FÁBIO AGNELLI MESQUITA

**Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por
diferentes condições de extrusão.**

São Paulo
2010

FÁBIO AGNELLI MESQUITA

Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão.

São Paulo
2010

FÁBIO AGNELLI MESQUITA

Modificação das propriedades do polietileno de alta densidade por diferentes condições de extrusão.

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Metalúrgica e de Materiais.
Orientador: Prof. Dr. Hélio Wiebeck.

São Paulo
2010

Aos meus queridos pais (Edgard e Fátima) e aos meus irmãos (Rafael, Raquel e Flávio) que sempre me apoiaram durante toda a minha vida.

À minha esposa, Isabelle, que me incentivou a continuar estudando e me dedicando à minha carreira profissional.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Hélio Wiebeck, pela compreensão, atenção e apoio durante todo o processo de definição e orientação do trabalho.

À Braskem/Ipiranga Petroquímica, pela oportunidade e apoio financeiro para a realização desta pesquisa. A todos os amigos da empresa, especialmente Rosina Coimbra e Marco Antônio Martinez de Oliveira, que me incentivaram para a conclusão deste estudo.

RESUMO

Devido à grande produção industrial do PEAD, o entendimento e controle de sua degradação durante o processamento é um importante objeto de estudo tanto para a indústria como no âmbito acadêmico. A degradação do PEAD pode ocorrer em qualquer estágio, desde a sua produção até o seu uso final, mas, para a maioria das aplicações, a fase em que ocorre a maior degradação e de forma mais rápida é durante o processamento, quando o polímero é exposto a condições severas de cisalhamento e temperatura. Este trabalho teve como objetivo avaliar as alterações na estrutura química e nas propriedades do PEAD provocadas por diferentes condições de extrusão (variando os perfis de temperatura) e com diferentes aditivos antioxidantes. Foi escolhido um PEAD bimodal de alta massa molar produzido no Brasil com catalisador Ziegler-Natta, destinado para a produção de filmes que são usados principalmente na produção de sacolas, bobinas picotadas e sacos para lixo. As amostras foram analisadas por diferentes técnicas: Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC - *High Performance Liquid Chromatography*), Colorimetria, Tempo de Indução Oxidativa (OIT - *Oxidation Induction Time*), Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*), Fracionamento por Cristalização (CRYSTAF - *Crystallization Analysis Fractionation*), Cromatografia por Permeação em Gel (GPC - *Gel Permeation Chromatography*), Índice de Fluidez (MFI – *Melt Flow Index*) e Reometria. Os resultados mostraram uma sinergia muito grande entre o antioxidante primário tetrafenólico e o secundário fosfito na proteção da degradação do PEAD. No entanto, esses antioxidantes provocaram maior alteração de cor (Índice de Amarelecimento). Além disso, maiores temperaturas de processo provocaram maior grau de cisão das cadeias para o PEAD sem antioxidantes, mas isso foi menos efetivo com a proteção dos antioxidantes.

Palavras-chave: Degradação, Polietileno, PEAD, antioxidantes.

ABSTRACT

Considering the large production of HDPE, understanding and controlling of its degradation during processing is an important issue for studies in both industry and academy. The degradation of HDPE may occur at any stage from manufacture to final disposal, but for the majority of applications the degradation during melting is observed to be faster and with higher intensity, due to polymer exposition to severe conditions of shear and to high temperatures. The present work aimed to evaluate chemical and properties changes of HDPE after different processing conditions (shifting temperature profiles) and with different antioxidant additives. The selected polymer was a bimodal HDPE produced in Brazil by Ziegler-Natta catalyst, which has been used to retail bags, perforated rolls and garbage bags. Samples were analyzed by different techniques as HPLC (High Performance Liquid Chromatography), Colorimetry, OIT (Oxidation Induction Time), FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy), CRYSTAF (Crystallization Analysis Fractionation), GPC (Gel Permeation Chromatography), MFI (Melt Flow Index) and Reometry. The results showed an intensive synergic effect between primary tetra phenolic and secondary phosphite antioxidants for the HDPE protection against degradation. On the other hand, these antioxidants caused strong color modifications, with regards to the Yellowness Index. In addition, higher processing temperatures increased chain scission of HDPE without antioxidant, but this effect was less effective after antioxidants protection.

