

CRISTALIZAÇÃO DE POLIETILENO SUBMETIDO À IRRADIAÇÃO

Beatriz W. Hutzler, Luci D. B. Machado, Elisabeth C. L. Cardoso,
Ademar B. Lugão, Leonardo G. A. Silva.

IPEN/CNEN-SP. Travessa R, 400. Cidade Universitária. São Paulo-SP. CEP 05508-900.

Abstract

This study compares the effects of radiation doses on the isothermal and non-isothermal crystallization of LLDPE, LDPE and HDPE by differential scanning calorimetry (DSC). It includes qualitative comparison of the non-isothermal data and quantitative calculations of Avrami parameters for crystallization rate and nucleation mode.

Introdução

O comportamento da cristalização de polímeros é influenciado por dois efeitos competitivos: a taxa de resfriamento e a taxa de cristalização. O primeiro é controlado pela transferência de calor da amostra para o meio que a circunda; o segundo, pela orientação molecular^[1]. A calorimetria exploratória diferencial (DSC) tem sido mais empregada no estudo da cristalização durante o resfriamento a uma taxa constante^[2] do que no acompanhamento da cristalização isotérmica^[3]. Neste estudo, buscamos comparar os dois procedimentos na determinação das alterações provocadas pela radiação gama^[4] incidente sobre três diferentes amostras de polietileno. Os estudos isotérmicos incluem a determinação dos parâmetros K (constante relacionada à taxa de cristalização) e n (relacionado aos mecanismos de nucleação e crescimento do cristal) da equação de Avrami:

$$1 - X_t = \exp(-Kt^n),$$

onde X_t é a fração cristalizada no tempo t .

Parte experimental

Foram utilizadas amostras de polietileno LLDPE, LDPE e HDPE, fornecidas pela Union Carbide, com densidades de 0,921; 0,920 e 0,949g/cm³, respectivamente. As amostras foram irradiadas em fonte de Co-60, da EMBRARAD, com doses de 100, 200, 300 e 400kGy. A cristalização das amostras irradiadas e não irradiadas foi acompanhada por meio de equipamento Shimadzu DSC-50. A cristalização não-isotérmica foi determinada, resfriando-se a amostra à razão de 10°C/min. O processo isotérmico de cristalização foi feito às temperaturas de 102 e 103°C para o LDPE e de 117,5 e 118,5°C para o HDPE, conforme a dose de radiação, sob atmosfera de nitrogênio, após aquecimento até 200°C. Para o LLDPE não foi possível encontrar uma temperatura adequada para a cristalização isotérmica das amostras irradiadas com doses diferentes. A fração solúvel das amostras irradiadas foi extraída, utilizando-se xileno à temperatura de ebulição, durante 24 horas. A fração insolúvel (gel) foi submetida a ensaios de cristalização nas mesmas condições.

Resultados e Discussão:

O grau de reticulação do polímero é estimado pela porcentagem de fração insolúvel do mesmo. A tabela 1 apresenta os resultados de fração gel dos polímeros irradiados. As Figuras 1, 2 e 3 mostram, respectivamente, as curvas de cristalização das amostras de LLDPE, LDPE e HDPE em função da dose de radiação. Nestas figuras, é possível observar a diminuição da temperatura de cristalização em função do aumento da dose. Este efeito pode ser explicado pela reticulação parcial do polímero, conforme mostram os dados da tabela 1. Para as amostras de LLDPE e LDPE observa-se, também, o surgimento de outros picos nas curvas de cristalização, indicando a heterogeneidade do produto obtido na irradiação. A Figura 4 compara as curvas de cristalização das amostras irradiadas com a mesma dose, antes e após a extração da fração solúvel. Observa-se a tendência ao

desaparecimento de um dos picos de cristalização em função da extração da fração solúvel.

Tabela 1. Fração gel (%) das amostras irradiadas

| Dose de radiação (kGy) | LLDPE | LDPE | HDPE |
|------------------------|-------|------|------|
| 100 | 40,4 | 64,3 | 65,7 |
| 200 | 48,9 | 67,5 | 71,7 |
| 300 | 57,0 | 72,5 | 76,7 |
| 400 | 61,4 | 73,5 | 78,5 |

