velocidade de rotação⁽⁹⁾.

REFERÊNCIAS

1. COUTINHO, F. M. B.; MELLO, I. L.; MARIA, L. C. S. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, vol. 13, n° 1, p. 1-13, 2003.
2. BECKER, M. R.; *Preparação e Avaliação das Propriedades de Misturas de Polietileno de Baixa Densidade com Polietileno Linear de Baixa Densidade*. 2002, 84p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – PPGEM/UFRGS, Rio Grande do Sul.
3. MOSS, S.; ZWEIFEL, H. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 25, n° 2-4, p. 217-245, 1989.
4. LUZURIAGA, S.; KOVÁROVÁ, J.; FORTELNÝ, I. *Polymer Degradation and Stability*, vol.91, p.1226-1232, 2006.
5. SANTANA, R. M. C.; GONDIM, G. *Journal of Applied Polymer Science*, vol.112, p.1454-1460, 2009.
6. WEON, J-I. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, n°14-20.
7. AL-MALAIKA, S.; PENG, X. *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, n°12, p.2136-2149, 2007.
8. BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E. H.. **Polymer Handbook**. New York: John Wiley, 1999.
9. DE PAOLI, M-A.; *Degradação e Estabilização de Polímeros*; Ed. Chemkeys; 2008.