

## **Determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de três tipos de polietileno por análise dinâmico-mecânica (DMA)**

L. F. C. P.Lima, H. F. R.Ferreto, A.Yoshiga, H.Otaguro, D.F.Parra, A. B.Lugão

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares –IPEN/CNEN-SP

Caixa Postal 11049, CEP 05422-970, São Paulo

[lfilipe@ipen.br](mailto:lfilipe@ipen.br)

### **RESUMO**

*A análise dinâmico-mecânica (DMA) foi utilizada para a determinação da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) dos polietilenos, de alta densidade (PEAD), de baixa densidade (PEBD) e linear de baixa densidade (PELBD). Foram obtidas as curvas do módulo de armazenamento e da tangente de delta ( $\tan\delta$ ) em função da temperatura, no intervalo de  $-60^\circ\text{C}$  a  $50^\circ\text{C}$  a uma velocidade de  $2^\circ/\text{min}$ , às frequências de 1, 2 e 5Hz, com amplitude de deformação de 60 micra. A  $T_g$  foi considerada como sendo o valor da temperatura correspondente ao máximo da curva da  $\tan\delta$ , eliminando-se o fundo, considerado como uma função exponencial crescente da temperatura. Este procedimento baseou-se no modelo que associa o movimento de segmentos das cadeias poliméricas ao de cordas vibrantes, sendo a  $\tan\delta$  a função que representa a absorção/dissipação de energia, devida a esses movimentos, na região de baixa frequência. Foi realizada uma análise que permitiu associar a contribuição das partes amorfa e cristalina destes polímeros para o módulo de armazenamento e para a  $\tan\delta$ . As  $T_g$ 's para os três tipos de polietileno, PEAD, PEBD e PELBD, foram:  $(-23\pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $(-14\pm 1)^\circ\text{C}$  e  $(-28\pm 1)^\circ\text{C}$ , respectivamente.*

Palavras-chave: Polietileno, DMA, temperatura de transição vítrea

## INTRODUÇÃO

O polietileno (PE), junto com o polipropileno (PP), são responsáveis por cerca de 50% do consumo de resinas termoplásticas (polímeros) no Brasil<sup>(1)</sup>. A utilização do PE será tão mais intensa quanto melhor forem conhecidas suas propriedades. Um conhecimento das propriedades termodinâmicas e, especialmente, de sua dependência com a temperatura, é importante para a economia de produção e para a qualidade e desempenho dos produtos. Dados relevantes incluem, entre outros, calor específico, condutividade térmica, volume específico, compressibilidade. A  $T_g$ , embora não seja uma propriedade termodinâmica, é um parâmetro importante pois é a temperatura de transição entre dois estados, o vítreo e o viscoso, com propriedades diferentes. Infelizmente, no caso do PE, esta transição não é bem definida o que dificulta a determinação da  $T_g$  utilizando calorimetria exploratória diferencial (DSC) ou análise dinâmico-mecânica (DMA), técnicas normalmente utilizadas para esta finalidade. No caso da DMA, considera-se a  $T_g$  como a temperatura correspondente ao máximo da curva da  $\tan\delta$ <sup>(2)</sup>. Apesar disso, supondo-se que o movimento das cadeias poliméricas sob a ação da tensão cíclica seja semelhante ao de uma corda vibrante, como já foi admitido para o movimento de discordâncias em metais<sup>(3)(4)(5)</sup>, basta subtrair, da curva da  $\tan\delta$  em função da temperatura obtida por DMA, o fundo exponencial crescente, para evidenciar o pico. O objetivo deste trabalho é determinar a  $T_g$  de três tipos de PE, a partir das curvas da tangente de delta em função da temperatura, com a subtração do fundo, suposto exponencial.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Preparação de corpos de prova

Utilizaram-se três tipos de PE, um de alta densidade (PEAD), outro de baixa densidade (PEBD) e, um terceiro, linear de baixa densidade (PELBD), na forma de grãos esféricos, fornecidos pela Braskem. Os corpos de prova (CP) foram obtidos por termo-prensagem numa prensa Hidralmac. Os grãos foram colocados num molde de aço e termoformados a 190°C. Inicialmente dez minutos sem pressão, seguido de cinco minutos sob pressão de 8MPa, com resfriamento em água à temperatura ambiente. As dimensões dos CP foram 50x8x2mm<sup>3</sup>.