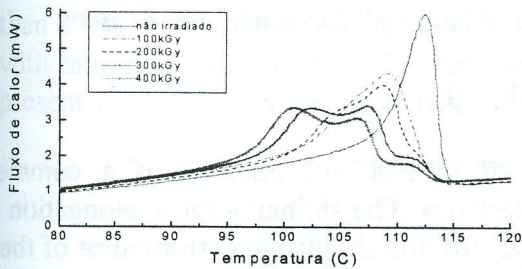


Fig. 1: Cristalização do LLDPE irradiado

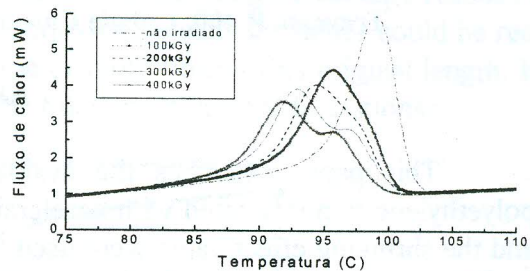


Fig. 2: Cristalização do LDPE irradiado

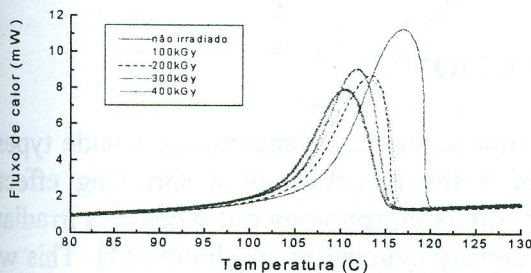


Fig. 3: Cristalização do HDPE irradiado

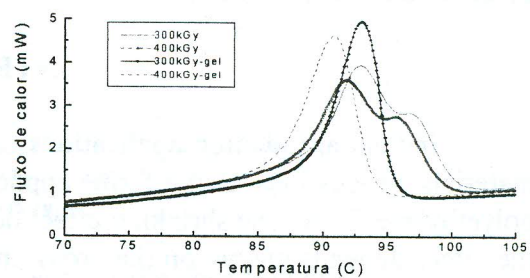


Fig. 4: Cristalização do LDPE irradiado: antes e após extração da fração solúvel

A Tabela 2 mostra os resultados dos parâmetros da equação de Avrami calculados.

Tabela 2. Parâmetros da equação de Avrami em função da dose de radiação e da temperatura.

| Amostra | LDPE | | | | | | HDPE | | | | |
|------------|---------|-------|---------|-------|-------|-------|-----------|-------|-------|-----------|-------|
| | T=103°C | | T=102°C | | | | T=118,5°C | | | T=117,5°C | |
| Dose (kGy) | 0 | 100 | 100 | 200 | 300 | 400 | 100 | 200 | 300 | 300 | 400 |
| n | 2,48 | 1,98 | 2,48 | 2,28 | 2,16 | 2,12 | 2,46 | 2,19 | 1,78 | 2,32 | 2,03 |
| K | 0,066 | 0,047 | 0,120 | 0,074 | 0,055 | 0,062 | 0,066 | 0,019 | 0,007 | 0,056 | 0,033 |
| 1/t(1%)* | 0,840 | 0,440 | 0,560 | 0,480 | 0,325 | 0,350 | 1,096 | 0,635 | 0,370 | 0,610 | 0,460 |
| 1/t(50%)** | 0,263 | 0,136 | 0,300 | 0,234 | 0,164 | 0,163 | 0,265 | 0,101 | 0,027 | 0,105 | 0,110 |

* tempo para cristalizar 1% do total; **tempo para cristalizar 50% do total

Conclusões

As curvas de cristalização não isotérmica permitiram identificar a presença de diferentes frações numa mesma amostra irradiada, o que não é possível observar nas curvas obtidas em condições isotérmicas. A aplicação da equação de Avrami permitiu o acompanhamento da cinética de cristalização a uma determinada temperatura. Observa-se a tendência à diminuição dos parâmetros K e 1/t(1 e 50%), indicando que, na mesma temperatura, o processo é mais lento para amostras submetidas a doses maiores de radiação, o que é coerente com a diminuição da temperatura de cristalização em função da dose observada nas curvas não isotérmicas.

Referências bibliográficas

- [1] Hammami, A.; Spruiell, J. E.; *Polym. Eng. Sci.*, 35, 797, 1995
- [2] Ozawa, T.; *Polymer*, 12, 150, 1971.
- [3] Avrami, M.; *J. Chem. Phys.* 8, 212, 1940.
- [4] Singh, A.; Silverman, J. (ed.); *Radiation Processing of Polymers*, Hanser, New York, 1991 (Progress in Polymer Processing Series; Vol.3)

Agradecimentos: Richard Siemens (IBM Almaden), EMBRARAD, Union Carbide.