Keywords: Degradation, Polyethylene, HDPE, antioxidants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1: Diferentes tipos de Polietileno.....	20
Figura 3.2: Relação do MFR com a MM.....	23
Figura 3.3: Curva típica de distribuição de massa molar (DMM) de um polímero.....	25
Figura 3.4: Curva típica de viscosidade <i>versus</i> taxa de cisalhamento para um polímero fundido a uma dada temperatura.....	27
Figura 3.5: Representação do comportamento típico de polímeros em um ensaio dinâmico mecânico.....	28
Figura 3.6: Curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para um dado polímero com diferentes massas molares: (a) $\overline{M}_w/\overline{M}_n=5,5$; e (b) $\overline{M}_w/\overline{M}_n=8$	31
Figura 3.7: Curvas de $G'(\omega)$ e $G''(\omega)$ para um dado polímero, indicando como G_c e ω_c se desloca com a massa molar e distribuição de massa molar.....	32
Figura 3.8: Reações de radicais livres do polietileno.....	34
Figura 3.9: Ciclo de oxidação do polietileno.....	35
Figura 3.10: Reações de cisão de cadeia: a) radical peroxi formando carbonila e hidroxil; b) radical alcoxi formando carbonila e radical alquil; c) radical alquil secundário formando grupo vinílico e outro radical alquil; d) radical alquil terciário formando grupo vinilideno e outro radical alquil.....	36
Figura 3.11: Reação de reticulação de cadeia.....	37
Figura 3.12: Reação de desproporcionamento: a) radical alquil primário gerando grupo vinil e b) radical alquil secundário gerando grupo transvinilênico.....	37
Figura 3.13: Antioxidantes Primários Fenólicos: a) monofenólico e b) tetrafenólico....	41
Figura 3.14: Reações dos antioxidantes primários fenólicos.....	42
Figura 3.15: Reações de um antioxidante fosfito.....	43
Figura 3.16: Ciclo de oxidação do polietileno com a ação dos antioxidantes.....	44
Figura 4.1: Extrusora Reifenhäuser Modelo EH 160.1.45 (monorosca com 45 mm de diâmetro e L/D de 20).....	46
Figura 4.2: Exemplo de análise HPLC para determinação de antioxidantes.....	48
Figura 4.3: Ilustração do Plastômetro.....	52

Figura 4.4: Reometria de placas paralelas e cone e placa.....	53
Figura 5.1: Consumo de antioxidante secundário nas diferentes condições de extrusão.....	56
Figura 5.2: Índice de Amarelecimento (<i>YI – Yellowness Index</i>) das formulações em diferentes temperaturas.....	57
Figura 5.3: Índice de Amarelecimento (<i>YI – Yellowness Index</i>) das formulações em diferentes temperaturas (após 2 anos de acondicionamento).....	58
Figura 5.4: OITs das formulações.....	60
Figura 5.5: Espectro de FTIR para a formulação F0 em relação ao pó de origem...	61
Figura 5.6: Espectro de FTIR para a formulação F1 em relação ao pó de origem...	62
Figura 5.7: Espectro de FTIR para a formulação F2 em relação ao pó de origem...	63
Figura 5.8: Espectro de FTIR para a formulação F3 em relação ao pó de origem...	64
Figura 5.9: Espectro de CRYSTAF para a formulação F0 em relação ao pó de origem.....	65
Figura 5.10: Espectro de CRYSTAF para a formulação F1 em relação ao pó de origem.....	65
Figura 5.11: Espectro de CRYSTAF para a formulação F2 em relação ao pó de origem.....	66
Figura 5.12: Espectro de CRYSTAF para a formulação F3 em relação ao pó de origem.....	66
Figura 5.13: Curva de GPC para a formulação F0 (sem antioxidantes).....	68
Figura 5.14: Curva de GPC para a formulação F1 (antioxidante primário).....	69
Figura 5.15: Curva de GPC para a formulação F2 (antioxidante secundário).....	70
Figura 5.16: Curva de GPC para a formulação F3 (antioxidantes primário e secundário).....	71
Figura 5.17: MFR (190 °C/5Kg) do pó e das formulações nas diferentes condições de extrusão.....	71
Figura 5.18: MFR (190 °C/21,6Kg) do pó e formulações nas diferentes condições de extrusão.....	73
Figura 5.19: Curva reológica para a formulação F0 (sem antioxidantes) em relação ao pó de origem.....	73
Figura 5.20: Curva reológica para a formulação F1 (antioxidante primário) em relação ao pó de origem.....	75

Figura 5.21: Curva reológica para a formulação F2 (antioxidante secundário) em relação ao pó de origem.....	76
Figura 5.22: Curva reológica para a formulação F3 (antioxidantes primário e secundário) em relação ao pó de origem.....	76
Figura A1: Curvas de OIT para a formulação F0 em T1, T2 e T3.....	86
Figura A2: Curvas de OIT para a formulação F1 em T1, T2 e T3.....	87
Figura A3: Curvas de OIT para a formulação F2 em T1, T2 e T3.....	88
Figura A4: Curvas de OIT para a formulação F3.....	89
Figura B1: Espectro completo de FTIR para a formulação F0 em comparação com o pó de origem.....	90
Figura B2: Espectro completo de FTIR para a formulação F1 em comparação com o pó de origem.....	90
Figura B3: Espectro completo de FTIR para a formulação F2 em comparação com o pó de origem.....	91
Figura B4: Espectro completo de FTIR para a formulação F3 em comparação com o pó de origem.....	91
Figura C1: Curvas de reometria rotacional para o pó de origem.....	92
Figura C2: Curvas de reometria rotacional para a formulação F0 em T1, T2 e T3...	93
Figura C3: Curvas de reometria rotacional para a formulação F1 em T1, T2 e T3...	94
Figura C4: Curvas de reometria rotacional para a formulação F2 em T1, T2 e T3...	95
Figura C5: Curvas de reometria rotacional para a formulação F3 em T1, T2 e T3...	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1: Diferentes composições analisadas.....	45
Tabela 4.2: Diferentes condições de extrusão utilizadas.....	47
Tabela 5.1: Processamento das Formulações.....	54
Tabela 5.2: Análise de HPLC das amostras obtidas.....	55
Tabela 5.3: OITs das formulações.....	59
Tabela 5.4: Massas Molares médias calculadas a partir da análise de GPC.....	67
Tabela 5.5: Resultados de MFR e FRR para as amostras obtidas.....	72
Tabela 5.6: Viscosidade de cisalhamento zero (η_0) para o pó e formulações extrusadas.....	74
Tabela 5.7: Pontos de cruzamento do módulo G' e G'' (<i>cross over point</i> - G_c e ω_c) para o pó e formulações.....	77