### Índice de fluidez

Os índices de fluidez foram medidos em um plastômetro Ceast, à temperatura de 190°C, com carga de 2,16kg para os polietilenos de baixa densidade e linear de baixa densidade e de 5,00kg, para o de alta densidade, conforme Norma ASTM D1238.

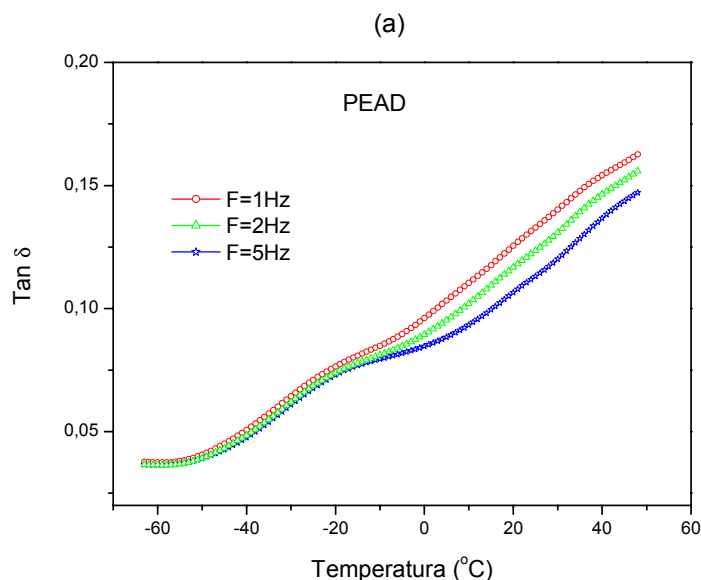
### Ensaio mecânico

Os CP's foram ensaiados num DMA 242 da Netzsch<sup>(6)</sup> utilizando o porta-amostra para flexão em três pontos, segundo a Norma ASTM D4065. O intervalo de temperatura avaliado foi de -60°C a 50°C, com velocidade de aquecimento de 2º/min. As freqüências foram de 1, 2 e 5Hz e a amplitude de medida de 60µm, ou aproximadamente,  $2 \times 10^{-5}$  de deformação.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os índices de fluidez (IF) dos três polietilenos, PEAD, PEBD e PELBD, foram 1,76, 0,33 e 0,69g/10min, respectivamente.

Na Figura 1 (a, b e c), estão apresentadas as curvas da  $\tan \delta$  em função da temperatura às freqüências de 1, 2 e 5Hz, para os três polietilenos, PEAD, PEBD e PELBD, respectivamente. Observa-se nestas curvas que os picos, na região de transição, são mal definidos.



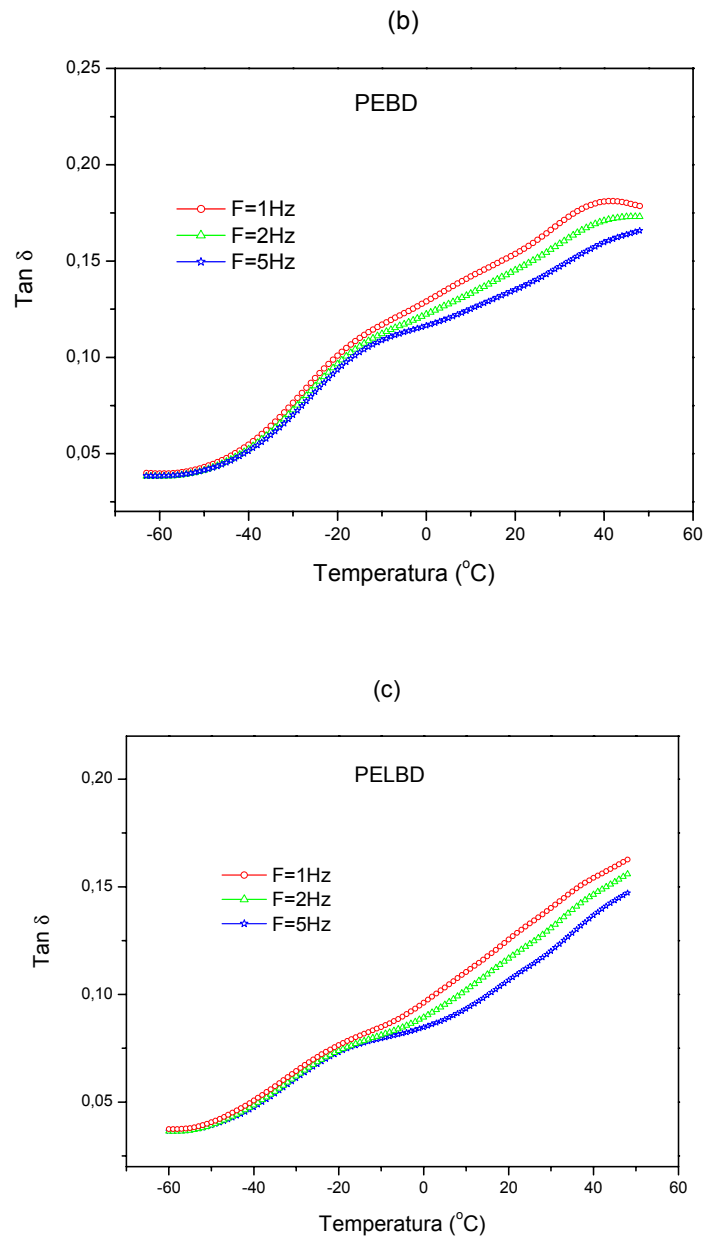


Figura 1. Tan $\delta$  em função da temperatura para os três polietilenos: a)PEAD, b)PEBD e, c) PELBD.

Na Figura 2, para exemplificar o processo de eliminação do fundo, foram colocadas três curvas, uma experimental, já apresentada na Figura 1a, obtida com o PEAD à frequência de 1Hz, a curva que representa o fundo exponencial e, uma terceira, que é a diferença entre as anteriores.

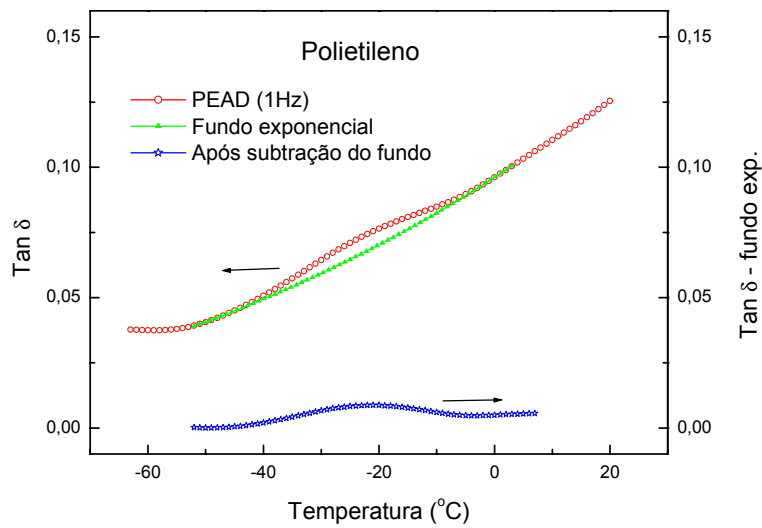


Figura 2. Tan $\delta$ , fundo exponencial e tan $\delta$ –fundo exponencial, em função da temperatura para o PEAD, à frequência de 1Hz.

Nas Figuras de 3 a 5, estão apresentadas as curvas obtidas após subtração do fundo, para os polietilenos, PEAD, PEBD e PELBD, respectivamente.

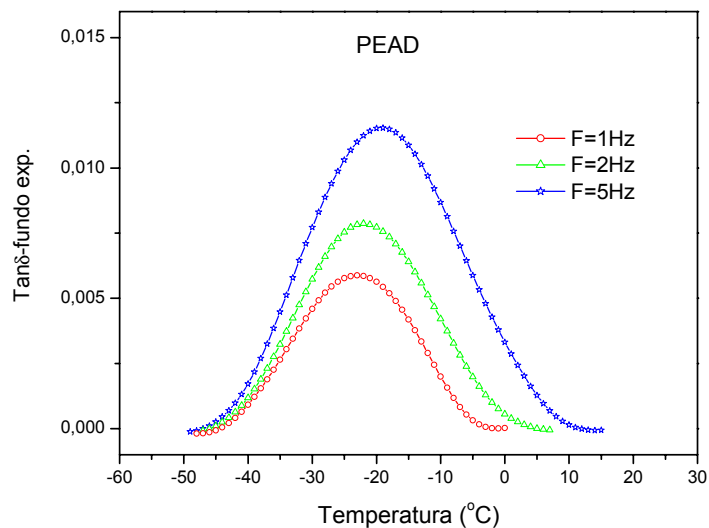


Figura 3. Tan $\delta$ –fundo exponencial em função da temperatura para o PEAD, às frequências de 1, 2 e 5Hz.