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CL	Chemiluminescence
CRYSTAF	Crystallization Analysis Fractionation
CSDF	Chain Scission Distribution Function
DMM	Distribuição de Massa Molar
DSC	Differential Scanning Calorimetry
F0	Formulação 0
F1	Formulação 1
F2	Formulação 2
F3	Formulação 3
FRR	Flow Rate Ratio
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GPC	Gel Permeation Chromatography
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
MFI	Melt Flow Index
MFR	Melt Flow Rate
MM	Massa Molar
$\overline{M}_n$	Massa Molar Numérica Média
$\overline{M}_w$	Massa Molar Ponderal Média
$\overline{M}_z$	Massa Molar Z-médio
OIT	Oxidation Induction Time
Pd	Índice de Polidispersividade
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidade
PEBD	Polietileno de Baixa Densidade

PEBDL	Polietileno de Baixa Densidade Linear
PEMD	Polietileno de Média Densidade
PEUAMM	Polietileno de Ultra Alta Massa Molar
PEUBD	Polietileno de Ultra Baixa Densidade
PP	Polipropileno
PVC	Policloreto de Vinila
SEC	Size Exclusion Chromatography
TCB	Triclorobenzeno
TGA	Differential Scanning Calorimetry
TREF	Temperature Rising Elution Fraction
YI	Yellowness Index

SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
2. Objetivo.....	17
3. Revisão da Literatura.....	18
3.1. Polímeros.....	18
3.2. Polietileno.....	19
3.2.1 Tipos e Aplicações do Polietileno.....	19
3.2.2 Polietileno de Alta Densidade (PEAD).....	22
3.2.3 Estrutura e Propriedades do Polietileno.....	22
3.2.3.1 Massa Molar (MM) e Distribuição de Massa Molar (DMM).....	22
3.3. Degradação do Polietileno.....	32
3.3.1 Tipos de Degradação.....	32
3.3.2 Mecanismos de termo-oxidação.....	34
3.3.3 Cisão e Reticulação.....	36
3.3.4 Degradação termo-oxidativa do PEAD.....	38
3.3.5 Sistemas de Estabilização do Polietileno.....	40
3.3.5.1 Antioxidante Primário.....	40
3.3.5.2 Antioxidante Secundário.....	43
3.3.5.3 Estabilização com antioxidantes primário e secundário.....	44
4 Materiais e Métodos.....	45
4.1 Materiais.....	45
4.2 Métodos.....	45
4.2.1 Obtenção das amostras.....	46
4.2.2 Caracterização das amostras.....	47
4.2.2.1 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC - <i>High Performance Liquid Chromatography</i>).....	47
4.2.2.2 Colorimetria.....	49
4.2.2.3 Tempo de Indução Oxidativa (OIT - <i>Oxidation Induction Time</i>).....	49
4.2.2.4 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>).....	49
4.2.2.5 Fracionamento por Cristalização (CRYSTAF - <i>Crystallization Analysis Fractionation</i>).....	50
4.2.2.6 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC - <i>Gel Permeation Chromatography</i>).....	51

4.2.2.7 Índice ou Taxa de Fluidez (MFI - <i>Melt Flow Index</i> ou MFR - <i>Melt Flow Rate</i>).....	51
4.2.2.8 Reometria.....	52
5. Resultados e Discussão.....	54
5.1 Processamento das Composições.....	54
5.2 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC - <i>High Performance Liquid Chromatography</i>).....	54
5.3 Colorimetria.....	56
5.4 Tempo de Indução Oxidativa (OIT - <i>Oxidation Induction Time</i>).....	58
5.5 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR - <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>).....	60
5.6 Fracionamento por Cristalização (CRYSTAF - <i>Crystallization Analysis Fractionation</i>).....	64
5.7 Cromatografia por Permeação em Gel (GPC - <i>Gel Permeation Chromatography</i>).....	67
5.8 Índice ou Taxa de Fluidez (MFI - <i>Melt Flow Index</i> ou MFR - <i>Melt Flow Rate</i>).....	71
5.9 Reometria.....	74
5.10 Correlação dos Resultados.....	77
6. Conclusões.....	79
7. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	80
8 Referências.....	81
Apêndice A (Curvas de OIT para as diferentes formulações).....	86
Apêndice B (Curvas Completas de FTIR para as diferentes formulações).....	90
Apêndice C (Curvas de Reometria para o pó e diferentes formulações).....	92