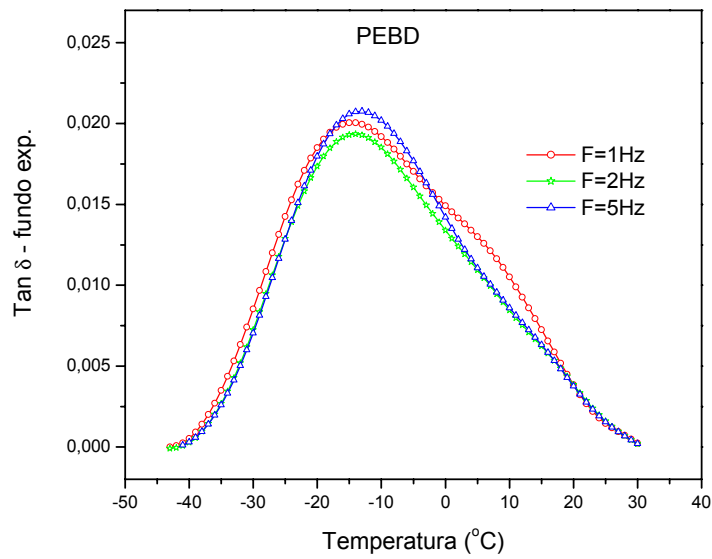


Figura 4.  $\tan \delta$ –fundo exponencial em função da temperatura para o PEBD, às frequências de 1, 2 e 5Hz.

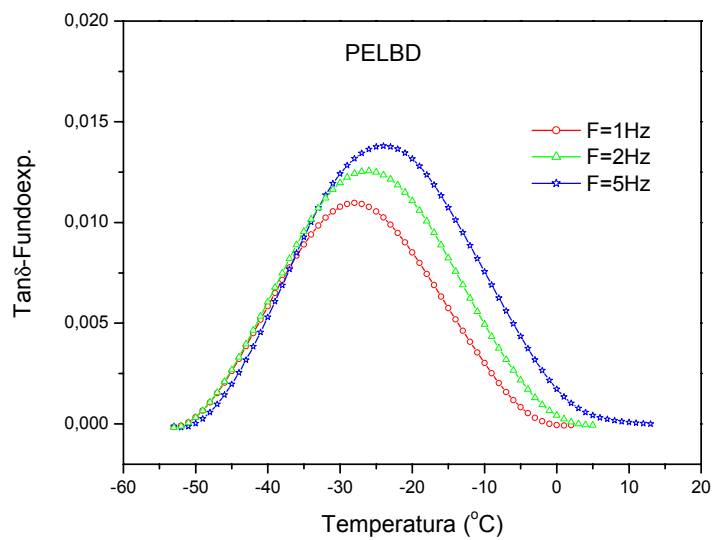


Figura 5.  $\tan \delta$ –fundo exponencial em função da temperatura para o PELBD, às frequências de 1, 2 e 5Hz.

Nas Figuras de 6 a 8, estão apresentados os gráficos do logaritmo neperiano da frequência ( $\ln F$ ) em função do inverso da temperatura do pico ( $1/T_p$ ). Estes gráficos

±

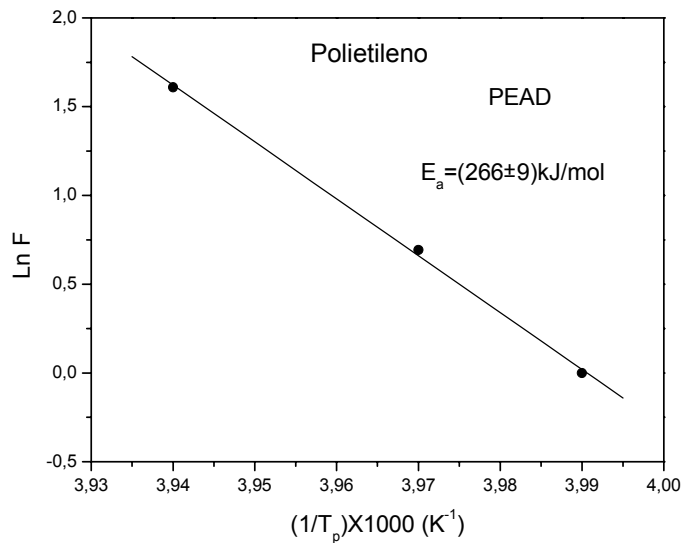


Figura 6. Ln f em função do inverso da temperatura do pico para o PEAD.

±

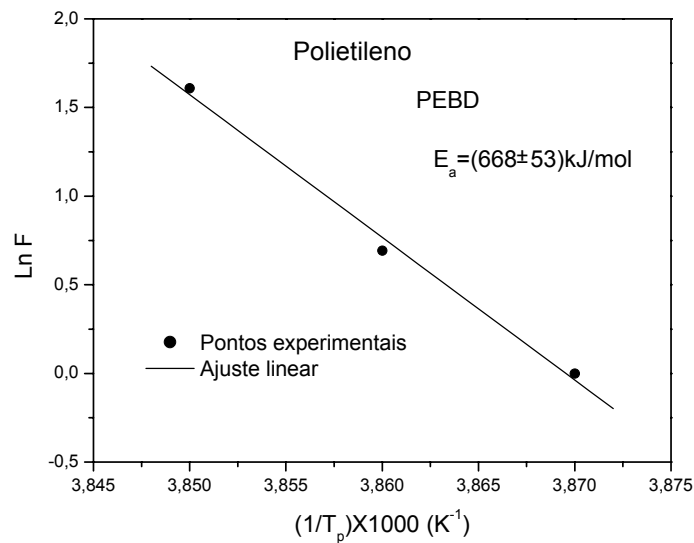


Figura 7. Ln f em função do inverso da temperatura do pico para o PEBD.

foram obtidos utilizando os valores da temperatura correspondentes ao máximo de cada curva, apresentada nas Figuras de 3 a 5, considerados como temperatura do Pico, ( $T_p$ ) ou  $T_g$ . Em cada figura, a partir da inclinação da reta, que representa o ajuste linear dos três pontos, foi calculada a energia de ativação ( $E_a$ ). A maior  $E_a$  corresponde à amostra de PEBD, que apresenta cadeias ramificadas, o que dificulta

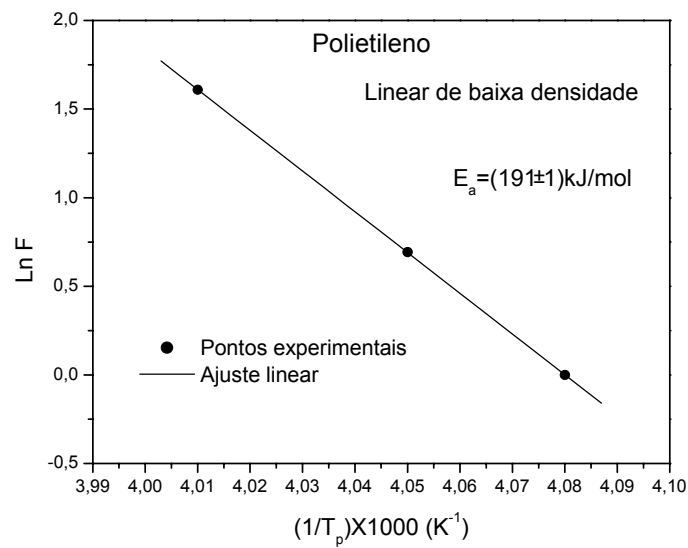


Figura 8.  $\ln f$  em função do inverso da temperatura do pico para o PELBD.

a sua movimentação. Já as amostras de PEAD e PELBD apresentaram  $E_a$  cerca de três vezes menor. Estes dados estão de acordo com o IF, menor para o PEBD.

Na Figura 9 estão apresentadas as curvas do módulo de elasticidade (módulo de armazenamento) em função da temperatura, à frequência de 1Hz, para os três tipos de polietileno. Observa-se que, na região correspondente ao estado vítreo, o

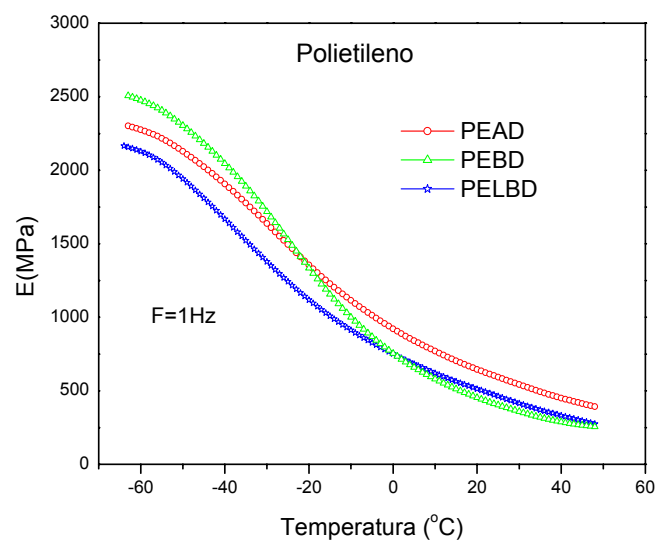


Figura 9. Módulo de armazenamento em função da temperatura para os três tipos de polietileno, à frequência de 1Hz.

maior módulo é o do PEBD, devido, principalmente, à contribuição da fase amorfa. Já a temperaturas superiores à  $T_g$ , é a fase cristalina que mais contribui para o módulo, como pode ser notado na curva correspondente ao PEAD.

Na Figura 10 estão apresentadas as curvas da  $\tan \delta$  em função da temperatura para os três polímeros. A altura dos picos está de acordo com a contribuição das cadeias constituintes da fase amorfa, maior para o PEBD e menor para o de maior cristalinidade, ou seja, o PEAD. Ainda nessa figura pode-se notar que a curva referente ao PEBD é mais larga devido à maior dispersidade de massa molecular deste polímero<sup>(7)</sup>.

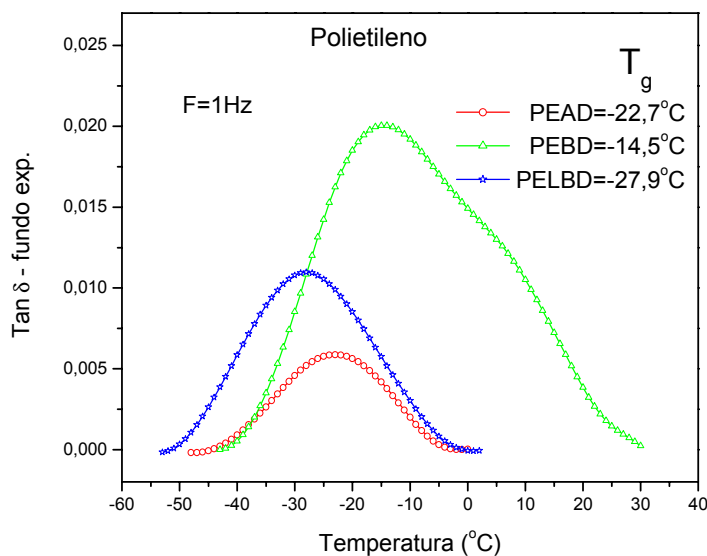


Figura 10.  $\tan \delta$ -fundo exponencial em função da temperatura para os três tipos de polietileno, à frequência de 1Hz.

Na tabela 1 estão apresentados o IF, a  $E_a$ , a  $T_g$  e a massa molecular média, para os

Tabela 1. IF,  $E_a$ ,  $T_g$  e massa molecular média para os três tipos de polietileno.

Polietileno	IF (g/10min)	$E_a$ (kJ/mol)	$T_g$ (°C)	massa molecular média <sup>(7)</sup>
PEAD	1,76	266 ± 9	-23 ± 1	150.000
PELBD	0,69	191 ± 1	-28 ± 1	200.000
PEBD	0,33	668 ± 53	-14 ± 1	500.000

três tipos de polietileno. Pode-se observar que o IF decresce com o aumento da massa molecular, evidenciando a menor fluidez para o polímero com maior tamanho de cadeia. A  $T_g$ , aumenta com a  $E_a$ , o que demonstra a maior dificuldade em movimentar as cadeias poliméricas, principalmente as ramificadas, como é o caso do PEBD.

No modelo da corda vibrante associado à relaxação dos segmentos das linhas de discordâncias em metais, Koehler<sup>(3)</sup> supôs a existência de pontos de ancoragem nas extremidades desses segmentos, que seriam partículas de impurezas. No caso de polímeros semicristalinos, como é o caso do polietileno, os pontos de ancoragem estariam localizados nos cristalitos, que atuam como pontos de reticulação, e, também, no emaranhamento das cadeias na fase amorfa, pois a tensão aplicada no ensaio do DMA é muito pequena.

## CONCLUSÃO

A subtração de um fundo exponencial das curvas da  $\tan\delta$  em função da temperatura, baseada no modelo da corda vibrante para a relaxação das cadeias poliméricas, evidencia os picos e permite uma melhor definição da  $T_g$ . Esta temperatura, para os três tipos de polietileno, variou de  $-28$  a  $-14^\circ\text{C}$ , à frequência de 1Hz. Os valores obtidos para os polietilenos, PEAD, PEBD e PELBD, foram  $(-22 \pm 1)^\circ\text{C}$ ,  $(-14 \pm 1)^\circ\text{C}$  e  $(-28 \pm 1)^\circ\text{C}$ , respectivamente.

## AGRADECIMENTOS

À FAPESP (95/5630-2) e IPEN/CNEN pelo apoio a este trabalho.

## REFERÊNCIAS

1. <http://www.siresp.org.br/produtos/produtos.php> acesso em: 22 de setembro 2006
2. HAINES, P.J. *Thermal methods of analysis*. Glasgow: Blackie Academic & Professional, 1995, p.144.
3. KOEHLER, J.S. *Imperfections in nearly perfect crystals*. New York: John Wiley and Sons, Incorporation, 1952, p.197.
4. GRANATO, A.; LUCKE, K. Theory of mechanical damping due to dislocations. **Journal of Applied Physics**. Rhode Island, US, v.27, n.6, p.583-593, 1956.

5. GRANATO, A.; LUCKE, K. Application of dislocation theory to internal friction phenomena at high frequencies. **Journal of Applied Physics**. Rhode Island, US, v.27, n.7, p.789-805, 1956.
6. NETZSCH – *Dynamic Mechanical Analyser*, DMA 242, Instruction Manual, 1998.
7. SCHRAMM, G. ***A practical approach to rheology and rheometry***. Karlsruhe, Gebrueder Haake GmbH, 1998, p.134.

## **GLASS TRANSITION TEMPERATURE DETERMINATION OF THREE TYPES OF POLYETHYLENE BY DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS**

### **ABSTRACT**

The glass transition temperature of three polyethylenes, the low density, the high density and the linear low density polyethylene, was determined by means of dynamic mechanical analysis (DMA). Storage modulus and  $\tan\delta$  curves were obtained as a function of the temperature (from  $-60^{\circ}\text{C}$  to  $50^{\circ}\text{C}$ ), with a heating rate of  $2^{\circ}/\text{min}$  at frequencies of 1, 2 and 5Hz, and measurement amplitude of  $60\mu\text{m}$ . The glass transition temperature has been considered as the temperature of the maximum of the  $\tan\delta$  curve after background subtraction. The background was assumed an increasing exponential function of the temperature. This procedure was based on the analogy between the vibration under an alternating stress of a polymeric chain segment pinned down by crystallites in the amorphous phase and the forced damped vibration of a string. The  $\tan\delta$  is the function that represents the energy absorption/dissipation due to this relaxation in the low frequency range. It was made an analysis that allows to associate the contribution of the amorphous and crystalline phases of these polymers to the storage modulus and  $\tan\delta$ . The glass transition temperatures obtained for the three polyethylenes, HDPE, LDPE and LLDPE were:  $(-23\pm 1)^{\circ}\text{C}$ ,  $(-14\pm 1)^{\circ}\text{C}$  and  $(-28\pm 1)^{\circ}\text{C}$ , respectively.

Key- Words: DMA, glass transition temperature, polyethylene